

Band 48

Schriftenreihe des Lehrstuhls für Wasserchemie und  
der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut  
der Universität Karlsruhe (TH)

**Kolloidale Wechselwirkungen und kolloidgetragener  
Transport von Metall(oid)en in porösen Medien**

George Metreveli

Herausgeber  
Fritz H. Frimmel

Karlsruhe 2008

George Metreveli

Kolloidale Wechselwirkungen und kolloidgetragener Transport von Metall(oid)en in porösen Medien

Herausgeber: Fritz H. Frimmel

Band 48

Schriftenreihe des Lehrstuhls für Wasserchemie und der DVGW-Forschungsstelle am

Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH)

Karlsruhe 2008

ISSN: 1612-118X

Lehrstuhl für Wasserchemie und DVGW-Forschungsstelle

am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH)

Engler-Bunte-Ring 1

D-76131 Karlsruhe

Tel.: +49-(0)721-608-2580

Fax: +49-(0)721-699154

E-mail: [fritz.frimmel@ebi-wasser.uni-karlsruhe.de](mailto:fritz.frimmel@ebi-wasser.uni-karlsruhe.de)

<http://www.wasserchemie.uni-karlsruhe.de>

Titelbild: Wechselwirkungen beim kolloidalen Transport von Metall(oid)en in einem wasser-  
gesättigten porösen System, Transport von Pb in der Quarzsandsäule in An- und  
Abwesenheit von Laponit

Dieses Werk wird durch das deutsche Urheberrechtsgesetz und internationale Verträge urheberrechtlich  
geschützt. © 2008 Prof. Dr. F. H. Frimmel. Alle Rechte vorbehalten. All rights reserved.

# **Kolloidale Wechselwirkungen und kolloidgetragener Transport von Metall(oid)en in porösen Medien**

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
**DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)**  
an der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik  
der Universität Fridericiana Karlsruhe (TH)

genehmigte

**DISSERTATION**

von

**Dipl.-Ing. George Metreveli**

aus Telavi, Georgien

Tag des Kolloquiums: 10.09.2008

Referent: Prof. Dr. Dr. habil. Fritz H. Frimmel

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. habil. Hermann Nirschl



## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für Wasserchemie der Universität Karlsruhe (TH) angefertigt. Für die wertvolle und tatkräftige Hilfe möchte ich mich ganz herzlich bei vielen Menschen bedanken, die am Zustandekommen dieser Arbeit beteiligt waren.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Fritz. H. Frimmel für die Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe und die Möglichkeit meine Dissertation an einem instrumentell und experimentell hervorragend ausgestatteten Institut anfertigen zu können. Seine kompetente fachliche Unterstützung und die von ihm gewährte wissenschaftliche Freiheit haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Für die Übernahme des Korreferats möchte ich mich herzlich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Hermann Nirschl bedanken.

Herrn Priv.-Doz. Christian Zwiener danke ich für die kritische Durchsicht der ersten schriftlichen Version dieser Arbeit und seine hilfreiche und nützliche Anmerkungen.

Besonders danken möchte ich meinem langjährigen Zimmerkamerad und Büromitstreiter Markus Delay für die nette Arbeitsatmosphäre im Büro und interessante fachliche Diskussionen.

Für ihr tatkräftiges und engagiertes Arbeiten danke ich meinen Studienarbeitern Joachim Krenn und Maria Cristina Llugdar Ojeda sowie meinen HiWis Kerstin Quarch, Stefanie Suer, Jennifer Landes und Alena Harms.

Bei Frau Dr. Gudrun Abbt-Braun bedanke ich mich für ihre ständige Bereitschaft bei der Bewältigung bürokratischer Schwierigkeiten zu unterstützen.

Reinhard Sembritzki sei für die Unterstützung bei der Durchführung der ICP-MS-Messungen herzlich bedankt. Dr. Michael Voskamp danke ich für die Bereitstellung der Regenwasserproben und die interessante Zusammenarbeit. Bei Dr. Ulrich Lankes bedanke ich mich für die Durchführung der NMR-Messungen. Dr. Daniel Schmitt sei für die Hilfe bei der Orientierung

in der Anfangsphase meiner Doktorarbeit bedankt. Matthias Weber danke ich für die Diskussion der Ergebnisse der SEC-Messungen. Bei Dunja Haak möchte ich mich für die Hilfe bei vielen EDV-Fragen bedanken.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Graduiertenkollegs 366 „Grenzflächenphänomene in aquatischen Systemen und wässrigen Phasen“ und des Forschungsverbundsvorhabens „kolloidaler Stofftransport bei der Regenwasserversickerung (KORESI)“ sowie der Max-Buchner-Forschungstiftung im Rahmen des Projekts „Einsatzmöglichkeiten der AF<sup>4</sup>/ICP-MS-Kopplung zur Charakterisierung von Kolloidsuspensionen und Kolloid-Metall-Wechselwirkungen in der Prozesstechnik“ gefördert.

Schließlich möchte ich mich besonders bei meiner Frau Maia für Geduld, Verständnis und moralische Unterstützung in der Endphase meiner Dissertation bedanken.

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung.....	1
2	Allgemeine Grundlagen.....	5
2.1	Mineralische Phasen und kolloidale Systeme im Boden.....	5
2.1.1	Quarz .....	6
2.1.2	Tonminerale.....	7
2.1.3	Natürliche organische Materie (NOM).....	10
2.1.4	Aggregation und Stabilität kolloidaler Dispersionen .....	12
2.2	Metall(oid)e im Boden.....	16
2.2.1	Kupfer .....	17
2.2.2	Blei.....	18
2.2.3	Zink.....	20
2.2.4	Arsen.....	21
2.2.5	Platin.....	22
2.3	Wechselwirkungen zwischen Kolloiden und Metallionen .....	24
2.3.1	Sorption von Metallionen an anorganische Kolloide .....	24
2.3.2	Bildung von metall-organischen Komplexen.....	26
2.4	Kolloidgetragener Transport der Metall(oid)e im Boden.....	27
2.5	Untersuchungsmethoden .....	30
2.5.1	Bestimmung der Partikelgröße mittels dynamischer Lichtstreuung.....	30
2.5.2	Bestimmung des Zetapotentials.....	34
2.5.3	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma .....	36
2.5.4	Charakterisierung der Kolloid-Metall-Wechselwirkungen .....	40
2.5.4.1	Adsorptionsisothermen.....	40
2.5.4.2	Asymmetrische Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung (AF <sup>4</sup> ) .....	41
2.5.4.3	Größenausschlusschromatographie (SEC) .....	46
2.5.5	Methoden zur Charakterisierung des kolloidgetragenen Metalltransports in porösen Medien .....	49
3	Materialien und Methoden.....	53
3.1	Verwendete Materialien .....	53
3.1.1	Chemikalien.....	53
3.1.2	Metall(oid)e .....	54
3.1.3	Anorganische Kolloide.....	54

3.1.3.1	Laponit.....	54
3.1.3.2	Na-Bentonit .....	55
3.1.4	Natürliche organische Materie (NOM).....	56
3.1.5	Quarzsand .....	56
3.2	Analytische Methoden.....	57
3.2.1	Zetasizer.....	57
3.2.2	Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) .....	58
3.2.3	Asymmetrische Fluss-Feld-Fluss Fraktionierung (AF <sup>4</sup> ).....	58
3.2.3.1	Methodenentwicklung und Optimierung der Trennbedingungen .....	59
3.2.3.2	Kalibrierung des AF <sup>4</sup> -Kanals.....	61
3.2.4	Größenausschlusschromatographie (SEC) .....	62
3.2.5	Ionenchromatographie (IC) .....	65
3.3	Experimente zur Charakterisierung des Aggregationsverhaltens der Kolloide.....	66
3.3.1	Titrationsexperimente .....	66
3.3.2	Experimente zur Aggregationskinetik.....	67
3.4	Sorptionsexperimente .....	67
3.5	Sorptionsmodellierung.....	68
3.6	Regenwasserabläufe von Modelldächern .....	70
3.7	Transportexperimente: Entwicklung der Kopplungstechnik Säulenanlage/ICP-MS ...	71
4	Ergebnisse und Diskussion.....	75
4.1	Charakterisierung der anorganischen Kolloide .....	75
4.2	Aggregationsverhalten und Stabilität der kolloidalen Systeme.....	76
4.2.1	Einfluss des pH-Werts .....	76
4.2.2	Einfluss der Ionenstärke .....	80
4.3	Wechselwirkungen zwischen Kolloiden und Metall(oid)ionen .....	83
4.3.1	Sorption der Metall(oid)e an anorganische Kolloide .....	83
4.3.1.1	Adsorptionsisothermen.....	83
4.3.1.2	Sorptionsmodellierung.....	87
4.3.1.3	Asymmetrische Fluss-Feld-Fluss Fraktionierung (AF <sup>4</sup> ).....	89
4.3.2	Bildung von metall-organischen Komplexen (Größenausschlusschromatographie).....	103
4.3.2.1	Bestimmung der Parameter der SEC-Säule.....	103
4.3.2.2	Charakterisierung von NOM .....	104
4.3.2.3	Wechselwirkungen zwischen Metall(oid)en und NOM .....	107
4.4	Charakterisierung der Regenwasserabläufe von Modelldächern .....	115
4.5	Kolloidgetragener Transport der Metall(oid)e in porösen Medien .....	119
4.5.1	Transportexperimente mit off-line-Detektion der Kolloide und Metall(oid)e ..	119
4.5.2	Transportexperimente mit on-line-Detektion der Kolloide und Metall(oid)e ...	121

4.5.2.1	Einfluss von Laponit auf den Transport der Metall(oid)e .....	122
4.5.2.2	Einfluss von Na-Bentonit auf den Transport der Metall(oid)e .....	130
4.5.2.3	Einfluss von NOM auf den Transport der Metall(oid)e .....	141
5	Zusammenfassung .....	151
6	Ausblick .....	161
	Literaturverzeichnis .....	163
	Abbildungsverzeichnis .....	183
	Tabellenverzeichnis .....	189
	Symbolverzeichnis .....	191
	Akronyme .....	197
	Anhang .....	199
	A. Modellierung der Metall(oid)spezies: Theoretische Grundlagen .....	199
	B. Modellierung der Metall(oid)spezies: Reaktionsgleichungen und Gleichgewichts- konstanten .....	201
	C. Zetasizer .....	203
	D. Asymmetrische Fluss-Feld-Fluss Fraktionierung (AF <sup>4</sup> ) .....	205
	E. Größenausschlusschromatographie .....	206
	F. Wechselwirkungen zwischen Kolloiden und Metall(oid)ionen (AF <sup>4</sup> /ICP-MS) .....	207
	G. Charakterisierung von NOM (Größenausschlusschromatographie) .....	208
	H. Wechselwirkungen zwischen NOM und Metall(oid)en (Größenausschluss- chromatographie) .....	209
	I. Charakterisierung der Regenwasserabläufe von Modelldächern .....	211



# 1 Einleitung und Zielsetzung

Mit zunehmender menschlicher Aktivität und steigender Industrialisierung stellen anthropogene Schadstoffemissionen eine große Gefahr für die Umwelt dar. Im Gegensatz zur Luft- und Wasserverschmutzung zeigt der Boden verzögerte Reaktionen auf Schadstoffbelastungen. Deswegen wird das Puffer- und Selbstreinigungsverhalten des Bodens häufig überschätzt [1]. Die Schadstoffe, die durch das Wasser und die Luft in den Boden eingetragen werden, unterliegen häufig nur zum Teil den Abbauprozessen und werden für bestimmte Zeit im Boden akkumuliert [1, 2]. Ist die Aufnahmekapazität des Bodens erschöpft, so können verschiedene Schadstoffe wieder freigesetzt werden.

Die potentiellen Quellen für die Schadstoffemissionen sind in den urbanen Gebieten unter anderem die versiegelten Flächen, wie Straßenbeläge, Gebäudewände und -dächer. Die aus diesen Flächen ablaufenden Regenwässer enthalten vor allem Schadstoffe, die in die Atmosphäre emittiert wurden, sowie Stoffe, die aus Reifenabrieb, Bremsbelägen oder Korrosion stammen. Dabei handelt es sich um verschiedene Metalle und Metalloide (Metall(oid)e) sowie organische Mikroverunreinigungen [3, 4, 5, 6]. Die Konzentrationen an Schwermetallen liegen in den Regenabläufen aus den versiegelten Flächen (Gebäudedächer, Straßen) häufig im  $\mu\text{g/L}$ -Bereich [3, 5, 7] und manchmal sogar im  $\text{mg/L}$ -Bereich [3, 7, 8]. Die Metalle und Metalloide können über die Regenwasserversickerung in das Grundwasser und von dort in die Trinkwasserversorgungsanlagen gelangen. Außerdem können die im Boden akkumulierten Metall(oid)e wieder in die wässrige Phase mobilisiert werden und so durch das Grundwasser transportiert werden. Als Konsequenz kann eine Gefährdung für das Trinkwasser entstehen, besonders in den Ländern, wo Trinkwasser überwiegend aus Grundwasser gewonnen wird. Zu diesen Ländern gehören vor allem Österreich, Dänemark, Italien und Deutschland, wo der Grundwasseranteil in der öffentlichen Trinkwasserversorgung entsprechend 99%, 95%, 88% und 73% beträgt [9].

Untersuchungen der letzten Jahre haben gezeigt, dass die Kolloide den Transport von verschiedenen Schadstoffen im Boden beschleunigen können [10, 11, 12]. Die im Untergrund am meisten vorkommenden Kolloide sind anorganische Partikel (Tonminerale, Oxide oder Oxyhydroxide von Metallen, Quarz, Karbonate), natürliche organische Materie (NOM),

Bakterien und Viren [10, 12]. Die kolloidalen Partikel besitzen üblicherweise eine große spezifische Oberfläche, hohe Kationenaustausch- oder Komplexbildungskapazität und sind in natürlichen aquatischen Systemen häufig mobil.

Kolloide können Schadstoffe adsorbieren oder binden und so verschiedene Schwermetalle [12, 13, 14], Radionuklide [12, 15, 16] sowie organische Mikroverunreinigungen von breiter Vielfalt [12, 14, 17] im Untergrund transportieren. Der kolloidgetragene Transport von Schadstoffen hängt von einer Vielzahl von verschiedenen Faktoren ab, wie z. B. Adsorption der Metall(oid)e an die Kolloide einerseits und an die Bodenmatrix andererseits, Bildung metall-organischer Komplexe, Ausfällungs- und Löslichkeitsvorgänge der Metall(oid)e, Deposition und Freisetzung der kolloidalen Teilchen in porösen Medien und Aggregation der Kolloide. Bei diesen Prozessen spielen wasserchemische Grundparameter und die Anwesenheit verschiedener Wasserinhaltsstoffe eine wichtige Rolle.

Obwohl die kolloidgetragenen Transportprozesse der Schadstoffe in den letzten Jahren zunehmend untersucht werden, reichen die bisher gewonnenen Erkenntnisse nicht aus für eine eindeutige und zuverlässige Prognose und Risikoabschätzung bezüglich des Schadstofftransports im Untergrund. Auf Grund der Anwesenheit vieler Einflussfaktoren ist eine detaillierte und weitgehende Charakterisierung des kolloidalen Stofftransports in porösen Medien notwendig. Da viele Metall(oid)e im Grundwasser häufig im Spurenbereich vorkommen, sollen außerdem die Charakterisierungsmethoden verbessert und modernisiert werden.

Ziel vorliegender Arbeit war es die Grundlagen von kolloidalen Wechselwirkungen und kolloidgetragenen Transportprozessen der Metall(oid)e in porösen Medien im Hinblick auf eine Gefährdung des Grundwassers durch die Versickerung von Straßen- und Dachablaufwässern in urbanen Gebieten zu untersuchen. Als Schadstoffe wurden folgende Metall(oid)e ausgewählt: Cu, Pb, Zn, As und Pt. Diese Metall(oid)e kommen häufig in vielen Dach- und Straßenabläufen und in den straßennahen Sedimenten vor [3, 4, 5, 18, 19] und sind auch wegen ihrer toxikologischen Eigenschaften von besonderer Bedeutung. Als anorganische Kolloide wurden Laponit (ein synthetisches Dreischichtsilikat) und Na-Bentonit (ein natürliches Dreischichtsilikat) und als organische Kolloide ein natürliches organisches Material (NOM) des Huminstofftyps eingesetzt. Die Schichtsilikate und Huminstoffe sind die wesentlichen Komponenten des Bodens und können beim Transport der Metall(oid)e im Untergrund eine wichtige Rolle spielen.

Wegen der Komplexität, die aus den verschiedenen Wechselwirkungen resultiert, wurden folgende Teilziele und die ihnen zugrunde liegenden Arbeitshypothesen definiert:

1. *Quantifizierung und Charakterisierung des Aggregationsverhaltens und der Stabilität der anorganischen Kolloide.* Die Aggregation hängt maßgeblich von der Oberflächenladung der beteiligten Teilchen ab. Es war somit zu untersuchen welche Einflüsse die ladungsrelevanten Eigenschaften der Wassermatrix wie pH-Wert und Ionengehalt ausüben.
2. *Charakterisierung der Wechselwirkungen zwischen den Metall(oid)en und anorganischen Kolloiden.* Die Sorption der Metall(oid)e an die anorganischen Kolloide sollte durch die Aufnahme der Adsorptionsisothermen untersucht werden. Die Rolle verschiedener Oberflächengruppen der anorganischen Kolloide in den Sorptionsprozessen sollte mit Hilfe der mathematischen Modellierung charakterisiert werden. Zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen den Metall(oid)en und verschiedenen Größenfraktionen der anorganischen Kolloide sollte eine Kopplung der asymmetrischen Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung (AF<sup>4</sup>) mit einem Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) eingesetzt werden. Diese analytische Methode ermöglicht nicht nur die Fraktionierung der Kolloide nach dem hydrodynamischen Durchmesser und die Aufnahme von Partikelgrößenverteilungskurven, sondern auch die Bestimmung der in den Kolloidfraktionen enthaltenen und an ihren Oberflächen angelagerten Elementspezies.
3. *Untersuchung der Komplexbildung zwischen der NOM und den Metall(oid)en.* Mit Hilfe einer Kopplung der Größenausschlusschromatographie (SEC) mit unterschiedlichen Detektoren (UV, Fluoreszenz, DOC und ICP-MS) sollten die Wechselwirkungen zwischen den Metall(oid)en und der NOM charakterisiert werden. Die Anwendung der Multidetektionsmethode in der Größenausschlusschromatographie erlaubt eine ausführliche Charakterisierung der Metall(oid)-NOM-Komplexe und eine präzise Quantifizierung der Bindungskapazität von Metall(oid)en an verschiedene Größenfraktionen der NOM.
4. *Charakterisierung der Regenwasserabläufe von Modelldächern.* Um die Schadstoffemissionen aus Gebäudedächern zu untersuchen, sollten die Regenwasserabläufe von Modelldächern mit verschiedenen Dachmaterialien charakterisiert werden. Dabei sollten die Freisetzung und Deposition der verschiedenen Metalle und organischen Substanzen

untersucht werden. Die Charakterisierung der gelösten organischen Substanzen und der metall-organischen Komplexe in den Dachablaufproben sollte durch die Größenausschlusschromatographie erfolgen.

5. *Untersuchung des kolloidgetragenen Transports der Metall(oid)e in porösen Medien.* Bei den Untersuchungen der kolloidalen Transportprozesse in porösen Medien werden üblicherweise die Säulenexperimente mit off-line-Metall(oid)analytik eingesetzt. Da diese Methode verschiedene Nachteile, wie z.B. zeitaufwändige Probenvorbereitungsoperationen, niedrige Auflösung der Durchbruchkurven, Kontaminationsgefahr bei der Aufbereitung der gesammelten Fraktionen und niedrige Empfindlichkeit auf Grund der notwendigen Probenverdünnungen aufweist, sollte im Rahmen dieser Arbeit eine Methode entwickelt werden, die durch eine Kopplung der Säule mit dem ICP-MS eine kontinuierliche Aufnahme der Signale von Kolloiden und Metall(oid)en am Säulenausgang und dadurch eine Erhöhung der Empfindlichkeit ermöglicht. Mit Hilfe dieser Methode sollte der Einfluss von Laponit, Na-Bentonit und NOM auf den Transport der Metall(oid)e in porösen Medien untersucht werden. Dabei sollte die Rolle des pH-Werts charakterisiert werden.

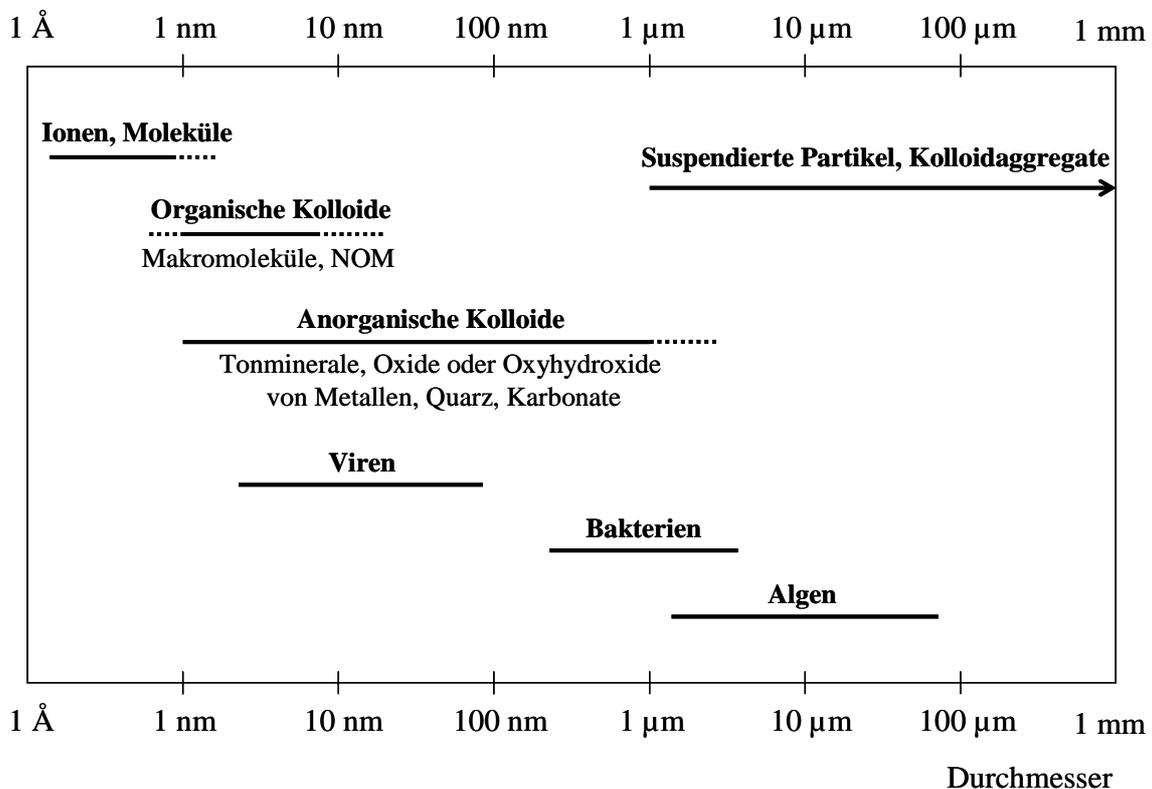
## 2 Allgemeine Grundlagen

### 2.1 Mineralische Phasen und kolloidale Systeme im Boden

Unter Boden oder Pedosphäre versteht man die oberste, meist locker aufgebaute Schicht der Lithosphäre von wenigen Dezimetern bis zu einigen Metern Dicke [19]. Boden ist ein offenes System, das mit der Atmosphäre, Biosphäre und Hydrosphäre in einem ständigem Stoff- und Energieaustausch steht [2, 19, 20]. Böden sind komplexe und heterogene Systeme, die aus der Festphase (anorganische und organische Komponenten), dem Bodenwasser und der Bodenatmosphäre bestehen. Diese Phasen befinden sich in einem dynamischen Gleichgewicht [19]. Die trockenen Festphasen der meisten Böden bestehen zu über 90 Gewichtsprozent aus anorganischen Komponenten - Mineralen [20]. Minerale sind natürliche, kristallisierte und chemisch einheitliche Verbindungen, mit definierten, regelmäßig-periodisch angeordneten Strukturen [2]. Man unterscheidet zwischen den primären Silikaten, die aus einer Schmelze kristallisiert sind und hauptsächlich aus dem Silikattetraeder ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) bestehen, den Tonmineralen, die fast ausschließlich aus den Verwitterungsprodukten der Primärsilikate stammen, den Oxiden und Hydroxiden, die sowohl primären, als auch sekundären Ursprungs sein können und den Carbonaten und Sulfaten. Als organische Bodensubstanz bezeichnet man Streustoffe (oder Nichthuminstoffe), die abgestorbene Pflanzenreste und tote Bodenorganismen mit den noch erkennbaren Gewebestrukturen darstellen und Huminstoffe, die stark umgewandelte und mikrobiell umgeformte hochmolekulare organische Substanzen sind [2, 20]. Sie sind vor allem in Torf- und Moorböden dominant.

Zu den wichtigen Phasen im Boden gehören die kolloidalen Teilchen. Auf Grund der großen Oberfläche, hohen Kationenaustauschkapazität und Mobilität spielen Kolloide in vielen Prozessen, die im Boden ablaufen, eine wichtige Rolle. Das Wort „Kolloid“ stammt aus dem griechischen „κωλλα“, welches Leim oder Klebstoff bedeutet [19]. Der Begriff „Kolloid“ wurde von Thomas Graham (1805-1869), dem ersten Präsidenten der „Chemical Society of London“ eingeführt [21]. Als Kolloide versteht man nur einen Zustand des Systems und nicht eine besondere Stoffklasse. Kolloide sind die kleinen Teilchen, deren Größen zwischen molekularen und makroskopisch unterscheidbaren Dimensionen liegen. Noch im Jahre 1914

bezeichnete Wolfgang Ostwald die kolloidalen Teilchen als „die Welt der vernachlässigten Dimensionen“. Für den Begriff „Kolloid“ existieren sehr unterschiedliche Definitionen. Besonders schwer ist der obere Schwellenwert der Kolloiddimension zu definieren. Von einigen Autoren werden Kolloide als Partikel mit einem Durchmesser von 1 nm bis 0,5  $\mu\text{m}$  [19, 21] oder von 1 nm bis 0,45  $\mu\text{m}$  [22] bezeichnet. Sposito (1998) klassifiziert Kolloide als feste Teilchen von einem Durchmesser zwischen 0,01  $\mu\text{m}$  und 10  $\mu\text{m}$  [20]. Nach McCarthy (1989) gehören Kolloide zu den Teilchen, deren Durchmesser kleiner als 10  $\mu\text{m}$  ist [10]. Die aktuelle Definition von „International Union of Pure and Applied Chemistry“ (IUPAC) besagt, dass die Dimensionen der Kolloide ungefähr im Bereich zwischen 1 nm und 1  $\mu\text{m}$  liegen [23]. In Abbildung 2.1 sind die Dimensionen der wichtigen aquatischen Teilchen dargestellt und miteinander verglichen.



**Abbildung 2.1:** Größenverhältnisse der in aquatischen Systemen vorkommenden Teilchen.

### 2.1.1 Quarz

Quarz gehört zu den wichtigsten Mineralen von vielen Gesteinen und Böden. Er kommt meistens als primärer Quarz vor. Der Anteil des Quarzes in der Lithosphäre beträgt 12 Vol. % [2]. Quarz hat eine Dichte von 2,65  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Er besteht hauptsächlich aus Silizium-Sauerstoff-Tetraedern ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ). Jedes Si-Atom ist von vier O-Atomen umgeben und jedes O-Atom gehört

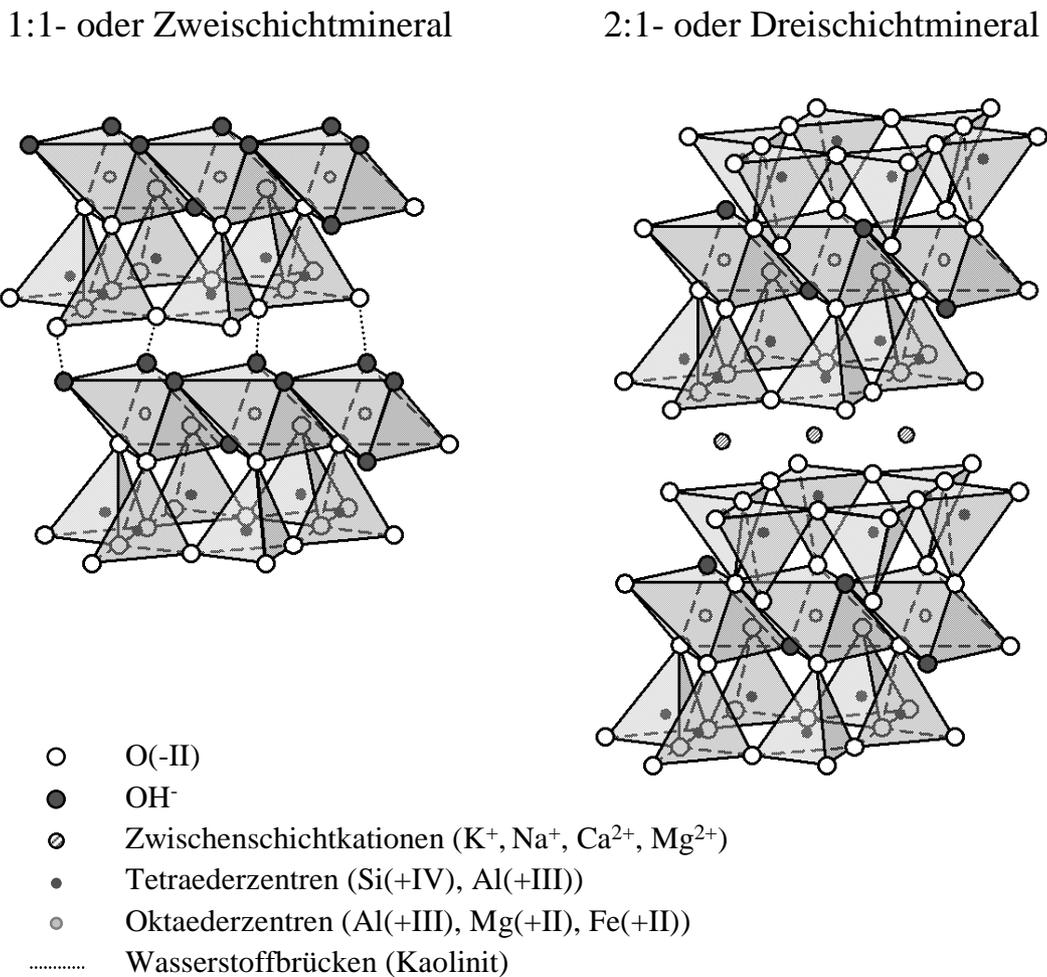
zu zwei Si-Atomen. Diese Tetraeder sind durch die Si-O-Si-Brücken zu einer Gerüststruktur vernetzt. Auf Grund der Bildung dieser Gerüststruktur hat Quarz eine hohe Härte und zeigt Beständigkeit gegen Verwitterung. Deswegen wird Quarz bei Verwitterungs- und Transportprozessen in Böden angereichert. An der Quarzoberfläche sind OH- und OH<sub>2</sub>-Gruppen angelagert. Da im Quarz die Si-O-Bindungen stark und O-H-Bindungen relativ schwach sind, laufen an der Oberfläche überwiegend Deprotonierungsreaktionen ab. Quarz zeigt daher in einem breiten pH-Bereich (pH > 3) eine negative Oberflächenladung [2, 20].

### 2.1.2 Tonminerale

Tonminerale sind Schichtsilikate, die aus den Verwitterungsprodukten der primären Silikate gebildet werden. Tonminerale sind wichtiger Bestandteil vieler Böden und Sedimente und kommen in der Tonfraktion (< 2 µm) vor. Dank der besonderen Eigenschaften der Tonminerale haben die tonhaltigen Böden hohe Plastizität, Quellvermögen und die Fähigkeit, verschiedene Ionen und Moleküle zu adsorbieren. Die Tonminerale bestehen aus gestapelten tetraedrischen und oktaedrischen Schichtstrukturen. Die tetraedrische Schicht besteht aus SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>-Tetraedern, mit vierfach koordinierten Si(+IV)-Zentren. In den Oktaederschichten sind Al(+III)-, Mg(+II)- und Fe(+II)-Zentren mit Sauerstoff und Hydroxylgruppen sechsfach koordiniert. Die Tonminerale werden nach den Schichttypen unterteilt. Man unterscheidet zwischen 1:1- oder Zweischichtmineralen und 2:1- oder Dreischichtmineralen (Abbildung 2.2). Wegen des isomorphen Ersatzes der zentralen Ionen durch andere Ionen mit niedrigerer Oxidationszahl in tetraedrischen und oktaedrischen Schichten entsteht ein Defizit der positiven Ladungen. Damit erhalten Silikatschichten der Tonminerale eine negative Ladung [2, 20, 24, 25]. Tonminerale besitzen an den Kanten Hydroxylgruppen, die sehr empfindlich auf die Änderung des pH-Werts in der wässrigen Phase reagieren. Wegen der Protonierung der lateralen Hydroxylgruppen bei niedrigen pH-Werten entstehen an den Kanten der Tonminerale positive Ladungen [24, 26, 27, 28].

Der Hauptvertreter von 1:1-Tonmineralen ist Kaolinit. Kaolinit wird mit folgender allgemeinen Formel beschrieben: [Si<sub>4</sub>]Al<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub> · nH<sub>2</sub>O [20]. Eine Silikatschicht im Kaolinit besteht aus einer tetraedrischen und einer oktaedrischen Schicht. Die Außenseite der Tetraederschicht ist von Sauerstoff besetzt und die Außenseite der Oktaederschicht von Hydroxylgruppen. Zwischen diesen Sauerstoffatomen und Hydroxylgruppen werden Wasserstoffbrücken gebildet. Dadurch werden die Silikatschichten im Kaolinit zusammengehalten. Wegen der Anwesenheit der relativ starken Wasserstoffbrückenbindungen gehört

Kaolinit zu den im Wasser nicht quellfähigen Mineralen. Der Schichtabstand im Kaolinit beträgt 0,7 nm. In der Tetraederschicht findet typischerweise kein signifikanter isomorpher Ersatz von Si(+IV) durch Al(+III) statt. In der Oktaederschicht kann ein kleiner Anteil von Al(+III) durch Fe(+III) ersetzt werden. Dadurch ist die Ladung der Silikatschichten für Kaolinit sehr gering.



**Abbildung 2.2:** Schichtenstrukturen der Tonminerale mit 1:1- und 2:1-Schichttypen. Im Zwischenschichtraum der 2:1 Tonminerale können außer den Kationen auch die Wassermoleküle (Smectite) und Hydroxidschichten (Chlorite) vorhanden sein.

Die 2:1 Tonminerale bestehen aus zwei tetraedrischen Schichten, zwischen denen eine oktaedrische Schicht eingeschlossen ist. Wegen des isomorphen Ersatzes von Si<sup>4+</sup> durch Al<sup>3+</sup> in den tetraedrischen Schichten und von Al<sup>3+</sup> durch Mg<sup>2+</sup> und Fe<sup>2+</sup> in der oktaedrischen Schicht sind die Silikatschichten der 2:1 Tonminerale negativ geladen. Diese negativen Ladungen werden durch K<sup>+</sup>-Ionen, hydratisierte und austauschbare Kationen und durch

positiv geladene Hydroxidschichten ausgeglichen. Durch diese Ionen werden Silikatschichten zusammengehalten. Zu den Zweischicht-Tonmineralen gehören Illite, Vermiculite, Smectite und Chlorite.

Illite haben eine negative Schichtladung von 1,4-2,0 pro Formeleinheit [20]. Die chemische Zusammensetzung der Illite entspricht der folgenden allgemeinen Formel:  $M_x[\text{Si}_{6,8}\text{Al}_{1,2}]\text{Al}_3\text{Fe}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$  ( $M_x$  repräsentiert die Zwischenschichtkationen) [20]. Der Schichtenabstand beträgt für Illit 1 nm. In den Zwischenschichtbereichen werden  $\text{K}^+$ -Ionen angelagert. Wegen der starken Bindung der Silikatschichten durch  $\text{K}^+$ -Ionen sind Illite im Wasser nicht quellfähig.

Im Gegensatz zu Illiten sind Vermiculite und Smectite im Wasser quellfähig. Die Schichtenladung der Vermiculite (1,2-1,8 pro Formeleinheit) ist höher als die Ladung der Smectite (0,5-1,2 pro Formeleinheit) [20]. Die chemische Zusammensetzung der Vermiculite und Smectite wird durch folgende Formeln repräsentiert:  $M_x[\text{Si},\text{Al}]\text{Al}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$  und  $M_x[\text{Si}_8]\text{Al}_{3,2}\text{Fe}_{0,2}\text{Mg}_{0,6}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$  ( $M_x$  entspricht den Zwischenschichtkationen) [20]. Die negative Schichtenladung der Vermiculite und Smectite wird durch die austauschbaren Kationen im Zwischenschichtbereich kompensiert. Wird der Zwischenbereich der Smectite mit  $\text{Mg}^{2+}$  oder  $\text{Ca}^{2+}$  gesättigt, so können Smectite stufenweise bis zu vier Wasserschichten im Zwischenschichtbereich aufnehmen. Dadurch kann der Schichtabstand für Smectite bis auf ca. 2 nm steigen [2]. Lagern sich im Zwischenschichtraum stark hydratisierende  $\text{Na}^+$ -Ionen statt  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen an, werden die Anziehungskräfte zwischen den Silikatschichten schwächer und es blättern die Smectite in einzelne Silikatschichte auf. Smectite werden nach der chemischen Zusammensetzung, nach der Höhe der Schichtladung und nach dem Anteil der Ladungen der tetraedrischen und oktaedrischen Strukturen eingeteilt. Ein wichtiger Vertreter der Smectite ist Montmorillonit. Montmorillonit hat einen hohen Anteil an  $\text{Mg}^{2+}$ . Die Schichtladung von Montmorillonit stammt überwiegend von den oktaedrischen Strukturen. Außer Montmorillonit gehören zu Smectiten Beidellit ( $\text{Al}^{3+}$ -reich und überwiegend tetraedrische Ladung) und Nontronit ( $\text{Fe}^{3+}$ -reich). Smectite sind die Hauptkomponente der Bentonite. Bentonite sind natürliche Minerale und haben vielseitige technische Verwendung. Bentonite werden z.B. als Adsorbentien oder als Bindemittel in der Gießerei verwendet.

Zu den Tonmineralen gehören auch Chlorite mit einer Hydroxidschicht im Zwischenschichtraum, Palygorskit und Sepiolit mit faserförmigen Strukturen, Allophan mit hohlkugelförmigem Aufbau und Imogolit mit röhrenförmigen Strukturen.

### 2.1.3 Natürliche organische Materie (NOM)

Natürliche organische Materie (NOM) besteht aus wasserlöslichen und sehr heterogen aufgebauten hochmolekularen organischen Substanzen, die in natürlichen Ökosystemen vorkommen. Die Hauptkomponente der NOM sind Huminstoffe. Huminstoffe treten in Gewässern in unterschiedlichen Konzentrationen auf. Die DOC-Konzentrationen (DOC: dissolved organic carbon) der Huminstoffe liegen für Grundwasser im Bereich von 0,1 mg/L bis 2 mg/L, für Meerwasser bei 0,2 mg/L bis 2 mg/L, für Flüsse bei 1 mg/L bis 10 mg/L und für Seen bei 1 mg/L bis 50 mg/L [29, 30]. Die Molmasse der Huminstoffe kann zwischen  $0,5 \times 10^3$  Da und  $10^6$  Da variieren [31, 32, 33, 34]. Huminstoffe werden üblicherweise durch mikrobielle Aktivität gebildet. Diese Prozesse sind bis heute nicht vollständig aufgeklärt [20]. In der Literatur werden folgende Bildungswege diskutiert: a) der biochemische oxidative Abbau von organischen Substanzen, die aus Pflanzenresten und toten Organismen stammen und b) die Neusynthese aus niedermolekularen Substanzen durch Mikroorganismen [32].

Für die Beschreibung der Struktur und des Aufbaus der Huminstoffe werden zurzeit hauptsächlich zwei unterschiedliche Modelle verwendet. Nach der einen Modellvorstellung sind Huminstoffe dynamische Assoziate oder Aggregate von relativ kleinen Molekülen [35, 36, 37]. Diese sind miteinander über hydrophobe Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken verbunden [37]. Nach dieser Modellvorstellung können Huminstoffe auch Mizellen- [35, 37, 38] und membranähnliche [35, 39] Strukturen bilden. Die andere Modellvorstellung („Random Coil“ Modell) betrachtet Huminstoffe als eine polydisperse Mischung von Makromolekülen [32, 40, 41, 42]. Wegen der intramolekularen elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den negativ geladenen funktionellen Gruppen verhalten sich die Huminstoffe nach dem „Random Coil“ Modell je nach dem pH-Wert und der Ionenstärke unterschiedlich. Bei niedrigen pH-Werten und hohen Ionenstärken sind die negativen Ladungen der funktionellen Gruppen durch Protonierung und Kationenbindung neutralisiert. Dabei bilden Huminstoffe sphärische und relativ starre und dichte Strukturen. Im Gegensatz dazu verhalten sich Huminstoffe bei alkalischen pH-Werten und niedrigen Ionenstärken durch die elektrostatische Abstoßung der funktionellen Gruppen wie lineare Makromoleküle [41].

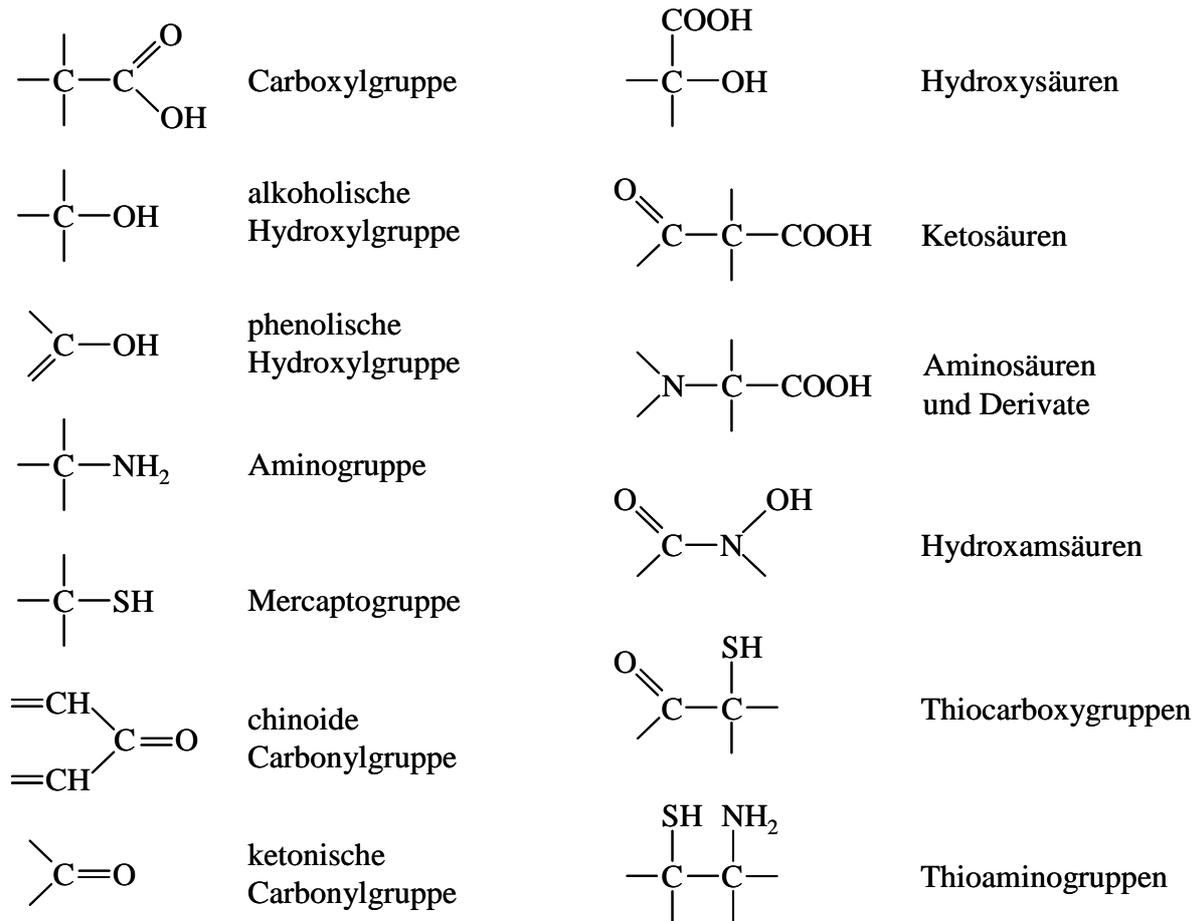
Nach der Löslichkeit in Mineralsäuren werden Huminstoffe in zwei Gruppen geteilt: Huminsäuren, die in Lauge löslich und in Säure unlöslich sind und Fulvinsäuren, die in Lauge und auch in Säure löslich sind. Für die Fraktionierung von Huminstoffen in Huminsäure und Fulvinsäure wird häufig die Isolations- und Fraktionierungsmethode (XAD-Methode) der

IHSS (International Humic Substances Society) verwendet. Die XAD-Methode kombiniert die Adsorption der Huminstoffe an einem Adsorberharz mit einer Fraktionierung durch Fällung in Säure [31]. Die chemische Zusammensetzung der Humin- und Fulvinsäuren ist in Tabelle 2.1 angegeben. In der Regel zeigen die Huminsäuren einen höheren Gehalt an C und niedrigeren Gehalt an O als die Fulvinsäuren.

**Tabelle 2.1:** Chemische Zusammensetzung der Huminstofffraktionen (Huminsäure und Fulvinsäure) in % vom Trockengewicht [29].

Substanz	C	H	N	O	S
Huminsäure	50-60	4-6	4-6	30-35	0-2
Fulvinsäure	40-50	4-6	1-3	44-50	0-2

Eine genaue Beschreibung der molekularen Struktur und Konfiguration der Huminstoffe ist bis heute nicht gelungen. Obwohl es zurzeit keine definierte Strukturformel der Huminstoffmoleküle gibt, sind funktionelle Gruppen und die einzelnen charakteristischen Bausteine der Huminstoffe gut genug beschrieben. Die wichtigsten funktionellen Gruppen der Huminstoffe sind in Abbildung 2.3 dargestellt. Die meisten funktionellen Gruppen agieren bei der Bildung von Metall-Huminstoff-Komplexen als Elektronendonatoren [29, 43]. Auf Grund der Dissoziation der funktionellen Säuregruppen im neutralen pH-Bereich liegen die Huminstoffe in natürlichen aquatischen Systemen überwiegend negativ geladen vor [20].

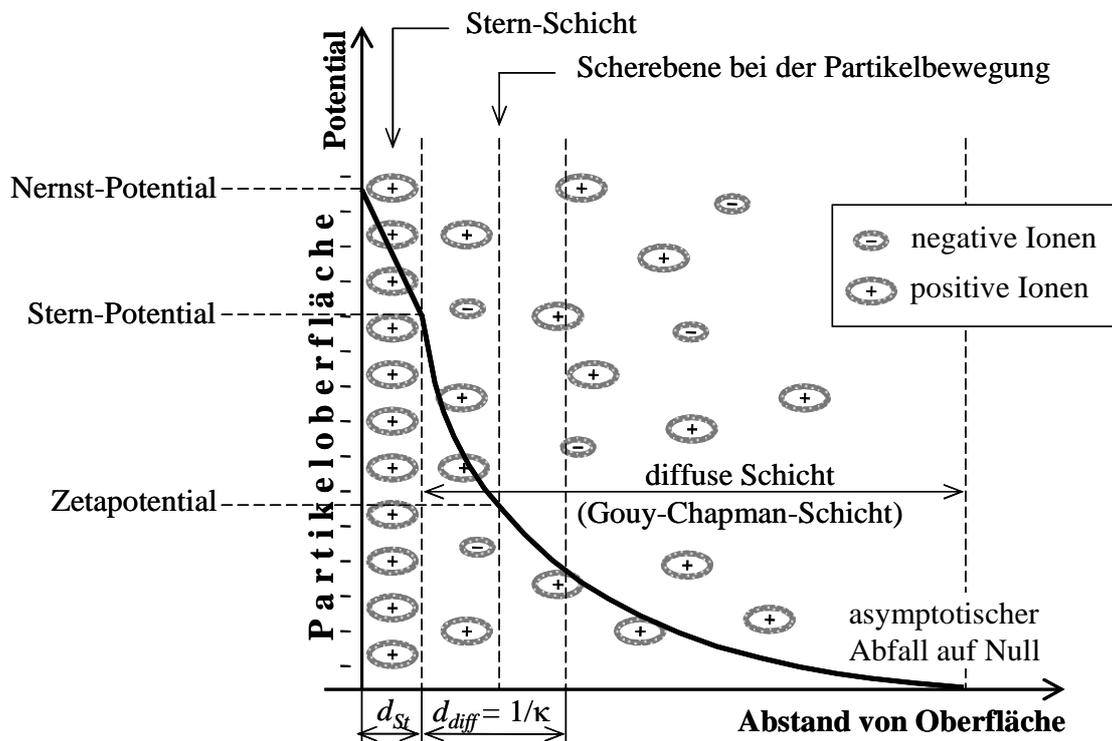


**Abbildung 2.3:** Strukturformeln der wichtigen funktionellen Gruppen der Huminstoffe [29, 30].

#### 2.1.4 Aggregation und Stabilität kolloidaler Dispersionen

Der kolloidgetragene Transport der Metalle in Boden wird stark vom Aggregationsverhalten der Kolloide beeinflusst. Bei der Aggregation der Kolloide spielen verschiedene Arten der Wechselwirkungen zwischen kolloidalen Partikeln eine wichtige Rolle. Um diese Wechselwirkungen besser zu verstehen, ist es deshalb wichtig die unmittelbare Partikelumgebung an der Grenzfläche Kolloid-Wasser gut zu charakterisieren. Nach der Dispergierung der Kolloidteilchen in einem elektrolythaltigen Wasser lagern sich an die Kolloidoberfläche mehrere Schichten aus negativ und positiv geladenen Ionen an. Die Abbildung 2.4 zeigt der Schichtenaufbau und die Potentialverteilung in der Partikelumgebung. Wie bereits in Kapitel 2.1.1 und 2.1.2 diskutiert wurde, besitzen die meisten Kolloide eine negative Oberflächenladung. Diese wird als Nernst-Potential bezeichnet. An die negativ geladene Partikeloberfläche lagert sich eine Monoschicht aus positiv geladenen Ionen an. Diese Schicht nennt man Stern-Schicht. Die Ionen sind in dieser Schicht fest fixiert. Durch die Adsorption

der Gegenionen fällt das negative Potential in dieser Schicht auf das Stern-Potential linear ab. Die Stern-Schicht ist von einer „diffusen Wolke“ oder „diffusen Schicht“ aus positiven und negativen Ionen umgeben, wobei die Konzentration der positiven Ionen mit dem abnehmenden Abstand zur Partikeloberfläche zunimmt. Die diffuse Schicht wird auch als Gouy-Chapman-Schicht bezeichnet. Im Gegensatz zur Stern-Schicht sind Ionen in der diffusen Schicht nicht fixiert und unterliegen der Diffusionsbewegung. Das negative Potential nimmt in der diffusen Schicht mit steigendem Abstand von der Partikeloberfläche exponentiell ab und fällt asymptotisch auf Null ab. Legt man an eine Kolloiddispersion ein elektrisches Feld an, so bewegen sich die Partikel in Richtung der entgegengesetzt geladenen Elektrode. Die Partikel beginnen sich zu bewegen, da durch die Feldeinwirkung eine Ladungsverschiebung in der diffusen Schicht stattfindet oder ein kleiner Teil der diffusen Schicht durch Diffusionsbewegung abgestreift wird und damit die Partikel nicht mehr nach außen neutral sind. Nach der Beschleunigung im elektrischen Feld wird ein großer Teil der diffusen Schicht abgestreift. Das Potential an dieser Scherebene bei der Partikelbewegung im elektrischen Feld wird als „Zetapotential“ ( $\zeta$ ) bezeichnet (Abbildung 2.4).



**Abbildung 2.4:** Schichtenaufbau und Potentialverteilung in der Umgebung eines negativ geladenen Partikels, dispergiert im elektrolythaltigen Wasser.  $d_{St}$ : Dicke der Stern-Schicht,  $d_{diff} = 1/\kappa$ : Dicke der diffusen Schicht.

Als Dicke der diffusen Schicht ( $d_{diff}$ ) wird der Abstand von der Stern-Schicht definiert, bei dem das Potential auf  $1/e$  des Stern-Potentials abfällt. Die Dicke der diffusen Schicht (auch Debyelänge genannt) wird als reziproker Wert des Debye-Hückel-Parameters bezeichnet:

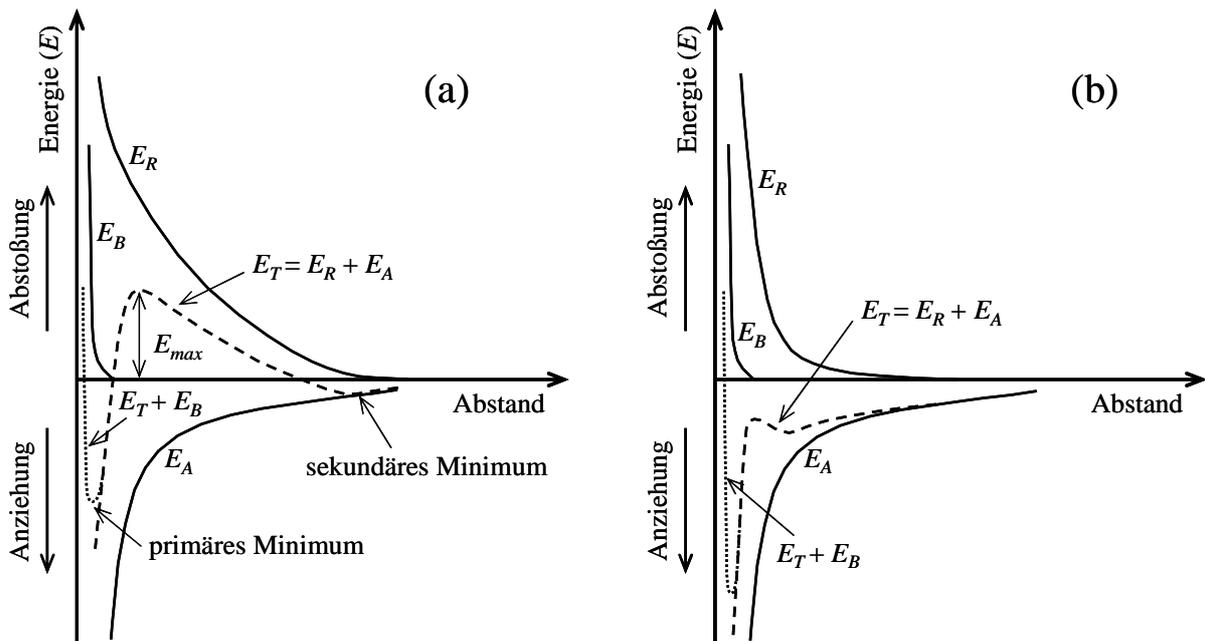
$$d_{diff} = \frac{1}{\kappa} \quad (2.1)$$

Der Debye-Hückel-Parameter hängt von der Ionenstärke und der Dielektrizitätskonstante des Dispergiermediums ab und lässt sich nach folgender Gleichung berechnen:

$$\kappa = \left( \frac{8\pi e^2 N_A I}{1000 \epsilon k T} \right)^{1/2}, \quad (2.2)$$

wobei  $e$  Elementarladung,  $N_A$  Avogadro Konstante,  $I$  Ionenstärke,  $\epsilon$  Dielektrizitätskonstante der elektrolythaltigen Lösung,  $k$  Boltzmann Konstante und  $T$  absolute Temperatur ist. In stark verdünnten Elektrolytlösungen ist die diffuse Schicht stark ausgedehnt. Mit steigender Elektrolytkonzentration werden die Gegenionen in der Nähe der Partikeloberfläche angereichert, das Potential fällt steiler ab und die Dicke der diffusen Schicht nimmt ab. Diesen Effekt bezeichnet man als „Kompression“ der diffusen Schicht [44].

Kolloidale Dispersionen werden als stabil bezeichnet, wenn es nicht zum messbaren Absetzen der kolloidalen Teilchen innerhalb definierter Zeit (z.B. zwischen 2 und 24 Stunden) kommt und die Partikelgrößenverteilung über diese Zeiträume sich nicht ändert [20]. Die Stabilität der kolloidalen Dispersionen hängt hauptsächlich von elektrostatischen Abstoßungs- und van der Waals Anziehungskräften ab. Der Einfluss dieser Kräfte auf die Kolloidstabilität und Partikel-Partikel-Wechselwirkungen wird durch die DLVO-Theorie beschrieben (DLVO: **D**erjagin, **L**andau, **V**erwey und **O**verbeek). Die DLVO-Theorie betrachtet die Gesamtwechselwirkungsenergie zwischen gleichsinnig geladenen Teilchen resultierend aus der Energie der elektrostatischen Abstoßung  $E_R$ , der van der Waals Anziehung  $E_A$  und der Born'schen Abstoßung  $E_B$  als Funktion des Abstandes zwischen gleichsinnig geladenen Partikeln (Abbildung 2.5).



**Abbildung 2.5:** Energie der elektrostatischen Abstoßung  $E_R$ , van der Waals Anziehung  $E_A$  und Born'schen Abstoßung  $E_B$  und daraus resultierende Gesamtwechselwirkungsenergie ( $E_T = E_R + E_A$  und  $E_T + E_B$ ) als Funktion des Abstandes zwischen gleichsinnig geladenen kolloidalen Teilchen dispersiert in die elektrolytarme (a) und elektrolytreiche (b) wässrige Lösung (Modifiziert nach Müller, 1996 [44]).

In verdünnten Elektrolytlösungen (Abbildung 2.5 (a)) dominieren bei mittleren und großen Partikelabständen elektrostatische Abstoßungskräfte. Die gesamte Wechselwirkungsenergie  $E_T$ , die aus der Summe der elektrostatischen Abstoßungsenergie und van der Waals Anziehungsenergie resultiert, ergibt in mittlerem Abstand eine Energiebarriere  $E_{max}$ . Ist die Höhe dieser Energiebarriere vielfach größer als die thermische Energie  $kT$ , so können die Partikel  $E_{max}$  nicht überwinden und die kolloidale Dispersion bleibt stabil. Wenn  $E_{max}$  nicht groß genug ist, schaffen es die Partikel die Energiebarriere zu überwinden und zu aggregieren. Bei noch kleineren Abständen dominiert die Born'sche Abstoßungsenergie  $E_B$ . Die gesamte Wechselwirkungsenergie resultiert aus der Summe  $E_B + E_T$ . Die Born'sche Abstoßung verhindert eine weitere Annäherung der Partikel und bewirkt die Ausbildung eines so genannten primären Minimums. Die beim primären Minimum gebildeten Aggregate sind üblicherweise relativ dicht. Es kann auch dazu kommen, dass bei sehr großen Teilchenabständen die van der Waals Anziehungsenergie der elektrostatischen Abstoßungsenergie überwiegt und sich ein so genanntes sekundäres Minimum ausbildet (Abbildung 2.5). Bei Teilchenabständen am sekundären Minimum können Partikel auch aggregieren, aber im Gegensatz zum primären Minimum sind die Aggregate voluminös und locker. Wegen der

relativ schwachen Anziehungskräfte im sekundären Minimum können Aggregate wieder redispersiert werden z. B. durch die Wirkung der Scherkräfte beim mechanischen Rühren.

In konzentrierten Elektrolytlösungen sind die elektrostatischen Abstoßungskräfte häufig schwach ausgeprägt und es dominieren die van der Waals Anziehungskräfte über ganzen Bereich des Teilchenabstandes. Als Konsequenz liegt die Kurve für die gesamte Wechselwirkungsenergie fast vollständig im Anziehungsbereich (Abbildung 2.5 (b)) und die Partikel aggregieren leicht.

Die DLVO-Theorie kann derzeit keineswegs als vollständig und abgeschlossen gelten. Es sind verschiedene Faktoren (z. B. Partikelgröße, Partikelform und Rauheit der Partikeloberfläche), welche die Wechselwirkungsenergie zwischen den Partikeln beeinflussen können. Bhattacharjee et al. (1998) fanden, dass mit zunehmender Rauheit der Partikeloberfläche die Abstoßungsenergie zwischen den Partikeln signifikant abnimmt [45].

Das Aggregationsverhalten der Kolloide hängt sehr stark von der Wertigkeit der Gegenionen ab. Die für die Aggregation notwendigen Ionenkonzentrationen sind nach der Schulze-Hardy-Regel umgekehrt proportional zur sechsten Potenz der Ionenwertigkeit:

$$c(\text{Me}^+) \div c(\text{Me}^{2+}) \div c(\text{Me}^{3+}) \cong \left(\frac{1}{1}\right)^6 \div \left(\frac{1}{2}\right)^6 \div \left(\frac{1}{3}\right)^6 \quad (2.3)$$

Die Stabilität kolloidaler Dispersionen wird auch häufig vom pH-Wert beeinflusst. Kolloide, die Hydroxylgruppen an der Oberfläche besitzen, reagieren besonders empfindlich auf pH-Wert-Änderungen. Durch die Protonierungs- und Deprotonierungsreaktionen kann die Oberflächenladung solcher Kolloide je nach dem pH-Wert positiv oder negativ werden. Den pH-Wert, bei dem die Gesamtladung des kolloidalen Partikels Null wird, bezeichnet man als „Ladungsnullpunkt“ (LNP) oder „point of zero charge“ (PZC). Beim Ladungsnullpunkt sind die Abstoßungskräfte minimal und es kommt zu Aggregation der kolloidalen Teilchen.

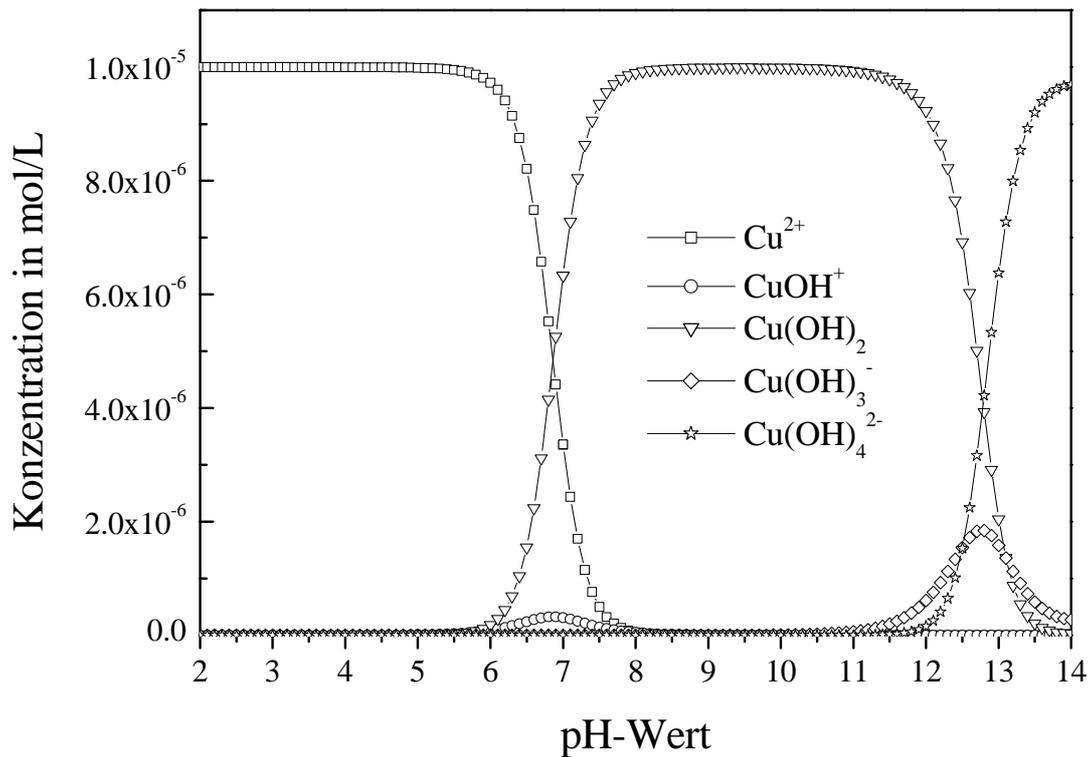
## 2.2 Metall(oid)e im Boden

Metalle und Metalloide (Metall(oid)e) können auf natürliche Weise durch die Gesteinsverwitterung und Deposition aus der Atmosphäre in den Boden gelangen. Die geogen bedingten Konzentrationen der Metall(oid)e können in verschiedenen Böden stark variieren. In geogen hoch belasteten Böden werden sogar Konzentrationen von einigen 100 mg/kg bis zu einigen 1000 mg/kg gefunden [19]. Neben dem geogen bedingten Eintrag können viele

Metall(oid)e auch durch anthropogene Emissionen in den Boden eingetragen werden. Die aus unterschiedlichen Quellen (Stahlverhüttung, Kohleverbrennung, Straßenverkehr, Müllverbrennung, Zementproduktion, Anwendung von Mineraldüngern in der Landwirtschaft) stammenden Metall(oid)e emittieren primär meist in Form von Stäuben in die Luft und anschließend gelangen sie mit dem Niederschlagswasser in die Böden. Die anthropogenen Emissionen der Metall(oid)e sind durchschnittlich mehr als zweifach höher als die geogenen Emissionen [46]. Die Mobilität im Boden und die toxische Wirkung der Metall(oid)e hängt hauptsächlich von der Konzentration, der Oxidationsstufe und der Speziation (Bindungsformen, Komplexbildung) ab. In der vorliegenden Arbeit wurden als Metall(oid)e Cu, Pb, Zn, As und Pt auf Grund der hohen Umweltrelevanz, des häufigen Vorkommens im Boden als anthropogene Belastungen und wegen des unterschiedlichen Chemismus ausgewählt.

### 2.2.1 Kupfer

Kupfer ist ein weit verbreitetes chemisches Element. Kupfer kommt in der Natur meist in Form von folgenden Mineralen vor:  $\text{CuFeS}_2$  (Chalcopyrit),  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  (Buntkupferkies),  $\text{Cu}_2\text{S}$  (Kupferglanz),  $\text{CuS}$  (Covellin),  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Cuprit),  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$  (Malachit),  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3$  (Azurit) [47]. Der mittlere Kupfer-Gehalt der kontinentalen Kruste beträgt 35 mg/kg. Wenig belastete Böden enthalten 2 - 40 mg/kg Kupfer [2]. Kupfer tritt in Böden meist in gebundener Form (an organischen Substanzen, an Mangan- und Eisenoxiden) auf. Kupfer ist für viele Lebewesen ein essentielles Element. Im Überschuss kann es toxische Reaktionen bei Pflanzen und einigen Tieren hervorrufen. Kupfer ist auch für den Menschen essentiell, kann jedoch bei Säuglingen tödliche Vergiftungen verursachen. Kupfer wird unter anderem für die Herstellung von elektrischen Kabeln, Legierungen, Schiffsrumpffarben, Dachabdeckungen und von Fungiziden verwendet. Außer der elementaren Form kommt Kupfer in den Oxidationsstufen von I und II vor. Die häufigste Oxidationsstufe ist II. In wässrigen Lösungen liegt Cu(II) bei niedrigen pH-Werten sechsfach koordiniert als Hexaquokomplex ( $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ) vor. Mit steigendem pH-Wert nimmt die Konzentration des Kupfers in der Lösung ab und es bildet sich schwerlösliches Kupferhydroxid  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Bei hohen pH-Werten ( $\text{pH} > 12$ ) geht Kupfer wieder in Lösung in Form von Trihydroxocuprat- ( $[\text{Cu}(\text{OH})_3]^-$ ) und Tetrahydroxocuprat-Ionen ( $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ ). Die Abbildung 2.6 zeigt die Verteilung der unterschiedlichen anorganischen Spezies (Hydrolyseprodukte) von Kupfer(II) in Abhängigkeit vom pH-Wert.

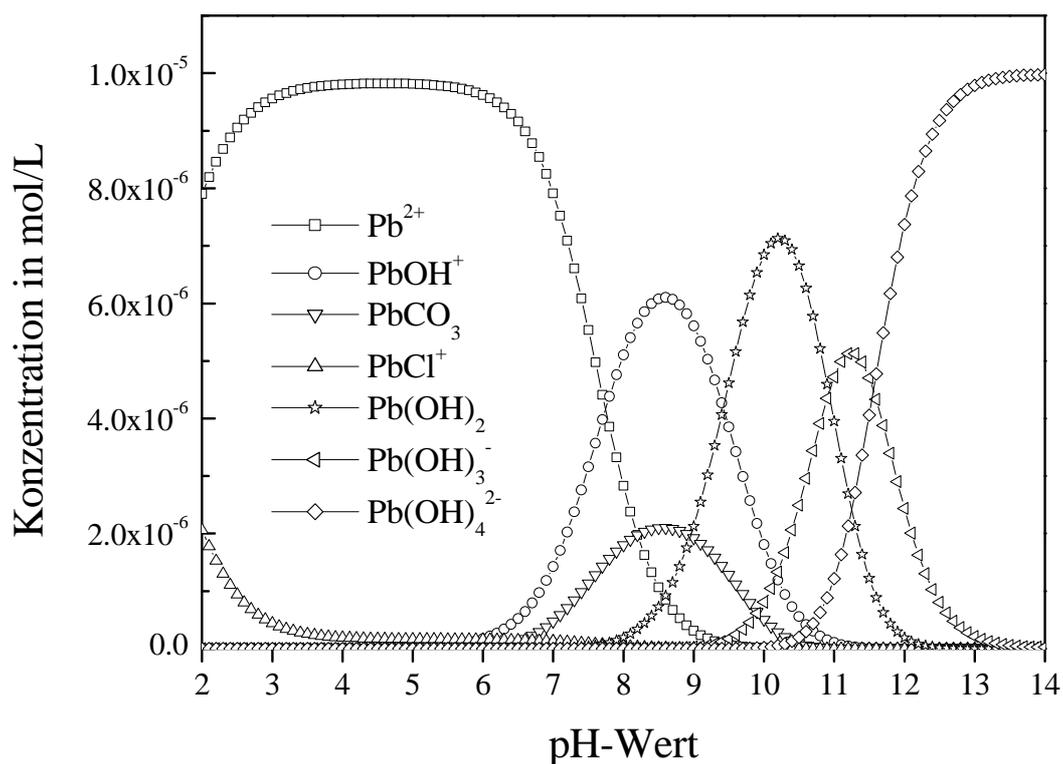


**Abbildung 2.6:** Anorganische Spezies von Cu(II) in Abhängigkeit vom pH-Wert (Die Berechnungen wurden mit Hilfe des Modellierungsprogramms PHREEQC [48] durchgeführt. Theoretische Grundlagen der Berechnungen, verwendete Reaktionsgleichungen und entsprechende Gleichgewichtskonstanten sind im Anhang A und B dargestellt. Randbedingungen:  $c(\text{Cu}) = 10 \mu\text{mol/L}$ ;  $c(\text{Na}^+) = 500 \mu\text{mol/L}$ ;  $c(\text{Cl}^-) = 520 \mu\text{mol/L}$ ;  $\text{CO}_2$ -Gleichgewicht zwischen der aquatischen Phase und Luft bei  $+20^\circ\text{C}$ , beim Luftdruck von 1 atm und  $\text{CO}_2$ -Partialdruck von 3,8 atm; Ladungsausgleich durch Zugabe von  $\text{Cl}^-$ - oder  $\text{Na}^+$ -Ionen).

### 2.2.2 Blei

Für die Gewinnung von Blei wird hauptsächlich das Mineral Bleiglanz ( $\text{PbS}$ ) verwendet. Neben  $\text{PbS}$  treten folgende schwerlösliche Bleiminerale auf:  $\text{PbSO}_4$  (Anglesit),  $\text{PbCO}_3$  (Cerussit),  $\text{PbCrO}_4$  (Krokoit) und  $\text{PbMoO}_4$  (Wulfenit) [47]. Die kontinentale Kruste enthält durchschnittlich 15 mg/kg Blei. Der Gehalt von Blei in unbelasteten Böden beträgt 2 - 80 mg/kg [2]. Blei wird überwiegend durch die Luft in Böden eingetragen. Mehr als 95% der Blei-Emissionen in die Atmosphäre sind anthropogenen Ursprungs [1, 19]. Obwohl die Blei-Emissionen in den letzten Jahren zurückgegangen sind (besonders nach dem Einführen des

„bleifreien“ Benzins), zeigen die Böden nach wie vor starke Blei-Belastungen. Blei ist im Boden wenig mobil und liegt überwiegend gebunden an die organische Bodensubstanz vor. Blei ist nicht essentiell für Pflanzen, Tiere und Menschen und weist eine toxische Wirkung besonders in hohen Konzentrationen auf. Blei wird hauptsächlich in Akkumulatoren, Legierungen, Farbpigmenten, bei der galvanischen Oberflächenbehandlung, in Korrosionsschutzmitteln und als Strahlenschutzplatten verwendet.



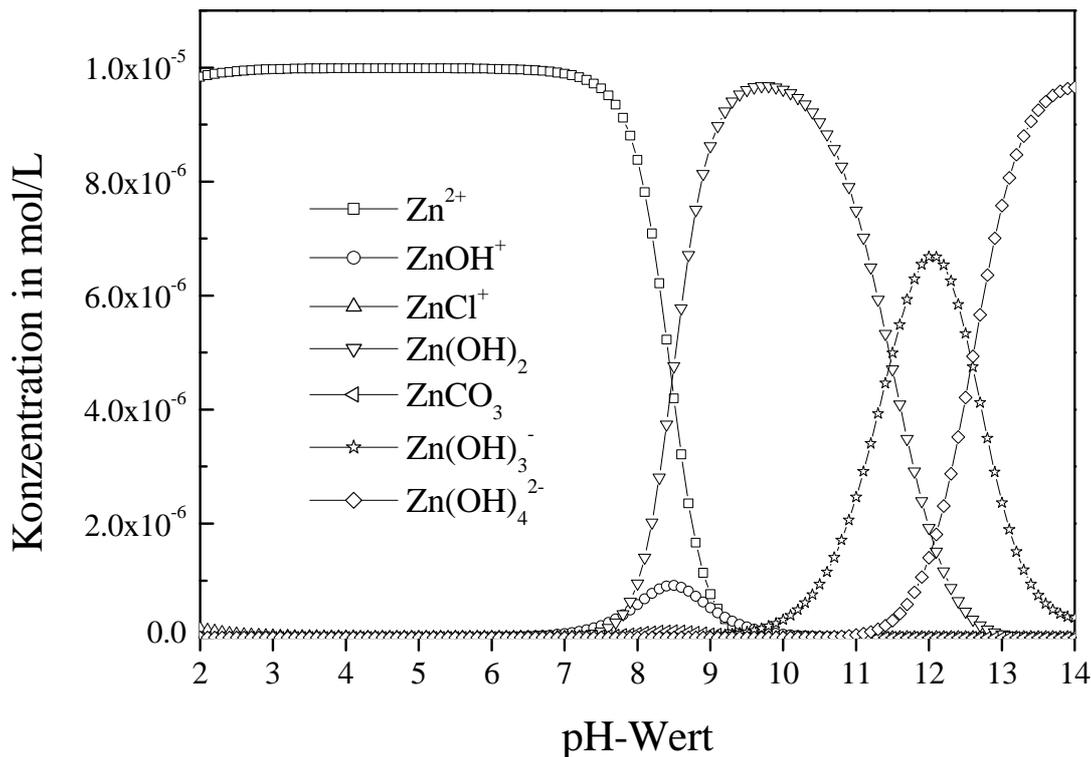
**Abbildung 2.7:** Anorganische Spezies von Pb(II) in Abhängigkeit vom pH-Wert (Die Berechnungen wurden mit Hilfe des Modellierungsprogramms PHREEQC [48] durchgeführt. Theoretische Grundlagen der Berechnungen, verwendete Reaktionsgleichungen und entsprechende Gleichgewichtskonstanten sind im Anhang A und B dargestellt. Randbedingungen:  $c(\text{Pb}) = 10 \mu\text{mol/L}$ ;  $c(\text{Na}^+) = 500 \mu\text{mol/L}$ ;  $c(\text{Cl}^-) = 520 \mu\text{mol/L}$ ;  $\text{CO}_2$ -Gleichgewicht zwischen der aquatischen Phase und Luft bei  $+20^\circ\text{C}$ , beim Luftdruck von 1 atm und  $\text{CO}_2$ -Partialdruck von 3,8 atm; Ladungsausgleich durch Zugabe von  $\text{Cl}^-$ - oder  $\text{Na}^+$ -Ionen).

Blei tritt häufiger in der Oxidationsstufe II als in der Oxidationsstufe IV auf. Pb(IV) bildet auf Grund der hohen Ladungsdichte des  $\text{Pb}^{4+}$ -Ions ( $200 \text{ C/mm}^3$ ) fast ausschließlich kovalente

Verbindungen [47]. Pb(II) liegt in der wässrigen Phase bei niedrigen pH-Werten gelöst als  $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  und  $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  vor. Auf Grund des Überschusses an  $\text{Cl}^-$ -Ionen entsteht in stark saurem pH-Bereich ( $\text{pH} < 3,5$ ) lösliches  $\text{PbCl}^+$ . Viele Verbindungen von Pb(II) sind schwerlöslich. Bei hohen pH-Werten (von  $\text{pH} = 7$  bis  $\text{pH} = 12$ ) entstehen schwerlösliches Bleihydroxid  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  und Bleicarbonat  $\text{PbCO}_3$ . Bei weiterer Erhöhung des pH-Werts geht Pb(II) als  $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$  und  $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$  wieder in die Lösung. In Abbildung 2.7 ist die Verteilung der unterschiedlichen anorganischen Spezies des Pb(II) in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt.

### 2.2.3 Zink

Das für die Gewinnung des Zinks wichtigste Erz ist ZnS (Zinkblende). Der mittlere Zinkgehalt in der kontinentalen Kruste beträgt 70 mg/kg. Die nicht oder wenig belasteten Böden enthalten von 10 bis 80 mg/kg Zink [2]. Zink liegt in Böden vor allem gebunden an die organische Bodensubstanz, adsorbiert an Eisen- Mangan- und Aluminiumoxiden und festgelegt im Gitter von Tonmineralen vor. Zink ist für Pflanzen, Tiere und Menschen ein essentielles Spurenelement, jedoch kann es bei hohem Gehalt im Boden toxische Wirkungen auf Pflanzen und Mikroorganismen zeigen. Zink wird unter anderem als Korrosionsschutzmittel für Stahl, als Legierungsbestandteil für Messing und andere Legierungen, als Blech für Dachabdeckungen und Dachrinnen und für die Herstellung von Druckgussbauteilen verwendet. Zink kommt in der Oxidationsstufe II vor. Bei niedrigen pH-Werten ( $\text{pH} < 7$ ) liegt Zink in wässriger Lösung überwiegend hydratisiert als Hexaquokomplex ( $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ) vor. Mit steigendem pH-Wert bilden sich schwerlösliches Zinkhydroxid  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  und Zinkcarbonat  $\text{ZnCO}_3$ . Ähnlich wie Kupfer und Blei geht auch Zink bei hohen pH-Werten wieder in Lösung. So liegt Zink etwa ab  $\text{pH} = 12$  überwiegend als  $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$  und  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  vor. Abbildung 2.8 zeigt die Verteilung der unterschiedlichen anorganischen Spezies des Zinks in Abhängigkeit vom pH-Wert.

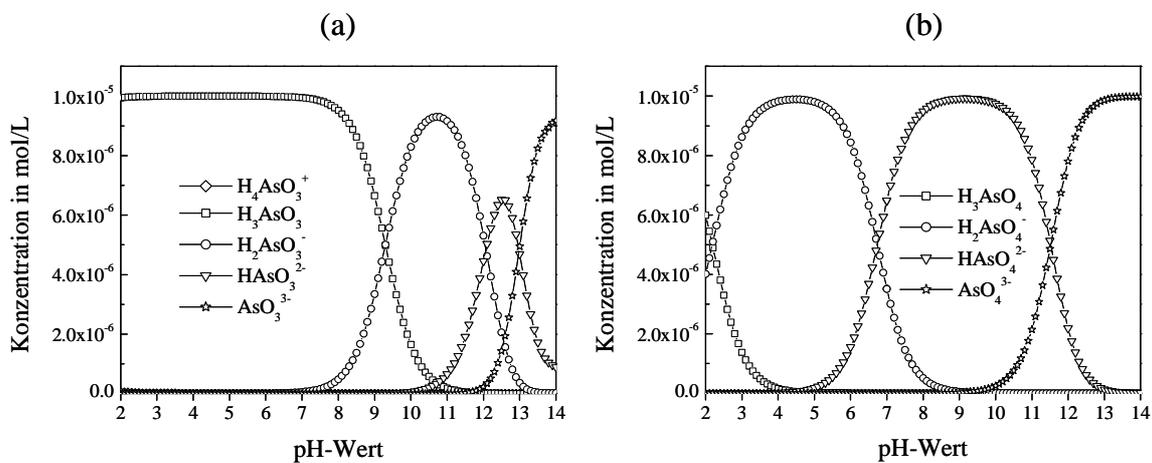


**Abbildung 2.8:** Anorganische Spezies von Zn(II) in Abhängigkeit vom pH-Wert (Die Berechnungen wurden mit Hilfe des Modellierungsprogramms PHREEQC [48] durchgeführt. Theoretische Grundlagen der Berechnungen, verwendete Reaktionsgleichungen und entsprechende Gleichgewichtskonstanten sind im Anhang A und B dargestellt. Randbedingungen:  $c(\text{Zn}) = 10 \mu\text{mol/L}$ ;  $c(\text{Na}^+) = 500 \mu\text{mol/L}$ ;  $c(\text{Cl}^-) = 520 \mu\text{mol/L}$ ;  $\text{CO}_2$ -Gleichgewicht zwischen der aquatischen Phase und Luft bei  $+20^\circ\text{C}$ , beim Luftdruck von 1 atm und  $\text{CO}_2$ -Partialdruck von 3,8 atm; Ladungsausgleich durch Zugabe von  $\text{Cl}^-$ - oder  $\text{Na}^+$ -Ionen).

#### 2.2.4 Arsen

Arsen kommt in der Umwelt meist als folgende Minerale vor: AsS (Realgar),  $\text{As}_2\text{S}_3$  (Auripigment), FeAsS (Arsenikies),  $\text{FeAs}_2$  (Löllingit), CoAsS (Kobaltglanz) und  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  (Enargit) [49]. Der mittlere As-Gehalt der kontinentalen Kruste beträgt 3,5 mg/kg. Unbelastete Böden enthalten von 2 bis 20 mg/kg Arsen [2]. Arsen liegt in Böden meist in gebundener Form (adsorbiert an Eisen(III)-, Aluminium(III)-, Mangan(III)-, Mangan(IV)-Oxide und -Hydroxide, an Tonminerale und komplexiert mit Huminstoffen) vor [49]. Arsen ist ein essentielles Metalloid, aber viele seine Verbindungen sind extrem toxisch [19, 50].

Arsen findet unter anderem Anwendungen in der Elektronik (meist in Halbleitern), Glas- und Keramikindustrie, bei der Herstellung von Pigmenten, Lichtfiltern und Legierungen. Arsen tritt in den Oxidationsstufen III und V auf. As(III) ist toxischer, löslicher und in Böden mobiler als As(V). Obwohl in luftgesättigten wässrigen Lösungen As(V) thermodynamisch stabiler als As(III) ist, wird die Oxidation von As(III) zu As(V) kinetisch gehemmt und verläuft damit langsam [49]. As(V) kommt bei niedrigen pH-Werten ( $\text{pH} < 2$ ) überwiegend als Arsensäure ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) vor. As(III) tritt in wässrigen Lösungen bei pH-Werten kleiner als 7 hauptsächlich als arsenige Säure ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) auf. Mit zunehmenden pH-Werten dissoziieren Arsensäure und Arsenige Säure in die entsprechenden Anionen (Abbildung 2.9).

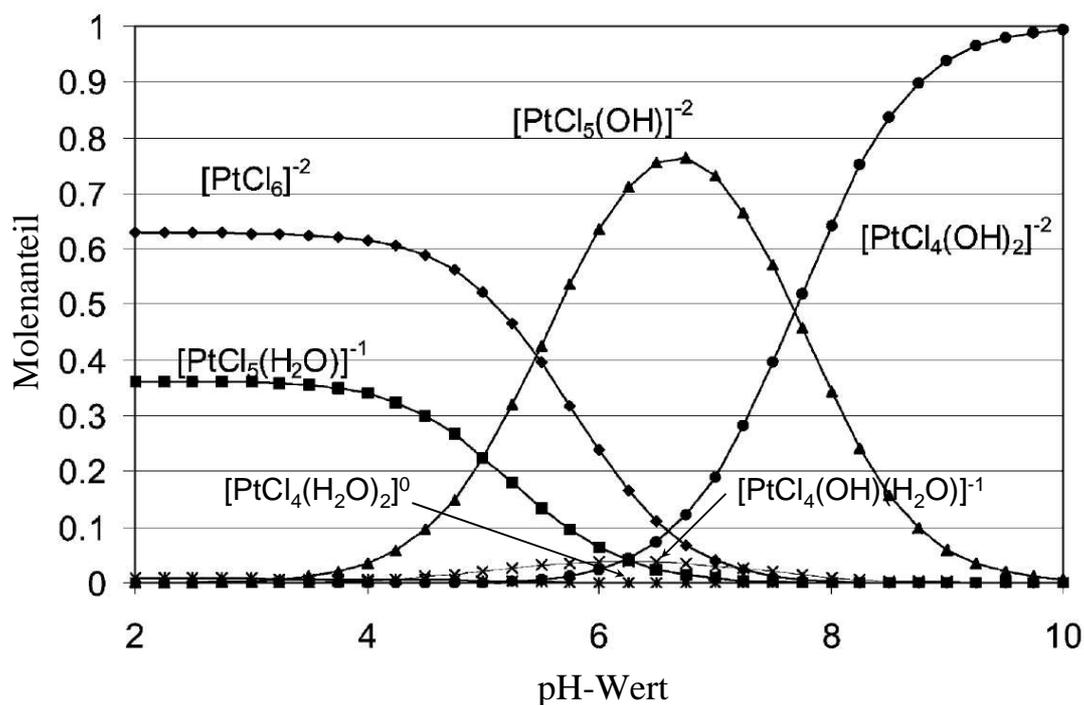


**Abbildung 2.9:** Anorganische Spezies (Dissoziationsprodukte) von As(III) (a) und As(V) (b) in Abhängigkeit vom pH-Wert (Die Berechnungen wurden mit Hilfe des Modellierungsprogramms PHREEQC [48] durchgeführt. Theoretische Grundlagen der Berechnungen, verwendete Reaktionsgleichungen und entsprechende Gleichgewichtskonstanten sind im Anhang A und B dargestellt. Randbedingungen:  $c(\text{As}) = 10 \mu\text{mol/L}$ ;  $c(\text{Na}^+) = 500 \mu\text{mol/L}$ ;  $c(\text{Cl}^-) = 530 \mu\text{mol/L}$ ;  $\text{CO}_2$ -Gleichgewicht zwischen der aquatischen Phase und Luft bei  $+20^\circ\text{C}$ , beim Luftdruck von 1 atm und  $\text{CO}_2$ -Partialdruck von 3,8 atm; Ladungsausgleich durch Zugabe von  $\text{Cl}^-$ - oder  $\text{Na}^+$ -Ionen).

### 2.2.5 Platin

Platin tritt in der Natur meist in Form der Minerale  $\text{PtAs}_2$  (Sperryolith), PtS (Cooperit) und  $\text{Pt}_3\text{Fe}$  (Isoferroplatin) auf. Der Pt-Gehalt der kontinentalen Kruste beträgt 0,001 bis  $1 \mu\text{g/kg}$  [51, 52]. Nur bei hohen Platinkonzentrationen können toxische Wirkungen für den Menschen auftreten. Inhalation oder Aufnahme über die Nahrung kann entsprechend zu Atemweg-

erkrankungen und allergischen Reaktionen führen. Platin findet breite Verwendung vor allem als Katalysatoren in chemischer Industrie und als Autoabgaskatalysatoren. Außerdem wird Platin in der Messtechnik, Elektrotechnik, Glastechnologie, Krebstherapie, als Implantat in der Chirurgie und als Schmuck verwendet. Hauptquellen der Platinemissionen in die Umwelt sind die Kohleverbrennung, das Schmelzen von Erzen und die Abwässer aus Krankenhäusern. Seit den 70er und 80er Jahren sind Platinemissionen aus Autoabgaskatalysatoren stark angestiegen [18, 53, 54]. So liegen Pt-Konzentrationen z. B. im Straßenstaub im Bereich von 0,4 bis 1100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  vor [51]. Platin tritt in seinen Verbindungen in den Oxidationsstufen II und IV auf. In der wässrigen Phase bildet Platin mit anorganischen Liganden z. B. Halogeno-, Amino-, Nitrate- und Cyanokomplexe. Besonders bedeutsam sind Chlorokomplexe des Platins, die auch für die Herstellung von Katalysatoren verwendet werden [55]. In wässrigen Lösungen werden Chloroplatinatanionen hydrolysiert und bilden Chloroaquokomplexe. Dabei werden Chloridanionen schrittweise durch Wassermoleküle ersetzt. Unter alkalischen Bedingungen gehen Chloroaquokomplexe durch die Dissoziation in Chloroaquohydroxo- und Chlorohydroxokomplexe über [55, 56, 57, 58] (Abbildung 2.10).



**Abbildung 2.10:** Hydrolyse- und Dissoziationsprodukte von Hexachloroplatinat(IV) in Abhängigkeit vom pH-Wert (modifiziert nach Spieker et al. (2002) [58]).

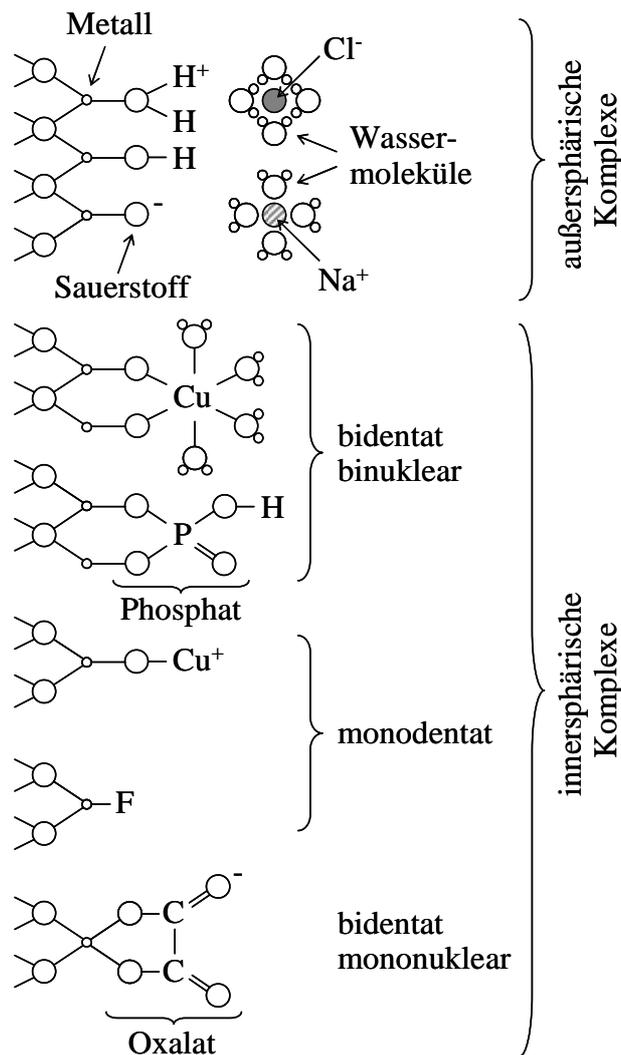
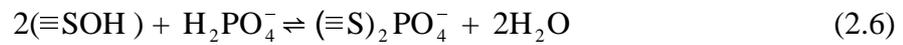
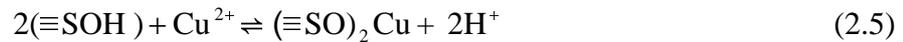
## 2.3 Wechselwirkungen zwischen Kolloiden und Metallionen

Kolloid-Metall-Wechselwirkungen gehören zu den wichtigsten Prozessen, die in Böden ablaufen und den Transport verschiedener Metalle oder Metalloide stark beeinflussen. Diese Stoffe können an der Oberfläche der Kolloide adsorbiert, gegen Oberflächenionen gleicher Ladung ausgetauscht oder durch die Huminstoffe komplexiert werden. Diese Vorgänge sind von vielen Faktoren abhängig wie z. B.: der spezifischen Oberfläche der kolloidalen Partikel, der Dichte der Oberflächengruppen, der Kationenaustauschkapazität (KAK), dem Ladungsnulldpunkt (LNP), der Art und Anzahl funktioneller Gruppen von Huminstoffen, dem pH-Wert und der Ionenstärke der Bodenlösung, sowie der Temperatur.

### 2.3.1 Sorption von Metallionen an anorganische Kolloide

Für die Mobilität der Metall(oid)e in aquatischen Systemen spielen die in Böden häufig vorkommenden anorganischen Kolloide wie Tonminerale, Oxide oder Oxyhydroxide von Metallen und Quarz eine wichtige Rolle. Die Sorption der geladenen Ionen an die Kolloidoberfläche kann durch elektrostatische Kräfte, van der Waals Wechselwirkungen oder über Ausbildung der chemischen Bindung (kovalente Bindung) erfolgen. Für die Charakterisierung der Sorptionsprozesse wurden verschiedene Oberflächenkomplexierungsmodelle entwickelt und angewendet wie z. B.: Constant Capacitance Model (CCM) [59, 60, 61], Basic Stern Model (BSM) [62, 63, 64, 65], Double Layer Model (DLM) [66, 67, 68, 69], Triple Layer Model (TLM) [70, 71, 72, 73], Charge Distributed Multi Site Complexation Model (CD-MUSIC) [74, 75, 76, 77]. Diese Modelle unterscheiden sich hauptsächlich durch die mathematische Beschreibung der elektrischen Doppelschicht.

Ionen können an der Kolloidoberfläche als außer- oder innersphärische Komplexe adsorbiert werden [2, 78]. Bei den außersphärischen Komplexen (auch als unspezifische Sorption genannt) handelt es sich um die hydratisierten Kationen oder Anionen, die als Ionenpaar durch die elektrostatischen Anziehungskräfte entsprechend mit den  $\equiv\text{SO}^-$ ,  $\equiv\text{SOH}$  oder  $\equiv\text{SOH}_2^+$  Oberflächengruppen gebunden sind (Abbildung 2.11). Bei der Adsorption als innersphärische Komplexe (auch als spezifische Sorption genannt) findet der Ligandenaustausch zwischen der Kolloidoberfläche und zu adsorbierenden Kationen oder Anionen statt. Dabei werden ein (monodentat) oder zwei (bidentat) Liganden eines Sorptions mit einem (mononuklear) oder zwei (binuklear) Atomen der Kolloidoberfläche gebunden (Abbildung 2.11). Die Bildung der innersphärischen Komplexe verläuft mit der Freisetzung von  $\text{H}^+$  (Kationenadsorption) oder  $\text{OH}^-$  (Anionenadsorption) Ionen aus der Oberfläche:



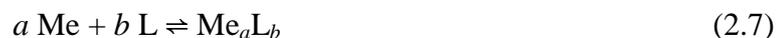
**Abbildung 2.11:** Schematische Darstellung der Sorption von Kationen und Anionen an einer Kolloidoberfläche als außer- und innersphärische Komplexe (modifiziert nach Scheffer und Schachtschabel, 2002 [2]).

Die Adsorption der Ionen an die Kolloidoberfläche und die Bildung der Oberflächenkomplexe sind stark vom pH-Wert abhängig. Bei hohen oder niedrigen pH-Werten sind die

Oberflächengruppen entsprechend stark deprotoniert oder protoniert und folglich sind die elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen den außersphärischen Kationen- oder Anionenkomplexen und den negativ oder positiv geladenen Oberflächengruppen stark. Auch für die innersphärischen Komplexe spielt der pH-Wert eine wichtige Rolle. So begünstigt die Zunahme des pH-Werts die Bildung der innersphärischen Kationenkomplexe (Gleichungen 2.4 und 2.5) während der abnehmende pH-Wert die Bildung der innersphärischen Anionenkomplexe fördert (Gleichung 2.6) [78].

### 2.3.2 Bildung von metall-organischen Komplexen

Die Mobilität der Metall(oid)e in Böden ist auch von der Anwesenheit der natürlichen organischen Materie (NOM) abhängig. NOM kann mit vielen Metallen Komplexe bilden [29, 79, 80, 81, 82]. Die Bildung der metall-organischen Komplexe kann durch die elektrostatischen Anziehungskräfte oder durch die Ausbildung von gemeinsamen Elektronenpaaren zwischen Metallkationen und funktionellen Gruppen der Huminstoffe und auch gleichzeitig durch beide Bindungsarten erfolgen [2]. Für die Bindung von Metallionen an die Huminstoffe sind verschiedene funktionelle Gruppen verantwortlich, wie z. B. Carboxyl-, Hydroxyl-, Amino- und Mercaptogruppen, Hydroxy- und Ketosäuren [29]. Wenn ein Metallkation von zwei oder mehr funktionellen Gruppen des Komplexbildners in einem Ring eingeschlossen ist, bezeichnet man die Komplexe als Chelate [2, 20]. Chelate weisen normalerweise eine sehr hohe Stabilität auf. Komplexe, die zwischen Huminstoffen und Schwermetallen gebildet werden, besitzen meistens eine Chelat-Struktur. Metall-organische Komplexe können positiv, negativ oder ungeladen sein. Komplexbildungsreaktion zwischen Metallkation (Me) und Ligand (L) des Komplexbildners kann man allgemein mit folgender Gleichung beschreiben:



Nach dem Massenwirkungsgesetz ergibt sich die Stabilitätskonstante ( $K_S$ ) als Maß für die Stabilität der metall-organischen Komplexe:

$$K_S = \frac{c(\text{Me}_a\text{L}_b)}{c^a(\text{Me}) \cdot c^b(\text{L})}, \quad (2.8)$$

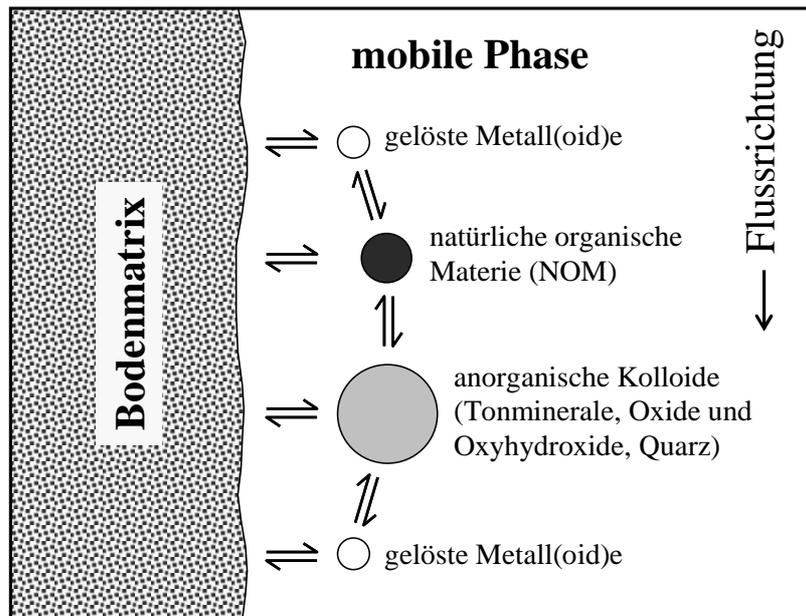
wobei  $c$  die Stoffmengenkonzentration der Metallkationen, Liganden und Komplexe ist.

Für die Beschreibung der Bildung von metall-organischen Komplexen wurden in den letzten

Jahren verschiedene Modelle entwickelt. Die meist verbreiteten und akzeptierten Modelle sind WHAM (Windermere Humic Aqueous Model) [83, 84, 85] und das NICA-Donnan Modell (NICA = Non Ideal Competitive Adsorption) [86, 87, 88, 89]. Beide Modelle berücksichtigen die chemische Heterogenität, variable Reaktionsstöchiometrie, elektrostatische Wechselwirkungen und Konkurrenz zwischen Kationen für die Bindung an die funktionellen Gruppen.

## 2.4 Kolloidgetragener Transport der Metall(oid)e im Boden

Bei den Untersuchungen des Stofftransports im Boden wurden früher kolloidale Partikel häufig vernachlässigt. Der Aquifer wurde als Zwei-Phasen-System betrachtet (feste Phase: die immobile Bodenmatrix und flüssige Phase: das Grundwasser mit gelösten Substanzen). Der Transport von Schadstoffen im Boden wurde durch deren Adsorption und Desorption an die Bodenmatrix charakterisiert. Untersuchungen der letzten Jahre haben gezeigt, dass die kolloidalen Partikel beim Transport von verschiedenen Stoffen im Boden und Grundwasser eine wichtige Rolle spielen [10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17]. Anorganische Kolloide (Tonminerale, Oxide und Oxyhydroxide von Metallen, Quarz und Karbonate), natürliche organische Materie (NOM), Bakterien und Viren gehören zu den im Boden am meisten vorkommenden Kolloiden [10, 12]. Kolloide, die in natürlichen aquatischen Systemen häufig eine hohe Mobilität aufweisen, können auf Grund der großen spezifischen Oberfläche, hohen Kationenaustausch- oder Komplexbildungskapazität Schadstoffe adsorbieren oder binden und auf diese Weise Schwermetalle [12, 13, 14, 90] Radionuklide [12, 15, 16, 91] und organische Mikroverunreinigungen [12, 14, 17] im Untergrund transportieren. Der kolloidgetragene Transport der Metall(oid)e im Boden ist ein sehr komplexer Prozess, der sich aus verschiedenen einzelnen Prozessen zusammensetzt, wie z. B.: Wechselwirkungen zwischen den Metall(oid)en und Kolloiden (Adsorption und Desorption), Bildung und Dissoziation der metall-organischen Komplexe, Wechselwirkungen zwischen den Metall(oid)en und der Bodenmatrix (Adsorption und Desorption), Ausfällungs- und Lösungsvorgänge der Metall(oid)e und Wechselwirkungen der kolloidalen Teilchen miteinander (Aggregation der Kolloide, Adsorption von NOM an die anorganischen Kolloide) und mit der Bodenmatrix (Deposition und Freisetzung). Die Abbildung 2.12 zeigt eine schematische Darstellung dieser Prozesse.



**Abbildung 2.12:** Schematische Darstellung des kolloidgetragenen Transports und der kolloidalen Wechselwirkungen im Boden.

Die einzelnen Wechselwirkungen und der kolloidgetragene Transport der Metall(oid)e im Boden werden von folgenden Faktoren beeinflusst: pH-Wert und Ionenstärke der wässrigen Phase, Oberflächenladung und Hydrophobizität der anorganischen und organischen Kolloide und hydraulische Bedingungen.

Bei niedrigen Salzkonzentrationen sind anorganische Kolloide normalerweise sehr mobil. Die hohe Mobilität ist das Resultat der dominierenden Abstoßungskräfte zwischen den Kolloiden und der stationären Phase. Säulenexperimente haben gezeigt, dass bei niedriger Ionenstärke Kaolinit sehr mobil ist und den Transport von Cäsium stark beschleunigt [15]. Mit steigender Konzentration der Kationen in der wässrigen Phase werden die elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen den anorganischen Kolloiden und der Bodenmatrix stärker und die Depositionsrate der Kolloide nimmt zu [12, 92, 93, 94, 95]. Die Deposition der Kolloide an die Bodenmatrix ist auch von der Wertigkeit der Kationen abhängig. Die Depositionsrate der anorganischen Kolloide ist deutlich größer in Systemen mit dominierenden zweiwertigen Kationen ( $\text{Ca}^{2+}$ ) als in Systemen mit dominierenden einwertigen Kationen ( $\text{Na}^+$ ) [12, 95, 96]. Beim Transport der Kolloide in porösen Medien spielen die so genannten „blocking“ und „ripening“ Effekte eine wichtige Rolle. Wenn die Abstoßungskräfte zwischen den kolloidalen Partikeln dominieren, verursacht die zunehmende Menge der adsorbierten Partikel eine Abnahme der Depositionsrate der Kolloide. Dieser Effekt ist in der Literatur als „blocking

effect“ bekannt [12, 97, 98, 99]. In Systemen mit dominierenden Anziehungskräften zwischen den Kolloiden findet eine Multischicht-Adsorption der kolloidalen Partikel an die Oberfläche der stationären Matrix statt. Als Konsequenz nimmt die Depositionsrates der Kolloide mit zunehmender Menge adsorbierter Partikel zu. Diesen Effekt nennt man „ripening effect“ [12, 92, 98, 100, 101]. Die Mobilität der Kolloide hängt auch stark vom pH-Wert ab. Mit zunehmendem pH-Wert wird die Oberfläche der Kolloide und der stationären Phase zunehmend deprotoniert. Als Konsequenz der steigenden elektrostatischen Abstoßungskräfte zwischen negativ geladenen Oberflächen der Kolloide und der Bodenmatrix nimmt die Mobilität der anorganischen Kolloide zu [11, 102]. Andererseits steigt die Sorption der Kationen der Schwermetalle an die Oberfläche der Kolloide mit zunehmendem pH-Wert [62, 103, 104, 105]. Der Transport der Kolloide in porösen Medien wird auch durch Huminstoffe beeinflusst. Die Adsorption von NOM an die Oberfläche der Oxide und an die Kanten der Tonminerale verursacht eine Stabilisierung der kolloidalen Dispersionen und Abnahme der Depositionsrates der Kolloide [93, 106].

In Transportexperimenten wurden auch der Transport und die Mobilität von NOM untersucht. NOM zeigte in der mit dem Aquifermaterial befüllten Säule einen schnellen Durchbruch und ein Tailing bei großen Elutionszeiten [107]. Der Einfluss des pH-Werts auf die Mobilität von NOM ist unterschiedlich. Eine Verringerung des pH-Werts kann als Folge der starken Protonierung von funktionellen Gruppen und der Änderung von sterischer Anordnung der Moleküle eine Abnahme der Löslichkeit und der Mobilität von NOM verursachen [108]. Andererseits kann eine Abnahme des pH-Werts eine steigende Löslichkeit und schließlich eine verstärkte Mobilität der metall-organischen Komplexe zur Folge haben [108]. Die hydrophobe Fraktion von NOM zeigte eine höhere Adsorption an unterschiedliche Böden als die hydrophile Fraktion [109]. Feldexperimente zur Untersuchung des Transports von NOM im sandhaltigen Aquifer zeigten, dass die Mobilität von kleinen (< 3000 Da) und mehr hydrophilen Komponenten der NOM höher war als von großen (3-100 kDa) und mehr hydrophoben Komponenten [110]. Außerdem wird die Mobilität von NOM von der Anwesenheit von Metallkationen beeinflusst. Die Wechselwirkungen zwischen den anionischen funktionellen Gruppen von organischen Molekülen und den Kationen von Metallen kann die Dichte der Oberflächenladungen von NOM reduzieren. Daraus resultiert eine Änderung der strukturellen Anordnung und eine Abnahme der Löslichkeit von NOM-Molekülen [108]. Die Cu-Brückenbildung (Cu-bridging) zwischen NOM und der stationären mineralischen Phase verursacht eine erhöhte Retardierung von NOM-Molekülen [111]. Als

Folge der Koagulation kann die Mobilität von Huminsäuren mit zunehmender  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration reduziert werden [112]. Auf Grund der Bildung der mobilen metallorganischen Komplexe kann NOM den Transport verschiedener Schwermetalle beschleunigen. So bewirkte eine steigende DOC-Konzentration eine zunehmende Mobilität von Cd in der mit Bodenmaterial befüllten Säule [113]. Jordan et al. (1997) [114] untersuchten in Säulenexperimenten die Mobilität von Pb in An- und Abwesenheit von Humin- und Fulvinsäuren. Diese Experimente zeigten eine abnehmende (4-8-fach) Retardierung von Pb in Anwesenheit von NOM. Bei den Untersuchungen des Transportverhaltens von Schwermetallen in porösen Medien wurde festgestellt, dass die Dissoziationskinetik der Metall-NOM-Komplexe und konkurrierende Sorptionsprozesse eine wichtige Rolle für den NOM-getragenen Transport von Schwermetallen spielen kann [115]. Außerdem hängt die Mobilität der Metalle in porösen Medien von den Wechselwirkungen zwischen den organischen und anorganischen Kolloiden ab. So bewirkte eine Zugabe von Fulvinsäure zur Kolloiddispersion eine Zunahme der Cu-Adsorption an die Hämatitkolloide [103].

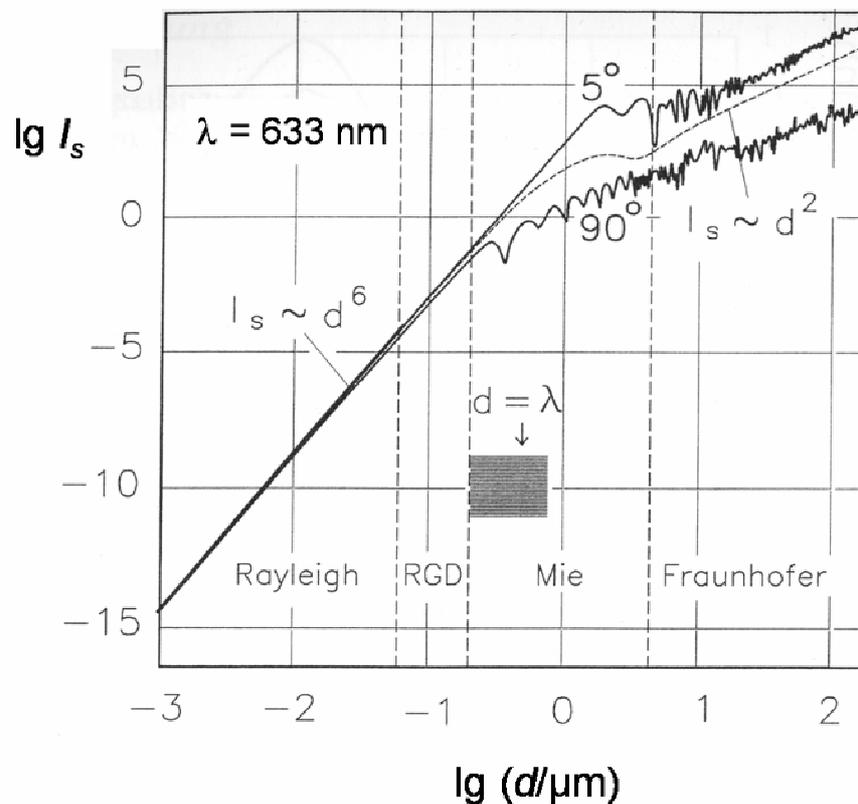
Die chemische Zusammensetzung der wässrigen Phase beeinflusst die Freisetzung und Mobilisierung von anorganischen und organischen Kolloiden aus der stationären Phase. Experimente haben gezeigt, dass mit abnehmender Salzkonzentration [116, 117] und zunehmendem pH-Wert [118] die Freisetzung der Kolloide zunimmt. Die Freisetzung der Kolloide kann auch in der Mobilisierung der assoziierten Schadstoffe resultieren [13, 14, 119]. Es wurden ähnliche Ergebnisse für die organische Bodensubstanz gefunden [120]. So bewirkte die Erhöhung des pH-Werts und die Erniedrigung der  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration die Freisetzung und Mobilisierung der organischen Materie aus dem Bodenmaterial.

## **2.5 Untersuchungsmethoden**

### **2.5.1 Bestimmung der Partikelgröße mittels dynamischer Lichtstreuung**

Bei der Wechselwirkung des Lichtes mit der Materie kommt es zur Streuung des eingestrahlteten Lichtes. Ist die Materie ein homogener Körper, interferiert das Streulicht destruktiv und es findet eine fast vollständige Auslöschung statt. Wenn es sich um einen inhomogenen Körper (z. B.: kolloidale Dispersionen, makromolekulare Lösungen, Aerosole und Rauch) handelt, kommt es nur zur partiellen Auslöschung und in diesem Fall wird vom Beobachter Streulicht wahrgenommen. Über die Lichtstreuung der kolloidalen Dispersionen wurde erstmals im Jahre 1871 von Tyndall berichtet [21]. Das Streuverhalten der Partikel

wird je nach dem Verhältnis zwischen der Partikelgröße  $d$  und der Wellenlänge  $\lambda$  des Lichtes von folgenden theoretischen Näherungen oder Theorien beschrieben: Rayleigh-Näherung ( $d < \lambda/10$ ), Rayleigh-Gans-Debye-Näherung (RGD,  $\lambda/10 < d < \lambda/2$ ), Mie-Theorie ( $d \approx \lambda$ ) und Fraunhofer-Näherung ( $d > 5\lambda$ ). Die Abbildung 2.13 zeigt den Verlauf der Streuintensität  $I_s$  in Abhängigkeit von der Partikelgröße und dem Streuwinkel. Die Streuintensität nimmt unabhängig vom Streuwinkel  $\Theta$  in Rayleigh- und RGD-Bereichen mit der 6. Potenz des Partikeldurchmessers zu. Mit steigender Partikelgröße wird auf Grund der Interferenzeffekte die Vorwärtsstreuung dominierend (Mie- und Fraunhofer-Bereiche). Auffallend ist, dass die Kurve der Streuintensität im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes abknickt und die Streuintensität mit der 2. Potenz der Partikelgröße zunimmt.

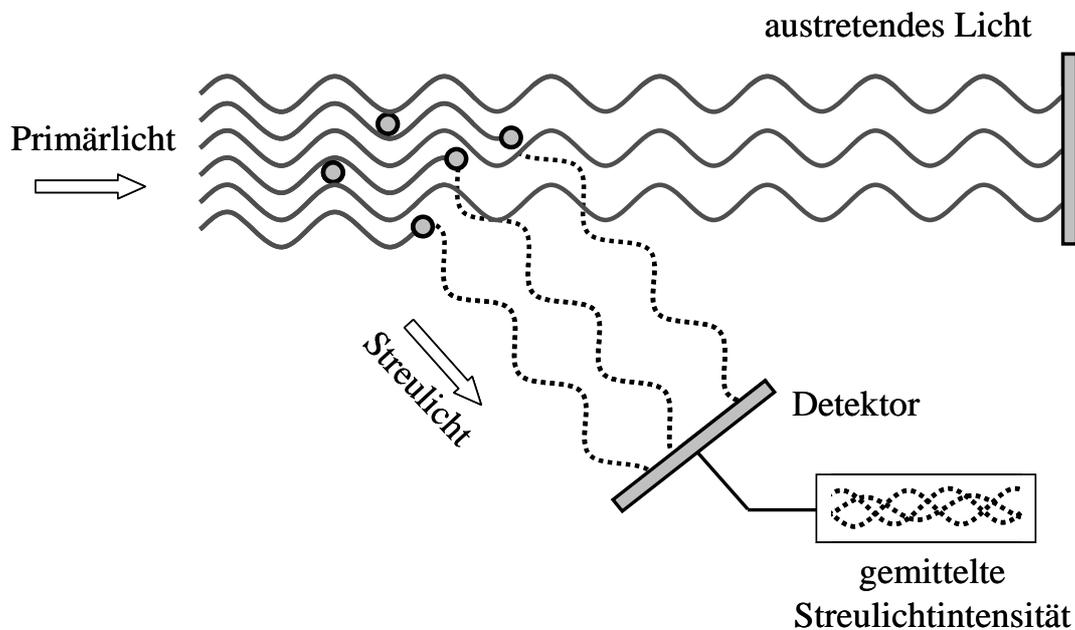


**Abbildung 2.13:** Streuintensität  $I_s$  als Funktion der Partikelgröße  $d$  bei der Detektion unter den Streuwinkeln von  $\Theta = 5^\circ$  und  $\Theta = 90^\circ$  (modifiziert nach Schmidt, 2000 [121]).

Das Lichtstreuverhalten der Kolloide wird bei verschiedenen Lichtstremethoden für die Detektion der Größe, Molmasse, Form und Struktur der kolloidalen Teilchen genutzt. Man unterscheidet zwischen statischer und dynamischer Lichtstreuung. Während mit Hilfe der

statischen Lichtstreuung eine Winkelabhängigkeit des Streulichtes und schließlich mittlere Partikelgröße und Molmasse detektiert werden, handelt es sich bei der dynamischen Lichtstreuung um die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der Kolloide und deren Größenverteilung über zeitaufgelöste Detektion des Streulichtes.

Die dynamische Lichtstreuung (DLS) wird in der Literatur auch als Photonenkorrelationspektroskopie (PCS) oder quasielastische Lichtstreuung (QELS) genannt. Die Theorie der dynamischen Lichtstreuung basiert auf dem Prinzip der Brownschen Diffusionsbewegung der kolloidalen Teilchen. Betrachten wir die Lichtstreuung in kolloidalen Dispersionen, so kommt es auf Grund der Phasenverschiebung zur konstruktiven und destruktiven Interferenzen des Streulichtes. Die mittlere Streuintensität ist die Summe der Streuintensitäten von allen individuellen Partikeln (Abbildung 2.14).



**Abbildung 2.14:** Streuung des Lichtes in einer Kolloiddispersion. Wegen der Phasenverschiebungen interferiert das Streulicht und es kommt zur Verstärkung oder Auslöschung der Streuintensität (modifiziert nach Malvern, 2004 [122]).

Das vom Detektor aufgenommene summarische Signal des Streulichtes sieht ähnlich aus wie ein elektrisches „Rauschen“ und beinhaltet die Information der Partikelgröße. Durch die Brownsche Diffusionsbewegung kommt es zu Intensitätsfluktuationen. Da die kleinen Partikel höhere Diffusionskoeffizienten besitzen und mobiler sind als die großen Partikel, fluktuiert das Streusignal von kleinen Partikeln schneller als das Streusignal von großen

Partikeln. Das Streusignal wird durch die Autokorrelationsfunktion ausgewertet. Dabei werden Streuintensitäten in sehr kleinen Zeitabschnitten (Nano- und Mikrosekunden) miteinander verglichen. Die Autokorrelationsfunktion wird mathematisch folgendermaßen beschrieben:

$$G^{(2)} = \langle I_S(0) \cdot I_S(\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I_S(t) \cdot I_S(t + \tau) dt, \quad (2.9)$$

mit der Korrelationszeit  $\tau$ .

Die Autokorrelationsfunktion muß erst normiert werden. So resultiert für monodisperse Proben eine einfache exponentielle Funktion:

$$q^{(2)}(\tau) = 1 + e^{-2DK^2\tau}, \quad (2.10)$$

wobei  $D$  der Diffusionskoeffizient der Partikel und  $K$  der Streuvektor ist. Für kleine Partikel fällt die Autokorrelationsfunktion schneller ab als für große Partikel. Liegt eine polydisperse Probe vor, wie es normalerweise in natürlichen Systemen häufig vorkommt, muss man für jede Partikelgröße eine eigene exponentielle Funktion ermitteln. Die normierte Korrelationsfunktion setzt sich dann aus verschiedenen exponentiellen Funktionen zusammen:

$$q^{(2)}(\tau) = 1 + \sum_i c_i \cdot e^{-2D_i K^2 \tau}, \quad (2.11)$$

mit dem Intensitätsanteil  $c_i$  der Partikelfraktion  $i$ . Aus dem Diffusionskoeffizienten  $D$  kann man nach der Stokes-Einstein-Gleichung den hydrodynamischen Radius der Partikel berechnen:

$$r_p = \frac{kT}{6\pi\eta D}, \quad (2.12)$$

wobei  $k$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die absolute Temperatur und  $\eta$  die dynamische Viskosität des Dispergiermediums ist. Die dynamische Lichtstreuung ist zur Bestimmung des hydrodynamischen Partikeldurchmessers im Bereich von ca. 1 nm bis zu 6  $\mu\text{m}$  geeignet. Als Vorteile der dynamischen Lichtstreuung kann man kurze Messzeiten, den Verzicht auf eine Kalibrierung, unkomplizierte Probenvorbereitung und geringe Probenvolumen nennen.

### 2.5.2 Bestimmung des Zetapotentials

Wird ein elektrisches Feld an eine Suspension angelegt, beginnen geladene Partikel zur entgegengesetzt geladenen Elektrode zu wandern. So bewegen sich positiv geladene Teilchen zur Kathode und negativ geladene zur Anode (siehe Kapitel 2.1.4). Diese Wanderung der geladenen Partikel in einem elektrischen Feld bezeichnet man als Elektrophorese. Je höher die Partikelladung ist, desto größer wird die Partikelgeschwindigkeit und schließlich die so genannte elektrophoretische Mobilität. Die elektrophoretische Mobilität  $\mu_e$  ist die auf eine Feldstärke  $E$  bezogene Teilchengeschwindigkeit  $v$ :

$$\mu_e = \frac{v}{E} \quad (2.13)$$

Zur Berechnung des Zetapotentials aus der elektrophoretischen Mobilität wird die so genannte Henry-Gleichung verwendet [21]:

$$\zeta = \frac{3\mu_e \eta}{2\epsilon f(\kappa r)}, \quad (2.14)$$

mit der dynamischen Viskosität des Dispergiermediums  $\eta$ , der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  und der Henry-Funktion  $f(\kappa r)$ . Für Partikel größer als 20 nm und Elektrolytkonzentrationen von über 1 mmol/L gilt:  $f(\kappa r) = 1,5$ . In diesem Fall ist die Smoluchowski-Approximation anwendbar:

$$\zeta = \frac{\mu_e \eta}{\epsilon} \quad (2.15)$$

Für kleinere Partikel, die in sehr verdünnten Elektrolytlösungen dispergiert sind, wird die Hückel-Approximation ( $f(\kappa r) = 1$ ) verwendet:

$$\zeta = \frac{3\mu_e \eta}{2\epsilon} \quad (2.16)$$

Das Lichtstreuverhalten der Partikel, die sich im elektrischen Feld bewegen, wird als Basis zur Bestimmung des Zetapotentials verwendet. Dabei unterscheidet man zwischen verschiedenen Methoden, z. B.: Laser Doppler Anemometrie (LDA) und Phase Analysis Light Scattering (PALS). Die Methode der Laser Doppler Anemometrie basiert auf der Frequenzverschiebung des Streulichtes bei der Partikelbewegung. Passieren Partikel das

Laserlicht, so findet auf Grund des Dopplereffektes eine Verschiebung der Frequenz des Streulichtes im Vergleich zur Frequenz des Primärstrahls statt. Diese Frequenzverschiebung kann man mit folgender Gleichung darstellen [44]:

$$\Delta\nu = \frac{2\nu \sin(\Theta/2)}{\lambda}, \quad (2.17)$$

wobei  $\Delta\nu$  die Frequenzverschiebung im Streulicht,  $\nu$  die Partikelgeschwindigkeit,  $\Theta/2$  der Winkel, unter dem das Streulicht detektiert wird und  $\lambda$  die Wellenlänge des Lasers ist. Da eine exakte Messung der Frequenzverschiebung direkt nicht möglich ist, wird dafür das Interferenzprinzip verwendet. Das Laserlicht wird in zwei Strahlen geteilt, die schließlich in der Messzelle gekreuzt werden. Im Schnittvolumen der beiden Strahlen bildet sich ein Interferenzmuster aus. Beim Passieren dieses Schnittvolumens streuen Partikel das Licht, welches von einem Photomultiplier detektiert wird. Das vom Photomultiplier gemessene Intensitätssignal wird zu einer Korrelationsfunktion umgewandelt. Schließlich bekommt man aus der Korrelationsfunktion die Frequenzverteilung. Die Bestimmung der Frequenzverschiebung ermöglicht nur die Berechnung der absoluten Werte der elektrophoretischen Mobilität, aber nicht die Ermittlung des Vorzeichens oder der Bewegungsrichtung (zur Anode oder zur Kathode) der Partikel. Um dieses Problem zu lösen, wird die Frequenz eines Laserstrahls durch den optischen Modulator verschoben. Im Schnittvolumen der Laserstrahlen entsteht ein bewegtes Interferenzfeld. In Abhängigkeit davon, ob sich die Wanderungsgeschwindigkeit des Feldes zur Partikelgeschwindigkeit addiert oder von ihr subtrahiert wird, bestimmt man das Vorzeichen der elektrophoretischen Mobilität.

Die Bestimmung der elektrophoretischen Mobilität mit Hilfe der LDA ist für die Partikel mit kleiner Mobilität (niedriges Zetapotential) sehr limitiert. Wenn sich Partikel sehr langsam bewegen, ist das resultierende Signal nicht komplett im  $2\pi$ -Zyklus und kann daher nicht genau gemessen werden. Die Anwendung längerer Messdauer oder höherer Spannung kann entsprechend zur Elektrodenpolarisation oder Freisetzung von Joulescher Wärme im Messvolumen führen. Außerdem erschwert die Brownsche Diffusionsbewegung der Partikel eine exakte Messung der kleinen elektrophoretischen Mobilität. Die oben genannten Probleme können durch die Anwendung der PALS-Methode überwunden werden [123, 124]. Bei dieser Methode wird die Phase des Laserlichtes so moduliert, dass die Dopplerfrequenz des Streulichtes der sich nicht bewegenden Partikel gleich der modulierten Frequenz ist. Wenn Partikel auch sehr kleine Mobilität aufweisen, verschiebt sich die Phase und die

kleinste Phasenverschiebung kann mit einem Phasenkomparator detektiert werden. Die mittlere Phasenverschiebung, genannt auch als „amplitude-weighted phase difference“ (AWPD) kann durch folgende Gleichung beschrieben werden [124]:

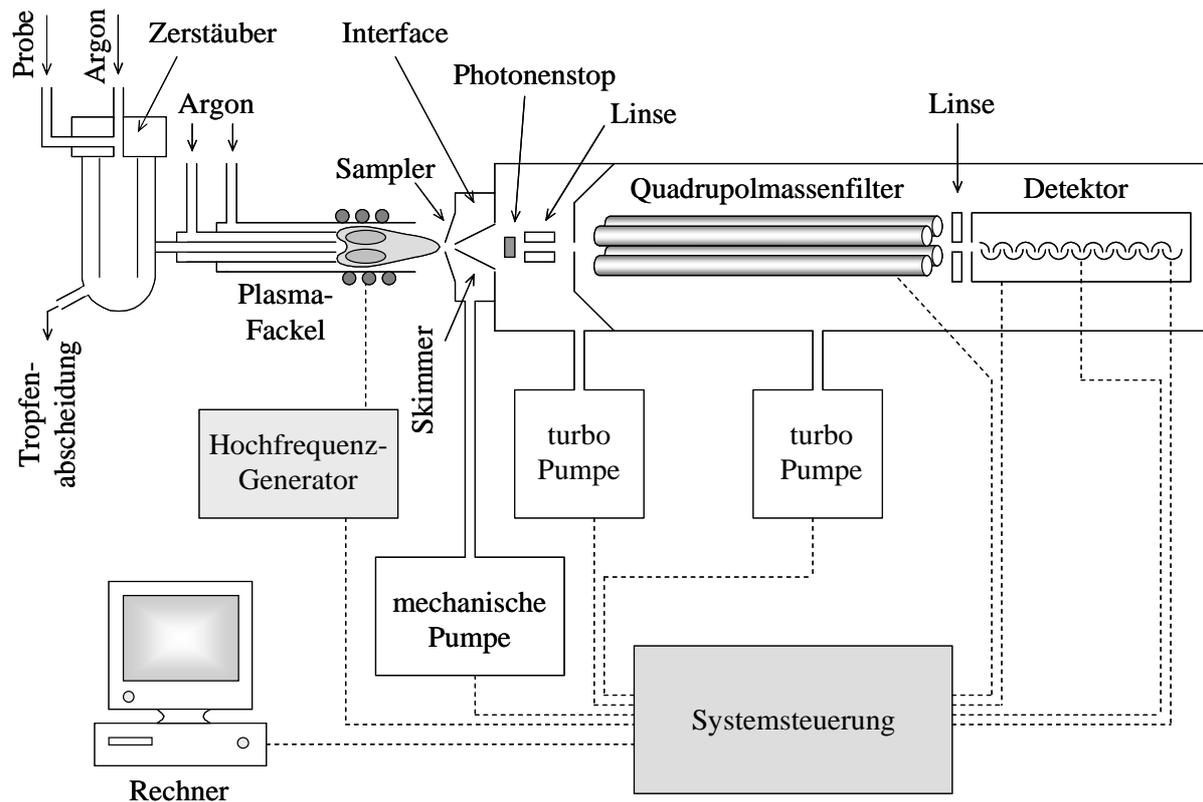
$$\langle Q(t) - Q(0) \rangle = \langle A \rangle K [\langle \mu_e \rangle E(t) + u_c], \quad (2.18)$$

mit der amplitudengewichten Phase bei der Zeit  $t$   $Q(t)$  und 0  $Q(0)$ , der Signalamplitude  $A$ , dem Streuvektor  $K$ , der mittleren elektrophoretischen Mobilität  $\mu_e$ , der Feldstärke  $E(t)$  und der Geschwindigkeit der kollektiven Bewegung  $u_c$  (z. B. wegen der Temperaturgradienten).

In früheren Messgeräten erfolgte die Bestimmung des Zetapotentials auf Grund der elektroosmotischen Flüssigkeitsströmung in der so genannten „stationären Schicht“, in der kein osmotischer Fluss stattfindet. Das war mit der komplizierten Justierung der Optik verbunden. Außerdem verursachte ein geringfügiger Fehler bei der Justierung einen deutlichen Messfehler. Die elektroosmotische Flüssigkeitsströmung kann man durch den Wechsel der Polarität von Elektroden mit der hohen Umpolfrequenz ( $\sim 50$  Hz) unterdrücken. Da die Dynamik der Elektrophorese deutlich schneller ist als die Dynamik der Elektroosmose, bildet sich bei der hohen Umpolfrequenz kein osmotisches Strömungsprofil aus und es kann die elektrophoretische Mobilität unabhängig von der Position in der Messzelle gemessen werden [125]. In modernen Messgeräten wird die so genannte „Mixed Mode Measurement“ (M3) Methode angewendet. Diese Methode kombiniert die „Slow Field Reversal“ (SFR) Methode (Umpolfrequenz: 1 Hz) mit der „Fast Field Reversal“ (FFR) Methode (Umpolfrequenz: 50 Hz). Dabei liefert die FFR Methode einen genauen Mittelwert der elektrophoretischen Mobilität und die SFR Methode eine hohe Auflösung.

### 2.5.3 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) ist eine leistungsfähige und empfindliche Methode für die simultane Multielementbestimmung. Ein ICP-MS-Gerät besteht aus dem Probeneinführungssystem, der Ionisierungseinrichtung, dem Massenfilter und dem Detektor. Die Abbildung 2.15 zeigt den schematischen Aufbau eines ICP-MS-Geräts. Im Folgenden werden diese einzelnen Bauelemente des Massenspektrometers näher charakterisiert.



**Abbildung 2.15:** Schematischer Aufbau des Massenspektrometers mit induktiv gekoppeltem Plasma.

Vor der Einführung in das Plasma wird die Probe mit Hilfe eines Zerstäubers in einem feinen Aerosol dispergiert. Die Qualität der Analyse hängt direkt von der Art des Zerstäubers ab. Im so genannten Querfluss-Zerstäuber („crossflow nebulizer“) wird die wässrige Probe mit dem  $90^\circ$  Winkel zum Argongasstrom zugemischt. Die Flussrate des Argonstroms beträgt normalerweise 0,5 - 1 L/min. Um die Genauigkeit der Messungen zu gewährleisten, sollen die großen Tropfen vom Aerosolstrom abgetrennt werden. Das geschieht in der Sprühkammer des Zerstäubers. Die Sprühkammer besteht aus zwei konzentrischen Rohren. Beim Verlassen des inneren Rohrs wechselt das Aerosol die Richtung um  $180^\circ$  vor dem Eingang ins äußere Rohr. Auf Grund dieses Richtungswechsels werden die großen Tropfen abgeschieden. Der Querfluss-Zerstäuber hat sich auch deshalb bewährt, weil er bei der Dispergierung von Lösungen mit hohen Salzkonzentrationen nur wenig zur Salzablagerung an die Kapillarwände neigt [126]. Außer Querfluss-Zerstäuber werden unter anderem auch folgende Arten von Zerstäubern angewendet: Ultraschall-Zerstäuber (USN) und Thermospray-Zerstäuber (TN) - für die Erhöhung der Messempfindlichkeit, Direkt-Injektions-Zerstäuber (DIN) und Mikro-Ultraschall-Zerstäuber ( $\mu$ -USN) - für Proben mit wenig Volumen.

Für die Ionisierung der Probe wird in einem ICP-MS-Gerät das induktiv gekoppelte Plasma verwendet. Eine so genannte Plasma-Fackel, die aus drei konzentrischen Quarzrohren besteht, wird vom Argongas mit 8 - 20 L/min durchströmt (Abbildung 2.15). Dabei wird das Proben-aerosol ins innere Rohr geleitet. Das Ende des Außenrohres ist von einer Induktionsspule umgeben. Die Induktionsspule ist aus Kupfer und besteht aus 3 - 5 Windungen, die mit Wasser oder Argongas gekühlt werden. An die Induktionsspule wird das von einem Hochfrequenzgenerator generierte Wechselfeld mit einer Frequenz von 27 MHz bis 40 MHz angelegt. Dabei beträgt die Leistung 1 - 2 kW. Nach dem Anlegen des Hochfrequenzfeldes werden Elektronen mit Hilfe eines Zünders freigesetzt. Diese Elektronen kollidieren mit den Argon-Atomen, die sich im Hochfrequenzfeld befinden. Dabei werden Argon-Atome ionisiert und neue Elektronen freigesetzt, die andere Argon-Atome ionisieren bis ein stabiles Plasma entsteht. Die in einem Argon-Plasma erzielten Temperaturen liegen normalerweise bei 6000 - 8000°C. Bei diesen hohen Temperaturen wird Aerosol getrocknet, chemische Verbindungen werden atomisiert und Atome werden angeregt und ionisiert.

Ionen, die im Plasma entstanden sind, gelangen durch die erste konusförmige Lochblende („Sampler“) in den so genannten „Interface-Bereich“. In diesem Bereich wird ein Druck von  $10^{-3}$  bar eingestellt. Die Aufgabe des „Samplers“ ist, möglichst viele Probenionen zum Massenfilter zu liefern. Dabei darf die atmosphärische Luft nicht mit gesaugt werden. Die zweite Lochblende („Skimmer“) verbindet den Interface-Bereich mit dem Hochvakuumbereich der Ionenoptik und des Massenfilters. Die beiden Lochblenden werden auch als „Konen“ bezeichnet. Im Bereich des Massenfilters herrscht ein Hochvakuum von  $10^{-8}$  bar. Um diesen Druck zu erreichen, werden bei ICP-MS-Geräten meistens die turbomolekularen Pumpen verwendet. Das Hochvakuum ist notwendig, um die Hochspannungsentladung im System zu vermeiden und die Kollisionen von Ionen mit den Atomen der Hintergrundatmosphäre zu minimieren. Am Eingang des Hochvakuumbereichs befindet sich ein Photonenstop, der eine direkte Sicht zwischen dem Plasma und dem Detektor verhindert (Abbildung 2.15) und dadurch, dass die Photonen nicht direkt zum Detektor gelangen können, wird das Rauschen minimiert. Ionen, die mit Hilfe der elektrischen Linsen gebündelt werden, gelangen dann zum Massenfilter.

Als Massenfilter wird in den meisten ICP-MS-Geräten ein Quadrupol verwendet. Ein Quadrupol besteht aus vier zylindrischen Metallstäben, die parallel zu einander angeordnet sind. An die gegenüberliegenden Paare sind gleichzeitig eine Hochfrequenzspannung und

eine Gleichspannung angelegt. Bei der Kombination der Wechsel- und Gleichspannung werden Ionen vom bestimmten Masse/Ladungs-Verhältnis auf der stabilen Bahn gehalten, während sich alle anderen Ionen auf instabilen Bahnen bewegen und schließlich auf den Quadrupolstäben abgeschieden werden. Die Ionen, die auf der stabilen Bahn den Quadrupol passieren, gelangen dann in einen Detektor. Durch die Variation von Wechsel- und Gleichspannung wird erreicht, dass Ionen mit verschiedenem Masse/Ladungs-Verhältnis selektiv auf der stabilen Bahn gehalten und schließlich detektiert werden. Dabei werden die Spannungen so schnell gewechselt, dass in einer sehr kurzen Zeit (einige ms) ein breiter Massenbereich abgetastet werden kann. Damit ist es möglich viele Elemente und ihre Isotope fast gleichzeitig zu detektieren. Das Masse/Ladungs-Verhältnis kann für den Stabilitätsbereich durch folgende Gleichung beschrieben werden [126]:

$$\frac{m_{Ion}}{e_{Ion}} = \frac{0,1435V}{f^2 r_0^2}, \quad (2.19)$$

wobei  $m_{Ion}$  die Ionenmasse,  $e_{Ion}$  die Ionenladung,  $V$  die Spannung,  $f$  die Frequenz und  $r_0$  der halbe Abstand zwischen gegenüberliegenden Quadrupolstäben ist.

Nach dem Verlassen des Quadrupols werden Ionen mit Hilfe eines Detektors detektiert. In den modernen ICP-MS-Geräten werden die so genannten Dual-Detektoren mit diskreten Dynoden verwendet. An den Dynoden, die in einer Reihenfolge angeordnet sind, wird Hochspannung angelegt. Trifft ein Ion auf die erste Dynode, werden Elektronen freigesetzt. Diese Primärelektronen setzen beim Aufprall auf die zweite Dynode sekundäre Elektronen frei, die weitere Elektronen generieren. Nach dem Ablauf dieser Freisetzungsprozesse an der Oberfläche aller Dynoden werden sehr viele Elektronen generiert. Auf Grund dieses Multiplier-Effekts findet eine Signalverstärkung statt. Um vor einer Zerstörung zu schützen, werden die hinteren Dynoden bei hohen Ionenkonzentrationen abgeschaltet und ein analoges Signal nur von der ersten Dynoden-Sektion abgegriffen. Bei niedrigen Ionenkonzentrationen wird ein Pulssignal am Ende der Dynoden-Kaskade registriert. Die modernen Dual-Detektoren können beide Signale simultan detektieren. Die Anwendung der Dual-Detektoren ermöglicht eine lineare Kalibrierung im breiten Konzentrationsbereich.

Für verschiedene Elemente und ihre Isotope können bei ICP-MS-Messungen Interferenzen auftreten. Dabei handelt es sich um eine Verfälschung der Signalintensität des zu analysierenden Elements durch Isotope anderer Elemente oder durch die aus Matrixelementen

gebildeten Molekülionen, die das gleiche Masse/Ladungs-Verhältnis besitzen. Bei der Verwendung von Argon als Plasmagas können für wässrige Proben verschiedene Spezies entstehen, wie z. B.:  $^{16}\text{O}^+$ ,  $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^+$ ,  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$  und  $^{14}\text{N}^{16}\text{OH}^+$ .

## 2.5.4 Charakterisierung der Kolloid-Metall-Wechselwirkungen

### 2.5.4.1 Adsorptionsisothermen

Wechselwirkungen zwischen Kolloiden und Metallionen können durch die Aufnahme von Adsorptionsisothermen charakterisiert werden. Eine Adsorptionsisotherme beschreibt den Gleichgewichtszustand zwischen der Konzentration des Sorptivs in der flüssigen Phase und der Beladung des Adsorbens, wobei die Beladung als Masse oder Stoffmenge des adsorbierten Stoffes pro Masseneinheit des Adsorbens angegeben wird. Voraussetzung für die Aufnahme der Adsorptionsisotherme ist eine konstante Temperatur. Adsorptionsisothermen können mit Hilfe von Batchexperimenten aufgenommen werden. Dafür gibt man in Bechergläser jeweils eine bestimmte Menge der Lösung mit einer definierten Konzentration und eine bestimmte Menge an Adsorbens. Die Bechergläser werden so lange geschüttelt, bis der Gleichgewichtszustand erreicht wird. Anschließend werden die Adsorbenspartikel durch Filtration oder Zentrifugation aus der flüssigen Phase entfernt und die Restkonzentration des Stoffes in der Lösung gemessen. Der Adsorptionsvorgang kann zu jedem Zeitpunkt durch folgende Massenbilanzgleichung beschrieben werden [127]:

$$L(c_0 - c) = m(q - q_0), \quad (2.20)$$

wobei  $L$  das Lösungsvolumen,  $c_0$  die Ausgangskonzentration des Sorptivs,  $c$  die Restkonzentration des Sorptivs nach der Adsorption,  $m$  die Masse des Adsorbens,  $q$  die Beladung des Adsorbens nach der Adsorption und  $q_0$  die Ausgangsbeladung des Adsorbens vor der Adsorption ist. Für die Aufnahme der Adsorptionsisotherme wird in der Regel mit unbeladenem Adsorbens begonnen. Deswegen kann für die Ausgangsbeladung  $q_0$  Null gesetzt werden und man erhält:

$$q = \frac{L}{m}(c_0 - c) \quad (2.21)$$

Diese Gleichung 2.21 wird graphisch als so genannte Arbeitsgerade dargestellt. Beim Ansetzen von Proben für die Adsorptionsisotherme wird entweder das  $L/m$ -Verhältnis bei konstanter

Ausgangskonzentration  $c_0$  oder die Ausgangskonzentration  $c_0$  bei konstantem  $L/m$ -Verhältnis variiert. Nach der Einstellung des Gleichgewichts wird auf der Arbeitsgerade ein Punkt mit der Konzentration  $c$  und der dazu gehörigen Beladung  $q$  erreicht. Dieser Punkt stellt einen Punkt auf der Adsorptionsisotherme dar. Nach dem Verbinden von Gleichgewichtspunkten der jeweiligen Arbeitsgeraden bekommt man eine Kurve für die Adsorptionsisotherme.

Die Adsorptionsisothermen können durch verschiedene Modelle beschrieben werden. In der Praxis werden meistens das Langmuir- und das Freundlich-Modell verwendet. Nach dem Langmuir-Modell werden die Sorptivmoleküle an der Oberfläche des Adsorbens als eine monomolekulare Schicht adsorbiert. Das führt dazu, dass beim Besetzen aller Sorptionsplätze eine maximale Beladung  $q_{max}$  erreicht werden kann. Die Adsorptionsisotherme nach Langmuir wird mit folgender Gleichung dargestellt:

$$q = q_{max} \frac{K_L c}{1 + K_L c}, \quad (2.22)$$

mit der Langmuirkonstante  $K_L = k_{Ads}/k_{Des}$ , wobei  $k_{Ads}$  und  $k_{Des}$  entsprechend die Geschwindigkeitskonstanten für Adsorption und Desorption sind.

Zur Beschreibung der Adsorptionsisothermen eignet sich in vielen Fällen, besonders für Adsorbentien mit heterogener Oberfläche das Freundlich-Modell. Die Isothermengleichung nach Freundlich ist eine einfache empirische Potenzfunktion:

$$q = K_F c^n \quad (2.23)$$

Hierbei ist  $K_F$  die Freundlich-Konstante und  $n$  der Freundlich-Exponent. Die Isothermenparameter  $q_{max}$ ,  $K_L$ ,  $K_F$  und  $n$  lassen sich nach Überführen der Langmuir- und Freundlich-Gleichungen in die Geradengleichungen in einfacher Weise bestimmen.

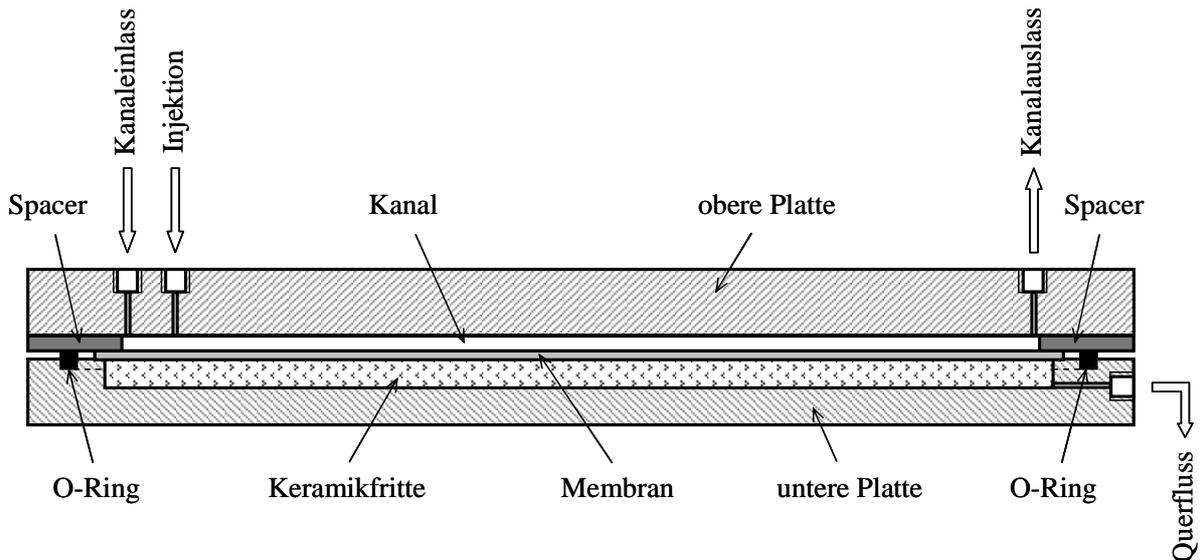
#### 2.5.4.2 Asymmetrische Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung (AF<sup>4</sup>)

Die Feld-Fluss-Fraktionierung (FFF) ist eine chromatographie-ähnliche analytische Methode, die eine Trennung von Kolloiden und Partikeln im breiten Größenbereich (1 nm - 100 µm) ermöglicht [128]. Die Methode der Feld-Fluss-Fraktionierung wurde erstmals im Jahre 1966 von Calvin Giddings beschrieben [129]. Bei der FFF handelt es sich um eine Trennung von Partikeln in einem dünnen Kanal, der von einer flüssigen Phase laminar durchströmt wird. Dabei bildet sich im Kanal ein parabolähnliches Strömungsprofil aus. Senkrecht zum Kanal

wird ein Feld zur Trennung von Partikeln angelegt. Je nach der Art des angelegten Feldes unterscheidet man verschiedene Techniken. So werden Partikel bei der Sedimentations-FFF (SdFFF) im Zentrifugalfeld nach der Dichte [130, 131], bei der Fluss-FFF (FFFF oder  $F^4$ ) im Flussfeld nach dem hydrodynamischen Durchmesser [132, 133, 134], bei der thermischen FFF (ThFFF) im Temperaturfeld nach dem thermischen Diffusionskoeffizienten [135, 136], bei der elektrischen FFF (ElFFF) im elektrischen Feld nach der Ladung [137, 138] und bei der magnetischen FFF (MgFFF) im magnetischen Feld nach den magnetischen Eigenschaften [139, 140] getrennt.

Die Fluss-FFF hat sich für die Charakterisierung kleiner Partikel als gut erwiesen [141]. Je nach der Bauweise unterscheidet man zwischen folgenden Fluss-FFF-Versionen: symmetrische Fluss-FFF (SFFFF oder  $SF^4$ ) und asymmetrische Fluss-FFF (AFFFF oder  $AF^4$ ). Während bei der  $SF^4$  ein zweiter Trägerstrom senkrecht zum Kanal gepumpt wird, entsteht der Querfluss bei der  $AF^4$  durch die Aufteilung des Hauptträgerstroms. Da in dieser Arbeit zur Charakterisierung der kolloidalen Teilchen die  $AF^4$  verwendet wurde, werden im Folgenden das Funktionsprinzip und die theoretischen Grundlagen dieser Methode näher erläutert.

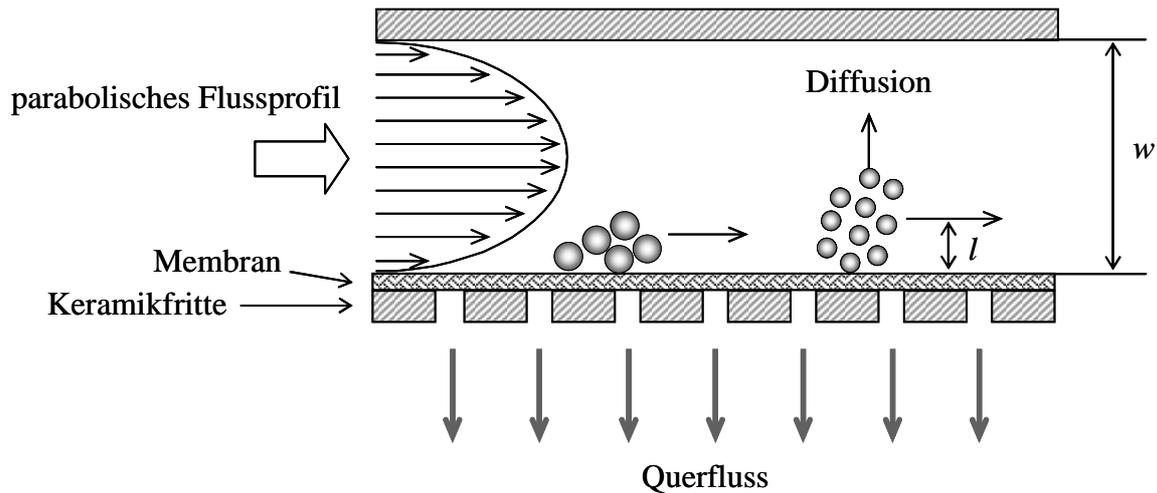
Der  $AF^4$ -Kanal besteht aus zwei Platten aus Plexiglas oder vergleichbarem Material (Abbildung 2.16). In der unteren Platte befindet sich eine Keramikfritte. Auf der Keramikfritte liegen eine Ultrafiltrations- oder Nanofiltrationsmembran und ein so genannter Spacer. Durch den Cut-off der Membran wird die untere Trenngrenze des  $AF^4$ -Kanals definiert. Der Spacer dient zur Festlegung der Kanalhöhe und Kanalgeometrie und ebenfalls zur Abdichtung des Kanals. Die obere Platte dient als obere Begrenzung des Kanals. In der oberen Platte sind die Bohrungen für den Ein- und Auslass des Hauptträgerstromes und für die Injektion der Probe. Der Hauptträgerstrom, der durch die Einlassöffnung in den Kanal gepumpt wird, wird in zwei Teilströme geteilt: Ein Teilstrom (Laminarstrom) fließt durch den Kanal und verlässt den Kanal am Auslass. Der zweite Teilstrom fließt durch die Membran und bildet den Querfluss. Der Querfluss wirkt als ein Fluss-Feld und drückt die Probenpartikel in die Richtung der Membranoberfläche, die auch als Akkumulationswand wirkt.



**Abbildung 2.16:** Schematischer Aufbau des  $AF^4$ -Kanalans.

Je nach der Partikelgröße und des Trennprinzips unterscheidet man zwischen drei Modi: der Normalmodus ( $d_p < 1 \mu\text{m}$ ), der sterische Modus ( $d_p > 1 \mu\text{m}$ ) und der Hyperlayermodus ( $d_p > 1 \mu\text{m}$ ). Während beim Normalmodus die Diffusionskoeffizienten für die Trennung der Partikel verantwortlich sind, spielt beim sterischen Modus und Hyperlayermodus die Diffusionsbewegung keine signifikante Rolle. Große Partikel ( $d_p > 1 \mu\text{m}$ ) haben niedrige Diffusionskoeffizienten und halten sie dadurch in der Nähe der Akkumulationswand auf. Auf Grund des größeren Anströmquerschnittes eluieren die großen Partikel durch die Wirkung der Laminarflusskräfte früher als die kleinen Partikel aus dem Kanal (der sterische Modus). Im Gegensatz zum sterischen Modus werden Partikel im Hyperlayermodus auf Grund der großen Strömungskräfte in Richtung des Kanalzentrums gedrückt. Dabei werden sich die großen Partikel stärker von der Akkumulationswand entfernt als die kleinen Partikel und verlassen dadurch den Kanal schneller.

Im Normalmodus diffundieren Partikel auf Grund der Brownschen Diffusionsbewegung in Richtung des Kanalzentrums zurück. Die kleinen Partikel, die höheren Diffusionskoeffizienten besitzen als die großen Partikel, diffundieren weiter in den Kanal und entfernen sich von der Akkumulationswand stärker als die großen Partikel. So gelangen kleine Partikel in den Kanalbereich mit höherer Geschwindigkeit des Laminarflusses und eluieren dadurch aus dem Kanal schneller als die großen Partikel. Die Abbildung 2.17 zeigt schematisch das Trennprinzip der asymmetrischen Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung im Normalmodus.



**Abbildung 2.17:** Trennprinzip bei der asymmetrischen Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung im Normalmodus.

Die Querkraft, die auf die Partikel im Kanal wirkt, kann durch folgende Gleichung gegeben werden [142]:

$$F_Q = kT \frac{u_Q}{D}, \quad (2.24)$$

wobei  $k$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die absolute Temperatur,  $u_Q$  die Partikelgeschwindigkeit in Querrichtung und  $D$  der Diffusionskoeffizient ist. Die Höhenposition der Partikelwolke im Kanal wird durch den so genannten Retentionsparameter  $\lambda_R$  festgestellt [142]:

$$\lambda_R = \frac{l}{w} = \frac{kT}{F_Q w}, \quad (2.25)$$

mit dem Abstand  $l$  von der Akkumulationswand bis zur Mitte der Partikelwolke und der Kanalhöhe  $w$  (Abbildung 2.17). Die Partikelgeschwindigkeit  $u_Q$  kann aus dem Volumenstrom des Querflusses  $\dot{V}_Q$ , dem Kanalvolumen  $V^0$  und der Kanalhöhe  $w$  mit Hilfe der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$u_Q = \frac{w \dot{V}_Q}{V^0} \quad (2.26)$$

Aus der Kombination der Stokes-Einstein-Gleichung (2.12) mit den Gleichungen 2.24, 2.25 und 2.26 erhält man folgenden Ausdruck für den Retentionsparameter:

$$\lambda_R = \frac{DV^0}{\dot{V}_Q w^2} = \frac{kTV^0}{3\pi\eta\dot{V}_Q w^2 d_p} \quad (2.27)$$

Dabei ist  $\eta$  die dynamische Viskosität und  $d_p$  der hydrodynamische Partikeldurchmesser. Der Retentionsparameter hat eine Brückenfunktion zwischen den theoretischen Überlegungen und den in der Praxis gemessenen Werten [142]. Für die Ermittlung des Retentionsparameters ist es notwendig erst das Retentionsverhältnis zu berechnen. Das Retentionsverhältnis  $R'$  wird folgendermaßen definiert:

$$R' = \frac{t^0}{t_R}, \quad (2.28)$$

wobei  $t^0$  die so genannte Totzeit, die notwendig ist, um die unretardierte Probe durch den Kanal zu transportieren und  $t_R$  die Retentionszeit des Analyten sind. Die Totzeit wird mit Hilfe der folgenden Gleichung berechnet [143]:

$$t^0 = \frac{V^0}{\dot{V}_Q} \cdot \ln \left\{ 1 + \frac{\dot{V}_Q}{\dot{V}_{Aus}} \left[ 1 - \frac{w \left( b_0 z' - \frac{(b_0 - b_L) z'^2}{2L'} - y \right)}{V^0} \right] \right\} \quad (2.29)$$

Hierbei ist  $\dot{V}_{Aus}$  der Volumenstrom am Kanalausgang,  $b_0$  die Kanalbreite am Kanaleingang,  $b_L$  die Kanalbreite am Kanalausgang,  $z'$  der Abstand zwischen dem Kanaleingang und dem Fokussierungspunkt,  $L'$  die Kanallänge und  $y$  die Verringerung der Kanalfläche durch die Verengung am Kanaleingang.

Folgende Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Retentionsparameter  $\lambda$  und dem Retentionsverhältnis  $R'$ :

$$R' = 6\lambda_R \coth \left( \frac{1}{2\lambda_R} \right) - 12\lambda_R^2 \quad (2.30)$$

Gleichung (2.30) hat mehrere Annäherungen. In der Praxis werden meistens folgende zwei Vereinfachungen verwendet:

$$R' = 6\lambda_R - 12\lambda_R^2 \quad (\text{für } \lambda_R < 0,2) \quad (2.31)$$

und

$$R' = 6\lambda_R \quad (\text{für } \lambda_R < 0,02) \quad (2.32)$$

Dabei liegt der Fehler für die Anwendung der Gleichung (2.31) im Bereich von 2% und der Gleichung (2.32) im Bereich von 5%. Aus den Gleichungen 2.27, 2.28 und 2.32 bekommt man folgenden Ausdruck für den Diffusionskoeffizienten:

$$D = \frac{t^0 w^2 \dot{V}_Q}{6V^0 t_R} \quad (2.33)$$

Die Trennung der Partikel mittels AF<sup>4</sup> wird in vier Schritten durchgeführt: Injektion, Relaxation, Fokussierung und Elution [144]. Bei den Injektions-, Relaxations- und Fokussierungsschritten wird der Trägerstrom gleichzeitig von beiden Enden in den Kanal so eingeleitet, dass diese Strömungen im Bereich des Injektionseinlasses aufeinander treffen. Die beiden Strömungen fließen dann durch die Membran und entweichen aus dem Kanal. Im Bereich, wo die beiden Strömungen aufeinander treffen, wird die Probe injiziert. Bei der Injektion wird die Probe gleichzeitig relaxiert und fokussiert. Nach der Probeninjektion werden Relaxations- und Fokussierungsschritte fortgesetzt und anschließend wird die Elution gestartet. Beim Elutionsschritt wird der Trägerstrom nur durch den Einlass in den Kanal geleitet. Die Anwendung der Fokussierungstechnik ermöglicht eine höhere Auflösung und Trennleistung der AF<sup>4</sup> im Vergleich zur SF<sup>4</sup>.

Nach dem Verlassen des Kanals durch die Auslassöffnung werden Partikel zu den Detektoren geleitet. Bei der Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung werden verschiedene Detektoren als „online-Detektoren“ verwendet, wie z. B.: UV-Detektoren [145, 146, 147, 148], Fluoreszenzdetektoren [146], Streulichtdetektoren [146, 149] und DOC-Detektoren [148]. Eine Kopplung der Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung mit dem ICP-MS-Gerät ermöglicht die Bestimmung der in den Kolloidfraktionen enthaltenen und an ihren Oberflächen angelagerten Elementspezies [150, 151].

### 2.5.4.3 Größenausschlusschromatographie (SEC)

Bei der Größenausschlusschromatographie (size exclusion chromatography, SEC) handelt es sich um eine Trennung der Analytmoleküle nach ihrer Größe beim Passieren der porösen Trennsäule. Die Größenausschlusschromatographie wird für die Trennung von Polymeren, Proteinen [152] und Huminstoffen [33, 34, 153, 154] verwendet. Eine Kopplung der SEC-

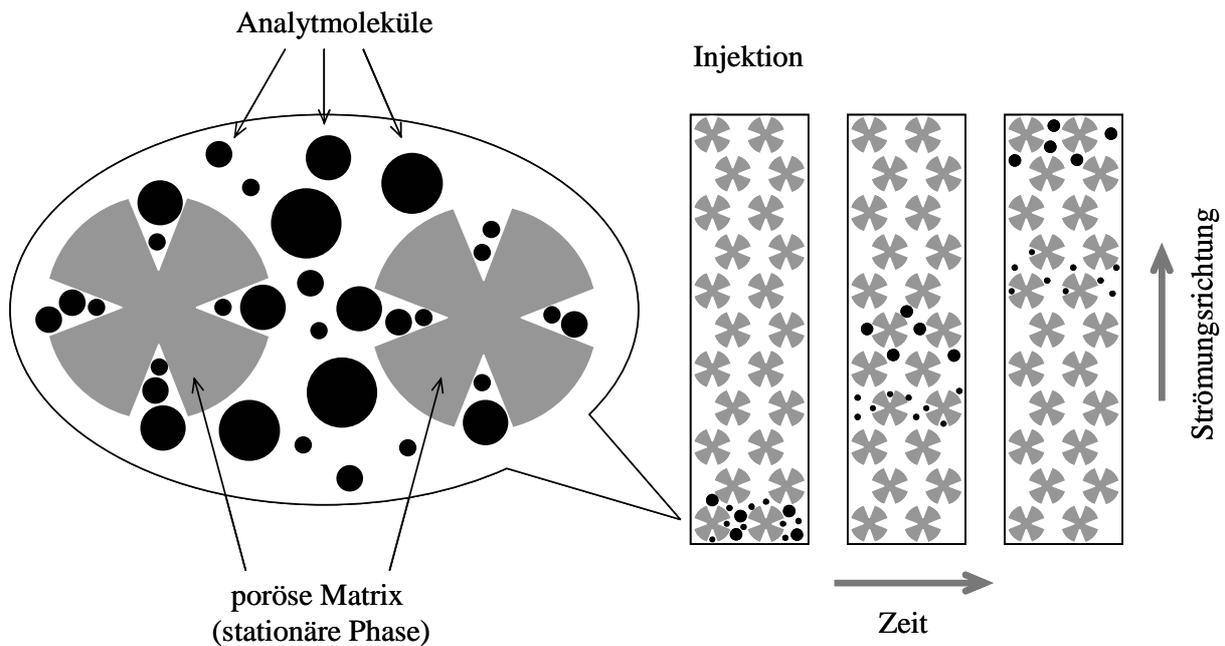
Säule mit dem ICP-MS-System hat sich als leistungsfähige Methode für die Charakterisierung der Metall-Huminstoff-Wechselwirkungen erwiesen [81, 115]. Als Packungsmaterialien werden in der Größenausschlusschromatographie poröse Gläser, Kieselgele und verschiedene Polymere mit unterschiedlichen Trennbereichen eingesetzt. Nach der Art der stationären und mobilen Phase unterscheidet man zwischen Gelfiltrations- und Gelpermeationschromatographie. Während bei der Gelfiltrationschromatographie hydrophile Materialien als stationäre Phase und wässrige Lösungen als mobile Phase verwendet werden, arbeitet man bei der Gelpermeationschromatographie mit hydrophoben Säulen und unpolaren Eluenten (unpolare organische Lösemittel) [152].

Die stationäre Phase der Größenausschlusschromatographischen Säule besteht aus einer Packung von Partikeln mit definierten Porengrößen. So ergibt sich das Gesamtvolumen  $V_t$  der Säule zu:

$$V_t = V_0 + V_{Por} + V_M, \quad (2.34)$$

mit dem Ausschlussvolumen oder Zwischenkornvolumen  $V_0$ , Porenvolumen  $V_{Por}$  und Volumen der Matrix von stationärer Phase  $V_M$ .

Unter der Annahme, dass keine Wechselwirkungen (z. B.: Adsorption) zwischen den Analytmolekülen und der stationären Phase der Säule stattfinden, beruht das Prinzip der SEC auf der Trennung von Analyten nach ihrem hydrodynamischen Durchmesser. Nach der Injektion der Probe in die SEC-Säule wandern die Analytmoleküle, die größer als die Poren der stationären Matrix sind, nur durch das Zwischenkornvolumen  $V_0$ . Somit erscheinen diese Moleküle als erster Peak am Säulenausgang. Die kleineren Moleküle diffundieren in die Poren und verlassen die Säule mit Verzögerung und nach abnehmender Molekülgröße. Die Moleküle, die kleiner als die kleinsten Poren sind, eluieren als letzter Peak. Für diese Moleküle stehen das ganze Porenvolumen  $V_{Por}$  und das Zwischenkornvolumen  $V_0$  der Säule zur Verfügung. Der Trennmechanismus der SEC ist in Abbildung 2.18 dargestellt.



**Abbildung 2.18:** Das Trennprinzip der Größenausschlusschromatographie.

Die Charakterisierung des Trennvorgangs bei der SEC erfolgt über den  $K_D$ -Wert, der auch Verteilungskoeffizient genannt wird [152, 155]:

$$K_D = \frac{V_E - V_0}{V_P - V_0}, \quad (2.35)$$

mit dem Elutionsvolumen des Analyten  $V_E$  und Permeationsvolumen  $V_P = V_0 + V_{Por}$ .

Der Verteilungskoeffizient kann unter idealen Trennbedingungen Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Bei  $K_D = 0$  werden Analytmoleküle vollständig ausgeschlossen. Die kleinen Moleküle, die in alle Poren passen, eluieren bei  $K_D = 1$ . Das Ausschlussvolumen  $V_0$  bestimmt man durch die Injektion der Moleküle (z. B.: Dextrane), die größer als die Poren der stationären Phase sind. Für die Bestimmung des Permeationsvolumens werden in die SEC-Säule Substanzen mit kleiner Molekülgröße injiziert. Dabei werden unter anderem Methanol [33, 154],  $H_2O$  [153] und  $D_2O$  [156, 157] verwendet. Die exakte Bestimmung des Permeationsvolumens  $V_P$  ist nicht unproblematisch [155]. So kann auf Grund der unspezifischen Wechselwirkungen, wie z. B. Adsorption oder elektrostatische Abstoßung, ein Fehler bei der Bestimmung von  $V_P$  und schließlich vom  $K_D$ -Wert aufgetreten werden.

Die unspezifischen Wechselwirkungen können auch die Ergebnisse der Größenfraktionierung von Analytmolekülen verfälschen. Die Gele, die in der SEC eingesetzt werden, enthalten

verschiedene saure funktionelle Gruppen, die je nach dem pH-Wert des Eluenten deprotoniert werden können. Dadurch entsteht eine negative Ladung an der Geloberfläche. Viele Analytmoleküle weisen auch negative Ladungen auf. Die elektrostatische Abstoßung zwischen der Geloberfläche und den Analytmolekülen kann die Diffusion der Moleküle in die Poren verhindern und dadurch verfrühte Elution verursachen [156]. Dieser Effekt ist auch als Ionenausschluss bekannt. Um diesen Effekt zu unterdrücken, werden verschiedene Pufferlösungen mit hoher Ionenstärke als Eluenten eingesetzt. Dadurch werden die elektrische Doppelschicht komprimiert und die Abstoßung minimiert. Der zweite Effekt, der auch zur Verfälschung der Größentrennung führen kann, ist die reversible Adsorption der Analyten an die Geloberfläche. Die Adsorption wird mit der Erhöhung der Ionenstärke verstärkt [156]. Dabei können  $K_D$ -Werte größer 1 entstehen. Das ist ein deutlicher Hinweis für die auftretenden Adsorptionseffekte. Um diese störende Nebeneffekte besser zu kontrollieren, ist eine exakte Bestimmung des Permeationsvolumens und schließlich des  $K_D$ -Werts besonders wichtig. Bei der Auswahl des Eluenten soll ein Kompromiss zwischen Größenausschluss-, Ionenausschluss- und Adsorptionseffekten getroffen werden.

Nach der Kalibrierung der SEC-Säule mit den geeigneten Molmassenstandards kann die Molmassenverteilung der Probe bestimmt werden. Voraussetzung dafür ist allerdings, dass die Kalibrierstandards eine ähnliche Struktur und Form haben, wie die Probenmoleküle. Als Molmassenstandards werden bei der SEC Dextrane, Polyethylenglykole, Polystyrolsulfonate und Proteine verwendet. Zur Detektion der Analytmoleküle werden in der Größenausschlusschromatographie gleiche Detektoren (UV-, Fluoreszenz-, DOC-, Streulicht-Detektoren und ICP-MS) eingesetzt, wie bei der FFF.

### **2.5.5 Methoden zur Charakterisierung des kolloidgetragenen Metalltransports in porösen Medien**

Die Mobilität der Kolloide und der kolloidgetragene Transport von Metall(oid)en in porösen Medien werden mit Hilfe von Transportexperimenten untersucht. Es werden unterschiedliche Arten von Transportexperimenten angewendet, wie z. B.: Feld- [158, 159], Pilot- [7, 160], Mikromodell- [161, 162] und Laborsäulenexperimente [13, 94, 95]. Die Laborsäulenexperimente haben sich dabei als leistungsfähige und routinemäßige Methode für die Charakterisierung des kolloidalen Metalltransports erwiesen. Die Laborsäulenexperimente unterscheiden sich nach der Art der Durchführung und nach den verwendeten Detektionssystemen. Relativ häufig werden die so genannten „step-input“ Experimente angewendet [13,

14, 92, 98, 107, 113, 114, 117]. Bei diesen Experimenten werden Kolloiddispersionen und Metalllösungen kontinuierlich in die Säule gepumpt und die Durchbruchkurven über große Zeitbereiche aufgenommen. Dadurch werden häufig große Mengen an Kolloiden in die Säule zugegeben. Als Konsequenz können in der Säule „blocking“ und „ripening“ Effekte (Kapitel 2.4) auftreten. Auf Grund dieser Effekte ändert sich die Depositionsrate der Kolloide während des Experiments [94, 98, 106]. Diese Probleme lassen sich bei der Anwendung der so genannten „short-pulse“ Technik minimieren [94]. Bei dieser Methode wird ein kleines Probenvolumen, ähnlich wie bei der Chromatographie, als ein Puls in die Säule injiziert. Diese Technik erlaubt die Durchführung von mehreren Transportexperimenten mit einer Säule. Dadurch werden der Aufwand und die Dauer der einzelnen Experimente deutlich reduziert. Außerdem ist es möglich, Proben zu untersuchen, die nur in kleinen Mengen zur Verfügung stehen. Die „short-pulse“ Laborsäulenexperimente werden seit einigen Jahren für die Charakterisierung des Kolloidtransports in porösen Medien eingesetzt [93, 94, 115, 163, 164, 165, 166, 167].

Kolloide werden im Säulenablauf mit Hilfe von UV-Spektrometern off-line [168] oder on-line [93, 94, 99, 114, 165, 167] detektiert. Der UV-Detektor ermöglicht die Detektion von anorganischen Kolloiden durch Messung der durch die Lichtstreuung verursachten Abschwächung der Lichtintensität. Außerdem werden zur Kolloid-Detektion Fluoreszenz-Messungen verwendet (off-line [169] oder on-line [170]). Die qualitative und quantitative Erfassung der an die Kolloidoberfläche adsorbierten oder gebundenen Metallspezies erfolgt mit unterschiedlichen analytischen Systemen, wie z.B. Atomabsorptionsspektroskopie (AAS), Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) und optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES). Üblicherweise werden dabei Fraktionen am Säulenausgang gesammelt und off-line analysiert [13, 114, 115, 171, 172]. Die Methode der off-line-Detektion von Metallen in den Transportexperimenten hat folgende Nachteile: 1. Die Vorbereitung der gesammelten Proben (Beschriftung, Stabilisierung mit Säure [13, 114, 171, 172], Verdünnung [172] und Aufbewahrung im Kühlschrank) für die Elementanalyse ist sehr zeitaufwändig. 2. Die Auflösung der Durchbruchkurven ist oft niedrig und hängt von der Probennahmefrequenz am Säulenausgang ab. 3. Die Quantifizierung der Proben mit niedrigen Konzentrationen ist auf Grund der Verdünnung, die notwendig ist, um ein ausreichendes Volumen für die Elementanalytik zu bekommen, häufig schwierig [115, 172]. 4. Bei der Aufbereitung der gesammelten Fraktionen kann es zur Kontamination der Proben kommen.

Um diese Probleme bei den Transportexperimenten zu vermeiden oder zu unterdrücken, wurde in vorliegender Arbeit die Methode der direkten Kopplung von Säule mit einem ICP-MS-System entwickelt. Die direkte Kopplung der Säule mit dem elementanalytischen System, wie z. B. ICP-MS ermöglicht die on-line-Detektion der Metall(oid)spezies mit hoher Auflösung, ohne zeitaufwändige Probenvorbereitungen und mit minimiertem Risiko für Probenkontamination. Außerdem ist es möglich, wegen der Leistungsfähigkeit der Detektionssysteme Durchbruchskurven von Kolloiden und Metall(oid)spezies auch bei niedrigen Konzentrationen aufzunehmen. Das ist besonders wichtig bei der Untersuchung von natürlichen Proben, wie z. B. Regenwasserproben, Strassen- und Dachabläufen, die üblicherweise niedrige Kolloid- und Metall(oid)konzentrationen aufweisen. Die Kopplung von ICP-MS oder ICP-OES mit verschiedenen chromatographischen oder chromatographie-ähnlichen Systemen, wie z. B. SEC [81, 115], Ionenchromatographie (IC) [173], FFFF [150, 151] und SdFFF [174, 175] hat sich als leistungsfähige und effektive Multielementdetektionsmethode erwiesen. Über die Anwendung der Kopplung von ICP-MS oder ICP-OES mit der Säule für die Untersuchung des kolloidalen Transports von Metallspezies in porösen Medien wurde bisher in der Literatur nicht berichtet.



## 3 Materialien und Methoden

### 3.1 Verwendete Materialien

Für die Herstellung der Metall(oid)lösungen, Kolloiddispersionen und Eluenten, sowie zum Ansetzen der Spüllösungen wurde als Lösemittel demineralisiertes Wasser (Milli-Q Plus, Millipore) verwendet.

#### 3.1.1 Chemikalien

Die Einstellung des pH-Werts erfolgte mit Hilfe von Salzsäure (HCl, 30%, suprapur, Merck) und Natronlauge (NaOH, zur Analyse, Merck). Die Kalibrierung des pH-Messgeräts wurde mit Hilfe von Pufferlösungen (pH  $4,00 \pm 0,02$  (20°C), Roth; pH  $7,00 \pm 0,02$  (20°C), Roth; pH  $9,00 \pm 0,02$  (20°C), Roth; pH  $10,00 \pm 0,02$  (20°C), Roth) durchgeführt. Für die Einstellung der Ionenstärke in den Proben und Eluenten wurden Natriumperchlorat-Monohydrat ( $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , zur Analyse, Merck), Natriumchlorid (NaCl, zur Analyse, Merck), Calciumchlorid-Dihydrat ( $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , zur Analyse, Merck), Dinatriumhydrogenphosphat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , wasserfrei, zur Analyse, Merck), Natriumdihydrogenphosphat-Monohydrat ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , zur Analyse, Merck), Natriumcarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , wasserfrei, zur Analyse, Merck) und Natriumhydrogencarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ , zur Analyse, Merck) verwendet. Die Stabilisierung der Proben in den Sorptionsversuchen und off-line-Säulenexperimenten erfolgte mit Hilfe von Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ , 65%, suprapur, Merck). Dextran Blue (Fluka) wurde für die Bestimmung des Ausschlussvolumens der SEC-Säule und zur Überprüfung der Dichtigkeit und Fokussierungsbedingungen im  $\text{AF}^4$ -Kanal verwendet. Das Permeationsvolumen der SEC-Säule wurde mit Deuteriumoxid ( $\text{D}_2\text{O}$ , 99,9%, Deutero GmbH) bestimmt. Für die Ansäuerung und Oxidation der Probe bei der on-line-DOC-Analyse wurden entsprechend Phosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85%, zur Analyse, Merck) und Kaliumperoxodisulfat ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , zur Analyse, Merck) verwendet. Die Kalibrierung des ICP-MS erfolgte mit Hilfe der ICP-Elementstandards (Merck). Zur Bestimmung des Porenvolumens der Säule wurde bei Transportexperimenten Natriumnitrat ( $\text{NaNO}_3$ , Riedel-de-Haën) als Tracer verwendet.

### 3.1.2 Metall(oid)e

Für die Herstellung der Lösungen von Kupfer, Blei, Zink und Arsen wurden erst die Stammlösungen angesetzt. Dazu wurden jeweils Kupfer(II)-Chlorid-Dihydrat ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , zur Analyse, Merck), Blei(II)-Chlorid ( $\text{PbCl}_2$ , wasserfrei, zur Synthese, Merck), Zink(II)-Chlorid ( $\text{ZnCl}_2$ , zur Analyse, Merck) und Arsen(III)-Chlorid ( $\text{AsCl}_3$ , 99,99%, Aldrich) in Salzsäure ( $c(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/L}$ ) gelöst. Die Konzentration der Metall(oid)e in den Stammlösungen betrug  $10 \text{ mmol/L}$ . Die Pt-Lösungen wurden direkt aus dem ICP-Standard (Hexsachloroplatinsäure,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  in 7% HCl,  $c(\text{Pt}) = 1 \text{ g/L}$ , ICP Standard, CertiPUR, Merck) angesetzt.

### 3.1.3 Anorganische Kolloide

#### 3.1.3.1 Laponit

Als synthetisches Kolloid wurde Laponit (Laponit RD, Laporte Industries Ltd) ein Dreischichtsilikat mit der Summenformel  $[\text{Na}_{0,7}]^+[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,3})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{0,7-}$  eingesetzt. Ein einzelner Kristall von Laponit hat nach den Herstellerangaben einen Durchmesser von  $25 \text{ nm}$  sowie eine Dicke von  $0,92 \text{ nm}$ . In der frisch angesetzten Laponitdispersion wurde die Partikelgrößenverteilung und das Zetapotential mit Hilfe des Zetasizers (nähere Angaben siehe in Kapitel 3.2.1) gemessen. Die vom Hersteller angegebene chemische Zusammensetzung und spezifische Oberfläche des Laponits sind in der Tabelle 3.1 dargestellt.

**Tabelle 3.1:** Chemische Zusammensetzung und spezifische Oberfläche von Laponit (Herstellerangaben).

chemische Zusammensetzung in %					spezifische
$\text{SiO}_2$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Li}_2\text{O}$	Glühverlust	Oberfläche in $\text{m}^2/\text{g}$
59,5	27,5	2,8	0,8	8,2	370

Mit Hilfe des Königswasser-Mikrowellenaufschlusses (Pressurized Microwave decomposition, Kürner Analysengeräte, Rosenheim) wurde die Elementzusammensetzung von Laponit bestimmt. Die Bestimmung der Elementkonzentrationen erfolgte dabei mit einem optischen Emissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, Vista-Pro CCD Simultaneous, Varian). Die Partikelgrößenverteilungskurve sowie die Ergebnisse des

Aufschlusses sind in Kapitel 4.1 dargestellt. Nach dem Ansetzen wurden Laponitproben in allen Experimenten 15 min im Ultraschallbad behandelt.

### 3.1.3.2 Na-Bentonit

Als natürliches anorganisches Kolloid wurde Na-Bentonit (Ikomont, S&B Industrial Minerals GmbH) eingesetzt. Na-Bentonit besteht aus 85% Montmorillonit, 10% anderen Tonmineralen, < 2% Quarz und < 5% sonstigen Mineralen (Herstellerangaben). Tabelle 3.2 zeigt die vom Hersteller angegebene chemische Zusammensetzung und spezifische Oberfläche von Na-Bentonit. Die Elementzusammensetzung wurde mit Hilfe des Königswasser-Mikrowellen-aufschlusses bestimmt. Die Ergebnisse sind in Kapitel 4.1 dargestellt.

**Tabelle 3.2:** Chemische Zusammensetzung und spezifische Oberfläche von Na-Bentonit (Herstellerangaben).

chemische Zusammensetzung in %									spezifische Oberfläche
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Glühverlust	
59,9	18,6	3,4	4,5	2,0	2,4	1,1	0,4	7,2	70 m <sup>2</sup> /g

Erst wurde zunächst mit demineralisiertem Wasser eine Stammdispersion angesetzt (Na-Bentonit-Konzentration: 4 g/L). Diese Dispersion wurde anschließend 15 min im Ultraschallbad behandelt. Um die großen Bentonit-Partikel (> 1 µm) zu entfernen, wurde die Suspension bei 2000 U/min (622 x g) 15 min zentrifugiert (ROTANTA 460 RS, Andreas Hettich GmbH & Co KG) und im Überstand die Partikelgrößenverteilung mit Hilfe des Zetasizers und der Gesamttrockenrückstand nach DIN 38 409-H1-1 Teil 1 [176] bestimmt. Der Überstand wurde bei +8°C im Dunkel aufbewahrt. Dieser Überstand mit der Bentonitkonzentration von 1,6 g/L wurde für die Herstellung der Bentonit-Proben als Stammdispersion verwendet. Die Partikelgrößenverteilungskurve von Na-Bentonit nach der Zentrifugation ist in Kapitel 4.1 dargestellt.

### 3.1.4 Natürliche organische Materie (NOM)

Als Quelle der natürlichen organischen Materie wurde das Braunwasser des Hohlohsees (Nordschwarzwald) verwendet. Es handelte sich dabei um das Wasser aus der 22. Probennahme. Das Hohlohsee-Wasser wurde bei +8°C gelagert und direkt vor den Versuchen durch eine 0,4 µm Membran (HTTP, Isopore Membrane Filters, Millipore) filtriert. Im Filtrat wurde die DOC-Konzentration mit Hilfe eines DOC-Messgeräts (TOC-V CSN, Shimadzu) bestimmt (DOC-Konzentration: 27,3 mg/L). Außerdem wurden im unfiltrierten sowie im filtrierten Hohlohsee-Wasser die Konzentrationen der Metall(oid)e mittels ICP-MS (nähere Angaben siehe in Kapitel 3.2.2) gemessen. Die ermittelten Konzentrationen sind in Tabelle 3.3 dargestellt.

**Tabelle 3.3:** Konzentration von Metall(oid)en im Hohlohsee-Wasser vor und nach der Filtration in µg/L.

Metall(oid)e	Al	As	Ca	Cu	Fe	Mg	Na	Pb	Pt	Si	Zn
vor Filtration	114	u. NG. <sup>(a)</sup>	488	8,8	439	140	580	3,3	u. NG. <sup>(a)</sup>	430	84
nach Filtration	96	u. NG. <sup>(a)</sup>	462	7,5	405	134	420	2,7	u. NG. <sup>(a)</sup>	359	84

<sup>(a)</sup> u. NG.: unter der Nachweisgrenze.

### 3.1.5 Quarzsand

Quarzsand wurde in Transportexperimenten als Säulenpackungsmaterial verwendet. Hierbei handelte es sich um Quarzsand F 34 der Firma Quarzwerke Frechen GmbH (Tabelle 3.4). Um die möglichen Verunreinigungen, wie z. B. an der Oberfläche adsorbierte organische Stoffe und Metallspezies zu entfernen, wurde der Quarzsand mit Lösungen von Natronlauge ( $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$ ) und Salpetersäure ( $c(\text{HNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ ) gewaschen. Nach jedem Waschvorgang wurden die Waschlösungen mit demineralisiertem Wasser entfernt. Der gewaschene Quarzsand wurde im Trockenschrank (T6060, Heraeus Instruments) bei +105°C getrocknet.

**Tabelle 3.4:** Parameter von Quarzsand (Herstellerangaben).

Schüttdichte in t/m <sup>3</sup>	1,3 – 1,5
theoretische spezifische Oberfläche in cm <sup>2</sup> /g	118
wirkliche spezifische Oberfläche in cm <sup>2</sup> /g	158
mittlere Korngröße in mm	0,2
Größenfraktionen in mm	Mengenanteil in Gew.-%
0,5 – 0,355	1
0,355 – 0,25	15
0,25 – 0,125	80
0,125 – 0,063	4
chemische Zusammensetzung in %	
SiO <sub>2</sub>	99,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04
Glühverlust	0,2

## 3.2 Analytische Methoden

### 3.2.1 Zetasizer

Für die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung und des Zetapotentials von Laponit und Na-Bentonit wurde ein Zetasizer (Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments) verwendet. Als Lichtquelle diente ein 4 mW He-Ne Laser mit der Wellenlänge von 633 nm. Die Partikelgrößenverteilung wurde nach der Methode der dynamischen Lichtstreuung gemessen. Der Streuwinkel betrug 173°. Die Bestimmung der elektrophoretischen Mobilität erfolgte nach den M3- und PALS-Methoden (siehe Kapitel 2.5.2) beim Streuwinkel von 17°. Das Zetapotential wurde aus der elektrophoretischen Mobilität mit Hilfe der Smoluchowski-Gleichung (Gleichung 2.15) berechnet. Die Messung der Partikelgrößenverteilung erfolgte in einer 1 cm Küvette (DTS0012, Malvern Instruments). Für die Zetapotentialmessungen wurde die gefaltete Kapillarzelle (DTS1060, Malvern Instruments) verwendet, die ebenfalls die Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen erlaubt. Zur Überprüfung der Qualität der Partikelgrößen- und Zetapotentialmessungen wurden monodisperse Partikelstandards mit einem mittleren Partikeldurchmesser von  $21 \pm 1,5$  nm,  $60 \pm 2,5$  nm,  $102 \pm 3$  nm,  $220 \pm 6$  nm und  $486 \pm 5$  nm (Nanosphere, Duke Scientific Corporation) und der Zetapotentialstandard mit

einem Zetapotential von  $-50 \pm 5$  mV (DTS1050, Malvern Instruments) verwendet. Die monodispersen Partikelstandards wurden dabei in einer 1 mmol/L NaCl-Lösung dispergiert. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Anhang C (Abbildung C.1 und Abbildung C.2) dargestellt.

### 3.2.2 Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

Die Detektion der Elementspezies bei den SEC-, AF<sup>4</sup>-, IC- und Transportexperimenten erfolgte on-line mit einem ICP-MS-Gerät (ELAN 6000, Perkin Elmer). Außerdem wurde das ICP-MS-Gerät zur Bestimmung der Konzentration der Metall(oid)e bei den Sorptionsexperimenten und off-line-Transportexperimenten verwendet. Ein Querfluss-Zerstäuber diente zur Dispergierung und Einführung der Probe ins Plasma. Die Flussrate des Argonstroms im Querfluss-Zerstäuber war 0,84 - 0,86 L/min. Die Leistung des Generators, die zur Erzeugung des Plasmas diente, betrug 1000 W. Vor jeder Messreihe wurde die Optimierung des ICP-MS-Geräts durchgeführt. Dabei wurde die Bildung von Oxiden und zweifach geladenen Ionen am Beispiel von CeO und Ba<sup>2+</sup> kontrolliert. Nach der Optimierung des ICP-MS-Geräts waren die Verhältnisse CeO/Ce und Ba<sup>2+</sup>/Ba<sup>+</sup> kleiner als 0,03. Um die Drift des Detektorsignals berücksichtigen zu können, wurde eine Lösung eines internen Standards zur Probenlösung (in off-line-Messungen) oder zum Eluentstrom (in on-line-Messungen) vor dem Zerstäuber des Massenspektrometers kontinuierlich zugegeben. Der Standard beinhaltete jeweils 20 µg/L Rh, In und Ir. Die Darstellung der Ergebnisse von Kopplungsexperimenten erfolgte durch die Bildung der Verhältnisse zwischen den Signalen von zu bestimmenden Metall(oid)en und <sup>103</sup>Rh.

### 3.2.3 Asymmetrische Fluss-Feld-Fluss Fraktionierung (AF<sup>4</sup>)

Die Charakterisierung der anorganischen Kolloide (Laponit, Na-Bentonit) und deren Wechselwirkungen mit den Metall(oid)en wurde durch die asymmetrische Fluss-Feld-Fluss Fraktionierung durchgeführt. Das in dieser Arbeit verwendete AF<sup>4</sup>-Gerät der Firma Postnova ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Laminarflusspumpe förderte den Hauptträgerstrom durch den Kanal. Die Querflusspumpe ermöglichte die Ausbildung des Querflusses. Eine weitere Pumpe diente zur Injektion der Probe in den Kanal. Als Eluent wurde eine NaCl-Lösung mit einer Konzentration von 1 mmol/L eingesetzt. Die Dichtigkeit und Fokussierungsbedingungen im Kanal wurden mit einer Lösung von Dextran Blue überprüft. In den AF<sup>4</sup>-Kanal wurden Kolloide (Laponit und Na-Bentonit) in Ab- und Anwesenheit von Metall(oid)en (Cu, Pb, Zn, As und Pt) injiziert. Die Proben mit Na-Bentonit, Kupfer, Blei,

Zink und Arsen wurden entsprechend aus Bentonit-Stammdispersion und Metall(oid)-Stammlösungen hergestellt. In den Proben wurde eine Kolloidkonzentration von 200 mg/L eingestellt. Die Metall(oid)konzentration betrug 10  $\mu\text{mol/L}$ . In den Eluenten, sowie in den Proben wurden pH-Werte von 5 und 7 eingestellt. Alle Proben wurden vor der Injektion 2 Wochen equilibriert. Kolloide wurden on-line mit einem UV-Detektor (LCD 500, GAT Gamma Analysen Technik GmbH) bei der Wellenlänge von 254 nm detektiert. Das mit dem AF<sup>4</sup>-System gekoppelte ICP-MS-Gerät ermöglichte die Detektion der Kolloide über die Mg-, Si- und Al-Signale, sowie der an der Kolloidoberfläche angelagerten Elementspezies. Die Bestimmung der Wiederfindungen von Kolloiden und Metall(oid)en erfolgte über Bypassinjektionen. Dabei wurden die Proben 1:10 verdünnt.

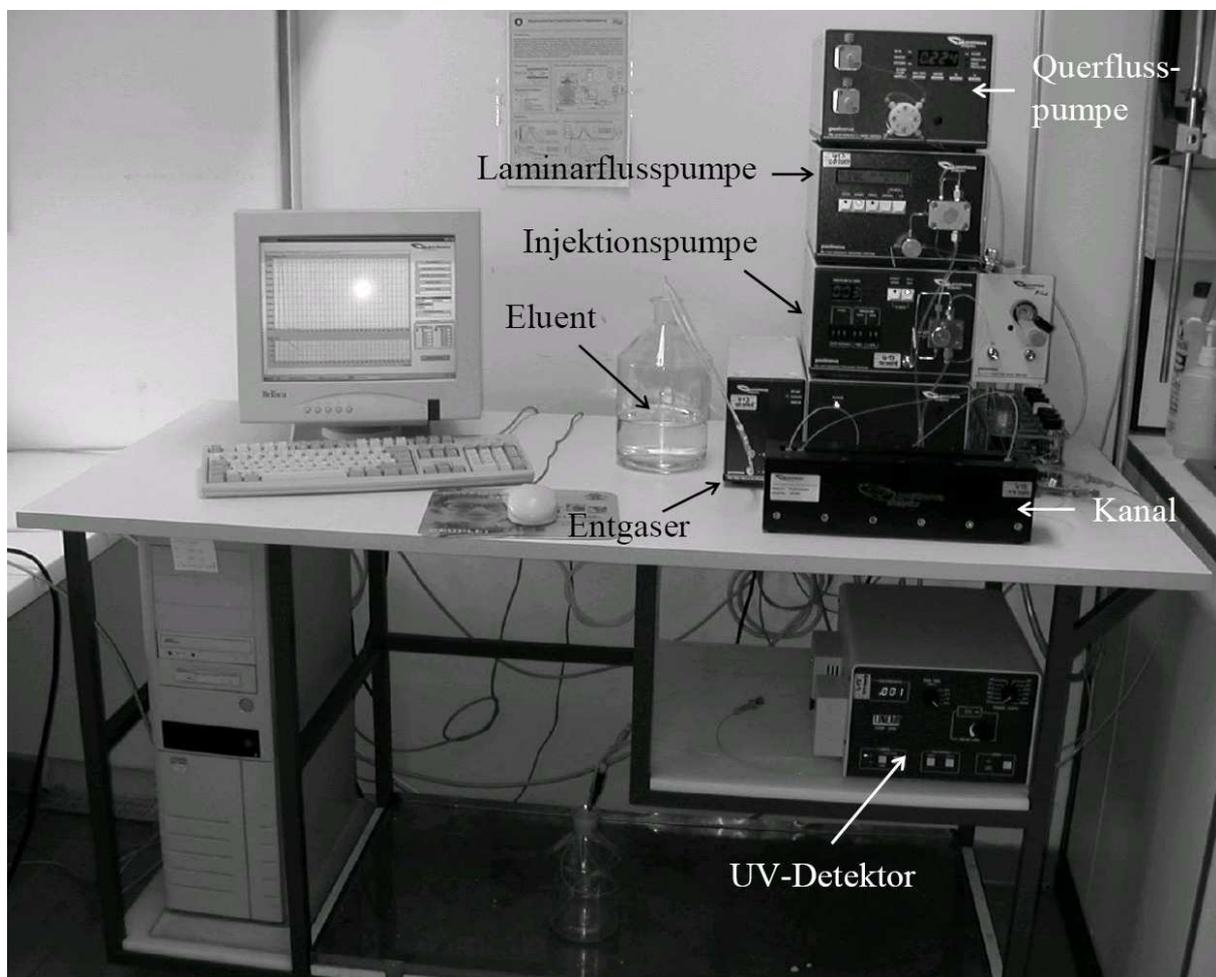
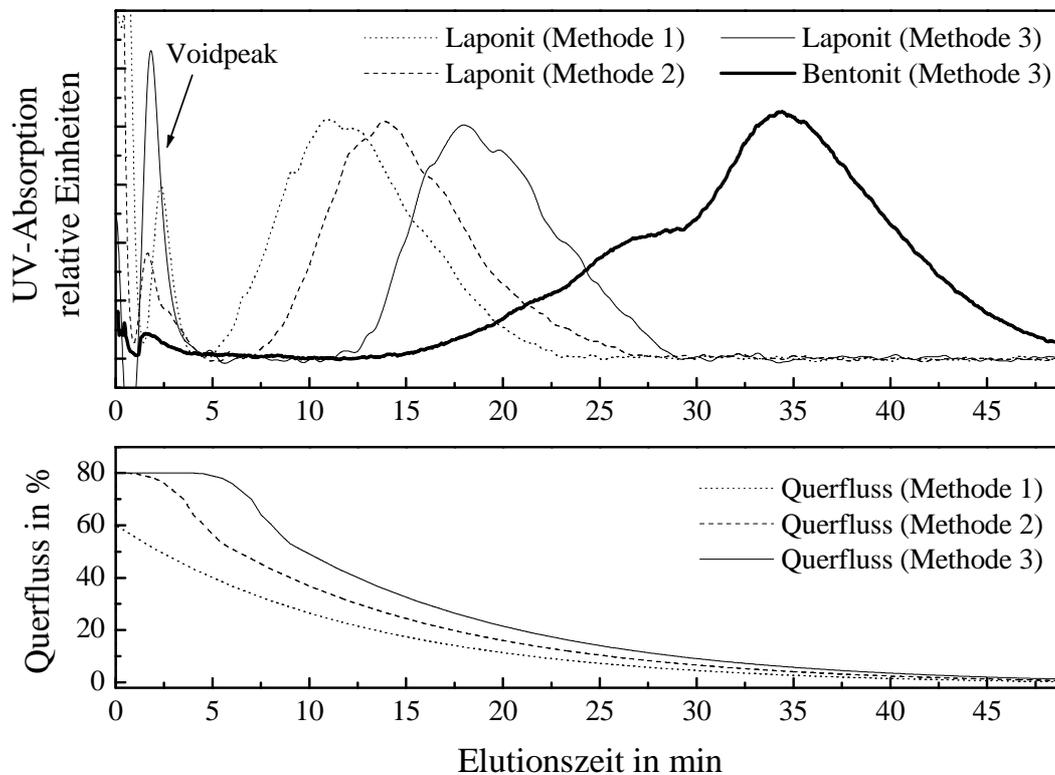


Abbildung 3.1: AF<sup>4</sup>-Gerät.

### 3.2.3.1 Methodenentwicklung und Optimierung der Trennbedingungen

Zur Optimierung der Trennung im AF<sup>4</sup>-Kanal wurden Kolloide mit unterschiedlichen Fraktionierungsmethoden charakterisiert. Typisch für die AF<sup>4</sup>-Anlage ist, dass in den ersten

Minuten der Fraktionierung ein so genannter Voidpeak auftritt. Der Voidpeak, der vom System verursacht ist, kann mit dem Peak der kleinen Kolloide überlagern. Um den Voidpeak vom Kolloidpeak zu trennen, wurden drei Methoden mit unterschiedlicher Querflussrate getestet. Für jede Methode wurde ein exponentiell abfallendes Querflussprofil eingestellt. Für Methode 1 und Methode 2 betrug der Ausgangsquerfluss entsprechend 60% und 80% vom gesamten Fluss. Die Methode 3 zeichnete sich dadurch aus, dass für erste vier Minuten eine konstante Querflussrate von 80% eingestellt war. Die Abbildung 3.2 zeigt den Einfluss des Querflussprofils auf die Verschiebung der Elutionszeit der Kolloide.



**Abbildung 3.2:** Einfluss des Querflussprofils auf die Elutionszeit von Kolloiden.

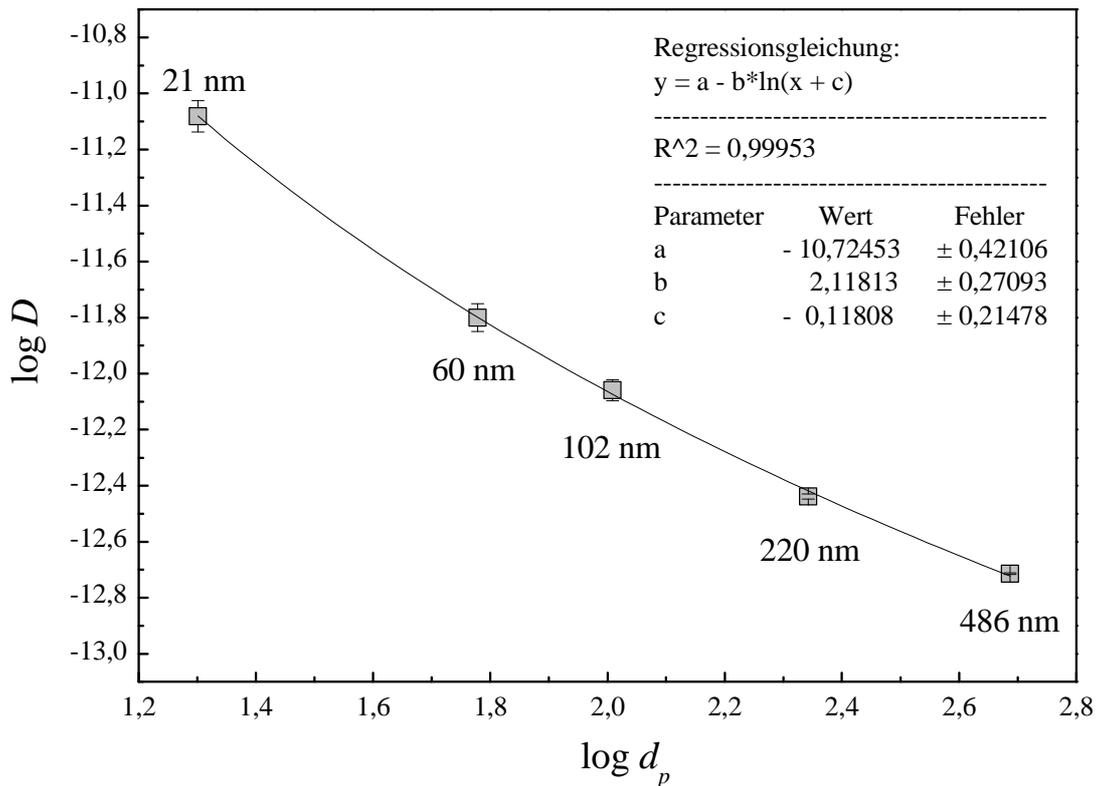
Die Methode 3 mit ihrem spezifischen Querflussverhalten eignete sich am besten für die Trennung des Voidpeaks vom Laponitpeak. Diese Methode zeigte auch eine gute Unterscheidungsmöglichkeit des Laponitpeaks vom Bentonitpeak und wurde in allen Experimenten verwendet. Das exponentiell abfallende Profil ermöglichte eine schnelle Elution der großen Kolloide. Die weiteren Parameter dieser Fraktionierungsmethode sind in Tabelle 3.5 dargestellt.

**Tabelle 3.5:** Trennbedingungen bei der AF<sup>4</sup>-Fraktionierung.

Parameter	Wert
Spülzeit	300 s
Injektionszeit	200 s
Injektionsfluss	0,1 mL/min
Laminarfluss bei der Injektion	1,8 mL/min
Fokussierungszeit	60 s
Laminarfluss bei der Fokussierung	1,8 mL/min
Laminarfluss am Kanalausgang	0,3 mL/min
Kanalhöhe	350 $\mu$ m
Injektionsvolumen	100 $\mu$ L
Membran-Trenngrenze	300 Da

### 3.2.3.2 Kalibrierung des AF<sup>4</sup>-Kanals

Für die Kalibrierung des AF<sup>4</sup>-Kanals wurden die gleichen monodispersen Partikelstandards (mittlerer Partikeldurchmesser:  $21 \pm 1,5$  nm,  $60 \pm 2,5$  nm,  $102 \pm 3$  nm,  $220 \pm 6$  nm und  $486 \pm 5$  nm) verwendet, wie in Kapitel 3.2.1 angegeben. Jeder Standard wurde in den AF<sup>4</sup>-Kanal dreimal injiziert. Die Kalibrierfunktion wurde durch die doppelt logarithmische Auftragung des Diffusionskoeffizienten gegen den Partikeldurchmesser ermittelt (Abbildung 3.3). Die Totzeit und Diffusionskoeffizienten wurden entsprechend mit Hilfe der Gleichungen 2.29 und 2.33 berechnet. Die Totzeit  $t^0$  betrug dabei 74 s. Die geometrischen Abmessungen des AF<sup>4</sup>-Kanals und die für die Berechnung der Totzeit notwendigen Parameter sind in Abbildung D.1 (Anhang D) dargestellt. Die für die Kalibrierung eingesetzten Partikelstandards wurden auch mit dem Zetasizer gemessen (Abbildung C.1, Anhang C).



**Abbildung 3.3:** Kalibrierung des AF<sup>4</sup>-Kanals mit monodispersen Partikelstandards.

### 3.2.4 Größenausschlusschromatographie (SEC)

Die Charakterisierung von NOM und deren Wechselwirkungen mit den Metall(oid)en erfolgte durch die Größenausschlusschromatographie (SEC). Die mobile Phase (Eluent) wurde mit Hilfe der hochdruckflüssigkeitschromatographischen (HPLC) Pumpe (S1021 Solvent Delivery System, Sykam) mit einer Flussrate von 1 mL/min durch die SEC-Säule (TSK HW 50 S, Tosoh Bioscience) gefördert. Tabelle 3.6 zeigt die wichtigen Eigenschaften der SEC-Säule. Der Eluent wurde kontinuierlich mit einem Entgaser (S7510 Vacuum Degaser, Sykam) entgast. Für die Injektion der Proben in die Säule wurde ein Autosampler (Modell 231 Bio Sample Injector, Gilson Abimed) verwendet. Das Injektionsvolumen betrug 2 mL. Am Säulenausgang wurde die UV-Absorption ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ; LCD 500, GAT Gamma Analysen Technik GmbH) und die Fluoreszenz (FL) ( $\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 430 \text{ nm}$ ; Fluor LC 304 Linear, GAT Gamma Analysen Technik GmbH) kontinuierlich gemessen. Am Auslass des Fluoreszenzdetektors wurde die elektrische Leitfähigkeit (EL) mit Hilfe einer Durchflusszelle (LDM/S, WTW) und eines Messgeräts (Conductivity Meter LF 538, WTW) on-line

detektiert.

**Tabelle 3.6:** Parameter der SEC Säule (TSK HW 50 S, Tosoh Bioscience).

Säulenmaterial	Copolymerisat aus Ethylenglykol und Methacrylat-Polymer
Partikelgröße	20 - 40 µm
Porengröße	125 Å
Trennbereich	500 - 80000 Da (globuläre Proteine)
	500 - 20000 Da (Dextrane)
	100 - 18000 Da (Polyethylenglykole und Oxide)
innerer Durchmesser der Säule	20 mm
Länge der Säule	250 mm

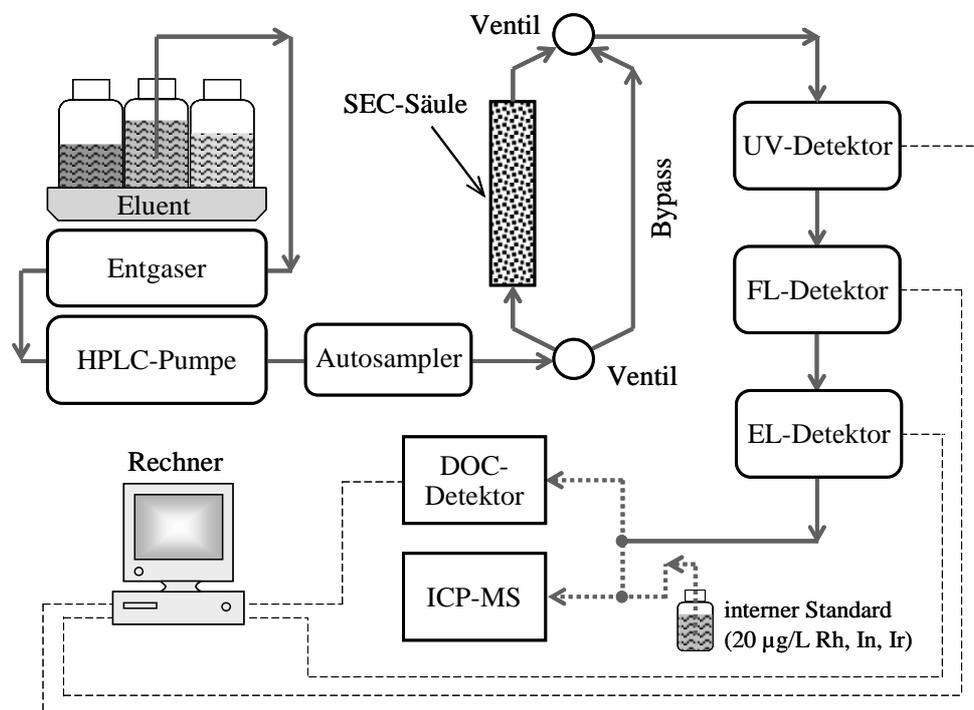
Nach der Durchfluss-Zelle der elektrischen Leitfähigkeit wurde die Anlage mit zwei verschiedenen Systemen gekoppelt:

1. Eine DOC-Messeinheit (für die Erfassung des gelösten organischen Kohlenstoffs). Die DOC-Detektion erfolgte über nasschemische Oxidation in einem UV-Durchflussreaktor. Zum Eluentstrom wurde eine Mischung von Phosphorsäure und Kaliumperoxodisulfat zugegeben. Phosphorsäure diente zur Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs. Kaliumperoxodisulfat ermöglichte in Kombination mit dem UV-Licht die Oxidation von organischen Substanzen. Eine detaillierte Beschreibung der DOC-Messeinheit findet man bei Specht et al. (2000) [177] und Specht (2002) [178].
2. Ein ICP-MS-System (für die Detektion der Metall(oid)e).

Die Abbildung 3.4 zeigt den schematischen Aufbau der Multidetektions-Größenausschlusschromatographie mit den oben genannten Kopplungen.

Bei SEC/UV/FL/EL/DOC-Messungen wurden zwei unterschiedliche Eluenten verwendet: Eluent 1: 12,5 mmol/L Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + 12,5 mmol/L NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> und Eluent 2: 37,5 mmol/L NaClO<sub>4</sub>. Bei den SEC/UV/FL/EL/ICP-MS-Experimenten wurde nur der Eluent 2 (37,5 mmol/L NaClO<sub>4</sub>) eingesetzt. Bei den SEC-Messungen mit on-line ICP-MS-Detektion

wurde ein Natriumperchlorat-Eluent zur Minimierung von Salzdeposition auf den Konen des ICP-MS-Geräts ausgewählt.



**Abbildung 3.4:** Schematische Darstellung des Systems für Multidetektions-Größenausschlusschromatographie.

Das Ausschlussvolumen der SEC-Säule wurde durch die Injektion der Lösung von Dextran Blue detektiert. Zur Bestimmung des Permeationsvolumens wurde demineralisiertes Wasser und Deuteriumoxid ( $D_2O$ ) in die Säule injiziert. Der Durchbruch des Wassers wurde als negativer Peak mit der Durchfluss-Zelle für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit detektiert. Bei der Injektion von Deuteriumoxid wurden am Säulenausgang Fraktionen mit einer Rate von  $1 \text{ min}^{-1}$  mit Hilfe eines Probenfraktionierers (Frac-100, Pharmacia) gesammelt. Deuteriumoxid wurde in den gesammelten Proben mit einem NMR (nuclear magnetic resonance) Spektrometer (Bruker Avance 400 MHz) detektiert. Der Verteilungskoeffizient ( $K_D$ -Wert) wurde mit Hilfe der Gleichung 2.35 berechnet. Das Elutionsvolumen ( $V_E$ ) der Analyten wurde bei Peakmaximum oder Peakminimum (für das Signal der elektrischen Leitfähigkeit) bestimmt.

Um die Säule zu kalibrieren, wurden die PSS-Molmassenstandards (Polyacrylsäurenatriumsalz, Polymer Standards Service, Mainz) mit den Molmassen ( $M_w$ ) von 18100, 8300, 5660, 4000, 2400, 1930 und 1100 Da verwendet. Dabei wurden die Standards im Eluenten

gelöst. Die Detektion erfolgte über den UV-Detektor. Die Kalibrierkurve ist in Anhang (Abbildung E.1) dargestellt.

Für die SEC-Messungen wurden die NOM-haltigen Lösungen in Ab- und Anwesenheit von Metall(oid)en angesetzt. Außerdem wurden die Metall(oid)-Lösungen ohne NOM hergestellt. In den Proben betragen die Metall(oid)-Konzentration  $10 \mu\text{mol/L}$  und die DOC-Konzentration  $15 \text{ mg/L}$ . Als Quelle für NOM diente das Hohlohsee-Wasser. Zu den Injektionslösungen wurde Natriumperchlorat mit einer Konzentration von  $1 \text{ mmol/L}$  zudosiert. In den Injektionslösungen wurden pH-Werte von 5 und 7 eingestellt. Die Proben wurden zwei Wochen im Dunkel bei  $+8^\circ\text{C}$  equilibriert. Der pH-Wert wurde in diesem Zeitraum regelmäßig kontrolliert. Zur Bestimmung der Wiederfindungen von Metall(oid)en und NOM wurden Bypassmessungen durchgeführt. Um eine Überladung der Detektoren bei den Bypassinjektionen zu vermeiden, wurden alle Proben 1:20 verdünnt und so injiziert.

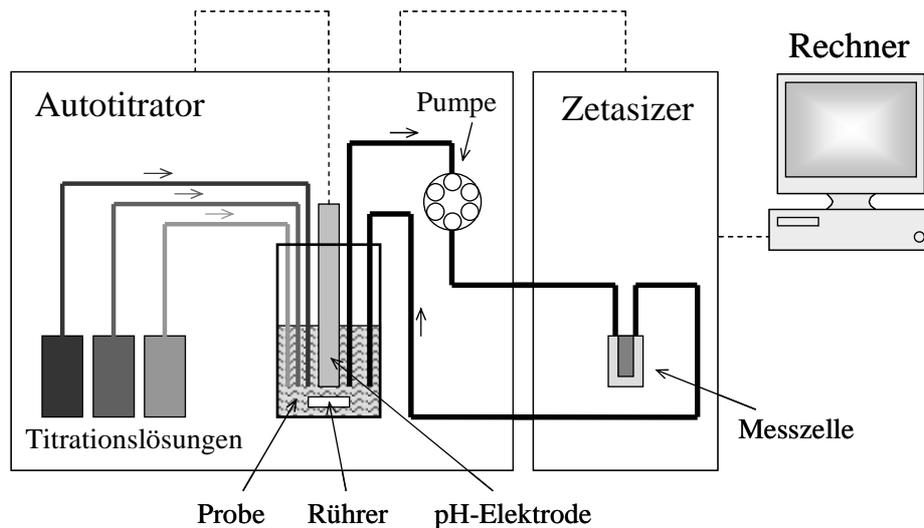
### 3.2.5 Ionenchromatographie (IC)

Zur Bestimmung der As-Spezies wurde die Ionenchromatographie (IC) verwendet. Die Trennung von As(III) und As(V) erfolgte mit Hilfe einer Anionenaustauschersäule (IonPac AS9-SC,  $4 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$ , Dionex). Als Eluent diente eine Lösung von Natriumcarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) und Natriumhydrogencarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ) jeweils mit der Konzentration von  $8 \text{ mmol/L}$ . Der Eluent wurde mit einer HPLC-Pumpe (S1021 Solvent Delivery System, Sykam) durch die IC-Säule gefördert. Dabei betrug die Flussrate  $1 \text{ mL/min}$ . Zum Entgasen des Eluenten wurde ein Durchfluss-Entgaser (S7510 Vacuum Degaser, Sykam) verwendet. Als Vorsäule diente eine IonPac Säule (AG9-SC,  $4 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ , Dionex). Das Injektionsvolumen betrug  $200 \mu\text{L}$ . Zur Detektion der As-Spezies wurde die IC-Säule direkt mit dem ICP-MS-System gekoppelt. Für die Herstellung der Standardlösungen von As wurden Stammlösungen von As(III) und As(V) jeweils mit der Konzentration von  $1 \text{ g/L}$  angesetzt. Dafür wurden entsprechend Arsen(III)-trioxid ( $\text{As}_2\text{O}_3$ , zur Analyse, Riedel-de-Haën) und Dinatriumhydrogenarsenat-Heptahydrat ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Sigma) verwendet. Dabei wurde Arsen(III)-trioxid in einer Lösung von NaOH ( $\rho(\text{NaOH}) = 0,25 \text{ mol/L}$ ) und Dinatriumhydrogenarsenat-Heptahydrat im demineralisierten Wasser gelöst. Aus den Stammlösungen wurden die Standardlösungen von As(III) und As(V) jeweils mit der Konzentration von  $10 \mu\text{mol/L}$  angesetzt. Außer Standardlösungen wurden in die IC-Säule die gleichen kolloidfreien As-Lösungen ( $c(\text{As}) = 10 \mu\text{mol/L}$ ,  $\text{pH} = 5$ ,  $\text{pH} = 7$ ) injiziert, wie bei den SEC- und Transportexperimenten (siehe Kapitel 3.2.4 und 3.7).

### 3.3 Experimente zur Charakterisierung des Aggregationsverhaltens der Kolloide

#### 3.3.1 Titrationsexperimente

Um den Einfluss des pH-Werts und der Ionenstärke auf die Stabilität der Laponit- und Bentonitdispersionen zu untersuchen, wurden Titrationsexperimente mit Hilfe des Zetasizers und Autotitrators (MPT-2, Malvern Instruments) durchgeführt. Die Titrationsen erfolgten in einem Plastikbehälter, der durch das Kapillarsystem über eine Peristaltikpumpe mit der gefalteten Kapillarzelle im Zetasizer verbunden war (Abbildung 3.5). Die Konzentration von Laponit oder Na-Bentonit betrug in allen Proben 200 mg/L. Die Proben mit Na-Bentonit wurden aus der Stammdispersion von Na-Bentonit angesetzt. Die frisch angesetzten Proben zeigten einen pH-Wert von 9 (Laponit) und 7 (Na-Bentonit). Die Laponitproben wurden von pH = 9 bis pH = 2 und von pH = 9 bis pH = 12 titriert. Die pH-Titration von Na-Bentonit erfolgte von pH = 7 bis pH = 2 und von pH = 7 bis pH = 12. Für die pH-Wert-Einstellungen wurden zwei HCl-Lösungen mit den Konzentrationen von 0,1 und 1 mol/L und eine NaOH-Lösung mit der Konzentration von 0,1 mol/L verwendet. Der pH-Wert wurde kontinuierlich mit einer pH-Elektrode gemessen. Die pH-Einstellungen erfolgten mit einem Abstand von pH = 1. Der Einfluss der Ionenstärke auf die Aggregation der Kolloide wurde durch die Titration der Laponit- und Bentonitdispersionen mit einer 0,01 mol/L CaCl<sub>2</sub>-Lösung untersucht. Die Titration erfolgte dabei von  $c(\text{CaCl}_2) = 0$  bis  $c(\text{CaCl}_2) = 1$  mmol/L oder  $c(\text{CaCl}_2) = 2$  mmol/L. Bei jedem pH-Wert und jeder Ionenstärke wurden die Partikelgröße und das Zetapotential dreimal gemessen. Das Ausgangsvolumen der Probe betrug bei allen Titrationsexperimenten 10 mL. Zwischen den Messungen der Partikelgröße und des Zetapotentials und während der Einstellung des pH-Werts sowie der Ionenstärke wurden die Proben mit einem Magnetrührer gerührt und im ständigen Kreislauf gehalten. Der Titrationsverlauf und die Messungen waren vollautomatisch über Software gesteuert. Alle Titrationsexperimente wurden zweimal durchgeführt.



**Abbildung 3.5:** Schematischer Aufbau der Titrationsexperimente.

### 3.3.2 Experimente zur Aggregationskinetik

Der Einfluss des pH-Werts und der Ionenstärke auf die Aggregationskinetik von Laponit und Na-Bentonit wurde in Aggregationsexperimenten mit zeitaufgelösten Partikelgrößenmessungen untersucht. Es wurden die gleichen Proben von Laponit und Na-Bentonit angesetzt, wie in den Titrationsexperimenten (Kapitel 3.3.1). In den Kolloidproben wurden verschiedene pH-Werte (von pH = 2 bis pH = 12) oder CaCl<sub>2</sub>-Konzentrationen (von 0 mmol/L bis 1 mmol/L) eingestellt. Anschließend wurden die Proben in einer 1 cm Küvette (DTS0012) vorgelegt und sofort zeitaufgelöste Messungen der Partikelgröße mit Hilfe des Zetasizers gestartet. Dabei wurde die Änderung der Partikelgröße in einem Zeitraum von 100 min verfolgt. Die Auswertung der Messergebnisse erfolgte durch die Anpassung folgender Funktion an die experimentellen Daten:

$$d_p = a + bt^c, \quad (3.1)$$

mit dem mittleren Partikeldurchmesser  $d_p$ , der Zeit  $t$  und den Konstanten  $a$ ,  $b$  und  $c$ .

## 3.4 Sorptionsexperimente

Um die Sorption der Metall(oid)e (Cu, Pb, Zn, As und Pt) an die anorganischen Kolloide (Laponit und Na-Bentonit) zu untersuchen, wurden die Metall(oid)-Lösungen in An- und Abwesenheit der Kolloide angesetzt. Dabei wurden die Proben mit Na-Bentonit, Cu, Pb, Zn und As entsprechend aus Bentonit-Stammdispersion und Metall(oid)-Stammlösungen hergestellt. Die Konzentration der Kolloide wurde im Bereich von 1 mg/L bis 500 mg/L und

der Metall(oid)e im Bereich von 10  $\mu\text{mol/L}$  bis 50  $\mu\text{mol/L}$  variiert. Das Lösungsvolumen betrug dabei 40 mL. Die Proben wurden bei pH-Werten von 5 und 7 etwa 10 Tage bei Zimmertemperatur equilibriert. Danach wurden aus den Proben drei aliquote Proben jeweils mit 3,5 mL Volumen entnommen und mit der Ultrazentrifuge (Optima TLX, Beckman Coulter) bei 35000 U/min ( $60000 \times g$ ) 3 Stunden zentrifugiert (Beschleunigungszeit von 0 bis 5000 U/min: 5 min, Bremszeit von 5000 bis 0 U/min: 2,5 min). Nach der Zentrifugation wurde von jeder Probe 1,5 mL Überstand entnommen. Die Überstände der gleichen Proben wurden in einem Röhrchen gesammelt. Nach der Stabilisierung in 1%  $\text{HNO}_3$  wurden die gewonnenen Proben mit ICP-MS analysiert und die Beladungen mit Hilfe der Gleichung 2.21 berechnet. Die Metall(oid)-Lösungen ohne Kolloide dienten zur Bestimmung der jeweiligen Ausgangskonzentrationen. Aus den gewonnenen Daten wurden die Adsorptionsisothermen aufgenommen und doppellogarithmisch dargestellt. Die Auswertung erfolgte durch die Anpassung nach Freundlich (Gleichung 2.23).

### 3.5 Sorptionsmodellierung

Die Sorption von Schwermetallen (Cu, Pb und Zn) an die Oberfläche von Laponit und Na-Bentonit wurde mit Hilfe des Modellierungsprogramms Visual MINTEQ berechnet. Für Na-Bentonit wurde angenommen, dass die Sorption der Schwermetalle nur an die Oberfläche von Montmorillonit (Hauptbestandteil von Na-Bentonit) stattfindet. Für die Kantenoberfläche der Schichtsilikate wurden zwei Typen von Hydroxylgruppen ( $\equiv\text{EOH}$ ) mit hoher und niedriger Affinität in die Sorptionsberechnungen aufgenommen. Für die Modellierung der Bindung von Protonen und Schwermetallkationen ( $\text{Me}^{2+}$ ) an die lateralen Hydroxylgruppen wurde das „Double Layer Model“ (DLM) verwendet. In den Modellierungsberechnungen wurden für die lateralen Hydroxylgruppen folgende Protonierungs-, Deprotonierungs- und Komplexierungsreaktionen genutzt [179]:



Hierbei sind  $K_{(+)}$ ,  $K_{(-)}$  und  $K_{(\text{Me})}$  die intrinsischen Gleichgewichtskonstanten. Diese Konstanten wurden aus dem Massenwirkungsgesetz mit Berücksichtigung eines elektrostatischen Terms

berechnet [179]:

$$K_{(+)} = \frac{c(\equiv \text{EOH}_2^+)}{c(\equiv \text{EOH}) \cdot a(\text{H}^+)} \cdot \exp\left(\frac{F\Psi}{RT}\right) \quad (3.5)$$

$$K_{(-)} = \frac{c(\equiv \text{EO}^-) \cdot a(\text{H}^+)}{c(\equiv \text{EOH})} \cdot \exp\left(-\frac{F\Psi}{RT}\right) \quad (3.6)$$

$$K_{(\text{Me})} = \frac{c(\equiv \text{EOMe}^+) \cdot a(\text{H}^+)}{c(\equiv \text{EOH}) \cdot a(\text{Me}^{2+})} \cdot \exp\left(\frac{F\Psi}{RT}\right), \quad (3.7)$$

wobei  $c(\equiv \text{EOH}_2^+)$ ,  $c(\equiv \text{EOH})$ ,  $c(\equiv \text{EO}^-)$  und  $c(\equiv \text{EOMe}^+)$  die Konzentrationen der Oberflächengruppen,  $a(\text{H}^+)$  und  $a(\text{Me}^{2+})$  die Aktivitäten der Protonen und Schwermetallkationen,  $F$  die Faraday Konstante,  $\Psi$  das Oberflächenpotential,  $R$  die molare Gaskonstante und  $T$  die absolute Temperatur sind.

Für die Bindung der Schwermetallkationen an die ebenen Flächen („face“) wurden Kationenaustauscherguppen ( $\equiv \text{X}^-$ ) angenommen:



Hierbei ist  $K_{(\text{Me})}^{\text{x}}$  die Gleichgewichtskonstante der Kationenaustauschreaktion.

Die Kapazitäten der Oberflächengruppen und die Gleichgewichtskonstanten, die in den Modellrechnungen verwendet wurden, sind in Tabelle 3.7 dargestellt.

Für die Berechnungen wurden als Ausgangskonzentration der Schwermetalle 10  $\mu\text{mol/L}$  und als Ausgangskonzentrationen der Kolloide (Laponit und Na-Bentonit) 200 und 500  $\text{mg/L}$  festgelegt. In den Berechnungen wurden auch  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  mit der Ausgangskonzentration von jeweils 0,5  $\text{mmol/L}$  verwendet. Die Modellrechnungen wurden für fixierte pH-Werte von 5 und 7 und für das  $\text{CO}_2$ -Gleichgewicht zwischen der wässrigen Phase und Luft bei  $+20^\circ\text{C}$  und beim Luftdruck von 1 atm durchgeführt.

**Tabelle 3.7:** Kapazitäten der Oberflächengruppen und Gleichgewichtskonstanten.

	niedrige Affinität (Kanten)	hohe Affinität (Kanten)	Austauscher- flächen
Kapazität der Hydroxylgruppen ( $\equiv\text{EOH}$ ) von Na-Bentonit in mmol/g	0,08 <sup>(a)</sup>	0,002 <sup>(a)</sup>	-
Kapazität der Kationenaustauscher- gruppen ( $\equiv\text{X}^-$ ) von Na-Bentonit in mmol/g	-	-	0,87 <sup>(a)</sup>
Kapazität der Hydroxylgruppen ( $\equiv\text{EOH}$ ) von Laponit in mmol/g	0,4 <sup>(b)</sup>	0,01 <sup>(b)</sup>	-
Kapazität der Kationenaustauscher- gruppen ( $\equiv\text{X}^-$ ) von Laponit in mmol/g	-	-	0,92 <sup>(c)</sup>
$\log K_{(+)}$	5,4 <sup>(d)</sup>	5,4 <sup>(d)</sup>	-
$\log K_{(-)}$	-6,7 <sup>(d)</sup>	-6,7 <sup>(d)</sup>	-
$\log K_{(\text{Cu})}$	0,6 <sup>(e)</sup>	2,89 <sup>(e)</sup>	-
$\log K_{(\text{Pb})}$	0,3 <sup>(e)</sup>	4,65 <sup>(e)</sup>	-
$\log K_{(\text{Zn})}$	-1,99 <sup>(e)</sup>	0,99 <sup>(e)</sup>	-
$\log K^{\text{x}}_{(\text{Cu})}$	-	-	2,8 <sup>(f)</sup>
$\log K^{\text{x}}_{(\text{Pb})}$	-	-	2,8 <sup>(f)</sup>
$\log K^{\text{x}}_{(\text{Zn})}$	-	-	2,7 <sup>(f)</sup>

<sup>(a)</sup> [179]. <sup>(b)</sup> Berechnet aus den Kapazitäten der Hydroxylgruppen von Na-Bentonit mit der Annahme, dass die Anzahl der lateralen Hydroxylgruppen pro Flächeneinheit für Na-Bentonit und Laponit gleich ist. <sup>(c)</sup> [180]. <sup>(d)</sup> [181]. <sup>(e)</sup> [48]. <sup>(f)</sup> [182].

### 3.6 Regenwasserabläufe von Modelldächern

Neben den Modellproben wurden in dieser Arbeit auch die realen Regenwasserabläufe aus Modelldächern untersucht. Als Modelldächer wurden die Dächer aus folgenden Materialien verwendet: Glas (als Referenzdach), Tonziegel, Betondachsteine, Bitumen (Dachpappe), Kupfer- und Zinkblech. Wichtige Parameter der Modelldächer sind in Tabelle 3.8 dargestellt.

**Tabelle 3.8:** Parameter der Modelldächer.

Material des Daches	Länge in m	Breite in m	absolute Fläche in m <sup>2</sup>	effektive Fläche <sup>(a)</sup> in m <sup>2</sup>
Glas (Referenzdach)	1,4	1,4	1,96	1,54
Tonziegel	1,66	1,44	2,39	1,88
Betondachsteine	1,83	1,44	2,64	2,08
Bitumen	1,64	1,44	2,36	1,86
Kupfer	1,6	1,4	2,24	1,77
Zink	1,6	1,4	2,24	1,77

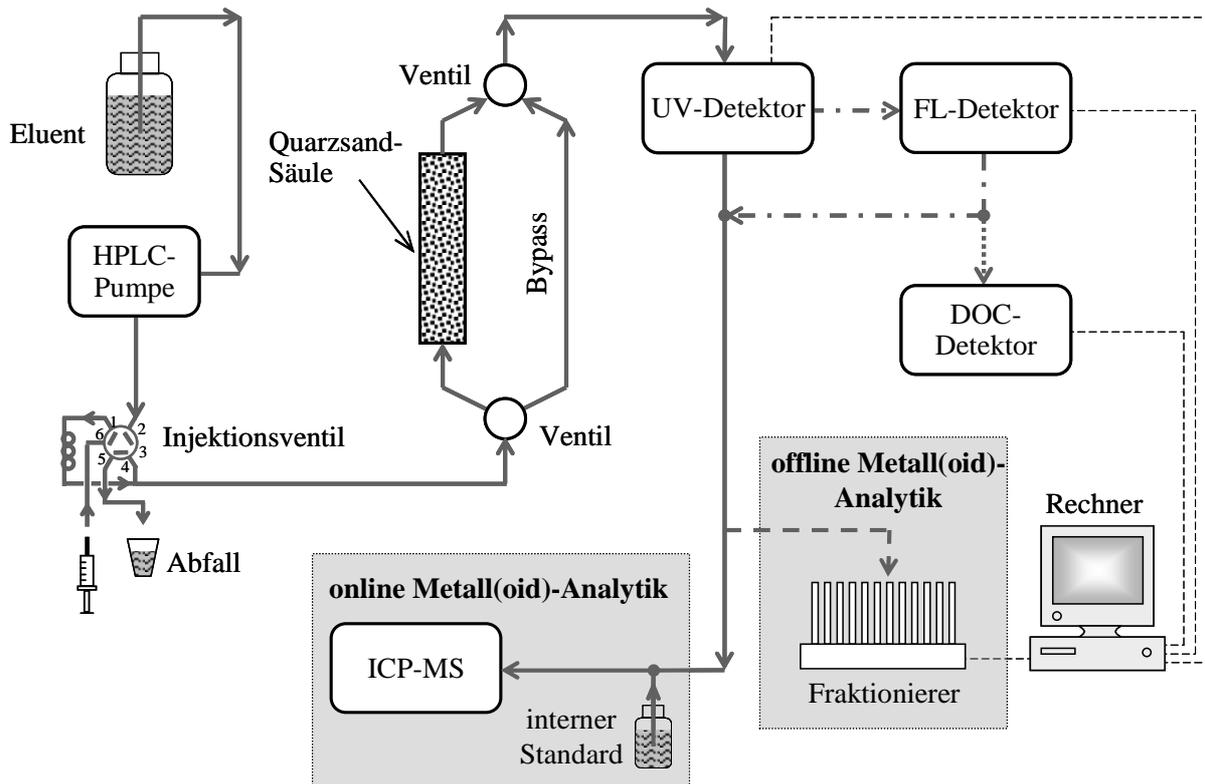
<sup>(a)</sup> berechnete Oberfläche bei der Dachneigung von 38° (horizontal projizierte Fläche).

Die Modelldächer waren auf dem Dach des Engler-Bunte-Institutes der Universität Karlsruhe (TH) aufgestellt und ungefähr in Richtung Westen ausgerichtet (Ausrichtungswinkel: 280°). Die Probennahme der Regenabläufe erfolgte über Glasrinnen und -trichter in Glasbehälter. Von jedem Dachablauf wurden jeweils zwei Proben unmittelbar am Anfang des Regenereignisses entnommen: die erste Probe mit 1 L Volumen (Probe 1) und gleich anschließend die zweite Probe mit 2,5 L Volumen (Probe 2). Außerdem wurde eine Referenzprobe für das Regenwasser mit Hilfe eines Glastrichters in einem Glasbehälter gesammelt. Es wurde ein Regenereignis am 19.11.2004 untersucht. In den Proben wurden die Kationen-, TOC- (total organic carbon) und DOC-Konzentrationen, der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit gemessen. Außerdem wurden die Proben mit Hilfe der Größenausschlusschromatographie charakterisiert.

### 3.7 Transportexperimente: Entwicklung der Kopplungstechnik Säulen-anlage/ICP-MS

Die Untersuchung des kolloidgetragenen Transports von Metall(oid)en in porösen Medien erfolgte mit Hilfe der „short-pulse“ Laborsäulenexperimente. Der Eluent (demineralisiertes Wasser) wurde mit einer HPLC-Pumpe (HPLC pump 420, Kontron Instruments) in eine mit Quarzsand befüllte Glassäule (Länge: 171 mm, innerer Durchmesser: 20 mm) kontinuierlich gepumpt. Die Flussrate betrug 1 mL/min. Vor dem Einsetzen wurde der Eluent mit einer Wasserstrahlpumpe entgast. Die Injektion der zu untersuchenden Proben erfolgte mit Hilfe

eines chromatographischen Injektionsventils. Das Volumen der Injektionsschleife betrug  $500\ \mu\text{L}$ . Quarzsand wurde im demineralisierten Wasser dispergiert und nass in die Säule gepackt. Nach dem Befüllen wurde die Säule mit dem Eluenten eine Woche equilibriert. Anorganische Kolloide wurden im Säulenablauf mit Hilfe eines UV-Detektors (Spectra System UV 1000, Spectra Physics Analytical) on-line bei einer Wellenlänge von  $254\ \text{nm}$  detektiert. Die Abbildung 3.6 zeigt den schematischen Aufbau der Laborsäulenanlage.



**Abbildung 3.6:** Schematische Darstellung der „short-pulse“ Laborsäulenanlage.

Die Detektion der Metall(oid)e erfolgte in zwei unterschiedlichen Arten (Abbildung 3.6):

*off-line-Experimente.* Am Säulenausgang, nach dem UV-Detektor wurden Fraktionen mit einer Rate von  $1\ \text{min}^{-1}$  mit Hilfe eines Probenfraktionierers gesammelt. Die gesammelten Proben (je  $1\ \text{mL}$ ) wurden mit demineralisiertem Wasser auf  $5\ \text{mL}$  aufgefüllt, in  $1\% \text{HNO}_3$  stabilisiert und mit dem ICP-MS gemessen. Die Proben wurden vor der Analyse im Kühlschrank bei  $+8^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Die Verdünnung war notwendig, um genügend Probenvolumen für die ICP-MS-Analyse zu bekommen.

*on-line-Experimente.* Die Säule wurde nach dem UV-Detektor direkt mit dem ICP-MS-System gekoppelt und die Signale der Metall(oid)e kontinuierlich aufgenommen.

Um die Drift des Detektorsignals zu berücksichtigen, wurde dem Eluentstrom vor dem Zerstäuber des Massenspektrometers kontinuierlich eine Lösung des internen Standards (20 µg/L Rh, In und Ir) zudosiert.

Für die on-line-Detektion von NOM wurden neben dem UV-Detektor auch FL-, und DOC-Detektoren verwendet (Abbildung 3.6). Die Einstellungen der FL- und DOC-Detektoren waren so, wie in Kapitel 3.2.4 beschrieben. Um die hydraulischen Bedingungen in der Säule zu kontrollieren und das Porenvolumen zu bestimmen, wurden Tracerinjektionen durchgeführt. Als Tracer diente eine Lösung von NaNO<sub>3</sub> mit einer Konzentration von 2 mmol/L. Die Detektion des Tracers erfolgte mit dem UV-Detektor (als Nitrat-Signal) und dem ICP-MS (als Natrium-Signal). Die Elutionszeit des Tracers war als die Zeit des Durchbruchs von 50% des Tracers definiert.

In die Säule wurden Metall(oid)-Lösungen in Ab- und Anwesenheit von Kolloiden injiziert. Die Proben wurden gleichermaßen angesetzt, wie für die AF<sup>4</sup>- und SEC-Experimente. Dabei betrug die Konzentration von anorganischen Kolloiden (Laponit, Na-Bentonit) 200 mg/L, die DOC-Konzentration 15 mg/L und die Metall(oid)konzentration jeweils 10 µmol/L. In den Injektionslösungen sowie im Eluenten wurden pH-Werte von 5 und 7 eingestellt. Zur Bestimmung der Wiederfindungen von Kolloiden und Metall(oid)en dienten Bypassinjektionen. Dabei wurden die Proben 1:20 verdünnt. Diese Verdünnung entspricht ungefähr dem Verdünnungseffekt in der Säule. Die Transportexperimente wurden mit folgenden Anordnungen durchgeführt: Säule/UV/ICP-MS für Proben mit anorganischen Kolloiden, Säule/UV/FL/DOC und Säule/UV/FL/ICP-MS für Proben mit NOM.

Um die adsorbierten Kolloide und Metall(oid)e zu entfernen, wurde die Säule zwischen den Injektionsreihen mit den Lösungen von NaOH ( $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$ ) und HNO<sub>3</sub> ( $c(\text{HNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ ) gewaschen. Nach jedem Waschvorgang wurde die Säule mit demineralisiertem Wasser gespült. Anschließend wurde die Säule mit dem entsprechenden Eluenten eine Woche equilibriert.



## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Charakterisierung der anorganischen Kolloide

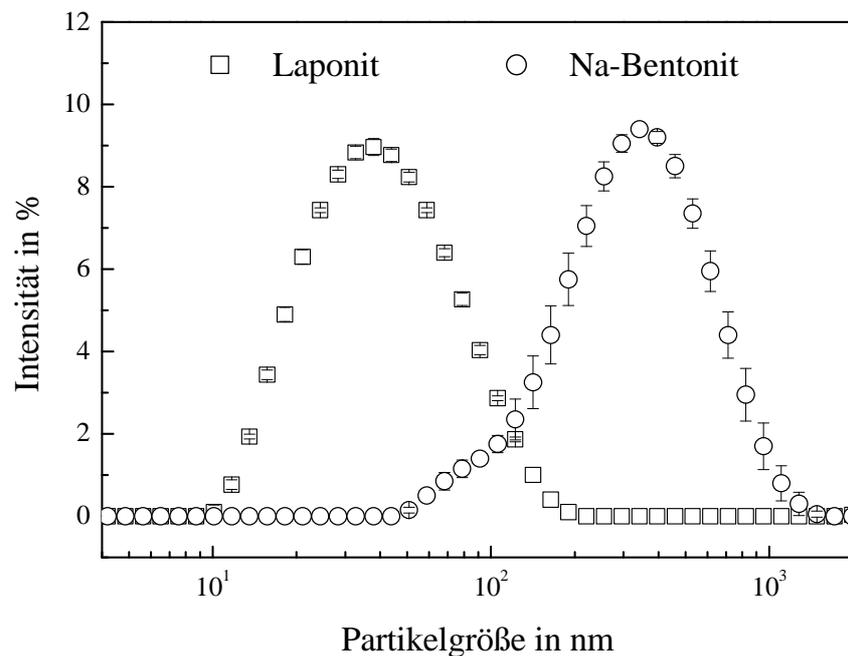
Mit Hilfe des Königswasser-Mikrowellenaufschlusses wurden die Elementzusammensetzungen von Laponit und Na-Bentonit bestimmt (Tabelle 4.1). Wie erwartet, zeigten Laponit und Na-Bentonit entsprechend einen hohen Gehalt an Mg und Al. Die relativ kleinen Werte für Si sind auf die Methode des Königswasser-Aufschlusses zurückzuführen. In den Tetraederschichten der Tonminerale werden Silikatstrukturen durch das Königswasser nicht vollständig aufgeschlossen. Deswegen können nicht alle Si-Atome detektiert werden. Der Gehalt der Schwermetalle war für beide Kolloide sehr niedrig oder unter der Nachweisgrenze.

**Tabelle 4.1:** Chemische Zusammensetzung von Laponit und Na-Bentonit.

Element	Gehalt in mg/kg	
	Laponit	Na-Bentonit
Al	263 ± 4	75670 ± 1050
As	u. NG. <sup>(a)</sup>	u. NG. <sup>(a)</sup>
Ca	1770 ± 20	14740 ± 8
Cd	u. NG. <sup>(a)</sup>	u. NG. <sup>(a)</sup>
Co	u. NG. <sup>(a)</sup>	u. NG. <sup>(a)</sup>
Cu	u. NG. <sup>(a)</sup>	75 ± 0,1
Fe	167 ± 1,2	20400 ± 280
K	162 ± 29	6817 ± 21
Mg	100330 ± 360	21430 ± 220
Na	18750 ± 16	13930 ± 65
Ni	u. NG. <sup>(a)</sup>	5,4 ± 0,5
Pb	u. NG. <sup>(a)</sup>	14,5 ± 0,2
Pt	u. NG. <sup>(a)</sup>	u. NG. <sup>(a)</sup>
Si	4430 ± 308	9980 ± 670
Ti	68 ± 15	547 ± 0,1
Zn	3,7 ± 0,1	56 ± 2,7

<sup>(a)</sup> u. NG.: unter der Nachweisgrenze.

Mit Hilfe des Zetasizers wurden die Partikelgrößenverteilung und das Zetapotential von Laponit und Na-Bentonit gemessen. Ergebnisse der Partikelgrößenmessungen sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Für Laponit wurde eine mittlere Partikelgröße von  $32 \pm 1$  nm ermittelt. Dieser Wert stimmte mit dem Partikeldurchmesser von 25 nm überein, wie er vom Hersteller angegeben wurde. Na-Bentonit zeigte eine mittlere Partikelgröße von  $284 \pm 1$  nm. Beide Kolloide waren negativ geladen. Laponit wies eine negative Ladung von  $-48,8 \pm 1,7$  mV auf. Das Zetapotential von Na-Bentonit betrug  $-35,9 \pm 0,9$  mV.



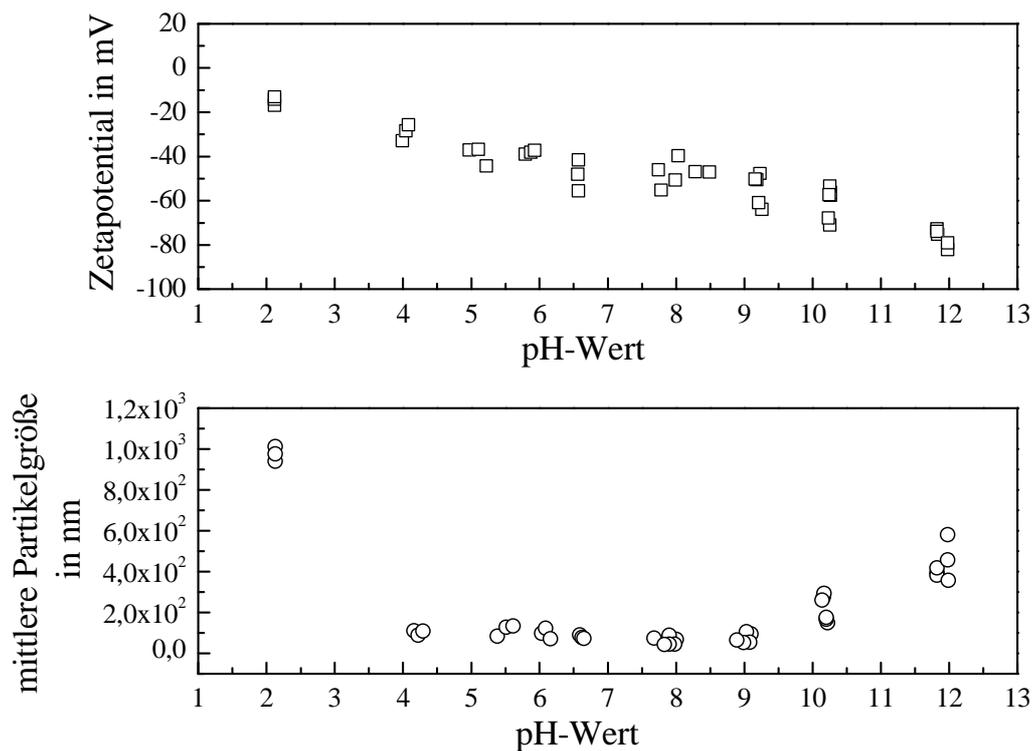
**Abbildung 4.1:** Partikelgrößenverteilung von Laponit und Na-Bentonit.

## 4.2 Aggregationsverhalten und Stabilität der kolloidalen Systeme

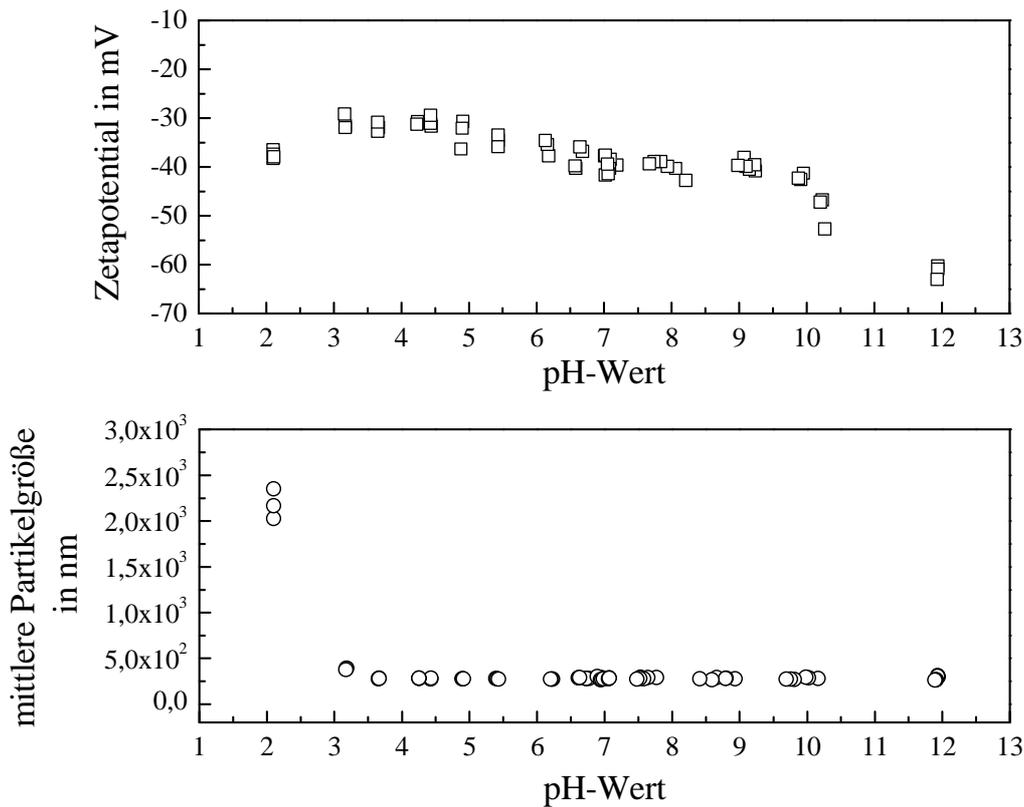
### 4.2.1 Einfluss des pH-Werts

Der Einfluss des pH-Werts auf die Stabilität und Aggregation von Laponit und Na-Bentonit wurde mit Hilfe von Titrationsexperimenten untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass Laponit (Abbildung 4.2) und Na-Bentonit (Abbildung 4.3) im untersuchten pH-Bereich (von pH = 2 bis pH = 12) eine negative Oberflächenladung aufweisen. Wie erwartet, nahm die negative Ladung der Kolloide mit abnehmendem pH-Wert ab. Das kann durch die zunehmende Protonierung der lateralen Oberfläche der Kolloide mit abnehmendem pH-Wert erklärt werden. Außerdem kann die Abnahme der negativen Ladung durch die Readsorption der aus

der Kolloidstruktur freigesetzten Kationen (z.B.  $Mg^{2+}$  oder  $Al^{3+}$ ) an die Austauscherguppen insbesondere bei niedrigen pH-Werten verursacht werden. Während sich das Zetapotential von Laponit stark änderte (von -13 mV bis -82 mV), zeigte die Oberflächenladung von Na-Bentonit eine relativ schwache Änderung (von -29 mV bis -63 mV). Grund dafür ist, dass Laponit eine deutlich größere laterale Oberfläche und dadurch einen höheren Anteil von Hydroxylgruppen als Na-Bentonit besitzt. Diese Hydroxylgruppen reagieren normalerweise sehr empfindlich auf die Änderung des pH-Werts. Bei  $pH = 2$  war Na-Bentonit mehr negativ geladen als bei  $pH = 3$  (Abbildung 4.3). Durch die Adsorption von  $Cl^-$ - und  $Na^+$ -Ionen, die aus den Titrationslösungen stammen, nimmt der Einfluss der Ionenstärke auf die Oberflächenladung entsprechend bei niedrigen und hohen pH-Werten zu. Deswegen können die absoluten Werte des Zetapotentials bei niedrigen und hohen pH-Werten für die Titrationsexperimente ohne Anpassung der elektrischen Leitfähigkeit reduziert werden [44].



**Abbildung 4.2:** Zetapotential und mittlere Partikelgröße von Laponit als Funktion des pH-Werts.



**Abbildung 4.3:** Zetapotential und mittlere Partikelgröße von Na-Bentonit als Funktion des pH-Werts.

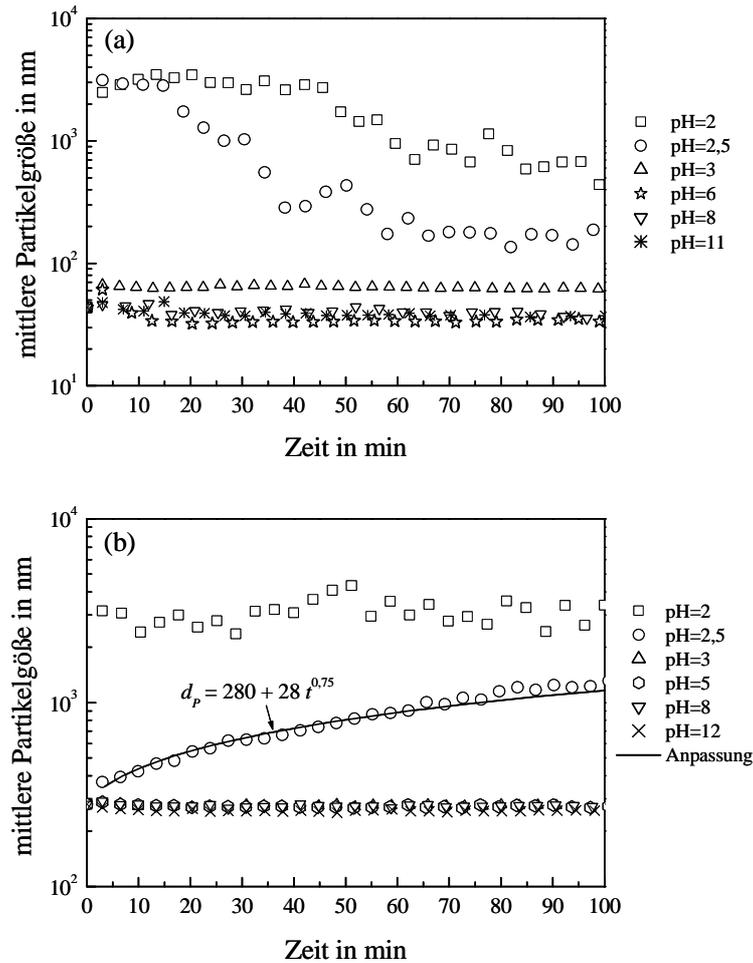
Bei niedrigen pH-Werten zeigten beide Kolloide eine zunehmende Aggregation mit abnehmendem pH-Wert. Bei  $\text{pH} = 2$  wurden Aggregate mit einer mittleren Partikelgröße von  $1 \mu\text{m}$  für Laponit und  $2,2 \mu\text{m}$  für Na-Bentonit detektiert. Ein ähnliches Aggregationsverhalten wurde für Na-Montmorillonit von Rand et al. (1980) [26] beschrieben. Bei niedrigen pH-Werten werden die Kanten der Tonminerale durch die Adsorption von Protonen positiv geladen. Es ist aus der Literatur bereits bekannt, dass die Kanten- und Austauschenseiten der Tonminerale bei niedrigen pH-Werten unterschiedlich geladen sein können [24, 26, 27, 28]. Auf Grund der elektrostatischen Anziehung zwischen den positiv geladenen Kanten und negativ geladenen Austauschflächen können sich „kartenhausförmige“ Aggregate ausbilden.

Während Na-Bentonit in neutralen und alkalischen pH-Bereichen eine hohe Stabilität zeigte, wurde für Laponit die Bildung der Aggregate auch im alkalischen pH-Bereich ( $\text{pH} > 10$ ) beobachtet. Die Titrationsexperimente wurden ohne Anpassung der Ionenstärke durchgeführt.

Obwohl das aus der Zetapotentialkurve nicht zu sehen ist (Abbildung 4.2), kann die negative Ladung der Austauscherflächen („face“) durch die Adsorption von  $\text{Na}^+$ -Ionen reduziert werden, was zur „face-face“ Aggregation der Laponitkolloide bei hohen pH-Werten führen kann. Durch die Messung des Zetapotentials wird nur die summarische Oberflächenladung der Kolloide detektiert. Die Bestimmung der Ladungen von einzelnen Flächen ist dabei nicht möglich.

Die Aggregationskinetik der Kolloide bei unterschiedlichen pH-Werten wurde mit Hilfe von Aggregationsexperimenten mit zeitaufgelösten Partikelgrößenmessungen untersucht. Bei pH-Werten von 6, 8 und 11 wurde für Laponit am Anfang der Experimente eine Anwesenheit der kleinen Aggregate beobachtet. In den ersten 10 min nahm die Partikelgröße von Laponit offensichtlich auf Grund von Sedimentation der Aggregate leicht ab (Abbildung 4.4, (a)). Danach zeigte Laponit eine relativ konstante mittlere Partikelgröße zwischen 32 nm und 40 nm. Bei  $\text{pH} = 3$  aggregierte Laponit auch, und es blieb die mittlere Größe der Aggregate während ganzer Versuchszeit konstant bei 65 nm. Bei pH-Werten von 2,5 und 2 wurde eine sehr schnelle Aggregation mit nachfolgender Abnahme der Partikelgröße auf Grund von Sedimentation festgestellt. Aggregation war so schnell, dass die Kolloide schon in den ersten Minuten ihre maximale Aggregatgröße von 3  $\mu\text{m}$  erreicht haben.

Für Na-Bentonit wurde, wie auch in den Titrationsexperimenten, keine Aggregation von  $\text{pH} = 3$  bis  $\text{pH} = 12$  festgestellt (Abbildung 4.4, (b)). Bei diesen pH-Werten zeigte Na-Bentonit eine konstante Partikelgröße von etwa 280 nm. Bei  $\text{pH} = 2,5$  wurde eine zeitliche Zunahme der Partikelgröße beobachtet. In vorliegender Arbeit wurden keine zeitlichen Änderungen der Partikelkonzentrationen gemessen. Deswegen konnte keine Ordnung der Aggregationskinetik bestimmt werden. Die Auswertung erfolgte durch die Anpassung der Messdaten nach der Gleichung 3.1 (Kapitel 3.3.2). In der Abbildung 4.4, (b) ist die ermittelte Anpassungsgleichung für  $\text{pH} = 2,5$  dargestellt. Bei  $\text{pH} = 2$  war die Aggregation, ähnlich wie für Laponit, sehr schnell. Schon in den ersten Minuten wurde eine maximale Aggregatgröße von etwa 3  $\mu\text{m}$  detektiert.

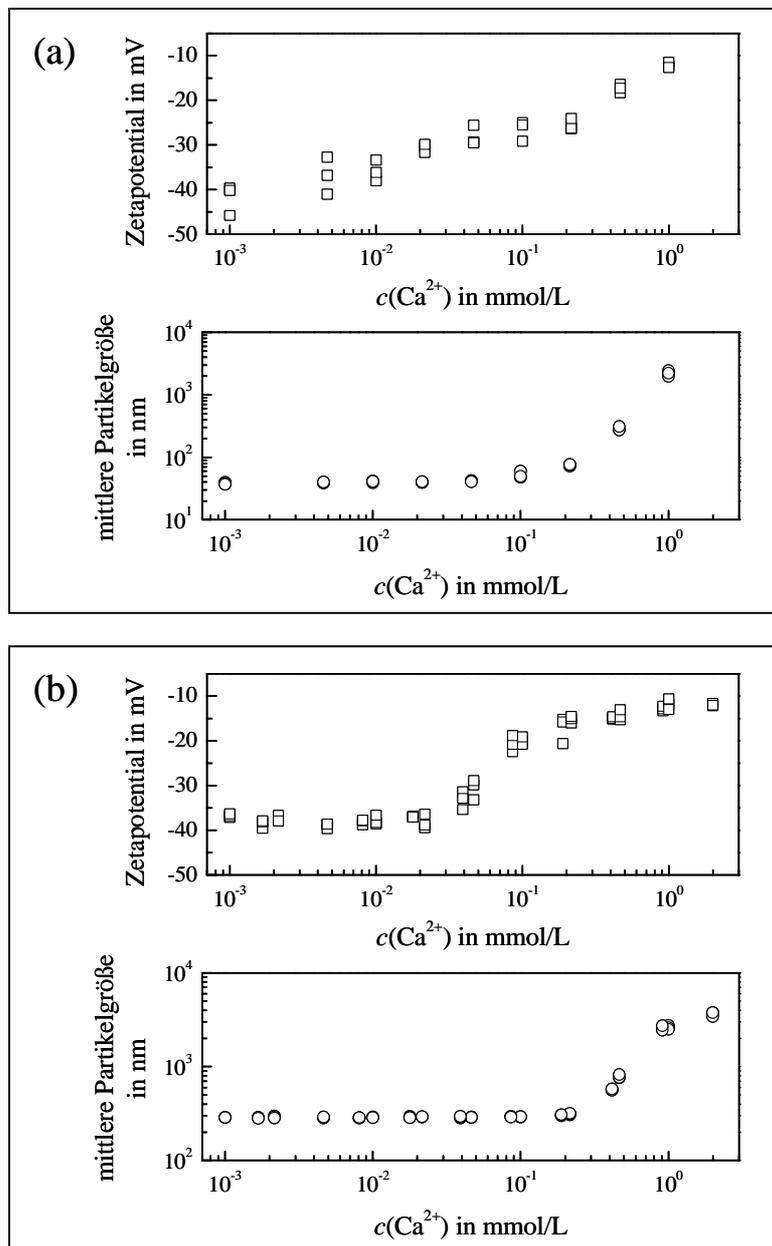


**Abbildung 4.4:** Zeitliche Änderung der mittleren Partikelgröße von Laponit (a) und Na-Bentonit (b) bei verschiedenen pH-Werten.

#### 4.2.2 Einfluss der Ionenstärke

Um den Einfluss der Ionenstärke auf das Aggregationsverhalten von Laponit und Na-Bentonit zu bestimmen, wurden Kolloiddispersionen mit der Lösung von  $\text{CaCl}_2$  titriert. In Abbildung 4.5 ist die Änderung des Zetapotentials und der mittleren Partikelgröße von Laponit und Na-Bentonit in Abhängigkeit von der Konzentration an  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen dargestellt. Die Oberflächenladung der beiden Kolloide blieb während der ganzen Titration negativ. Durch die Adsorption von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen an die Kolloidoberfläche änderte sich das Zetapotential von  $-40$  mV (Na-Bentonit) oder  $-46$  mV (Laponit) bis  $-10$  mV. Die Anlagerung von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen erfolgte offensichtlich durch Kationenaustauschprozesse an den Austauscherguppen der Kolloide. Ab einer  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration von  $0,2$  mmol/L und  $0,4$  mmol/L wurde entsprechend für Laponit und Na-Bentonit eine starke Aggregation beobachtet. Bei  $c(\text{Ca}^{2+}) = 1$  mmol/L wurden für

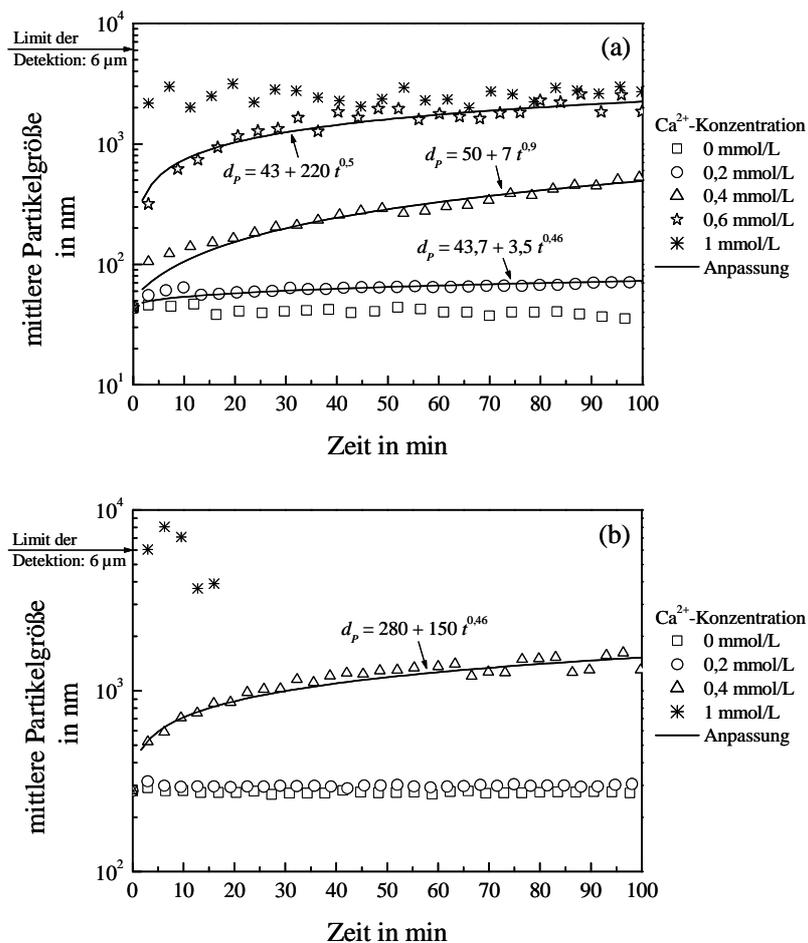
beide Kolloide Aggregate mit dem mittleren Partikeldurchmesser von etwa  $2,5 \mu\text{m}$  detektiert. Durch die Verringerung des negativen Zetapotentials nehmen die elektrostatischen Abstoßungskräfte ab und laut der DLVO-Theorie werden Partikel auf Grund der dominierenden van der Waals Anziehungskräfte aggregiert.



**Abbildung 4.5:** Zetapotential und mittlere Partikelgröße von Laponit (a) und Na-Bentonit (b) als Funktion der  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration.

Zur Charakterisierung der Aggregationskinetik von Laponit und Na-Bentonit bei unterschiedlichen  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen wurden zeitaufgelöste Partikelgrößenmessungen

durchgeführt. Abbildung 4.6 zeigt die zeitliche Änderung der Partikelgröße von Laponit und Na-Bentonit bei unterschiedlichen Konzentrationen an  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen. Es wurde eine Aggregation von Laponit ab einer  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration von 0,2 mmol/L (ähnlich, wie bei den Titrationsexperimenten) festgestellt. Die ermittelten Anpassungsfunktionen zeigen, dass die Aggregationsgeschwindigkeit mit zunehmender  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration zunimmt. Bei einer  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration von 1 mmol/L aggregierte Laponit so schnell, dass schon in den ersten Minuten eine maximale Aggregatgröße von etwa 2,5  $\mu\text{m}$  detektiert wurde. Versuche zur Aggregationskinetik bestätigten auch für Na-Bentonit die Ergebnisse der Titrationsexperimente. So aggregierte Na-Bentonit ab einer  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration von 0,4 mmol/L. Bei einer  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration von 1 mmol/L wurde auch eine sehr schnelle Aggregation beobachtet. Die Aggregate waren so groß, dass sie teilweise über der oberen Grenze des Messbereiches lagen.



**Abbildung 4.6:** Zeitliche Änderung der mittleren Partikelgröße von Laponit (a) und Na-Bentonit (b) bei verschiedenen  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen.

Die Ergebnisse der Aggregationsexperimente weisen darauf hin, dass die Änderungen in der chemischen Zusammensetzung (pH-Wert, Ionenstärke) des Grundwassers die Stabilität und Aggregation der Kolloide erheblich beeinflussen können. Die Aggregationsprozesse der Kolloide können ihrerseits eine wichtige Rolle beim kolloidgetragenen Transport der Metall(oid)e im Boden spielen.

### **4.3 Wechselwirkungen zwischen Kolloiden und Metall(oid)ionen**

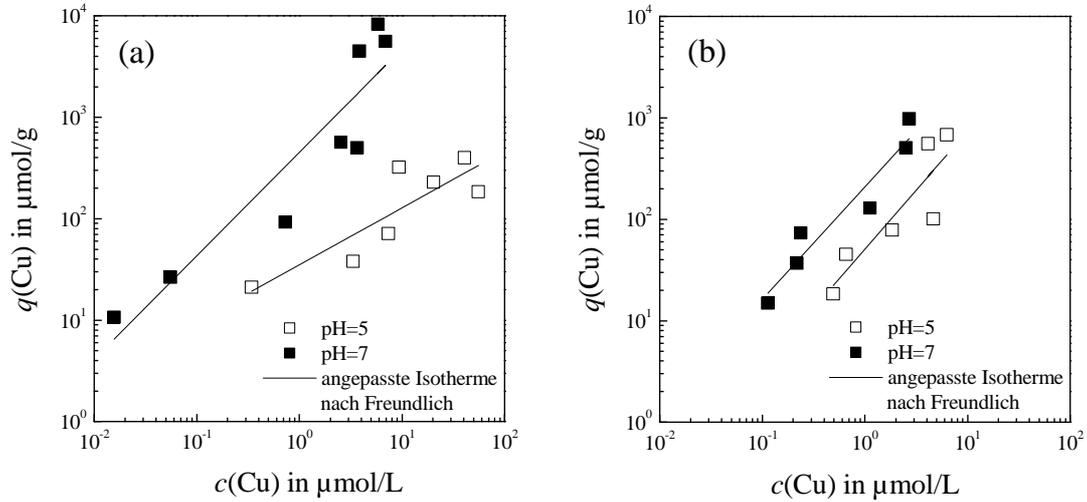
#### **4.3.1 Sorption der Metall(oid)e an anorganische Kolloide**

Um die Sorption von Metall(oid)en an Laponit und Na-Bentonit zu untersuchen, wurden Adsorptionsisothermen aufgenommen und  $AF^4$ -Messungen durchgeführt. Außerdem wurde die Sorption von Metallen an anorganische Kolloide mit Hilfe von Modellrechnungen charakterisiert.

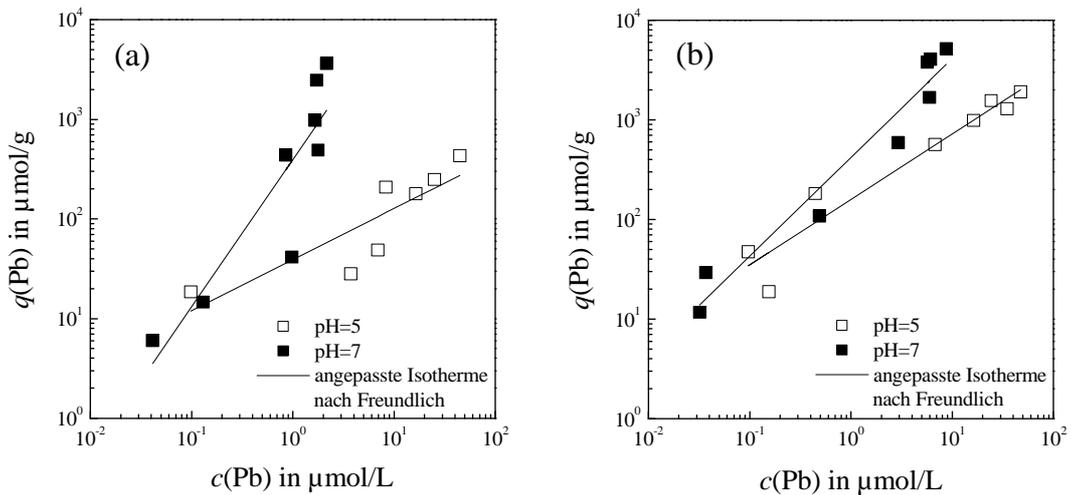
##### **4.3.1.1 Adsorptionsisothermen**

Adsorptionsisothermen von Metall(oid)en an Laponit und Na-Bentonit wurden bei pH-Werten von 5 und 7 aufgenommen. Für Laponit wurde bei  $pH = 7$  eine stärkere Sorption von Cu (Abbildung 4.7 (a)), Pb (Abbildung 4.8 (a)) und Zn (Abbildung 4.9 (a)) als bei  $pH = 5$  detektiert. Das ist charakteristisch für die Adsorption von Kationen der Schwermetalle an Tonminerale. Auf Grund der zunehmenden Deprotonierung von Hydroxylgruppen wird die Oberfläche des Tonminerals mit zunehmendem pH-Wert negativer geladen und die Anziehungskräfte zwischen den Kationen und der Kolloidoberfläche sind stärker. Na-Bentonit wies eine ähnliche Sorptionskapazität wie Laponit auf, allerdings war für Na-Bentonit der Einfluss des pH-Werts nicht so deutlich, wie für Laponit. Bei  $pH = 7$  zeigte Na-Bentonit eine leicht stärkere Sorption von Cu (Abbildung 4.7 (b)) und Pb (Abbildung 4.8 (b)) als bei  $pH = 5$ . Für Zn wurde kein signifikanter Einfluss des pH-Werts auf die Adsorption an Na-Bentonit festgestellt (Abbildung 4.9 (b)). Ein ähnliches Adsorptionsverhalten verschiedener Schwermetalle an Montmorillonit wurde von Abollino et al. (2003) [105] und Morton et al. (2001) [183] beschrieben. Kationen der Schwermetalle können an die Austauscherflächen und Kanten der Tonminerale adsorbiert werden. Bei niedrigen Elektrolytkonzentrationen ist die Adsorption an die Austauscherflächen ein dominierender Sorptionsmechanismus. Mit zunehmendem pH-Wert werden die lateralen Hydroxylgruppen zunehmend deprotoniert und die Adsorption von zweiwertigen Metallkationen an die Kanten der Tonminerale nimmt zu. Da Na-Bentonit eine deutlich kleinere laterale Oberfläche und

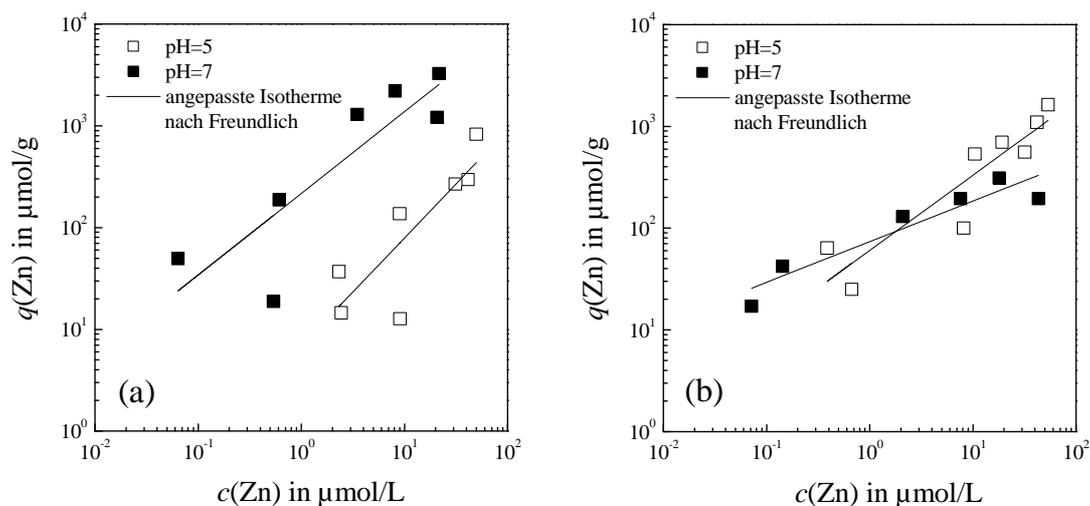
einen kleineren Anteil von Hydroxylgruppen als Laponit aufweist, ist der Einfluss des pH-Werts auf die Adsorption von Schwermetallkationen für Na-Bentonit geringer als für Laponit.



**Abbildung 4.7:** Adsorptionsisothermen von Cu an Laponit (a) und Na-Bentonit (b) bei pH-Werten von 5 und 7. Die Punkte stellen die Messwerte und die Linien die angepassten Isothermen nach Freundlich dar.



**Abbildung 4.8:** Adsorptionsisothermen von Pb an Laponit (a) und Na-Bentonit (b) bei pH-Werten von 5 und 7. Die Punkte stellen die Messwerte und die Linien die angepassten Isothermen nach Freundlich dar.



**Abbildung 4.9:** Adsorptionsisothermen von Zn an Laponit (a) und Na-Bentonit (b) bei pH-Werten von 5 und 7. Die Punkte stellen die Messwerte und die Linien die angepassten Isothermen nach Freundlich dar.

Der Einfluss des pH-Werts auf die Adsorption der zweiwertigen Metallkationen an Laponit und Na-Bentonit ist ebenfalls aus dem Vergleich der Freundlich-Konstanten ( $K_F$ ) zu erkennen, die bei pH = 7 größer sind als bei pH = 5 (Tabelle 4.2). Die Freundlich-Exponenten ( $n$ ) reagierten nicht deutlich auf die pH-Wert-Änderung. Die ermittelten Freundlich-Exponenten wiesen für bestimmte Kationen und pH-Werte auf eine günstige ( $n < 1$ ), lineare ( $n = 1$ ) oder ungünstige ( $n > 1$ ) Adsorptionsisotherme hin. Das ist offensichtlich die Konsequenz der schlechten Übereinstimmung des Modells mit den Messwerten. Es lässt sich daraus erkennen, dass das Modell nach Freundlich zur Beschreibung der Adsorption von Metallkationen an die Schichtsilikate nicht in allen Fällen geeignet ist.

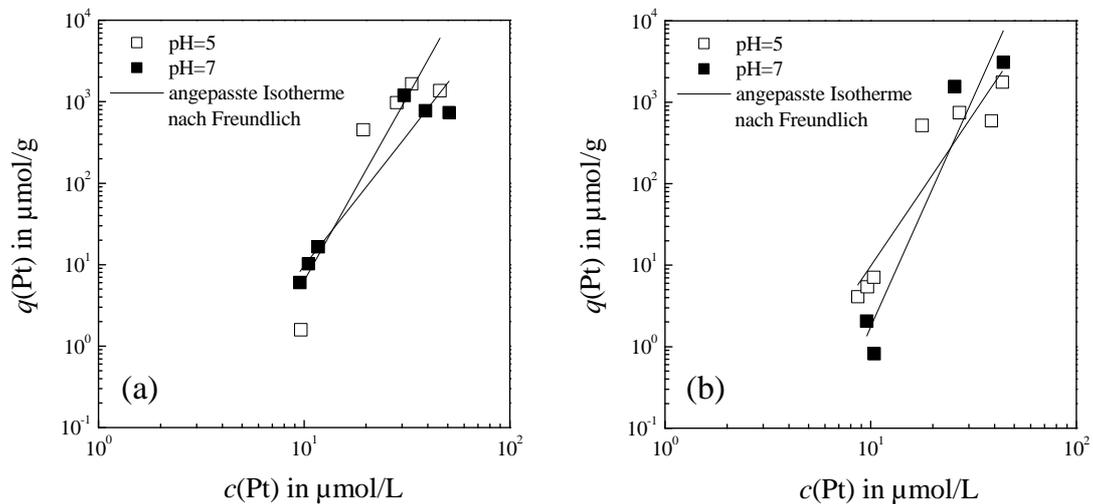
**Tabelle 4.2:** Freundlich-Konstanten ( $K_F$ ) und Freundlich-Exponenten ( $n$ ) berechnet aus den experimentellen Daten für die Adsorption von Metall(oid)en an Laponit und Na-Bentonit. Die Berechnung erfolgte durch lineare Regression der Messdaten.

Kolloid	Metall(oid)	pH-Wert	$K_F$ in $\frac{\mu\text{mol}^{(1-n)}\text{L}^n}{\text{g}}$	$n$
Laponit	Cu	5	35,2	0,56
Laponit	Cu	7	451,7	1,02
Laponit	Pb	5	39	0,51
Laponit	Pb	7	394,1	1,48
Laponit	Zn	5	6,8	1,06
Laponit	Zn	7	216,6	0,8
Laponit	Pt	5	$2 \cdot 10^{-4}$	4,5
Laponit	Pt	7	$6 \cdot 10^{-3}$	3,21
Laponit	As	5	n.d. <sup>(a)</sup>	n.d. <sup>(a)</sup>
Laponit	As	7	n.d. <sup>(a)</sup>	n.d. <sup>(a)</sup>
Na-Bentonit	Cu	5	50,9	1,16
Na-Bentonit	Cu	7	208,5	1,11
Na-Bentonit	Pb	5	158,8	0,66
Na-Bentonit	Pb	7	419,4	0,99
Na-Bentonit	Zn	5	60,6	0,74
Na-Bentonit	Zn	7	73,6	0,4
Na-Bentonit	Pt	5	$2 \cdot 10^{-3}$	3,74
Na-Bentonit	Pt	7	$4 \cdot 10^{-6}$	5,64
Na-Bentonit	As	5	n.d. <sup>(a)</sup>	n.d. <sup>(a)</sup>
Na-Bentonit	As	7	n.d. <sup>(a)</sup>	n.d. <sup>(a)</sup>

<sup>(a)</sup> n.d.: nicht detektierbar.

Die Abbildung 4.10 zeigt die Adsorptionsisothermen von Pt an Laponit und Na-Bentonit. Für Pt wurde eine deutlich schwächere Adsorption an Tonmineralen beobachtet als für Cu, Pb und Zn. Während Cu, Pb und Zn bei einer Metallkonzentration von 10  $\mu\text{mol/L}$  eine Beladung von 10 - 5000  $\mu\text{mol/g}$  zeigten, adsorbierte bei gleicher Metallkonzentration nur 1 - 10  $\mu\text{mol/g}$  Pt. Der pH-Wert wies keinen signifikanten Einfluss auf die Adsorption von Pt auf. Die schwache Adsorption von Pt an Laponit und Na-Bentonit wird ebenfalls in den sehr kleinen Werten der Freundlich-Konstanten widerspiegelt (Tabelle 4.2). Für As wurde bei pH-Werten von 5 und

7 keine signifikante Sorption an Laponit und Na-Bentonit festgestellt und es konnten daher keine Adsorptionsisothermen aufgenommen werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei den untersuchten pH-Werten Pt und As als negativ geladene oder neutrale Spezies vorliegen (Kapitel 2.2.4 und 2.2.5).



**Abbildung 4.10:** Adsorptionsisothermen von Pt an Laponit (a) und Na-Bentonit (b) bei pH-Werten von 5 und 7. Die Punkte stellen die Messwerte und die Linien die angepassten Isothermen nach Freundlich dar.

#### 4.3.1.2 Sorptionsmodellierung

Zur Charakterisierung der Sorption von Schwermetallen (Cu, Pb und Zn) an Laponit und Na-Bentonit wurden ebenfalls Modellrechnungen mit Hilfe des Modellierungsprogramms Visual MINTEQ durchgeführt. Die Ergebnisse der Modellrechnungen zeigten für Laponit (Tabelle 4.3) und Na-Bentonit (Tabelle 4.4) eine hohe Sorption der Schwermetallkationen an die Austauschflächen bei pH = 5. Bei pH = 7 nahm für beide Tonminerale die Bindung der Metallkationen an die Hydroxylgruppen der Kantenflächen zu. Dieser Effekt war für Kupfer und Blei besonders stark. Auf Grund der konkurrierenden Sorptionsprozesse wurden bei pH = 7 die Kationen der Schwermetalle teilweise aus den Austauschflächen zu den Hydroxylgruppen der Kantenflächen verdrängt. Ähnliche Effekte der Verschiebung von Metallkationen aus den Austauschflächen zu den Kantenflächen mit steigendem pH-Wert wurden für Cu und Montmorillonit beschrieben [183]. Wegen der zunehmenden Deprotonierung der lateralen Hydroxylgruppen nimmt die negative Ladung der Kantenflächen von

Tonmineralen mit zunehmendem pH-Wert zu. Als Konsequenz werden die Anziehungskräfte zwischen den Metallkationen und negativ geladenen Kantenflächen stärker. Die Modellrechnungen zeigten, dass dieser Effekt für Laponit besonders ausgeprägt war. Das ist wiederum auf die deutlich größere Kantenfläche und höhere Anzahl der lateralen Hydroxylgruppen von Laponit zurückzuführen.

**Tabelle 4.3:** Adsorption von Schwermetallen (Cu, Pb und Zn) an Laponit (Lap.) als Funktion der Konzentration von Laponit und des pH-Werts.

$\rho(\text{Lap.})$ in mg/L	pH	Metall	Menge des adsorbierten Metalls in %				
			experimentelle Daten	berechnete Daten			
			total	total	Austauscher- flächen	Kanten (niedrige Affinität)	Kanten (hohe Affinität)
200	5	Cu	69,6	99,63	95,85	0,74	3,04
		Pb	60	99,73	82	0,25	17,48
		Zn	76	99,35	99,27	0	0,08
	7	Cu	99	99,99	14,14	66,91	18,94
		Pb	95,7	99,99	18,72	61,28	19,99
		Zn	99,4	99,69	70,28	10,83	18,58
500	5	Cu	96,9	99,94	98,37	0,27	1,3
		Pb	98,9	99,97	76,44	0,08	23,45
		Zn	74,8	99,91	99,88	0	0,03
	7	Cu	99,7	100	15,55	43,77	40,68
		Pb	98,6	100	18,53	31,61	49,86
		Zn	94,6	99,96	64,77	3,59	31,6

Die für die Modellrechnungen ausgewählte Ausgangskonzentration der Schwermetalle liegt im gleichen Bereich, wie die Konzentrationen in natürlichen aquatischen Systemen. Es ist offensichtlich, dass diese Konzentration ( $10 \mu\text{mol/L}$ ) viel kleiner ist als die totale Kapazität der Oberflächengruppen der Tonminerale ( $190$  bzw.  $476 \mu\text{mol/L}$  für Na-Bentonit bei Konzentrationen von  $200$  und  $500 \text{ mg/L}$  und  $266$  bzw.  $665 \mu\text{mol/L}$  für Laponit bei Konzentrationen von  $200$  und  $500 \text{ mg/L}$ ). Die berechnete totale Menge des adsorbierten Schwermetalls war sehr hoch (etwa  $99\%$ ). Das stimmte sehr gut mit den experimentellen

Daten überein. Die Sorptionsexperimente zeigten ebenfalls eine starke Elimination von Schwermetallkationen aus deren Lösungen (von 60% bis 99,7% für Laponit (Tabelle 4.3) und von 93,3% bis 99,5% für Na-Bentonit (Tabelle 4.4)). Die Übereinstimmung der experimentellen Daten und Modellrechnungen weist darauf hin, dass bei der Schwermetallkonzentration von 10  $\mu\text{mol/L}$  (diese Konzentration wurde auch in den Säulenexperimenten eingesetzt) die Kapazität der Oberflächengruppen nicht ausgeschöpft ist und noch viele freie Sorptionsplätze an der Oberfläche von Laponit und Na-Bentonit vorhanden sind.

**Tabelle 4.4:** Adsorption von Schwermetallen (Cu, Pb und Zn) an Na-Bentonit (Bent.) als Funktion der Konzentration von Na-Bentonit und des pH-Werts.

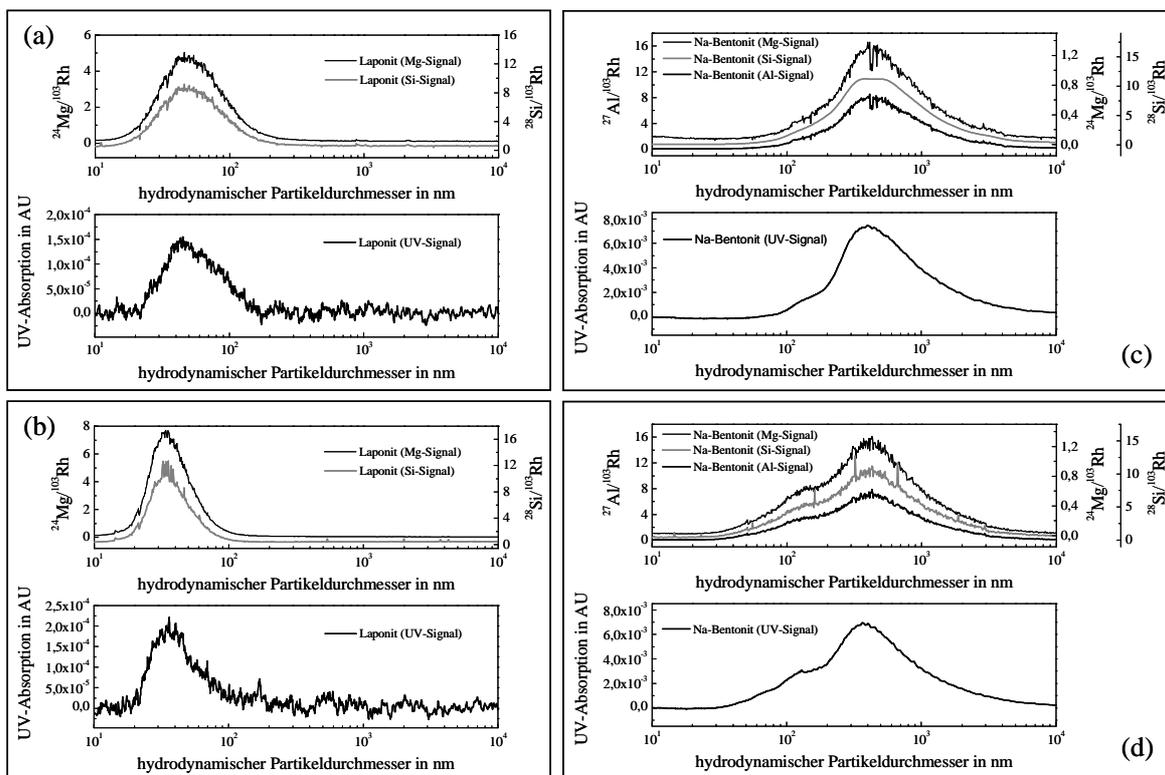
$\rho(\text{Bent.})$ in mg/L	pH	Metall	Menge des adsorbierten Metalls in %				
			experimentelle Daten	berechnete Daten			
			total	total	Austauscher- flächen	Kanten (niedrige Affinität)	Kanten (hohe Affinität)
200	5	Cu	93,3	99,55	98,66	0,18	0,71
		Pb	99	99,57	95,82	0,08	3,67
		Zn	97,1	99,27	99,25	0	0,02
	7	Cu	97,1	99,87	50,3	45,62	3,95
		Pb	99,4	99,83	55,79	40,05	3,99
		Zn	98,3	99,38	91,4	4,13	3,85
500	5	Cu	94,9	99,94	99,58	0,06	0,3
		Pb	98,4	99,95	93,92	0,03	6
		Zn	94,9	99,9	99,89	0	0,01
	7	Cu	98,5	99,98	43,35	47	9,63
		Pb	99,5	99,97	51,75	38,23	9,99
		Zn	99,2	99,91	90,42	1,58	7,91

#### 4.3.1.3 Asymmetrische Fluss-Feld-Fluss Fraktionierung (AF<sup>4</sup>)

Die Charakterisierung der Wechselwirkungen zwischen den anorganischen Kolloiden (Laponit und Na-Bentonit) und Metall(oid)en (Cu, Pb, Zn, Pt und As) erfolgte auch mit Hilfe der asymmetrischen Fluss-Feld-Fluss Fraktionierung. Der AF<sup>4</sup>-Kanal war mit einem UV-

Detektor und einem ICP-MS-System gekoppelt. Zur Detektion von Laponit wurden UV-, Mg- und Si-Signale aufgenommen. Na-Bentonit wurde mit Hilfe der UV-, Mg-, Si- und Al-Signale detektiert.

Die Ergebnisse der Kopplungsexperimente für Laponit und Na-Bentonit ohne Metall(oid)-zugabe zeigten für beide Kolloide eine gute Übereinstimmung der von unterschiedlichen Detektoren aufgenommenen Signale (Abbildung 4.11). Die UV-, Mg-, Si- und Al-Signale weisen einen ähnlichen Verlauf des hydrodynamischen Partikeldurchmessers auf und können daher für die Detektion von Laponit und Na-Bentonit als Tracer verwendet werden.



**Abbildung 4.11:**  $AF^4$ -Fraktogramme von Laponit (a), (b) und Na-Bentonit (c), (d) ohne Metall(oid)zugabe bei pH = 5 (a), (c) und pH = 7 (b), (d).

Aus den  $AF^4$ - und Bypass-Messungen wurden die Wiederfindungen von Laponit und Na-Bentonit berechnet (Tabelle 4.5). Es ist zu erkennen, dass die Wiederfindungen der Kolloide mit abnehmendem pH-Wert kleiner werden. Bei hohen pH-Werten ist die  $AF^4$ -Membran mehr negativ geladen und es kommt offensichtlich zur Abstoßung zwischen der Membranoberfläche und den ebenfalls negativ geladenen Kolloiden. Im Gegensatz dazu ist die Membran bei niedrigen pH-Werten wenig negativ geladen und die Kolloide werden durch

die Adsorption an die Membranoberfläche im Kanal zum Teil zurückgehalten. Tabelle 4.5 zeigt auch, dass die Wiederfindungen für Laponit kleiner sind, als für Na-Bentonit. Das ist offensichtlich auf die Löslichkeit von Laponitteilchen zurückzuführen, die normalerweise mit abnehmendem pH-Wert verstärkt wird [184].

**Tabelle 4.5:** Wiederfindungen von Laponit und Na-Bentonit ohne Metall(oid)-Dotierungen, berechnet aus AF<sup>4</sup>- und Bypass-Messungen.

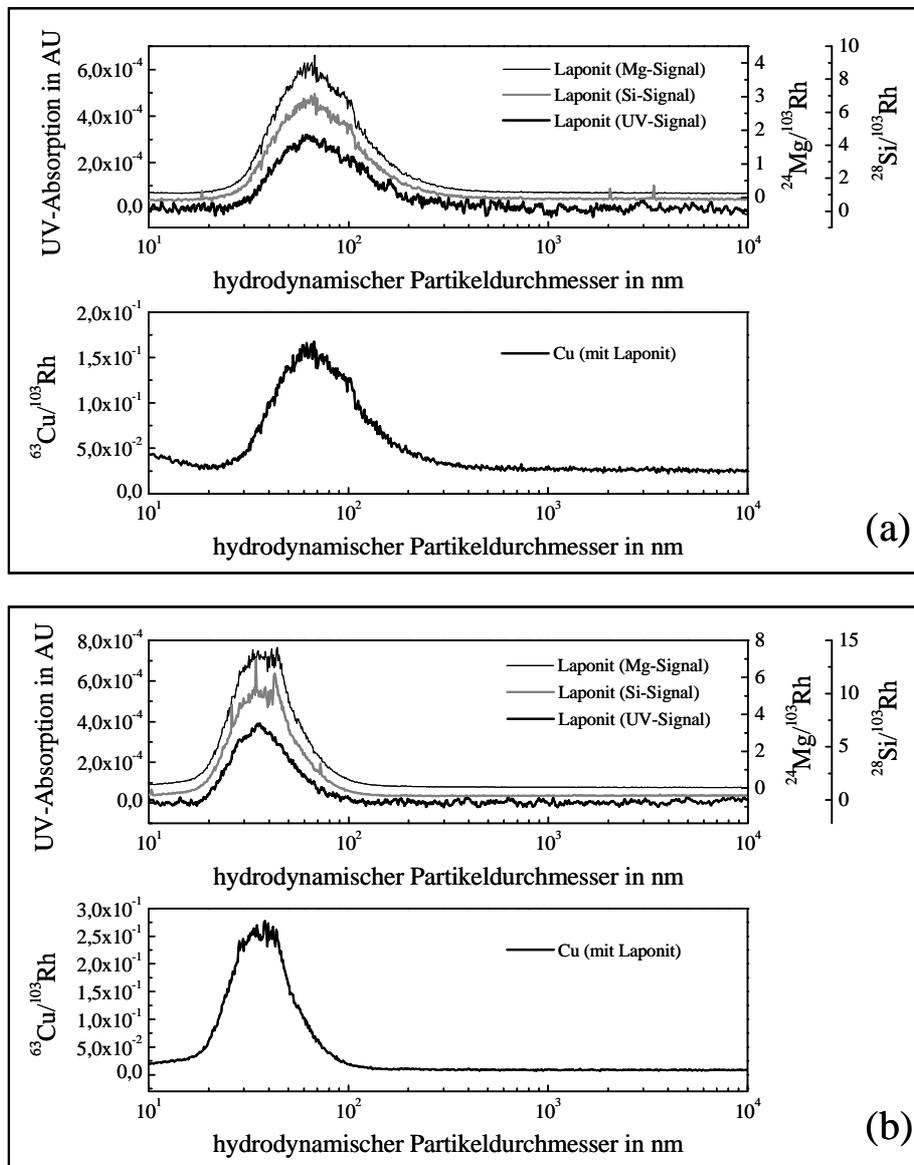
Probe	Wiederfindung in %			
	UV	Mg	Si	Al
Laponit (pH = 5)	31	61	64	-
Laponit (pH = 7)	44	79	76	-
Na-Bentonit (pH = 5)	73	73	77	80
Na-Bentonit (pH = 7)	83	86	77	90

Aus der Tabelle 4.5 ist es auch zu erkennen, dass die Wiederfindungen der UV-, Mg-, Si- und Al-Signale für Na-Bentonit gut miteinander übereinstimmen. Für Laponit sind die Wiederfindungen des UV-Signals deutlich kleiner, als die Wiederfindungen des Mg- und Si-Signals. Dieser Unterschied kann durch die Lichtstreuungseigenschaften der Partikel erklärt werden. Mit Hilfe des UV-Detektors werden anorganische Kolloide, die keine signifikante UV-Absorption aufweisen, überwiegend durch die von Lichtstreuung verursachte Abschwächung der Lichtintensität detektiert. Da die Streuintensität der Partikel mit der 6. Potenz des Partikeldurchmessers abnimmt (Kapitel 2.5.1), streuen Laponitkolloide das Licht deutlich schwächer, als Na-Bentonitkolloide. Daher können bei der Detektion von Laponit mit Hilfe des UV-Detektors Probleme mit der Messgenauigkeit entstehen.

Die AF<sup>4</sup>/ICP-MS-Messungen bestätigten die Ergebnisse der Titrationsexperimente (Kapitel 4.2.1). Laponit-Kolloide zeigten eine leichte Aggregation. Während bei pH = 7 für Laponit eine mittlere Partikelgröße von etwa 34 nm detektiert wurde, bildeten sich bei pH = 5 Laponit-Aggregate mit einer mittleren Partikelgröße von 50 nm (Abbildung 4.11 (a), (b)). Na-Bentonit blieb relativ stabil und zeigte bei gleichen pH-Werten keine signifikante Aggregation (Abbildung 4.11 (c), (d)).

Die Ergebnisse der AF<sup>4</sup>/ICP-MS-Kopplungsexperimente für Laponit- und Na-Bentonitproben mit Cu-Dotierungen zeigten für beide Proben jeweils eine Kupferfraktion, die im Ablauf des

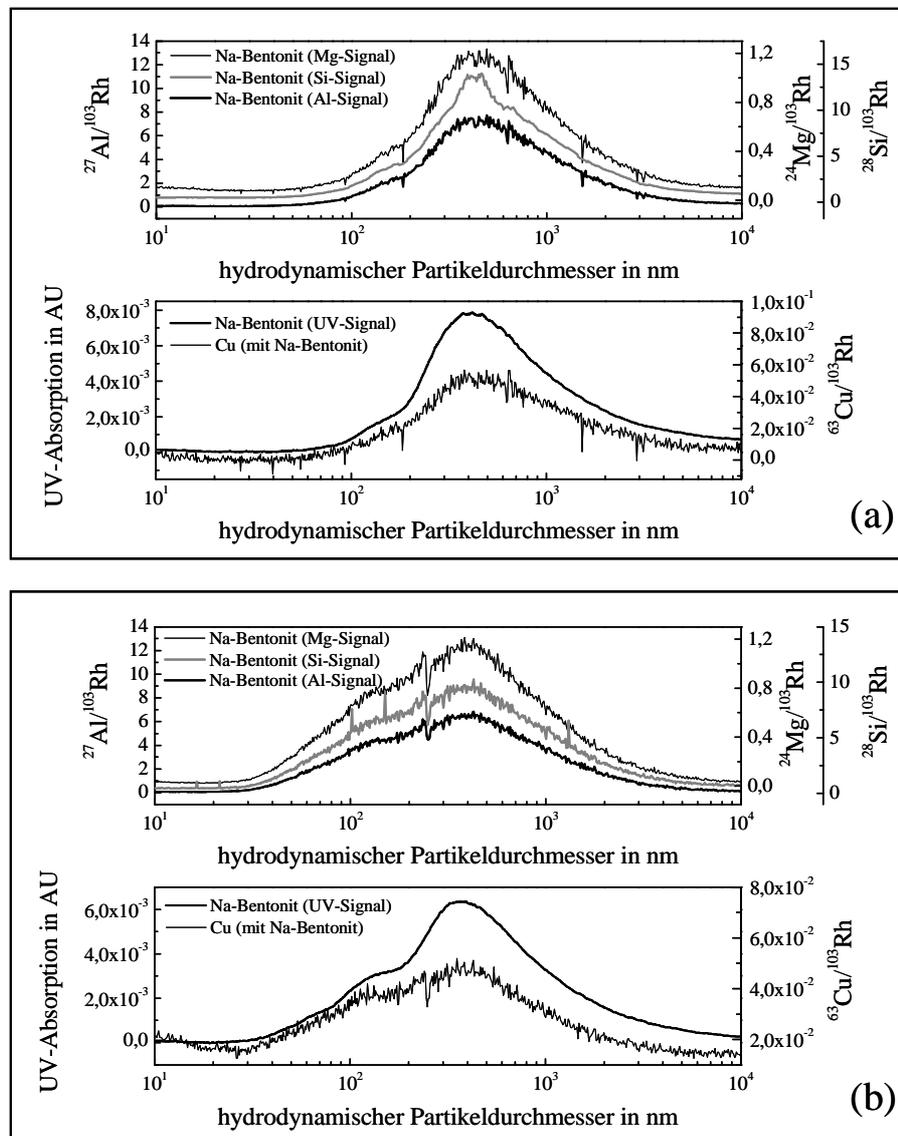
AF<sup>4</sup>-Kanals für pH-Werte von 5 und 7 bei gleichen Elutionszeiten (oder Partikelgrößen) detektiert wurde, wie die jeweilige Kolloidfraktion (Abbildung 4.12 und Abbildung 4.13).



**Abbildung 4.12:** AF<sup>4</sup>-Fraktogramme von Laponit in Anwesenheit von Cu bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b).

Außerdem wiesen die Fraktogramme von Kupfer den gleichen Verlauf auf, wie die Fraktogramme des jeweiligen Kolloids. Das weist darauf hin, dass Kupfer offensichtlich an der Oberfläche von Laponit und Na-Bentonit adsorbiert vorlag. Mit Hilfe der asymmetrischen Fluss-Feld-Fluss Fraktionierung werden nur diese Metallionen fraktioniert und detektiert, die gebunden oder adsorbiert an den Kolloiden durch den AF<sup>4</sup>-Kanal wandern können. Die freien

und gelösten Metallkationen, die deutlich kleiner sind, als die Membran-Trenngrenze (300 Da), verlassen den AF<sup>4</sup>-Kanal zusammen mit dem Querfluss schon bei der Injektion und Fokussierung. Aus den Fraktogrammen ist es ebenfalls deutlich zu erkennen, dass Kupfer gleichmäßig an die kleinen und großen Kolloide verteilt war.



**Abbildung 4.13:** AF<sup>4</sup>-Fraktogramme von Na-Bentonit in Anwesenheit von Cu bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b).

**Tabelle 4.6:** Wiederfindungen von Laponit, Na-Bentonit und Metall(oid)en, berechnet aus AF<sup>4</sup>- und Bypass-Messungen.

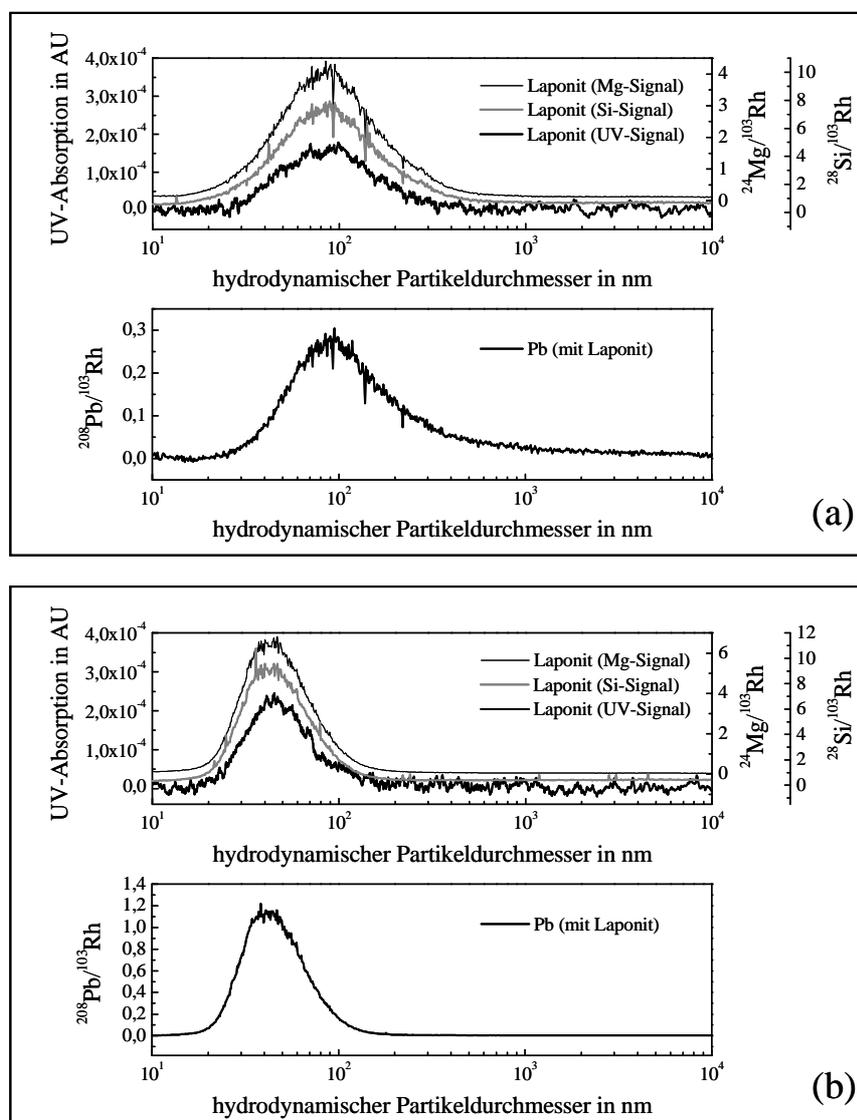
Probe	Wiederfindung in %								
	UV	Mg	Si	Al	Cu	Pb	Zn	Pt	As
Laponit mit Cu (pH = 5)	55	50	46	-	51	-	-	-	-
Laponit mit Cu (pH = 7)	41	78	82	-	93	-	-	-	-
Na-Bentonit mit Cu (pH = 5)	78	72	77	77	20	-	-	-	-
Na-Bentonit mit Cu (pH = 7)	79	87	78	88	50	-	-	-	-
Laponit mit Pb (pH = 5)	44	55	53	-	-	58	-	-	-
Laponit mit Pb (pH = 7)	48	79	72	-	-	96	-	-	-
Na-Bentonit mit Pb (pH = 5)	71	71	72	75	-	37	-	-	-
Na-Bentonit mit Pb (pH = 7)	87	88	78	88	-	52	-	-	-
Laponit mit Zn (pH = 5)	80	53	54	-	-	-	45	-	-
Laponit mit Zn (pH = 7)	33	76	75	-	-	-	86	-	-
Na-Bentonit mit Zn (pH = 5)	74	75	71	78	-	-	20	-	-
Na-Bentonit mit Zn (pH = 7)	89	86	72	87	-	-	98	-	-
Laponit mit Pt (pH = 5)	- <sup>(b)</sup>	39	35	-	-	-	-	2,2	-
Laponit mit Pt (pH = 7)	- <sup>(b)</sup>	48	40	-	-	-	-	1,9	-
Na-Bentonit mit Pt (pH = 5)	- <sup>(b)</sup>	55	43	45	-	-	-	18,8	-
Na-Bentonit mit Pt (pH = 7)	- <sup>(b)</sup>	78	76	69	-	-	-	4,4	-
Laponit mit As (pH = 5)	38	53	59	-	-	-	-	-	n.d. <sup>(a)</sup>
Laponit mit As (pH = 7)	40	73	69	-	-	-	-	-	1
Na-Bentonit mit As (pH = 5)	71	70	69	78	-	-	-	-	n.d. <sup>(a)</sup>
Na-Bentonit mit As (pH = 7)	84	83	73	81	-	-	-	-	n.d. <sup>(a)</sup>

<sup>(a)</sup> n.d.: nicht detektierbar.

<sup>(b)</sup> Die Berechnung der Wiederfindungen des UV-Signals war für die Kolloidproben in Anwesenheit von Pt auf Grund der UV-Absorption der Pt-Spezies nicht möglich.

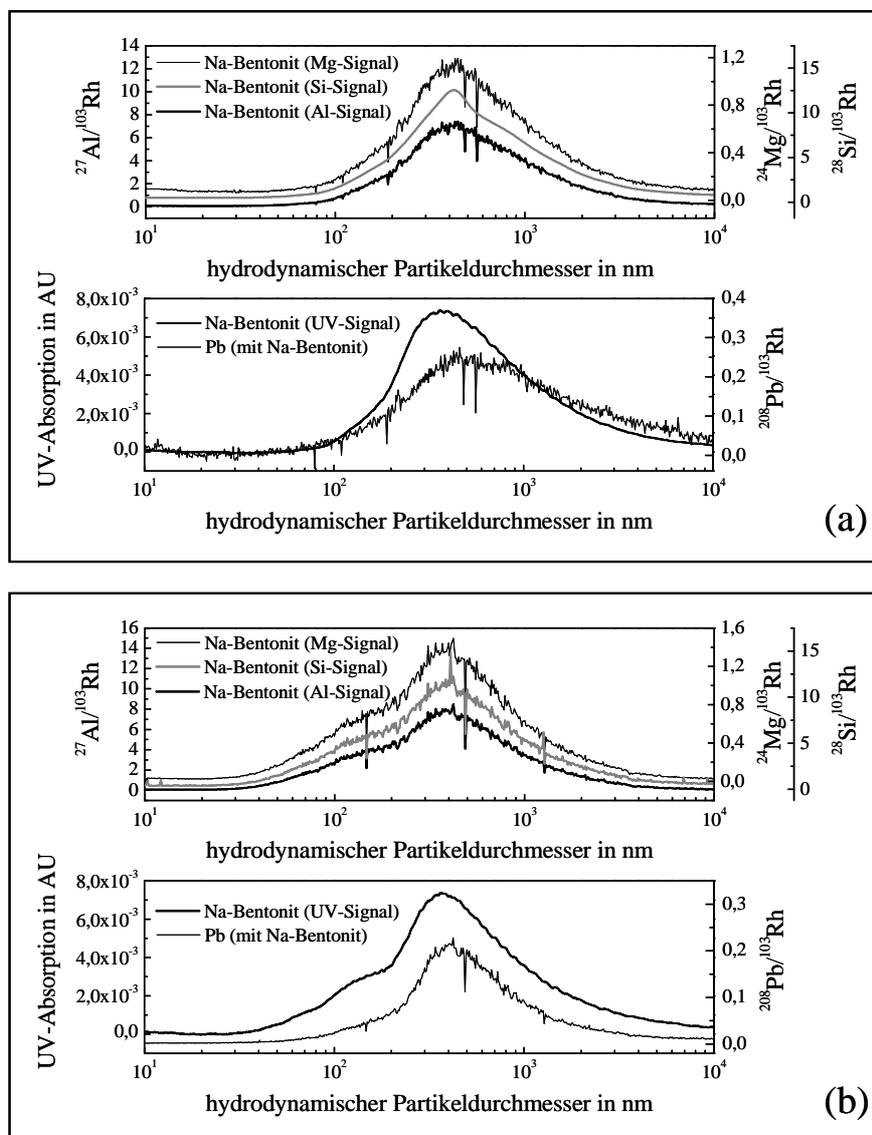
Die Wiederfindungen zeigten, dass die Sorption des Kupfers an Laponit und Na-Bentonit mit zunehmendem pH-Wert zunimmt (Tabelle 4.6). Das stimmte mit den Ergebnissen der Sorptionsexperimente überein. Allerdings wurde in AF<sup>4</sup>-Experimenten eine etwas kleinere Menge des an die Kolloidoberfläche adsorbierten Kupfers detektiert, als in den Sorptionsexperimenten beobachtet oder durch die Modellrechnungen vorausgesagt wurde. Das ist wahrscheinlich einerseits auf die Verschiebung des Sorptionsgleichgewichts während der Injektions- und Fokussierungsphasen zurückzuführen. Bei der Injektion und Fokussierung wird die Probe im Kanal mit dem Eluenten gewaschen. Dadurch konnte ein Teil des adsorbierten Metalls aus der Kolloidoberfläche desorbiert und aus dem Kanal zusammen mit

dem Querfluss ausgespült werden. Andererseits konnten die Metallkationen auf Grund der Konkurrenz zwischen den Sorptionsplätzen an der Kolloid- und Membranoberfläche während der Elution aus der Kolloidoberfläche desorbiert und an die Membranoberfläche adsorbiert werden. Außerdem werden die an die Kolloidoberfläche adsorbierten Metallkationen zusammen mit dem jeweiligen Kolloid während der Fraktionierung an die Membranoberfläche adsorbiert. Das alles führt zur Erniedrigung der Wiederfindungen von Metallen in AF<sup>4</sup>-Experimenten. Ähnlich, wie für Laponitproben ohne Zugabe der Metall(oid)e wurde die Bildung der Aggregate bei pH = 5 auch für Laponitproben mit Cu-Dotierung beobachtet. Im Gegensatz dazu wurde für Na-Bentonit keine signifikante Aggregation festgestellt.



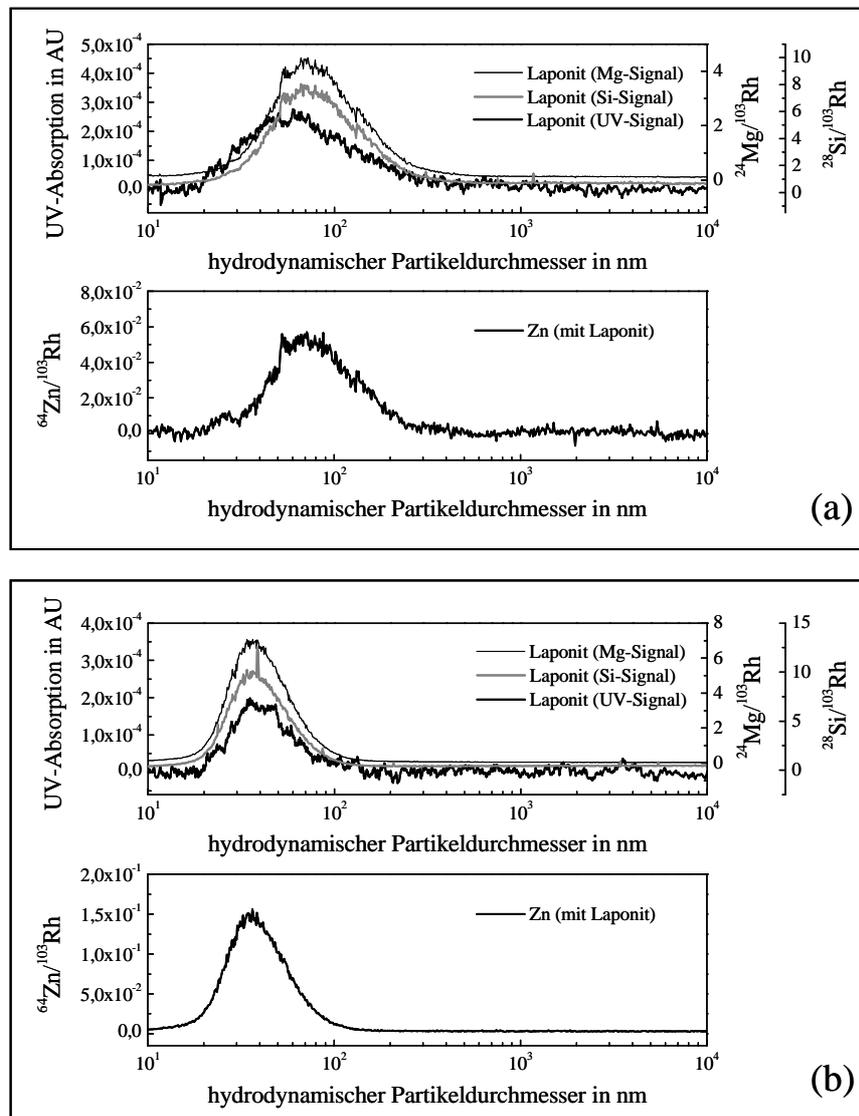
**Abbildung 4.14:** AF<sup>4</sup>-Fraktogramme von Laponit in Anwesenheit von Pb bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b).

Die AF<sup>4</sup>-Fraktogramme der Kolloidproben mit Pb-Dotierungen zeigten für Laponit (Abbildung 4.14) und Na-Bentonit (Abbildung 4.15) auch eine Pb-Fraktion bei gleichen Elutionszeiten, wie die entsprechende Kolloidfraktion. Bleikationen waren offensichtlich ebenfalls an die Oberfläche von Laponit und Na-Bentonit adsorbiert. Ähnlich, wie Kupfer zeigte Blei auch eine gleichmäßige Verteilung an den unterschiedlich großen Kolloiden. Auch für die Kolloidproben mit Pb-Dotierungen wurde bei pH = 7 verstärkte Adsorption von Blei an die Oberfläche von Laponit und Na-Bentonit beobachtet. Die AF<sup>4</sup>-Experimente mit Laponitproben in Anwesenheit von Blei bestätigten die Bildung der Laponitaggregate bei pH = 5.

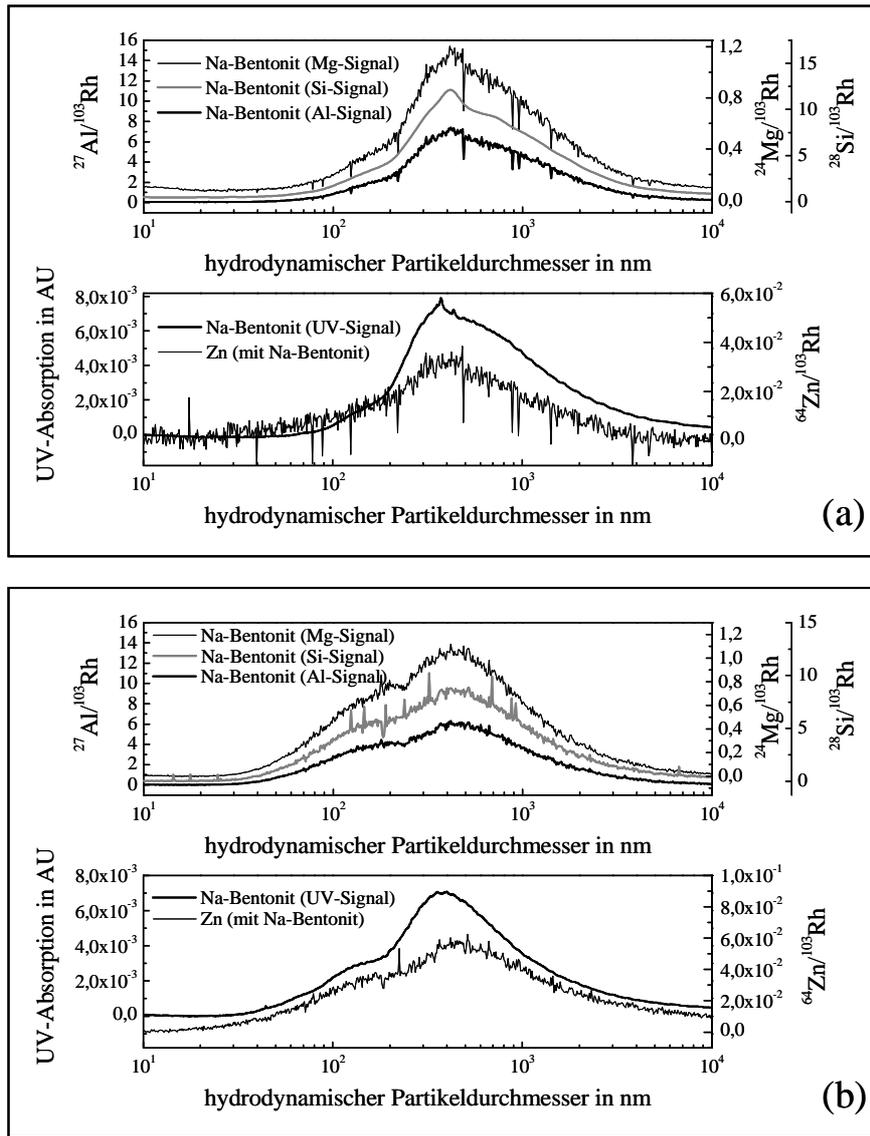


**Abbildung 4.15:** AF<sup>4</sup>-Fraktogramme von Na-Bentonit in Anwesenheit von Pb bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b).

Die Ergebnisse der Fraktionierung von Laponit- und Na-Bentonitproben mit Zn-Dotierungen waren ähnlich, wie für die Kolloidproben mit Cu- und Pb-Dotierungen. Es wurde auch für Zn eine Adsorption an die Kolloidoberfläche beobachtet. Bei  $\text{pH} = 7$  sorbierte Zn an Laponit und Na-Bentonit stärker als bei  $\text{pH} = 5$  (Tabelle 4.6). Die Fraktogramme von Laponit- und Na-Bentonitproben mit Zn-Dotierungen sind in Abbildung 4.16 und Abbildung 4.17 dargestellt.



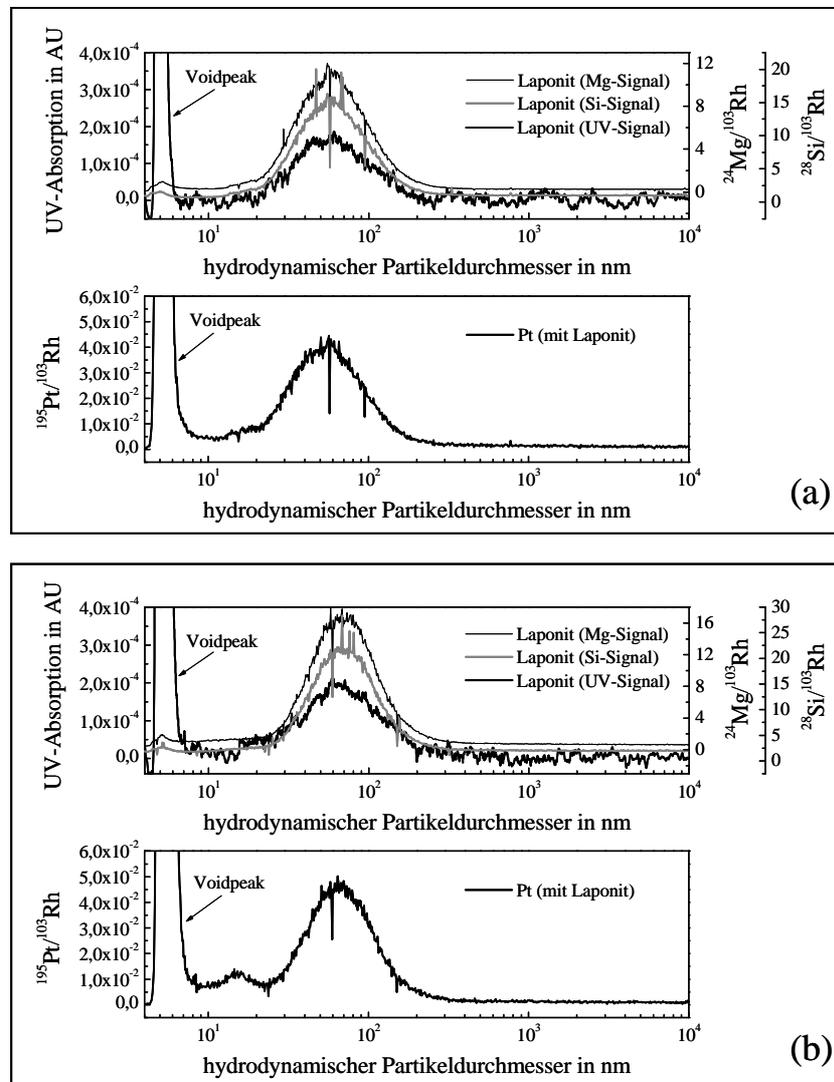
**Abbildung 4.16:** AF<sup>4</sup>-Fraktogramme von Laponit in Anwesenheit von Zn bei  $\text{pH} = 5$  (a) und  $\text{pH} = 7$  (b).



**Abbildung 4.17:** AF<sup>4</sup>-Fraktogramme von Na-Bentonit in Anwesenheit von Zn bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b).

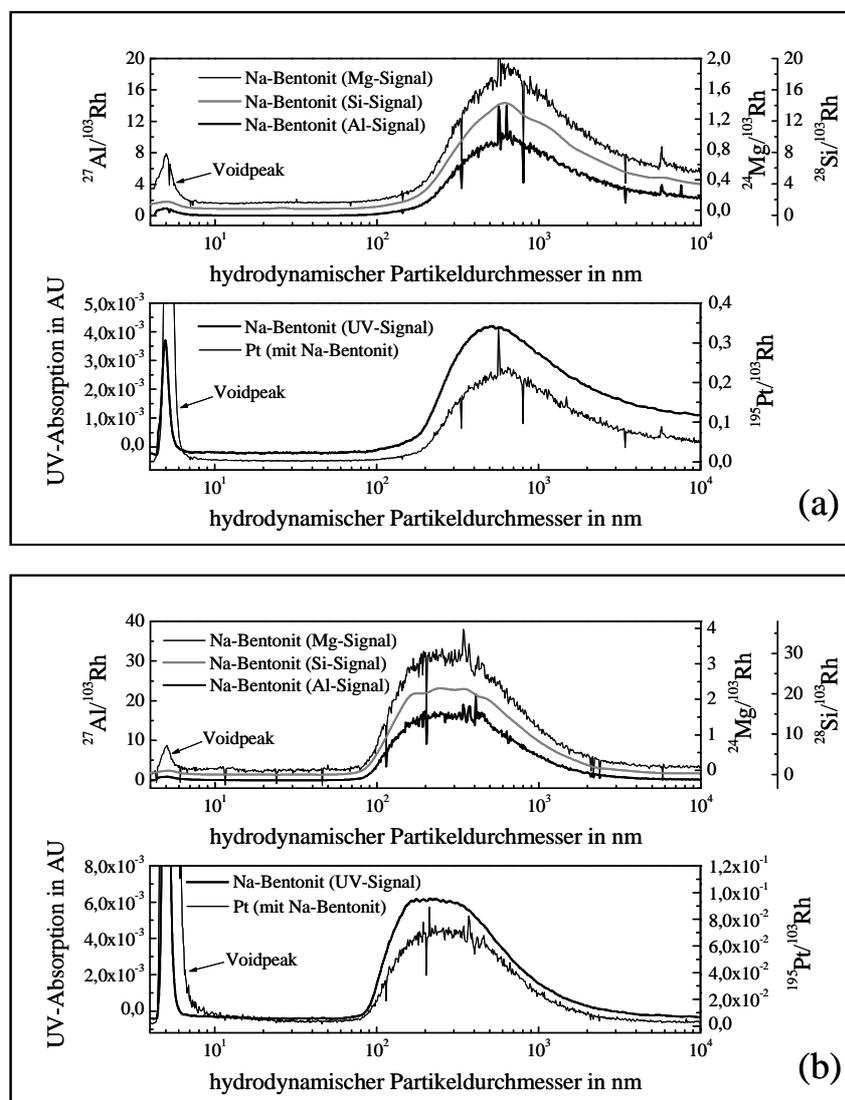
Die AF<sup>4</sup>/ICP-MS-Experimente wurden auch für Laponit und Na-Bentonit in Anwesenheit von anionischen Metall(oid)en (Pt und As) durchgeführt. Die Fraktogramme der Kolloidproben mit Pt-Dotierungen sind für Laponit in Abbildung 4.18 und für Na-Bentonit in Abbildung 4.19 dargestellt. Wie aus den AF<sup>4</sup>-Fraktogrammen zu erkennen ist, eluierte ein Teil von Platin als so genannter Voidpeak. Die Entstehung des Voidpeaks bei der asymmetrischen Fluss-Feld-Fluss Fraktionierung wird vom System verursacht und ist auf die Elution von nicht retardierten Kolloiden oder gelösten Stoffen zurückzuführen. In dieser Arbeit wurde für die Herstellung der Pt-Proben Dihydrogenhexachloroplatinat(IV) ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) verwendet. Es ist bekannt aus der Literatur, dass in wässriger Phase Anionen von Hexachloroplatinat(IV) durch

die Hydrolyse- und Deprotonierungsreaktionen zu den verschiedenen Chloroqua- und Chlorhydroxoplatinkomplexen reagieren [57, 58]. Bei pH-Werten von 5 und 7 können dadurch folgende Pt-Komplexe entstehen:  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ,  $[\text{PtCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ ,  $[\text{PtCl}_5(\text{OH})]^{2-}$  und  $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]^{2-}$  (Abbildung 2.10, Kapitel 2.2.5). Bei der Injektion und Fokussierung werden offensichtlich die in der wässrigen Phase gelösten und negativ geladenen Pt-Komplexe durch die Abstoßung von der ebenfalls negativ geladenen Membran im  $\text{AF}^4$ -Kanal auf bestimmter Höhe festgehalten. Beim Starten der Elution werden diese Pt-Spezies schnell und ohne Retardierung aus dem Kanal ausgespült und als Voidpeak detektiert. Hierbei ist zu beachten, dass das starke UV-Signal des Voidpeaks auf die UV-Absorption der Pt-Komplexe zurückzuführen ist.



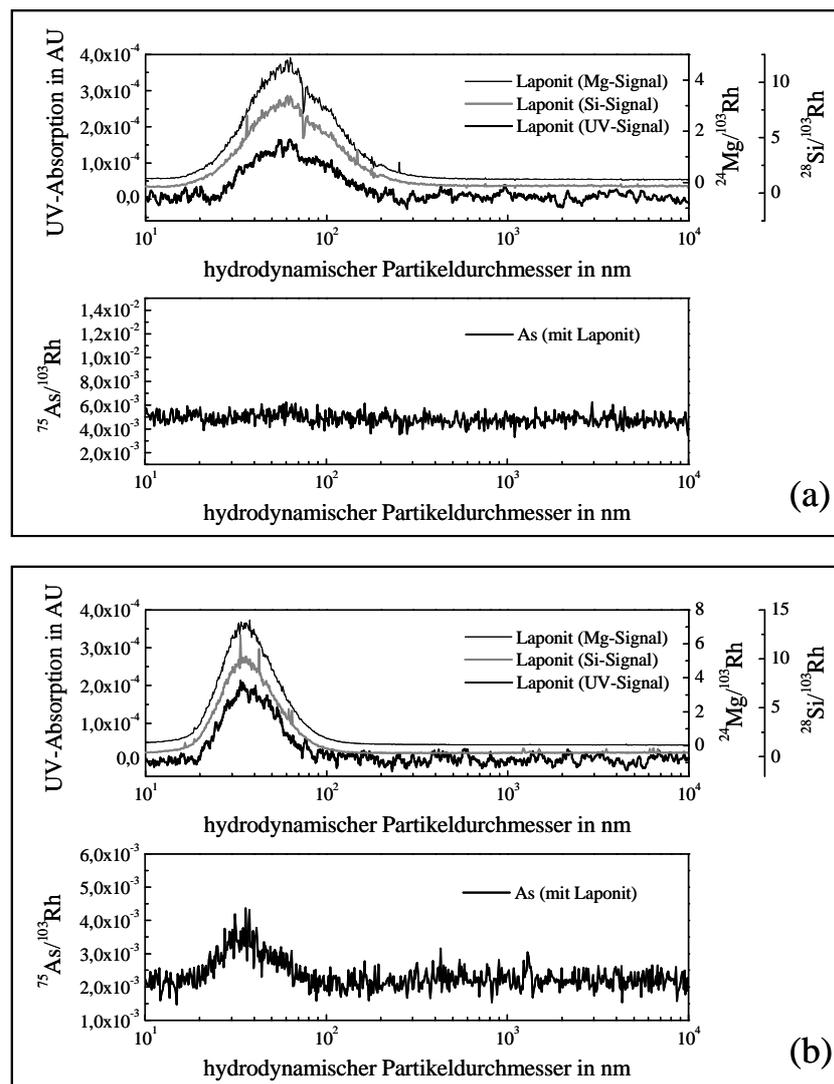
**Abbildung 4.18:**  $\text{AF}^4$ -Fraktogramme von Laponit in Anwesenheit von Pt bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b).

Die AF<sup>4</sup>-Fraktogramme zeigen für Laponit und Na-Bentonit, dass ein Teil des Platins bei gleicher Elutionszeit (oder Partikelgröße) eluiert, wie das entsprechende Kolloid. Die sehr gute Übereinstimmung der Pt-Signale mit den Signalen des jeweiligen Kolloids weist darauf hin, dass ein Teil der Pt-Spezies an die Kolloide adsorbierte. Die Berechnungen der Wiederfindungen zeigten, dass etwa 2% vom gesamten Platin an die Oberfläche des Laponits adsorbiert war. Im Gegensatz dazu adsorbierte Na-Bentonit bis zu 19% Platin (Tabelle 4.6). Während für Laponit kein signifikanter Einfluss des pH-Werts auf die Adsorption des Platins festgestellt wurde, nahm die Adsorption von Pt an Na-Bentonit mit abnehmendem pH-Wert zu.



**Abbildung 4.19:** AF<sup>4</sup>-Fraktogramme von Na-Bentonit in Anwesenheit von Pt bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b).

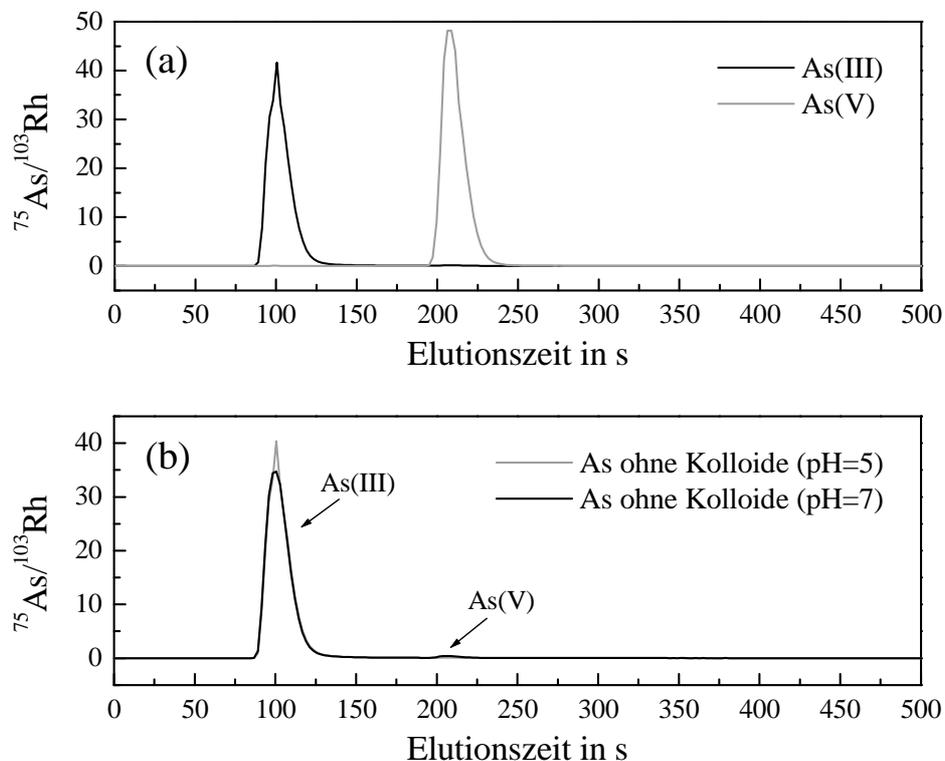
Die Pt-Spezies zeigten einen Einfluss auf die Aggregation von Na-Bentonit. Die Aggregation verstärkte sich mit abnehmendem pH-Wert. Während bei pH = 7 der Einfluss von Pt auf die Aggregation relativ klein war, wurden bei pH = 5 Aggregate von Na-Bentonit mit dem mittleren Partikeldurchmesser von etwa 600 nm detektiert (Abbildung 4.19). Die Pt-Spezies bewirkten offensichtlich durch die Anlagerung an die Oberfläche eine Vernetzung der Kolloide. Für Laponitproben wurde ein leichter Einfluss von Pt auf die Aggregation bei pH = 7 festgestellt.



**Abbildung 4.20:** AF<sup>4</sup>-Fraktogramme von Laponit in Anwesenheit von As bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b).

Die AF<sup>4</sup>/ICP-MS-Experimente wiesen bei pH-Werten von 5 und 7, ähnlich wie die Sorptionsexperimente, keine Adsorption von As an die Oberfläche von Na-Bentonit auf

(Abbildung F.1, Anhang F). Laponitkolloide zeigten bei  $\text{pH} = 5$  ebenfalls keine Adsorption von As. Bei  $\text{pH} = 7$  eluierte allerdings ein kleiner Teil von As zusammen mit Laponit. Die Berechnung der Wiederfindungen ergab, dass der Anteil des an die Laponitoberfläche adsorbierten Arsens nur 1% des gesamten Arsens beträgt (Tabelle 4.6). Die Fraktogramme von Laponit in Anwesenheit von As sind in Abbildung 4.20 dargestellt. Um die As-Speziation in den Proben zu bestimmen und dadurch Rückschlüsse auf die Sorptionsmechanismen zu ziehen, wurden ionenchromatographische Messungen (IC/ICP-MS) durchgeführt. Erst wurden die Standardlösungen von As(III) und As(V) in die IC-Säule injiziert. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigten eine gute Unterscheidbarkeit von As(III) und As(V) (Abbildung 4.21, (a)). Für As(III) und As(V) wurde entsprechend eine Elutionszeit von 101 s und 207 s bestimmt.



**Abbildung 4.21:** IC-Chromatogramme der As(III)- und As(V)-Standardlösungen (a) und der kolloidfreien As-Lösungen bei  $\text{pH} = 5$  und  $\text{pH} = 7$  (b).

Mit Hilfe der IC/ICP-MS-Kopplung wurden außerdem die kolloidfreien As-Lösungen ( $\text{pH} = 5$ ,  $\text{pH} = 7$ ) charakterisiert, die aus der selben Stammlösung angesetzt waren, wie die kolloidhaltigen As-Lösungen. Die Ergebnisse zeigten, dass As bei beiden  $\text{pH}$ -Werten überwiegend als As(III) vorlag (Abbildung 4.21, (b)). Nur bei  $\text{pH} = 7$  war ein kleiner Anteil

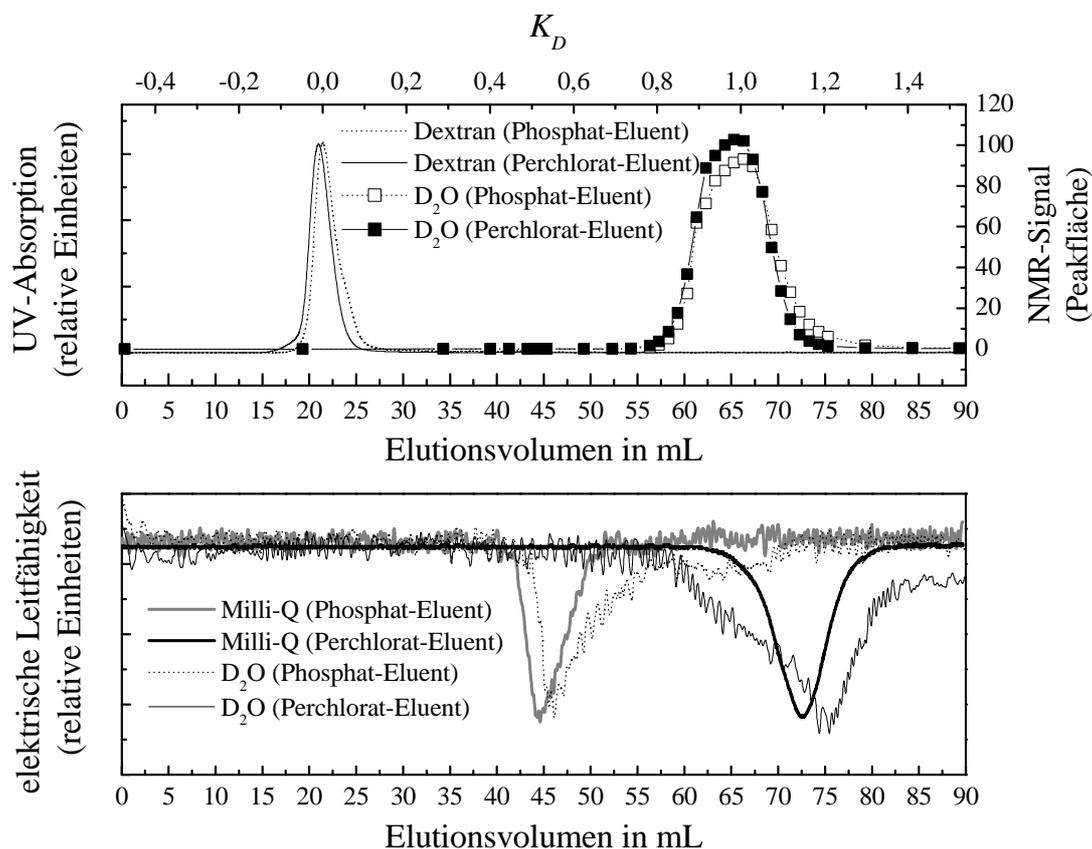
von As (1,9%) zu As(V) oxidiert. Während bei pH-Werten zwischen 5 und 7 die undissoziierte arsenige Säure ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) die dominierende As(III)-Spezies in der wässrigen Phase ist, tritt As(V) bei gleichen pH-Werten hauptsächlich als negativ geladene Spezies ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ) auf (Abbildung 2.9 (b), Kapitel 2.2.4). Deswegen kann die Adsorption der kleinen As-Fraktion an Laponit bei  $\text{pH} = 7$  durch die Bildung der Oberflächenkomplexe zwischen den negativen As(V)-Spezies und lateralen Hydroxylgruppen von Laponit erklärt werden. Ähnliche Prozesse der Bildung der Oberflächenkomplexe zwischen den As(V)-Spezies und Hydroxylgruppen der Oxide und Tonminerale sind aus der Literatur bekannt [61, 185].

### 4.3.2 Bildung von metall-organischen Komplexen (Größenausschlusschromatographie)

#### 4.3.2.1 Bestimmung der Parameter der SEC-Säule

Um die Ergebnisse der größenausschlusschromatographischen Charakterisierung der Wechselwirkungen zwischen Metall(oid)en und NOM richtig beurteilen zu können, wurden die Parameter der SEC-Säule bestimmt. Eine genaue Bestimmung des Ausschluss- und Permeationsvolumens und schließlich des Verteilungskoeffizienten ( $K_D$ ) ist besonders wichtig, um zwischen den größenausschlusschromatographischen Trennmechanismen und Sorptionseffekten zu unterscheiden. Das Ausschluss- und Permeationsvolumen der SEC-Säule wurde für die beiden eingesetzten Eluenten (Perchlorat- und Phosphat-Eluent) bestimmt. Durch die Injektionen der Lösungen von Dextran Blue wurde ein Ausschlussvolumen von 21 mL für den Perchlorat-Eluenten und 21,4 mL für den Phosphat-Eluenten detektiert (Abbildung 4.22). Die Bestimmung des Permeationsvolumens erfolgte durch die Injektion des demineralisierten Wassers und Deuteriumoxids ( $\text{D}_2\text{O}$ ). Die Injektion des demineralisierten Wassers zeigte verschiedene Ergebnisse für die Phosphat- und Perchlorat-Eluenten. Das „negative“ Signal der elektrischen Leitfähigkeit wurde für den Phosphat- und Perchlorat-Eluenten entsprechend beim Elutionsvolumen von 44,5 mL und 72,5 mL detektiert. Die erzielten Ergebnisse weisen darauf hin, dass bei der Bestimmung des Permeationsvolumens ein großer Fehler auftreten kann. Die Detektion des „negativen“ Signals der elektrischen Leitfähigkeit bei der Injektion des demineralisierten Wassers kann zu verfälschten Ergebnissen führen. Dabei werden nicht die injizierten Wassermoleküle detektiert, sondern nur das Feld mit der niedrigen elektrischen Leitfähigkeit. Die Wanderungsgeschwindigkeit dieses Feldes in der Säule ist offensichtlich unter anderem von

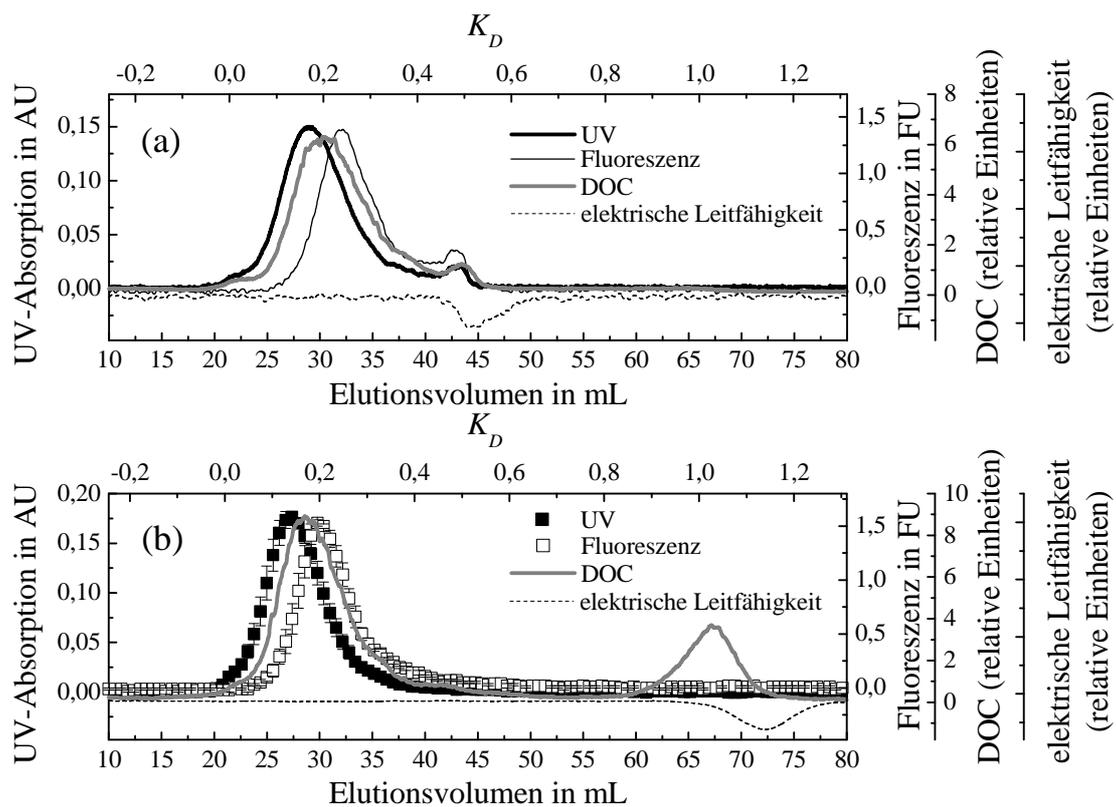
der Adsorptions- und Desorptionskinetik der Ionen des Eluenten abhängig. Die Anwendung des Deuteriumoxids führte zu gleichen Ergebnissen für die Phosphat- und Perchlorat-Eluenten. So wurde für beide Eluenten das Permeationsvolumen von 66 mL detektiert (Abbildung 4.22).



**Abbildung 4.22:** Bestimmung des Ausschluss- und Permeationsvolumens der SEC-Säule (TSK HW 50 S) für die Phosphat- und Perchlorat-Eluenten.

#### 4.3.2.2 Charakterisierung von NOM

Die NOM-Proben wurden mit Hilfe der Größenausschlusschromatographie charakterisiert. NOM wurde als UV-, Fluoreszenz- und DOC-Signale detektiert. Abbildung 4.23 zeigt die Chromatogramme der NOM-Proben ohne Zugabe der Metall(oid)e für die Phosphat- und Perchlorat-Eluenten. Die Chromatogramme wurden bei pH = 7 aufgenommen.



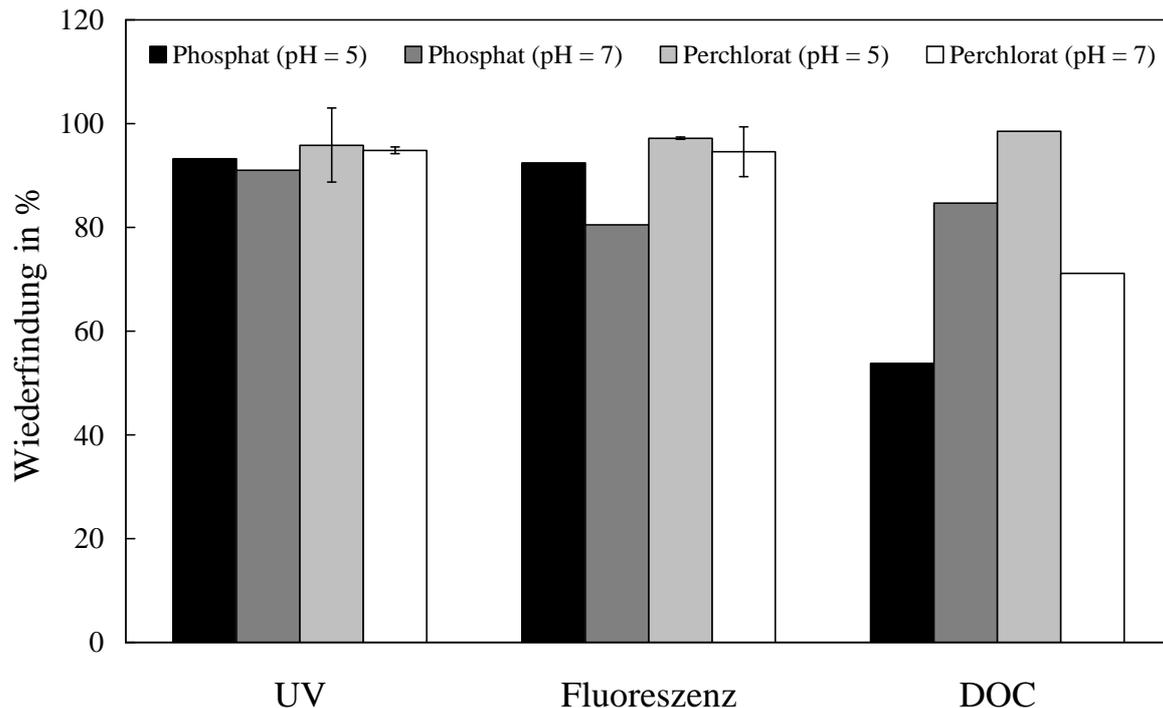
**Abbildung 4.23:** SEC-Chromatogramme der NOM-Probe ohne Zugabe der Metall(oid)e. Die Chromatogramme wurden mit Phosphat- (a) und Perchlorat-Eluenten (b) bei pH = 7 aufgenommen. Die Mittelwerte und Standardabweichungen der UV- und Fluoreszenz-Signale für den Perchlorat-Eluenten wurden aus zwei Messungen berechnet.

Das Elutionsvolumen ( $V_E$ ) des UV-Signals war kleiner als das Elutionsvolumen des DOC-Signals und betrug  $V_E = 28,9$  mL ( $K_D = 0,17$ ) bzw.  $V_E = 30,2$  ( $K_D = 0,2$ ) für den Phosphat-Eluenten und  $V_E = 27,2$  mL ( $K_D = 0,14$ ) bzw.  $V_E = 28,6$  ( $K_D = 0,17$ ) für den Perchlorat-Eluenten. Die relativ hohe spezifische UV-Absorption (SUVA, die auf die DOC-Konzentration normierte UV-Absorption bei  $\lambda = 254$  nm) der großen NOM-Moleküle ist auf die hohe Dichte der Doppelbindungen zurückzuführen. Ähnliche Effekte wurden bereits von Specht et al. (2000) [177] und Abbt-Braun et al. (2004) [186] beschrieben. Das Fluoreszenz-Signal zeigte ein größeres Elutionsvolumen als die UV- und DOC-Signale. Das Peakmaximum für das Fluoreszenz-Signal wurde bei  $V_E = 32$  mL ( $K_D = 0,24$ ) für den Phosphat-Eluenten und bei  $V_E = 29,8$  mL ( $K_D = 0,2$ ) für den Perchlorat-Eluenten detektiert. Im Vergleich zu großen Molekülen weisen kleine Moleküle eine mehr starre Struktur auf. Als Konsequenz wird die absorbierte Energie überwiegend wieder als Licht freigesetzt. Dieser

Effekt wurde auch in der Literatur bereits beschrieben [81, 177, 186].

Die Chromatogramme zeigten eine zweite NOM-Fraktion bei  $V_E = 43,2$  mL ( $K_D = 0,49$ ) für den Phosphat-Eluenten und bei  $V_E = 67,2$  mL ( $K_D = 1,03$ ) für den Perchlorat-Eluenten. Diese Fraktion kann als der so genannte „Salzpeak“ interpretiert werden. Es soll beachtet werden, dass die Ionenstärke der Proben nicht der Ionenstärke des Eluenten angepasst wurde. Das kann man aus der Abnahme des Signals der elektrischen Leitfähigkeit erkennen (Abbildung 4.23). Der „Salzpeak“ wurde für beide Eluenten von diesem „negativen Peak“ der elektrischen Leitfähigkeit gefolgt. Die Retardierung dieser NOM-Fraktion in der Säule ist auf die Änderung der elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den NOM-Molekülen und der stationären Phase zurückzuführen. Die Anwesenheit der zweiten Fraktion von Huminstoffen in den Proben ohne Anpassung der Ionenstärke ist aus früheren Studien [186, 187, 188] bekannt. Die Ergebnisse der SEC-Messungen von NOM-Proben bei pH = 5 waren ähnlich, wie die Ergebnisse bei pH = 7 und sind in Abbildung G.1 (Anhang G) dargestellt.

Für NOM wurden aus den UV-, Fluoreszenz- und DOC-Signalen die Wiederfindungen berechnet (Abbildung 4.24). Die UV- und Fluoreszenz-Signale zeigten hohe Wiederfindungen (zwischen 80% und 100%). Das weist darauf hin, dass die NOM-Fraktionen mit der hohen spezifischen UV-Absorption und Fluoreszenz mit dem Gelmaterial der eingesetzten SEC-Säule nicht stark wechselwirken. Der pH-Wert zeigte dabei keinen signifikanten Einfluss. Die aus dem DOC-Signal berechneten Wiederfindungen waren relativ niedrig. Offensichtlich sorbierten die NOM-Moleküle mit der niedrigen spezifischen UV-Absorption und Fluoreszenz auf der stationären Phase der SEC-Säule irreversibel.

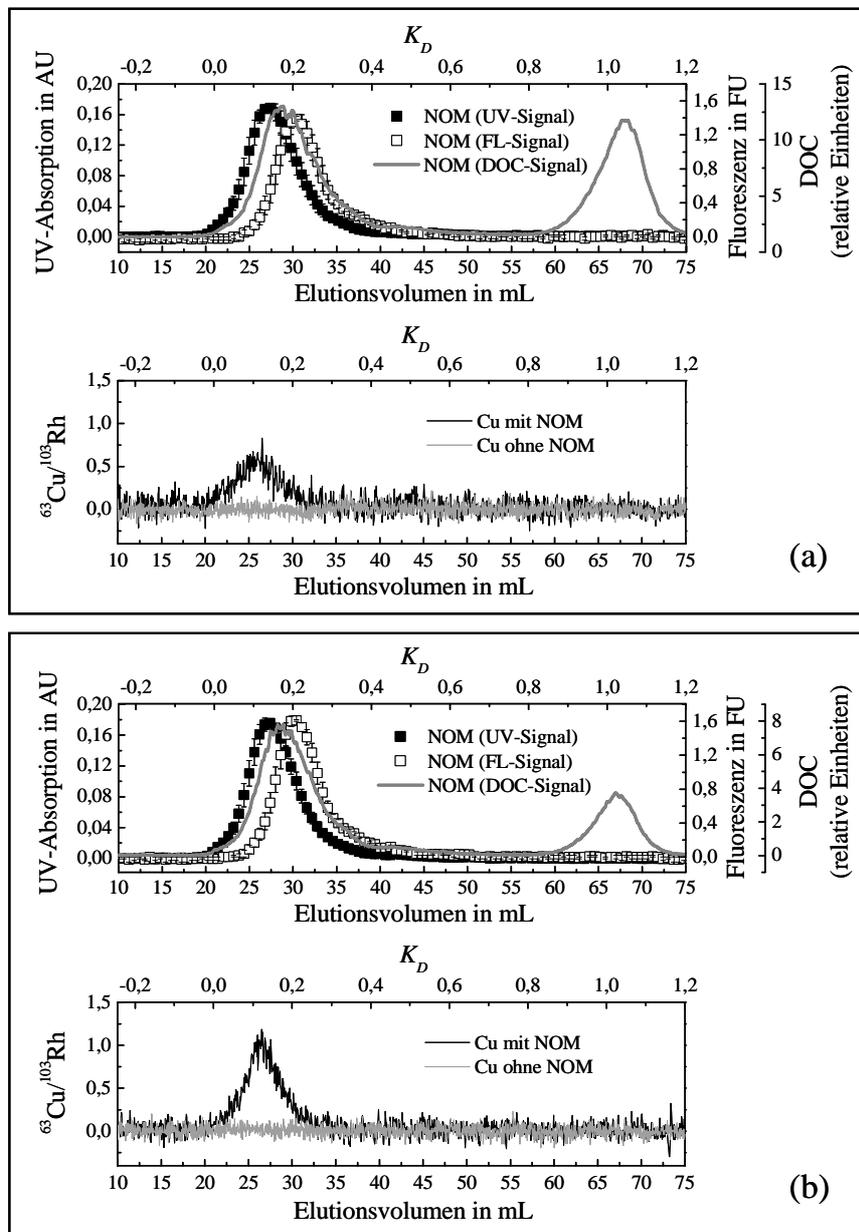


**Abbildung 4.24:** Wiederfindungen von NOM in Abwesenheit von Metall(oid)en bei pH-Werten von 5 und 7. Die Mittelwerte und Standardabweichungen der UV- und Fluoreszenz-Wiederfindungen für den Perchlorat-Eluenten wurden aus zwei Messungen berechnet.

#### 4.3.2.3 Wechselwirkungen zwischen Metall(oid)en und NOM

Die Metall(oid)-NOM-Wechselwirkungen wurden mit Hilfe der Multidetektions-Größenausschlusschromatographie charakterisiert. Dafür wurden SEC/UV/FL/DOC und SEC/UV/FL/ICP-MS Kopplungen verwendet. Die Ergebnisse der SEC-Messungen für die NOM-Proben in Anwesenheit von Cu und für Cu-Lösungen ohne NOM bei pH-Werten von 5 und 7 sind in Abbildung 4.25 dargestellt. Die UV-, Fluoreszenz- und DOC-Signale wiesen keinen signifikanten Unterschied zu den entsprechenden Signalen der NOM-Proben in Abwesenheit der Metall(oid)e auf. Die aus UV-, Fluoreszenz- und DOC-Signalen berechneten Wiederfindungen von NOM waren auch ähnlich, wie für die Proben ohne Metall(oid)e. Die Wiederfindungen von NOM sind für die Proben mit Metall(oid)-Dotierungen in Abbildung H.1 (Anhang H) dargestellt. Während für Kupfer in Anwesenheit von NOM ein Peak detektiert wurde, zeigten die Injektionen der Kupferlösungen in Abwesenheit von NOM keinen eindeutig erkennbaren Durchbruch am Säulenausgang. In Anwesenheit von NOM eluierte Kupfer bei  $V_E = 25,9$  mL ( $K_D = 0,11$ ) für pH = 5 und bei  $V_E = 26,3$  mL ( $K_D = 0,12$ ) für pH = 7. Bei diesen Elutionszeiten werden die NOM-Moleküle mit großer Molmasse

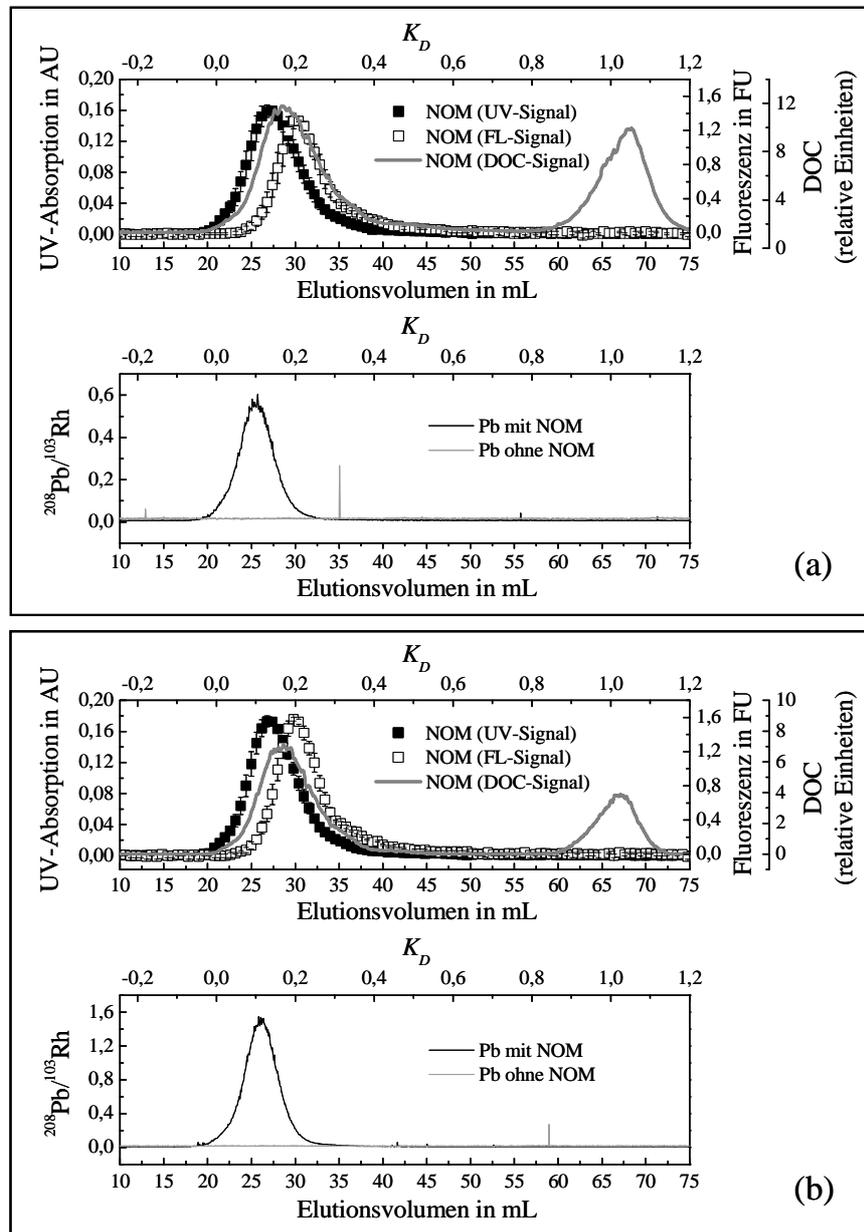
eluiert. Das weist darauf hin, dass die  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen offensichtlich an die hochmolekularen organischen Substanzen gebunden waren.



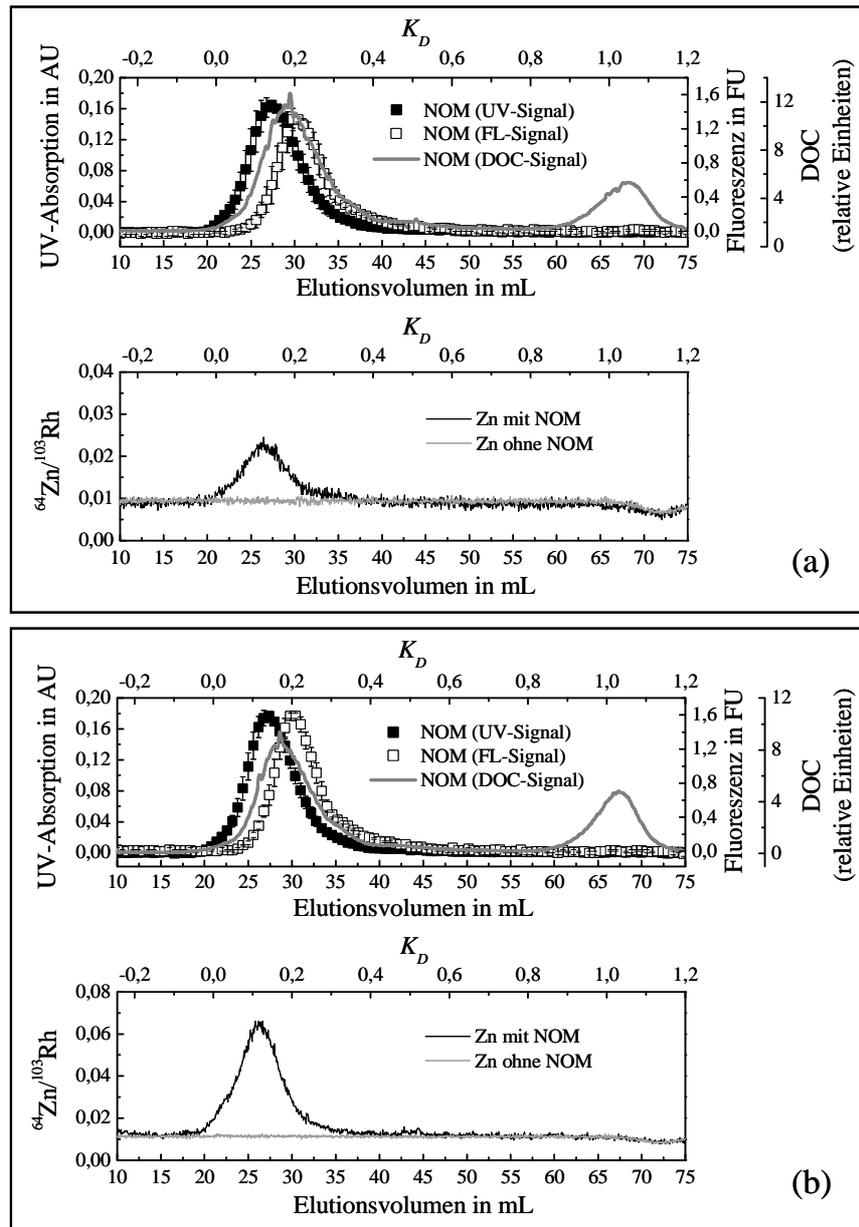
**Abbildung 4.25:** SEC-Chromatogramme von  $\text{Cu}^{2+}$  in An- und Abwesenheit von NOM. Die Chromatogramme wurden mit einem Perchlorat-Eluenten bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b) aufgenommen. Die Mittelwerte und Standardabweichungen der UV- und Fluoreszenzsignale wurden aus zwei Messungen berechnet.

Die Bildung der Metall-NOM-Komplexe wurde auch für Pb und Zn bei pH-Werten von 5 und 7 beobachtet. Die Chromatogramme von Pb und Zn in An- und Abwesenheit von NOM sind

entsprechend in Abbildung 4.26 und Abbildung 4.27 dargestellt. Die Chromatogramme wiesen ebenfalls die Bindung der  $\text{Pb}^{2+}$ - und  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen an die NOM-Moleküle mit großer Molmasse auf. Ähnlich wie für  $\text{Cu}^{2+}$  wurde auch für  $\text{Pb}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  bei beiden pH-Werten am Säulenausgang kein Peak in Abwesenheit von NOM detektiert.



**Abbildung 4.26:** SEC-Chromatogramme von  $\text{Pb}^{2+}$  in An- und Abwesenheit von NOM. Die Chromatogramme wurden mit einem Perchlorat-Eluenten bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b) aufgenommen. Die Mittelwerte und Standardabweichungen der UV- und Fluoreszenzsignale wurden aus zwei Messungen berechnet.



**Abbildung 4.27:** SEC-Chromatogramme von  $\text{Zn}^{2+}$  in An- und Abwesenheit von NOM. Die Chromatogramme wurden mit einem Perchlorat-Eluenten bei  $\text{pH} = 5$  (a) und  $\text{pH} = 7$  (b) aufgenommen. Die Mittelwerte und Standardabweichungen der UV- und Fluoreszenz-Signale wurden aus zwei Messungen berechnet.

Aus SEC- und Bypass-Messungen wurden für Cu, Pb und Zn die Wiederfindungen berechnet (Tabelle 4.7). Sie waren unterschiedlich für unterschiedliche Schwermetalle und pH-Werte. Die Bindungskapazität von Metallen an NOM nahm in folgender Reihenfolge zu:  $\text{Zn} < \text{Pb} < \text{Cu}$ . Die Wiederfindungen von Schwermetallen waren bei  $\text{pH} = 7$  höher als bei  $\text{pH} = 5$ . Das weist darauf hin, dass Kupfer, Blei und Zink mit NOM bei hohen pH-Werten

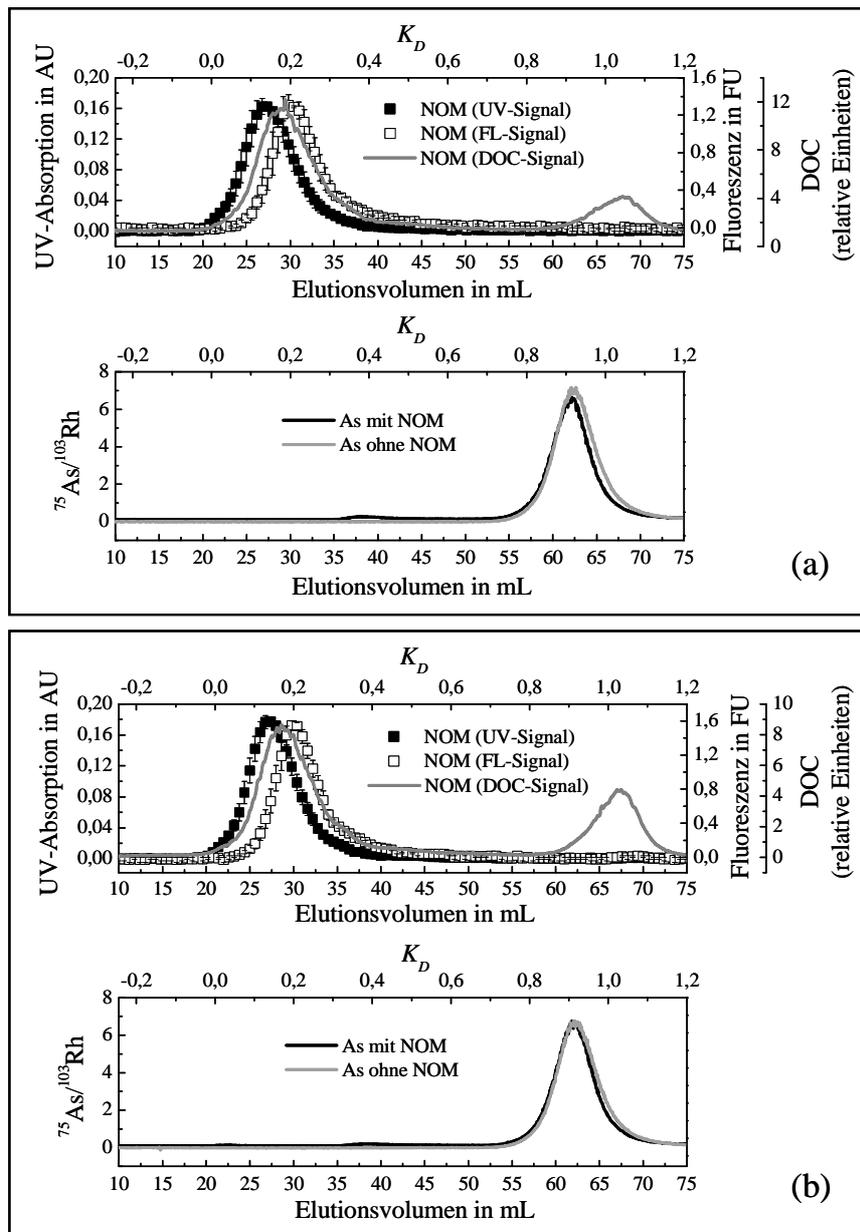
stabilere Komplexe bildet als bei niedrigen pH-Werten. Ähnliche Ergebnisse wurden für Kupferkationen in Titrationsexperimenten [80] und für Blei- und Zinkkationen in Kationenaustauschexperimenten [115] gefunden.

**Tabelle 4.7:** Wiederfindungen von Cu, Pb und Zn in Anwesenheit von NOM bei pH = 5 und pH = 7.

Schwermetall	Wiederfindung in %
Cu (pH = 5)	29
Pb (pH = 5)	2,5
Zn (pH = 5)	0,3
Cu (pH = 7)	49,4
Pb (pH = 7)	11,7
Zn (pH = 7)	2,2

Die SEC/ICP-MS-Experimente wurden auch für die NOM-Proben mit anionischen Metall(oid)spezies durchgeführt. Die Lösungen von Arsen und Platin wurden in die SEC-Säule in An- und Abwesenheit von NOM bei pH-Werten von 5 und 7 injiziert. Arsen zeigte hohe Wiederfindungen. Am Säulenausgang wurde von 90% bis 100% des insgesamt injizierten Arsens gefunden. Die Chromatogramme von As in An- und Abwesenheit von NOM sind in Abbildung 4.28 dargestellt. Bei beiden pH-Werten ergab sich für Arsen in Anwesenheit von NOM hauptsächlich ein Peak beim Elutionsvolumen von 62,2 mL ( $K_D = 0,92$ ). Bei den Injektionen der As-Lösungen in Abwesenheit von NOM wurde ebenfalls ein Peak bei gleichem Elutionsvolumen ( $V_E = 62,2$  mL,  $K_D = 0,92$ ) detektiert. Der Vergleich der Chromatogramme von Arsen in An- und Abwesenheit von NOM weist darauf hin, dass es sich hier nicht um die Komplexbildung zwischen As und NOM handelt. Die am Säulenausgang beim Elutionsvolumen von 62,2 mL detektierte As-Fraktion enthält offensichtlich anorganische As(III)-Spezies. Das gleiche Elutionsvolumen ( $V_E = 62,2$  mL,  $K_D = 0,92$ ) ergab sich ebenfalls bei der Injektion der As(III)-Standardlösung (Abbildung H.2, Anhang H). Außer diesem Hauptpeak von Arsen wurde bei beiden pH-Werten in Anwesenheit von NOM eine sehr kleine As-Fraktion (2% des insgesamt injizierten Arsens) beim Elutionsvolumen von 37,8 mL ( $K_D = 0,37$ ) detektiert. Es stimmte mit dem Elutionsvolumen von As(V) (Injektion der As(V)-Standardlösung, Abbildung H.2, Anhang H) sehr gut überein. Das weist darauf hin, dass es sich bei dieser kleinen As-Fraktion um eine

anorganische As(V)-Spezies handelt.



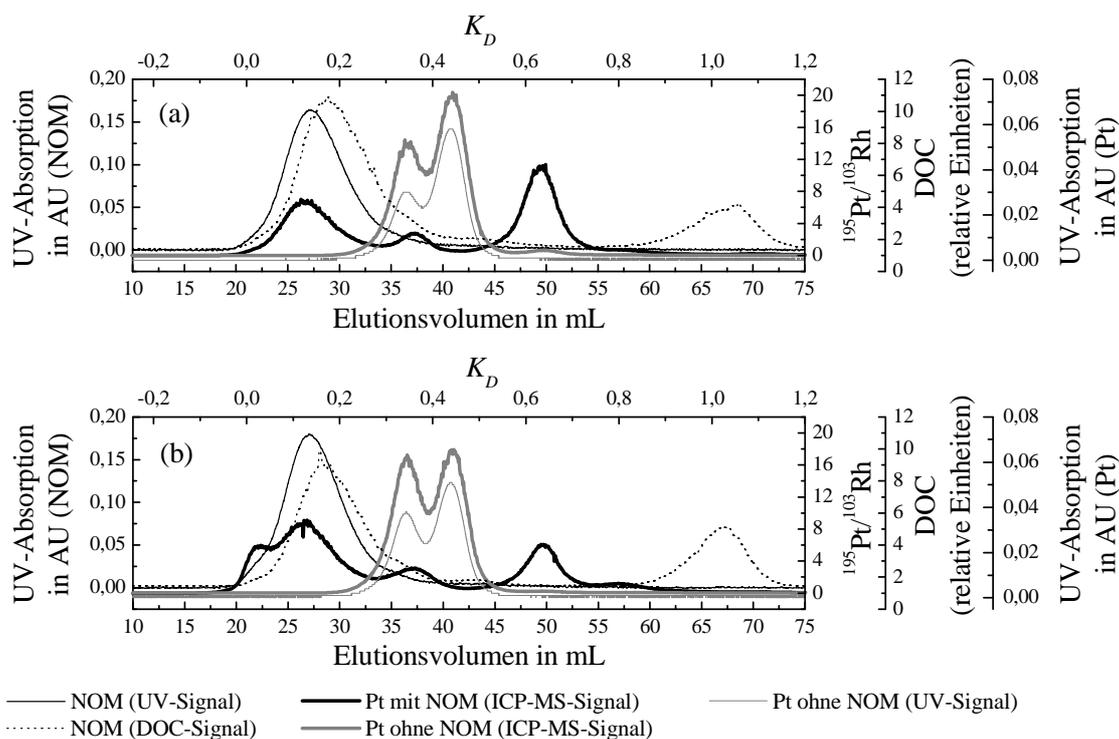
**Abbildung 4.28:** SEC-Chromatogramme von As in An- und Abwesenheit von NOM. Die Chromatogramme wurden mit einem Perchlorat-Eluenten bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b) aufgenommen. Die Mittelwerte und Standardabweichungen der UV- und Fluoreszenzsignale wurden aus zwei Messungen berechnet.

Die Ergebnisse der SEC-Experimente für Platinlösungen in An- und Abwesenheit von NOM sind in Abbildung 4.29 dargestellt. Bei pH = 5 wurden in Anwesenheit von NOM drei Hauptfraktionen von Platin mit den Elutionsvolumen von 26,8 mL ( $K_D = 0,13$ ), 37,4 mL

( $K_D = 0,36$ ) und 49,5 mL ( $K_D = 0,63$ ) detektiert. Die erste Fraktion ( $K_D = 0,13$ ) repräsentiert offensichtlich Platinspezies, die durch die NOM-Moleküle mit großer Molmasse komplexiert waren. Ungefähr 40% des gesamten Platins eluierte in diesem Peak. Um die Natur der zweiten und dritten Fraktion besser zu verstehen, wurden die Platinlösungen ohne NOM in die SEC-Säule injiziert. Anorganische Pt-Spezies zeigten zwei Hauptpeaks mit den Elutionsvolumen von 36,5 mL ( $K_D = 0,34$ ) und 40,9 mL ( $K_D = 0,44$ ). Diese Fraktionen sind in Abbildung 4.29 als ICP-MS- und UV-Signale dargestellt. Der Vergleich der Pt-Chromatogramme in An- und Abwesenheit von NOM deutet darauf hin, dass die zweite Fraktion ( $K_D = 0,36$ ) offensichtlich das anorganische Platin enthält, obwohl die NOM-Moleküle noch bei gleichem  $K_D$ -Wert eluierten. Die Interpretation der dritten Pt-Fraktion ( $K_D = 0,63$ ) in Anwesenheit von NOM war noch schwieriger. Ungefähr bei gleichem Elutionsvolumen ( $V_E = 49,8$  mL,  $K_D = 0,64$ ) wurde eine kleine Fraktion von anorganischem Platin detektiert, wenn die Platinlösung in Abwesenheit von NOM in die SEC-Säule injiziert wurde. Um diese kleine Pt-Fraktion klar zu zeigen, wurde in Abbildung 4.30 ein Abschnitt der in Abbildung 4.29 repräsentierten Chromatogramme in halblogarithmischer Skalierung dargestellt. Bei der dritten Pt-Fraktion ( $K_D = 0,63$ ) in Anwesenheit von NOM handelt es sich wahrscheinlich um die gleichen Pt-Spezies, die in Abwesenheit von NOM detektiert wurden. Aus der Abbildung 2.10 (Kapitel 2.2.5) ist zu sehen, dass bei pH = 5 Platin als  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  (52%),  $[\text{PtCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$  (22%) und  $[\text{PtCl}_5(\text{OH})]^{2-}$  (22%) in der Lösung vorliegt. Es ist anzunehmen, dass NOM das Dissoziationsgleichgewicht verschiebt und die Deprotonierungsreaktionen der Chloro-aquo-platinkomplexe begünstigt. Damit kann der Anteil von Chlorohydroxoplatinkomplexen (Pt-Peak bei  $K_D = 0,63$ ) in Anwesenheit von NOM zugenommen werden.

Messungen bei pH = 7 zeigten in Anwesenheit von NOM vier Hauptfraktionen von Platin mit den Elutionsvolumen von 22,2 mL ( $K_D = 0,03$ ), 26,8 mL ( $K_D = 0,13$ ), 37,3 mL ( $K_D = 0,36$ ) und 49,6 mL ( $K_D = 0,64$ ) (Abbildung 4.29). Die Bildung der Pt-Fraktion beim Elutionsvolumen von 22,2 mL weist darauf hin, dass Platin bei hohen pH-Werten verstärkt an die NOM-Moleküle mit großer Molmasse bindet. Gleichzeitig nimmt die Pt-Fraktion mit dem Elutionsvolumen von 26,8 mL zu, während die vierte Pt-Fraktion ( $K_D = 0,64$ ) abnimmt. Die Wiederfindung von Platin in der ersten und zweiten Fraktion betrug etwa 57%. Das demonstriert, dass die Affinität von Platin zu NOM von pH = 5 zu H = 7 zunimmt. Die Idee, dass Platin an die NOM-Moleküle mit großer Molmasse bindet, ist in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten. Wood (1996) [189] nahm an, dass Platin überwiegend an die

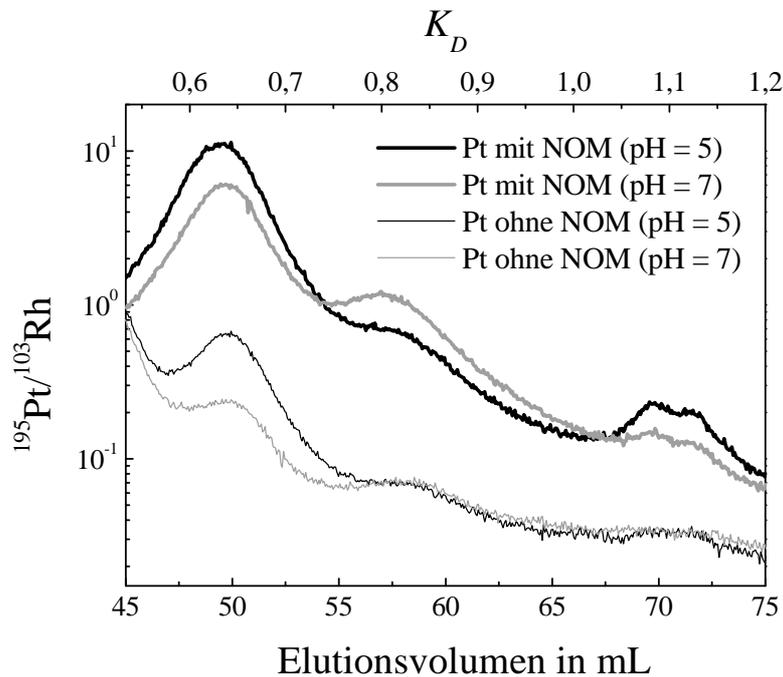
stickstoff- und schwefelhaltigen Gruppen von Huminstoffen gebunden sein sollte. Eine Untersuchung des Braunwassers vom Hohlohsee ergab, dass in den hochmolekularen NOM-Fractionen der Stickstoffgehalt am höchsten ist [190]. Nach Steinborn und Junicke (2000) [191] kann Platin auch Komplexe mit stickstoff- und schwefelhaltigen Liganden der Kohlenhydrate bilden.



**Abbildung 4.29:** SEC-Chromatogramme von Pt in An- und Abwesenheit von NOM. Die Chromatogramme wurden mit einem Perchlorat-Eluenten bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b) aufgenommen.

In Abwesenheit von NOM wurden bei pH = 7 ähnlich, wie bei pH = 5, gleiche Pt-Fractionen mit den Elutionsvolumina von 36,5 mL ( $K_D = 0,34$ ), 40,9 mL ( $K_D = 0,44$ ) und 49,8 mL ( $K_D = 0,64$ ) detektiert (Abbildung 4.29 und Abbildung 4.30). Bei pH = 7 liegt Platin in der Lösung als  $[\text{PtCl}_5(\text{OH})]^{2-}$  (74%),  $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]^{2-}$  (19%) und  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  (4%) vor (Abbildung 2.10, Kapitel 2.2.5). In Anwesenheit von NOM wurde bei beiden pH-Werten noch eine kleine Pt-Fraktion bei  $V_E = 69,7$  mL ( $K_D = 1,08$ ) detektiert (Abbildung 4.30). Diese Pt-Fraktion erscheint mit der zweiten NOM-Fraktion (Salz-Peak) mit dem Elutionsvolumen von 68,5 mL (bei pH = 5) und 67 mL (bei pH = 7), was eine gewisse Wechselwirkung vermuten lässt. Die Wiederfindungen vom gesamten Platin in An- und Abwesenheit von NOM waren im Bereich

von 98% - 102%.

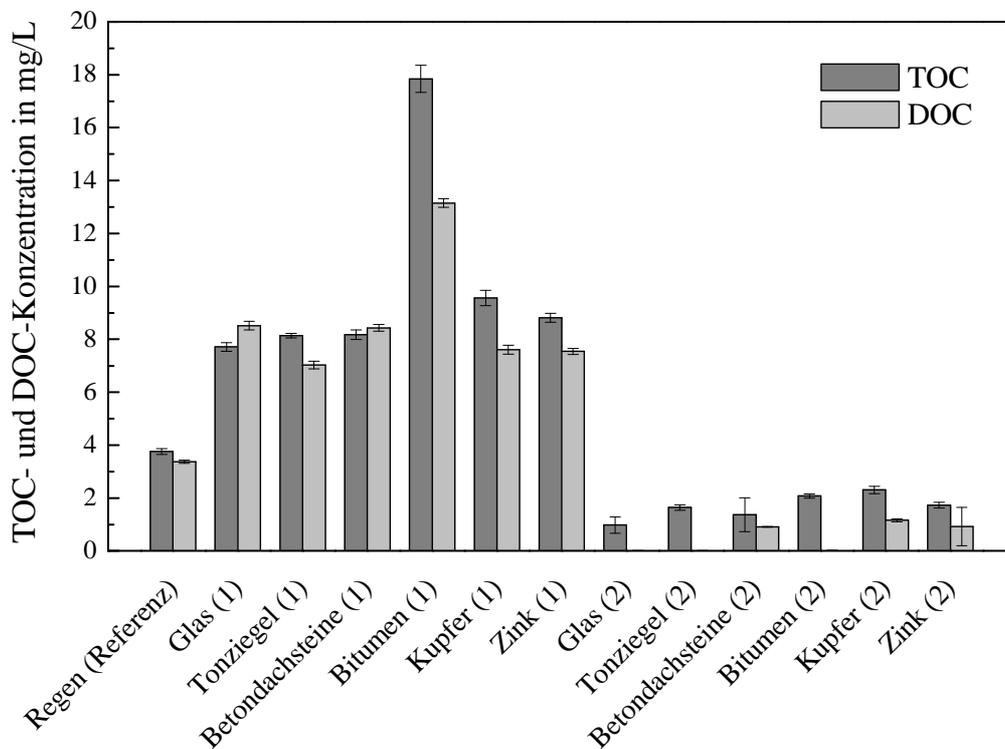


**Abbildung 4.30:** SEC-Chromatogramme von Pt in An- und Abwesenheit von NOM bei pH = 5 und pH = 7, angegeben für die Elutionsvolumina von 45 mL bis 75 mL. Die Chromatogramme stellen einen Teil der Chromatogramme aus der Abbildung 4.29 dar. Das Verhältnis  $^{195}\text{Pt}/^{103}\text{Rh}$  ist logarithmisch aufgetragen.

#### 4.4 Charakterisierung der Regenwasserabläufe von Modelldächern

In dieser Arbeit wurden neben den Modellproben auch die realen Regenwasserabläufe der verschiedenen Modelldächer untersucht. Als Dachmaterial wurden Glas (als Referenzdach), Tonziegel, Betondachsteine, Bitumen (Dachpappe), Kupfer und Zink verwendet. Die Dachabläufe zeigten einen pH-Wert im Bereich von 5,1 bis 6,4. Das entsprach ungefähr dem pH-Wert der Referenzprobe des Regenwassers. Nur der Regenwasserablauf des Bitumendaches wies einen deutlich niedrigeren pH-Wert auf (pH = 3,9). Die elektrische Leitfähigkeit zeigte hohe Werte in den Dachabläufen unmittelbar nach dem Anfang des Regenereignisses (Probe 1). Die elektrische Leitfähigkeit nahm mit dem Fortschritt des Regens (Probe 2) rasch ab und zeigte ähnliche Werte, wie das Regenwasser (Referenzprobe). Dieser Effekt wird auch als „first-flush“ bezeichnet. Der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit in den Dachabläufen und im Regenwasser sind in Abbildung I.1 (Anhang I)

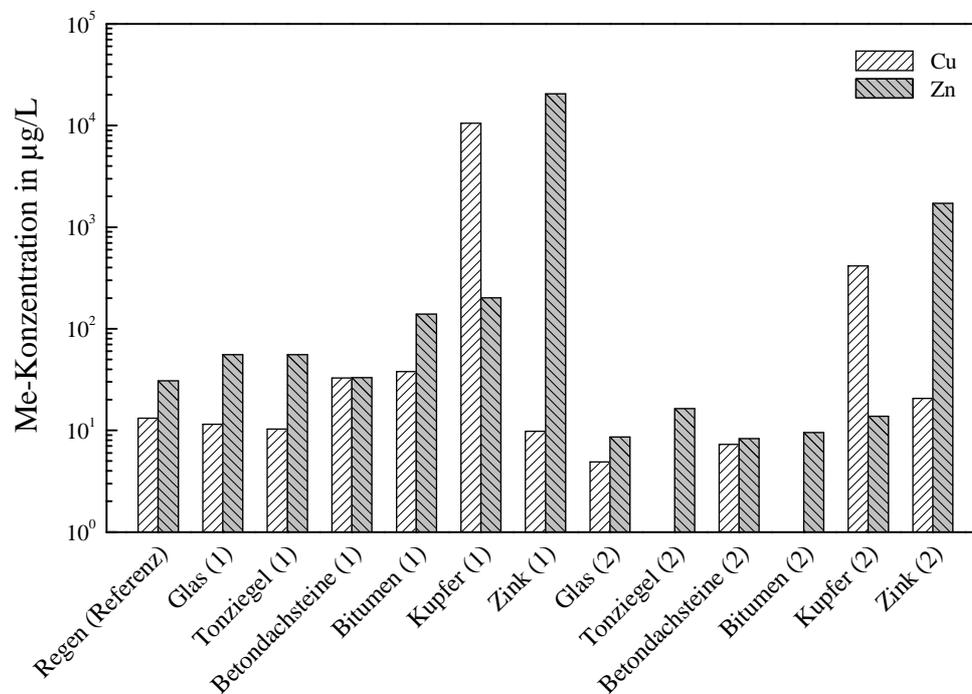
dargestellt. Die Regenwasserabläufe von Modelldächern zeigten am Anfang des Regenereignisses (Probe 1) hohe DOC- und TOC-Konzentrationen. Sie waren höher als im Regenwasser (3,4 mg/L bzw. 3,8 mg/L) und lagen im Bereich von 7 bis 9,5 mg/L (Abbildung 4.31). Die Erhöhung der Konzentration organischer Substanzen in Dachablaufproben lässt sich durch die trockene atmosphärische Deposition erklären. Der Ablauf des Bitumendaches wies eine noch höhere DOC- und TOC-Konzentration (13,2 mg/L bzw. 17,8 mg/L) auf. Das ist offensichtlich auf die Freisetzung der organischen Substanzen aus diesem Dachmaterial zurückzuführen. Der „first-flush“ Effekt wurde auch für die DOC- und TOC-Konzentrationen beobachtet. In den zweiten Proben der Dachabläufe (Probe 2) wurden ähnliche Konzentrationen gemessen, wie in der Referenzprobe des Regenwassers.



**Abbildung 4.31:** TOC- und DOC-Konzentrationen in den Regenwasserabläufen von Modelldächern und im Regenwasser. Regenereignis am 19.11.2004. (1): Probe 1; (2): Probe 2.

Im Regenwasser und in den Dachabläufen wurden ebenfalls die Konzentrationen verschiedener Metalle gemessen. Wie erwartet, zeigten die Regenwasserabläufe (Probe 1) des Kupfer- und Zinkdaches entsprechend höhere Kupfer- (10 mg/L) bzw. Zinkkonzentrationen

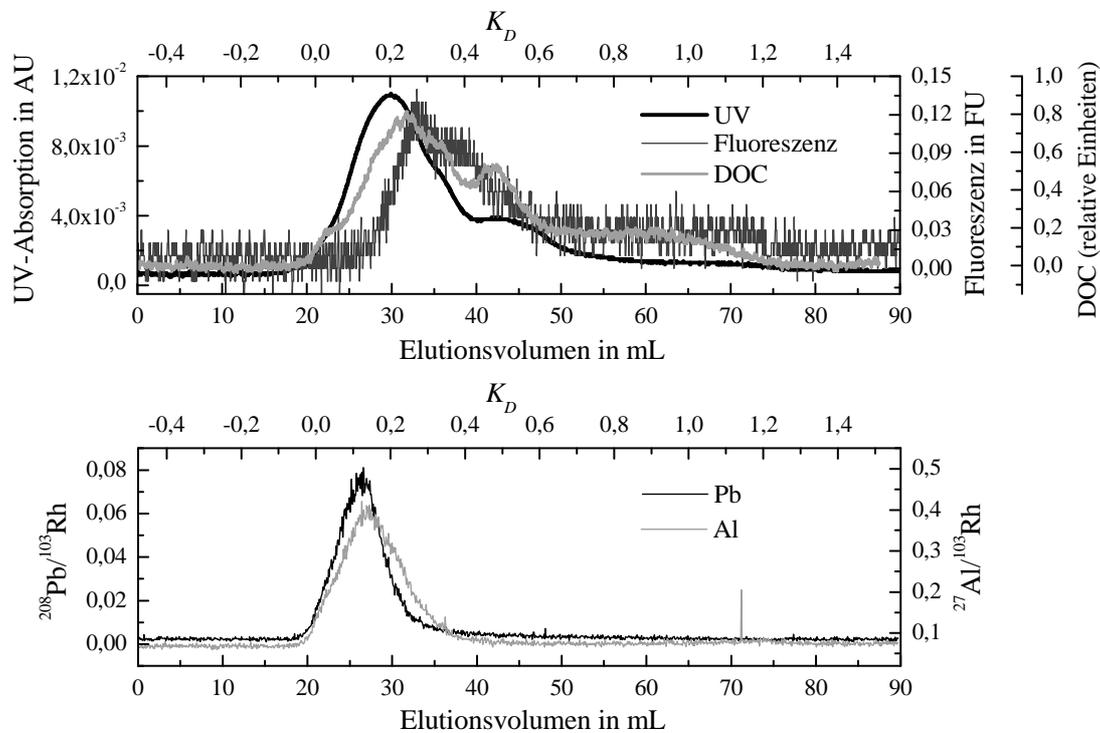
(20 mg/L) als die Abläufe anderer Dächer (Abbildung 4.32). Die Konzentrationen der beiden Schwermetalle sind in der Probe 2 abgesunken, blieben aber über den Konzentrationen im Regenwasser und in den anderen Dachabläufen. Die hohen Schwermetallkonzentrationen in den Kupfer- und Zinkdachabläufen weisen auf eine Gefährdung des Grundwassers hin, wenn solche hoch belasteten Regenabläufe ohne künstliche oder natürliche Behandlung direkt ins Grundwasser geleitet werden. Die Konzentrationen anderer Metalle im Regenwasser und in den Dachabläufen sind in Abbildung I.2 (Anhang I) dargestellt. Die Regenwasserabläufe der Dächer aus Tonziegeln, Betondachsteinen und Bitumen zeigten höhere Si-, Mg- und Ca-Konzentrationen als die Abläufe der anderen Dächer. Das ist offensichtlich auf die erhöhte Partikeldeposition auf der rauen Oberfläche dieser Dächer zurückzuführen.



**Abbildung 4.32:** Kupfer- und Zinkkonzentrationen in den Regenwasserabläufen von Modelldächern und im Regenwasser. Regenereignis am 19.11.2004. (1): Probe 1; (2): Probe 2.

Das Regenwasser und die Regenabläufe von Modelldächern wurden auch mit Hilfe der Größenausschlusschromatographie charakterisiert. Die SEC-Messungen bestätigten die Anwesenheit der gelösten organischen Substanzen in Regen- und Dachablaufproben. In allen Proben traten mehrere organische Fraktionen auf. Die UV-, Fluoreszenz- und DOC-Spuren

zeigten für die meisten Dachablaufproben eine Ähnlichkeit mit den Chromatogrammen der NOM-haltigen Proben (siehe Kapitel 4.3.2.2). Das Fluoreszenz-Signal wies ähnlich, wie bei Hohlohsee-Proben, ein größeres Elutionsvolumen auf, als UV- und DOC-Signale. So betrug das Elutionsvolumen des Fluoreszenz-, DOC- und UV-Signals z.B. für den Regenwasserablauf des Glasdaches entsprechend 33 mL ( $K_D = 0,27$ ), 31,5 mL ( $K_D = 0,24$ ) und 29,9 mL ( $K_D = 0,2$ ) (Abbildung 4.33). Diese Analogie lässt vermuten, dass es sich in den Regenablaufproben teilweise um NOM-ähnliche Stoffe handelt. Die Chromatogramme des Regenwassers und der anderen Dachabläufe sind in Abbildung I.3 bis Abbildung I.8 dargestellt.



**Abbildung 4.33:** SEC-Chromatogramme der Probe 1 des Regenwasserablaufs vom Glasdach. Regenereignis am 19.11.2004.

Die meisten Chromatogramme zeigten außerdem die Anwesenheit der organischen Komplexe von Pb und Al. Diese Metalle waren überwiegend an die hochmolekularen organischen Substanzen gebunden. Die SEC-Messungen der Regenabläufe der Kupfer- und Zinkdächer ergaben keinen Hinweis auf die Anwesenheit der organischen Komplexe von Cu und Zn (Abbildung I.7 und Abbildung I.8). Obwohl in diesen Proben hohe Konzentrationen dieser

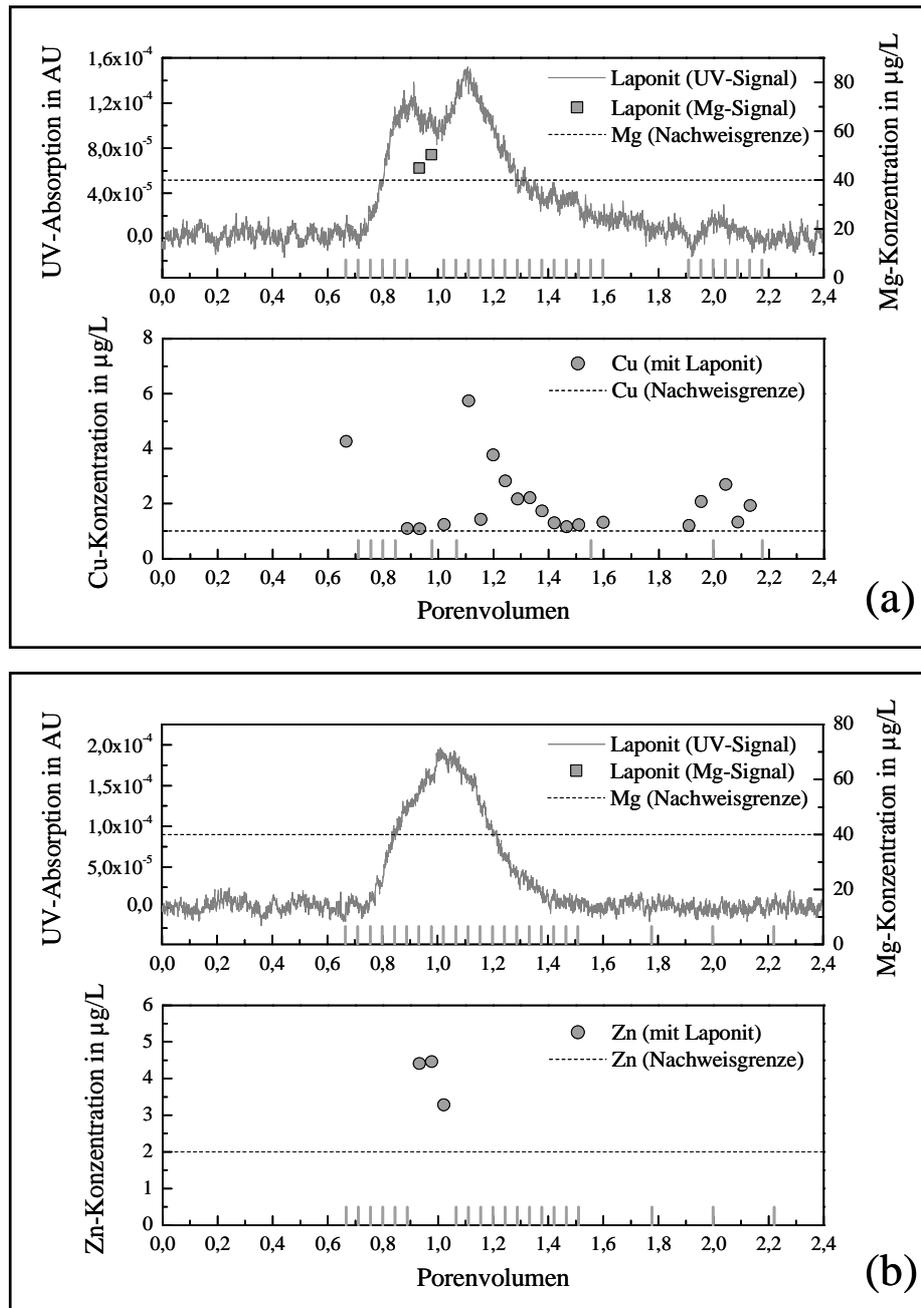
Schwermetalle gemessen wurden, bildeten Kupfer und Zink keine Komplexe mit den organischen Substanzen.

## **4.5 Kolloidgetragener Transport der Metall(oid)e in porösen Medien**

### **4.5.1 Transportexperimente mit off-line-Detektion der Kolloide und Metall(oid)e**

Zur Charakterisierung des kolloidgetragenen Transports der Metall(oid)e in porösen Medien wurden Transportexperimente mit off-line Kolloid- und Metall(oid)-Detektion durchgeführt. Die ICP-MS-Messungen der am Säulenausgang gesammelten Proben zeigten, dass bei den eingesetzten experimentellen Bedingungen (Kolloidkonzentration: 200 mg/L, Metall(oid)-konzentration: 10  $\mu\text{mol/L}$ ) die Detektion der Kolloide und Metall(oid)e häufig nicht möglich war, da die Konzentrationen meistens unter oder nur geringfügig über der Nachweisgrenze des ICP-MS lagen.

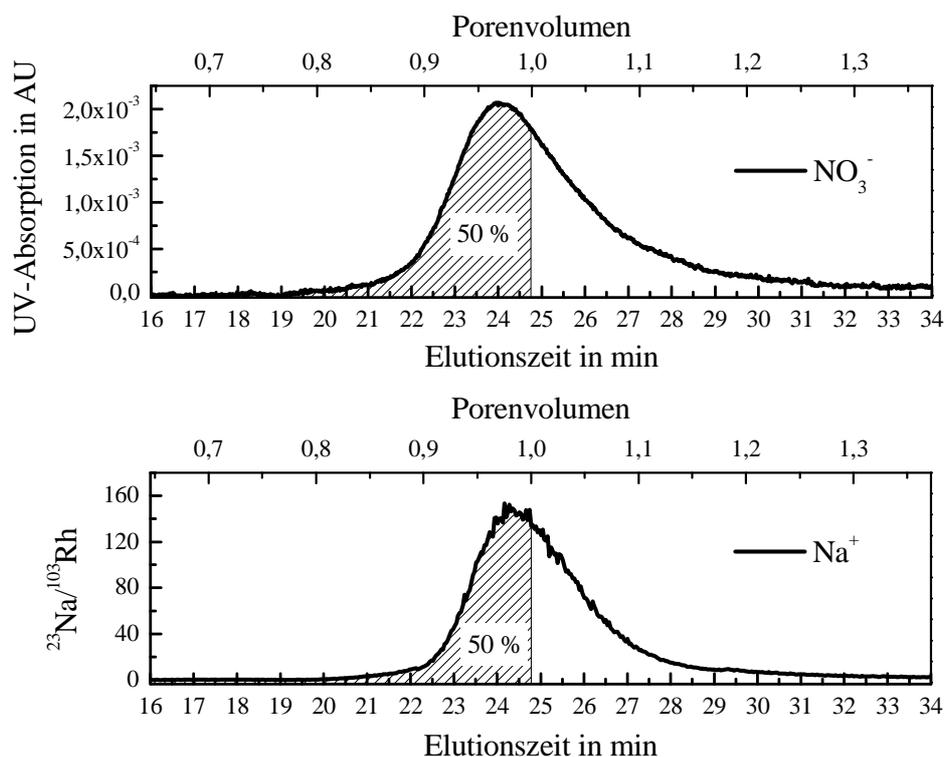
In Abbildung 4.34 sind beispielhaft die Ergebnisse der off-line-Transportexperimente für Laponitproben mit Cu- und Zn-Dotierungen bei  $\text{pH} = 7$  gezeigt. Der Durchbruch von Kolloiden und Metall(oid)en ist in Abhängigkeit von der Anzahl der ausgetauschten Porenvolumina dargestellt. Während das on-line gemessene UV-Signal einen deutlichen Durchbruch von Laponit zeigte, konnte mit Hilfe des ICP-MS das Magnesium (Bestandteil von Laponit) am Säulenausgang nur in zwei Proben detektiert werden. Die Probenverdünnung, die notwendig war, um ein ausreichendes Volumen für die Elementbestimmung zu bekommen, ergab so kleine Konzentrationen, dass eine klare Durchbruchskurve weder für Kolloide, noch für Metall(oid)e aufgenommen werden konnte. Eine genaue Bestimmung der Wiederfindungen von Kolloiden und Metall(oid)en war ebenfalls schwierig bis unmöglich. Die Anwendung der off-line-Elementanalytik in Laborsäulenexperimenten zur Charakterisierung des kolloidgetragenen Transports der Metall(oid)spezies ist besonders problematisch, wenn die Kolloide eine starke Wechselwirkung mit dem Säulenmaterial aufweisen und am Säulenausgang in kleinen Konzentrationen erscheinen. Um die Empfindlichkeit der Messungen und die Auflösung der Durchbruchskurven zu erhöhen sowie zeitaufwendige Probenvorbereitungsschritte (Stabilisierung mit Säure, Verdünnung) zu vermeiden, wurden alle Transportexperimente nur mit Anwendung der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Kopplungstechnik durchgeführt.



**Abbildung 4.34:** Ergebnisse der off-line-Transportexperimente mit Laponit in Anwesenheit von Cu (a) und Zn (b) bei pH = 7. Die Symbole zeigen die Konzentrationen der Metalle in verdünnten Effluentproben. Die gestrichelten horizontalen Linien stellen die Nachweisgrenzen des ICP-MS für entsprechende Elemente dar. Die senkrechten grauen Linien an den X-Achsen zeigen die Effluentproben, deren Mg-, Cu- oder Zn-Konzentrationen unter der jeweiligen Nachweisgrenze des ICP-MS liegen.

### 4.5.2 Transportexperimente mit on-line-Detektion der Kolloide und Metall(oid)e

In den Transportexperimenten wurde der Einfluss der anorganischen (Laponit, Na-Bentonit) und organischen (NOM) Kolloide auf den Transport der Metall(oid)e (Cu, Pb, Zn, As und Pt) in porösen Medien untersucht. Die Erfassung der Kolloide am Säulenausgang erfolgte mit Hilfe der UV-, FL- und DOC-Durchflussdetektoren. Für die elementspezifische Detektion der Kolloide und Aufnahme der Durchbruchkurven der Metall(oid)e wurde die Säulenanlage mit dem ICP-MS gekoppelt. Im Gegensatz zu den off-line-Säulenversuchen konnte in den Kopplungsexperimenten bei gleichen experimentellen Bedingungen der Durchbruch von allen Kolloiden und Metall(oid)en detektiert werden. Außerdem ermöglichte die Anwendung der Kopplungsmethode eine genaue Quantifizierung des Transportverhaltens der Kolloide und Metall(oid)e.



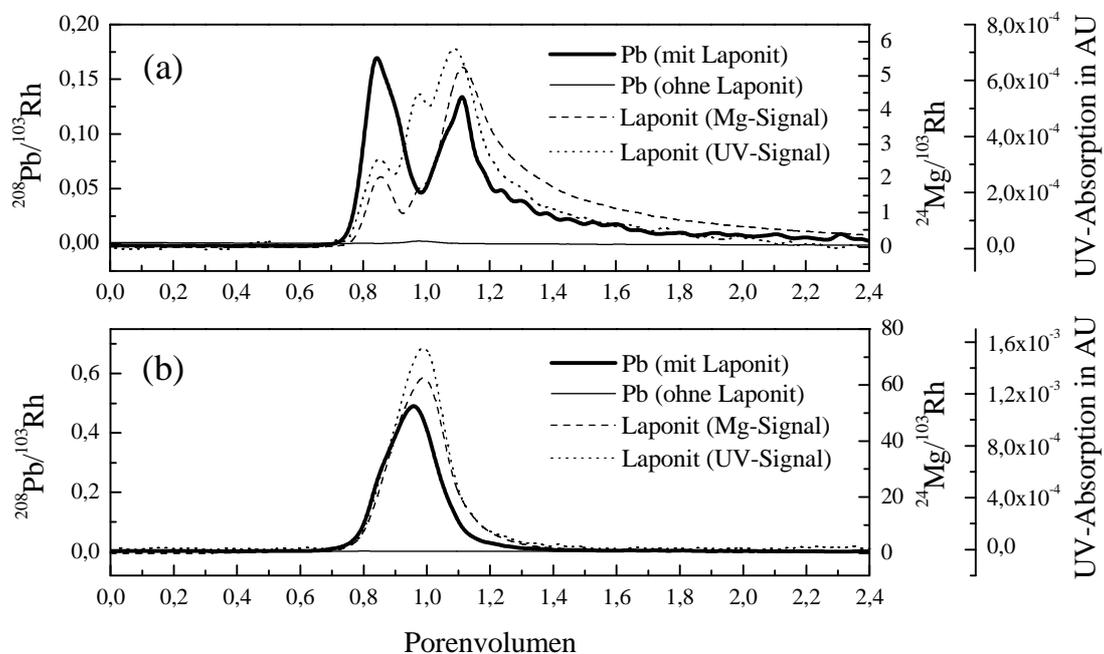
**Abbildung 4.35:** Bestimmung der hydraulischen Bedingungen in der Säule und des Porenvolumens durch Injektion einer  $\text{NaNO}_3$ -Lösung.

Zur Bestimmung der hydraulischen Bedingungen in der Säule und des Porenvolumens wurde eine Lösung von  $\text{NaNO}_3$  als konservativer Tracer in die Säule injiziert. Die Detektion der

$\text{NO}_3^-$ -Ionen erfolgte mit einem UV-Detektor.  $\text{Na}^+$ -Ionen wurden mit Hilfe des ICP-MS detektiert (Abbildung 4.35). Die Durchbruchkurven des Tracers zeigten keinen Hinweis auf die Anwesenheit von bevorzugten Fließwegen in der Säule. Mit Hilfe der Tracerinjektionen wurde ein Porenvolumen von 24,78 mL bestimmt.

#### 4.5.2.1 Einfluss von Laponit auf den Transport der Metall(oid)e

Um den Einfluss von Laponit auf den Transport der Metall(oid)e zu untersuchen, wurden die Metall(oid)lösungen mit und ohne Laponit in die Säule injiziert. Abbildung 4.36 zeigt das Durchbruchverhalten von Pb in An- und Abwesenheit von Laponit. Die Detektion von Laponit erfolgte als UV- und Mg-Signal. Die beiden Signale stimmten sehr gut überein.



**Abbildung 4.36:** Durchbruch von Pb in An- und Abwesenheit von Laponit bei  $\text{pH} = 5$  (a) und  $\text{pH} = 7$  (b).

Bei  $\text{pH} = 5$  zeigte Laponit drei Fraktionen. Die erste Laponitfraktion eluierte früher (0,85 Porenvolumen) als die Traceranionen ( $\text{NO}_3^-$ , 1 Porenvolumen). Dieser Effekt ist dem Größenausschlussprinzip der Chromatographie ähnlich. Wie bereits die Titrations- und  $\text{AF}^4$ -Experimente zeigten, bilden Laponitkolloide bei niedrigen  $\text{pH}$ -Werten Aggregate (Kapitel 4.2.1 und 4.3.1.3). Während des Transports durch die Säule stehen für die Laponitaggregate offensichtlich nur die relativ großen Poren der Quarzsandpackung zur Verfügung. Im

Gegensatz dazu wandern die Wassermoleküle und gelösten Ionen, die deutlich kleiner sind als die Laponitaggregate, durch und in die kleinsten Poren und erscheinen daher am Säulenausgang später als die Laponitaggregate. Der Einfluss der Größenausschlusseffekte auf den Transport der Kolloide in porösen Medien ist in der Literatur von verschiedenen Autoren bereits beschrieben [93, 94, 160, 170, 192, 193]. Die zweite Fraktion von Laponit eluierte bei 0,98 Porenvolumen ohne Retardierung. Die dritte Laponitfraktion verließ die Säule später (bei 1,1 Porenvolumina) als der Tracer. Durch die Protonierung nimmt bei niedrigen pH-Werten die positive Ladung der Kanten der Laponitpartikeln zu. Es ist anzunehmen, dass die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen positiv geladenen Kanten der Laponitkolloide und negativ geladenen Quarzsandpartikeln die partielle Retardierung von Laponit in der Säule ergeben. Das lange Tailing der UV- und Mg-Kurven weist ebenfalls auf die reversible und verzögernde Sorption der Kolloide an die stationäre Phase hin.

Bei  $\text{pH} = 7$  eluierte Laponit nur als eine Fraktion bei 0,99 Porenvolumen. Laponit zeigte dabei keine Retardierung. Um die Deposition von Laponit in der Säule quantitativ zu erfassen, wurden aus UV- und Mg-Signalen die Wiederfindungen berechnet. Laponit zeigte bei  $\text{pH} = 5$  niedrigere Wiederfindungen als bei  $\text{pH} = 7$  (Tabelle 4.8). Bei hohen pH-Werten nimmt die negative Ladung der Laponitkolloide zu (Abbildung 4.2, Kapitel 4.2.1) und als Folge der zunehmenden elektrostatischen Abstoßungskräfte zwischen den Kolloiden und der stationären Phase nimmt die Mobilität der Laponitpartikel ebenfalls zu.

**Tabelle 4.8:** Wiederfindungen von Laponit und Metall(oid)en in den Transportexperimenten. Wiederfindungen aller Signale (außer As) sind für 2,4 Porenvolumina angegeben.

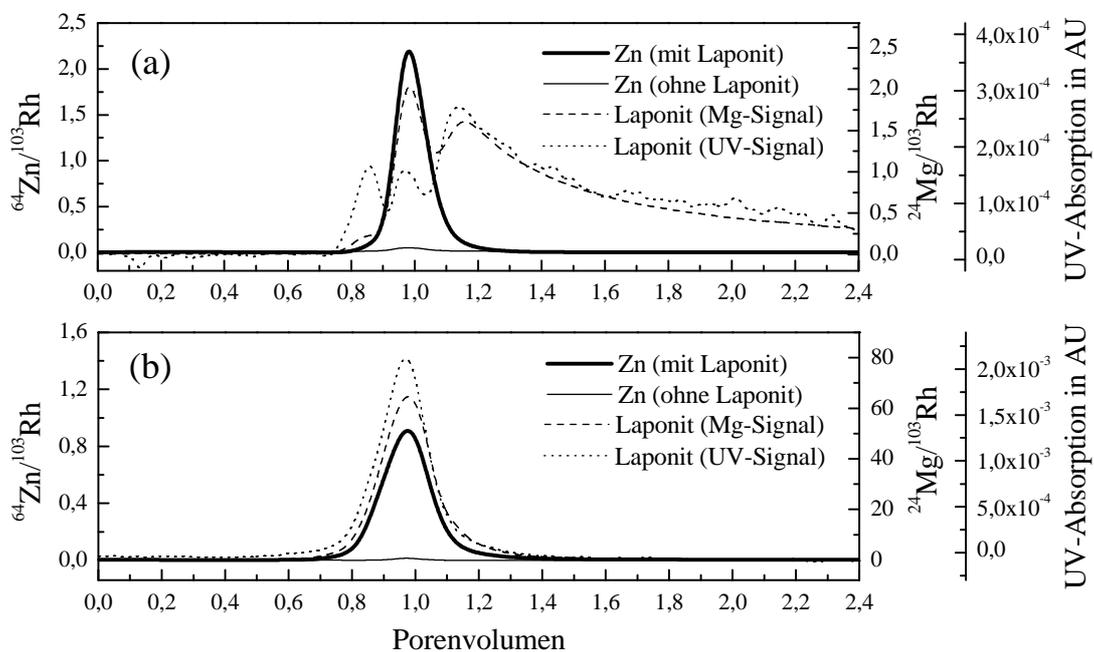
Probe	Wiederfindung in %						
	UV	Mg	Pb	Zn	Cu	Pt	As
Laponit mit Pb (pH = 5)	32	28	16	-	-	-	-
Laponit mit Pb (pH = 7)	54	57	3,3	-	-	-	-
Laponit mit Zn (pH = 5)	27	8	-	36	-	-	-
Laponit mit Zn (pH = 7)	69	63	-	28	-	-	-
Laponit mit Cu (pH = 5)	28	11	-	-	17	-	-
Laponit mit Cu (pH = 7)	31	21	-	-	2,9	-	-
Laponit mit Pt (pH = 5)	- <sup>(a)</sup>	27	-	-	-	69	-
Pt ohne Laponit (pH = 5)	-	-	-	-	-	96	-
Laponit mit Pt (pH = 7)	- <sup>(a)</sup>	37	-	-	-	39	-
Pt ohne Laponit (pH = 7)	-	-	-	-	-	40	-
Laponit mit As (pH = 5)	28	11	-	-	-	-	43 <sup>(b)</sup> ; 65 <sup>(c)</sup>
As ohne Laponit (pH = 5)	-	-	-	-	-	-	46 <sup>(b)</sup> ; 70 <sup>(c)</sup>
Laponit mit As (pH = 7)	74	66	-	-	-	-	10 <sup>(b)</sup> ; 0,8 <sup>(d)</sup>
As ohne Laponit (pH = 7)	-	-	-	-	-	-	13 <sup>(b)</sup> ; 27 <sup>(e)</sup>

<sup>(a)</sup> Die Berechnung der Wiederfindungen des UV-Signals war für die Laponitproben mit Pt-Dotierungen auf Grund der UV-Absorption der Pt-Spezies nicht möglich. <sup>(b)</sup> Innerhalb von 5 Porenvolumina. <sup>(c)</sup> Innerhalb von 12 Porenvolumina. <sup>(d)</sup> Innerhalb von 1,4 Porenvolumina. <sup>(e)</sup> Innerhalb von 7,5 Porenvolumina.

Die Injektionen der Bleilösungen in Abwesenheit von Laponit zeigten bei pH-Werten von 5 und 7 keinen signifikanten Transport von Blei. Die  $Pb^{2+}$ -Ionen wurden fast vollständig an die Quarzsandoberfläche adsorbiert. Im Gegensatz dazu wurde in Anwesenheit von Laponit bei beiden pH-Werten ein Durchbruch von Blei festgestellt. Bei pH = 5 eluierte Blei in Form von zwei Peaks. Die Elutionszeit dieser Peaks (0,84 und 1,11 Porenvolumina) stimmte sehr gut mit der Elutionszeit der ersten und dritten Laponitfraktionen überein. Das weist auf den kolloidgetragenen Transport der  $Pb^{2+}$ -Ionen in der Quarzsandsäule hin. Bei pH = 7 wurde in Anwesenheit von Laponit nur ein Peak von Blei am Säulenausgang detektiert. Das lässt sich ebenfalls auf den kolloidgetragenen Transport von Blei zurückführen. Obwohl die Mobilität

von Laponit mit zunehmendem pH-Wert zunahm, zeigte Blei bei  $\text{pH} = 7$  eine niedrigere Wiederfindung als bei  $\text{pH} = 5$  (Tabelle 4.8). Offensichtlich spielen bei  $\text{pH} = 7$  konkurrierende Sorptionsprozesse zwischen Laponit und Quarzsand für den Transport von Blei eine wichtige Rolle.

Transportexperimente mit Zn-dotierten Laponitproben (Abbildung 4.37) zeigten ein ähnliches Transportverhalten der Laponitpartikel, wie bei Pb-dotierten Proben. Während des Transports in der Säule wurde bei  $\text{pH} = 5$  ebenfalls eine Fraktionierung von Laponit beobachtet. Die UV- und Mg-Signale zeigten die Anwesenheit von drei Laponitfraktionen. Ähnlich, wie bei Pb-dotierten Proben eluierte Laponit bei  $\text{pH} = 7$  nur als eine Fraktion und ohne Retardierung. Die berechneten Wiederfindungen zeigten, dass bei  $\text{pH} = 7$  Laponit in Anwesenheit von Zn ebenfalls eine höhere Mobilität aufwies als bei  $\text{pH} = 5$  (Tabelle 4.8). Das ist wiederum auf die mit zunehmendem pH-Wert zunehmenden Abstoßungskräfte zwischen der Laponit- und Quarzsandoberfläche zurückzuführen. Der Unterschied zwischen den aus UV- und Mg-Signalen berechneten Wiederfindungen bei  $\text{pH} = 5$  kann durch zunehmende Löslichkeit von Laponitpartikeln mit abnehmendem pH-Wert erklärt werden.



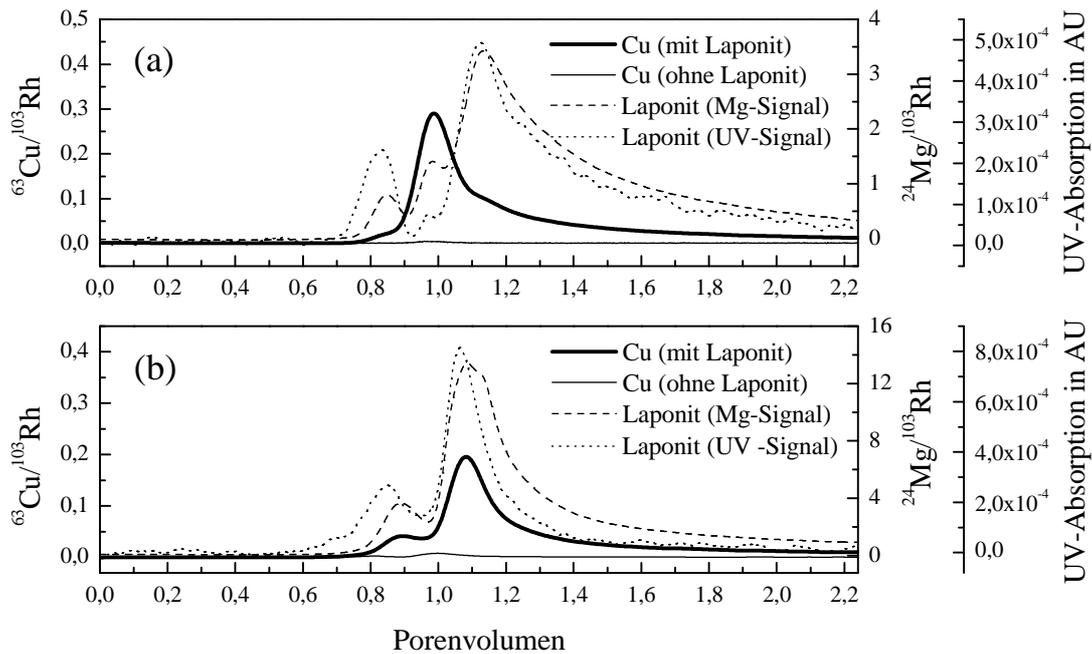
**Abbildung 4.37:** Durchbruch von Zn in An- und Abwesenheit von Laponit bei  $\text{pH} = 5$  (a) und  $\text{pH} = 7$  (b).

Während in Abwesenheit von Laponit die  $Zn^{2+}$ -Ionen keinen signifikanten Transport in der Quarzsandsäule zeigten, wurde in Anwesenheit von Laponit ein Durchbruch von Zink beobachtet. Im Gegensatz zu Blei eluierte Zink bei  $pH = 5$  nur in Form einer Fraktion bei gleichem Porenvolumen, wie die zweite Laponitfraktion. Die  $Zn^{2+}$ -Ionen waren offensichtlich an diese nicht retardierte Laponitfraktion adsorbiert und so wurden in der Säule transportiert. Bei  $pH = 7$  erschien Zink am Säulenausgang in Anwesenheit der Kolloide auch als eine Fraktion bei gleichem Porenvolumen, wie Laponit. Bei  $pH = 5$  zeigte Zink in Anwesenheit von Laponit eine ebenfalls höhere Mobilität als bei  $pH = 7$ , aber die Wiederfindungen waren deutlich größer als für Blei (Tabelle 4.8).

Im Gegensatz zu den Transportexperimenten mit Blei und Zink zeigten Laponitproben in Anwesenheit von Kupfer eine Fraktionierung der Laponitkolloide bei beiden  $pH$ -Werten (Abbildung 4.38). Bei  $pH = 5$  ist das Durchbruchverhalten von Laponit ähnlich, wie das der Pb- und Zn-dotierten Proben. Bei  $pH = 7$  wurden am Säulenausgang in Anwesenheit von Kupfer zwei Laponitfraktionen beobachtet. Die erste Laponitfraktion eluierte bei 0,86 - 0,89 Porenvolumina. Ähnlich, wie bei  $pH = 5$ , handelt es sich hier wahrscheinlich auch um die Laponitaggregate, die auf Grund der Größenausschlusseffekte schneller als der Tracer die Säule passieren. Die Aggregation wurde offensichtlich durch die Adsorption von  $Cu^{2+}$ -Ionen an die Kanten des Tonminerals gefördert. Bei gleichem Porenvolumen konnte ebenfalls eine kleine Fraktion von Kupfer detektiert werden. Wie die Modellrechnungen der Sorptionsprozesse von Schwermetallen an die Tonminerale gezeigt haben (Kapitel 4.3.1.2), kann die Zunahme des  $pH$ -Werts in die Verschiebung der  $Cu^{2+}$ -Ionen von der Austauschfläche zu der Kantenfläche resultiert werden. Durch die Adsorption der Kupferionen an die laterale Fläche kann die positive Ladung der Kanten der Laponitpartikel bei  $pH = 7$  zugenommen werden. Auf Grund der elektrostatischen Anziehung zwischen den negativ geladenen Austauschflächen und den positiv geladenen Kanten kann es zur Bildung der „kartenhausförmigen“ Aggregate kommen. Die zweite Fraktion von Laponit eluierte bei 1,07 Porenvolumina. Retardierung dieser Fraktion, niedrige Wiederfindungen von Laponit (Tabelle 4.8) und Tailing der Durchbruchkurven bei  $pH = 7$  kann durch die Wechselwirkungen zwischen den positiv geladenen Kanten von Laponit und den negativ geladenen Quarzsandpartikeln erklärt werden.

Ähnlich, wie für Blei und Zink, beschleunigte Laponit auch den Transport von Kupfer. Während Kupfer bei  $pH = 5$  überwiegend als ein Peak zusammen mit der mittleren

Laponitfraktion eluierte, wurden bei  $\text{pH} = 7$  zwei Kupferfraktionen am Säulenausgang detektiert. Ähnlich, wie Laponit, zeigte Kupfer auch ein langes Tailing bei beiden  $\text{pH}$ -Werten. Die gute Übereinstimmung der Durchbruchkurven von Laponit und Kupfer weist auch auf den kolloidgetragenen Transport des Kupfers in der Quarzsandsäule hin. Bei  $\text{pH} = 5$  zeigte Kupfer ebenfalls höhere Mobilität als bei  $\text{pH} = 7$ . Wiederfindungen von Kupfer lagen in gleichem Bereich wie die Wiederfindungen von Blei (Tabelle 4.8).



**Abbildung 4.38:** Durchbruch von Cu in An- und Abwesenheit von Laponit bei  $\text{pH} = 5$  (a) und  $\text{pH} = 7$  (b).

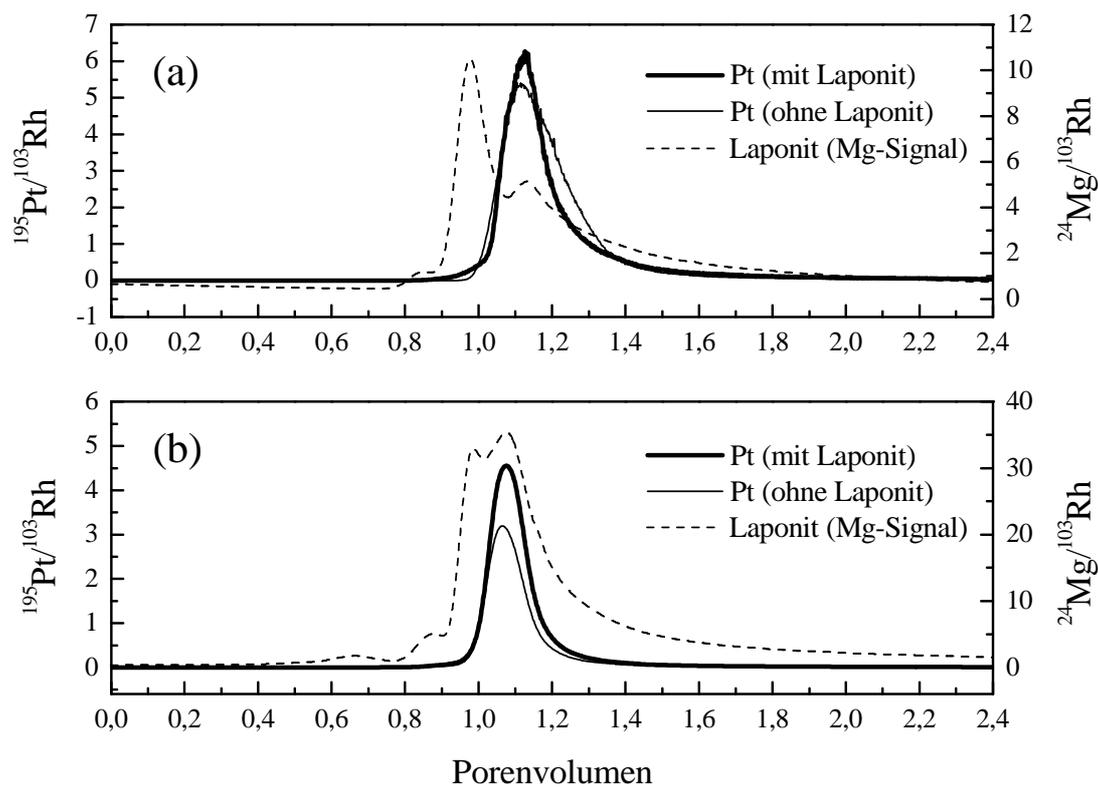
Um die Ergebnisse der Transport- und Sorptionsexperimente miteinander zu vergleichen, wurden die Beladungen der kationischen Metalle (Pb, Zn und Cu) an der Laponitoberfläche aus den Transportexperimenten berechnet. Dazu wurde mit Hilfe der Wiederfindungen die Stoffmenge des transportierten Schwermetalls pro Masse des transportierten Kolloids bestimmt. Für diese Berechnungen wurde angenommen, dass die Schwermetalle, die im Säulenablauf detektiert wurden, ausschließlich nur an Laponit adsorbiert waren. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 4.9 dargestellt. Aus dem Vergleich der aus den Säulenexperimenten berechneten Beladungen mit den Adsorptionsisothermen geht hervor, dass bei  $\text{pH} = 7$  die Beladungen mit Schwermetallen deutlich kleiner sind, als die Beladungen, die sich aus den entsprechenden Adsorptionsisothermen ergeben. Das weist auf die

konkurrierenden Sorptionsprozesse zwischen den Laponitkolloiden und der Quarzsandoberfläche um die Schwermetalle hin.

**Tabelle 4.9:** Beladung der Schwermetalle an Laponit, berechnet nach dem Transport in der Quarzsandsäule für eine Ausgangskonzentration von Laponit und Schwermetall von 200 mg/L bzw. 10  $\mu\text{mol/L}$ . Die Beladungen wurden aus den UV- und Mg-Signalen berechnet.

Schwermetall	pH-Wert	Beladung in $\mu\text{mol/g}$	
		aus UV-Signal	aus Mg-Signal
Pb	5	25	29
	7	3	3
Zn	5	67	225
	7	20	22
Cu	5	30	77
	7	5	7

Die Transportexperimente wurden auch für die anionischen Metall(oid)spezies in An- und Abwesenheit von Laponit durchgeführt. Die Abbildung 4.39 zeigt die Durchbruchkurven der Pt-Spezies mit und ohne Laponit bei pH-Werten von 5 und 7. Bei beiden pH-Werten wurde ein Transport von Pt sowohl in Anwesenheit als auch in Abwesenheit von Laponit beobachtet. Platin eluierte bei 1,13 (pH = 5) und 1,07 (pH = 7) Porenvolumina mit geringer Retardierung. Für Platin wurde bei pH = 5 höhere Mobilität beobachtet als bei pH = 7. Die relativ niedrigen Wiederfindungen bei pH = 7 (Tabelle 4.8) bestätigten die Wechselwirkungen der Pt-Spezies mit der stationären Phase. Während bei pH = 7 mit und ohne Laponit ungefähr die gleiche Menge an Pt transportiert wurde, zeigte das Experiment bei pH = 5 höhere Wiederfindung des Platins in Abwesenheit von Laponit. Das weist darauf hin, dass ein kleiner Anteil der Pt-Spezies offensichtlich durch Laponit in der Säule immobilisiert wurde. Laponit zeigte ein ähnliches Elutionsverhalten, wie die mit Pb-, Zn- und Cu-dotierten Proben. Allerdings wurden bei pH = 7 außer dem Hauptpeak noch zwei kleine Laponitfraktionen bei 0,66 und 0,87 Porenvolumina beobachtet. Dabei könnte es sich um die Laponitaggregate handeln, die durch die Größenausschlusseffekte früher die Säule verlassen. Diese Vermutung ist in guter Übereinstimmung mit den  $\text{AF}^4$ -Messungen, die einen Einfluss des Platins auf die Aggregation von Laponit bei pH = 7 zeigten (Kapitel 4.3.1.3).

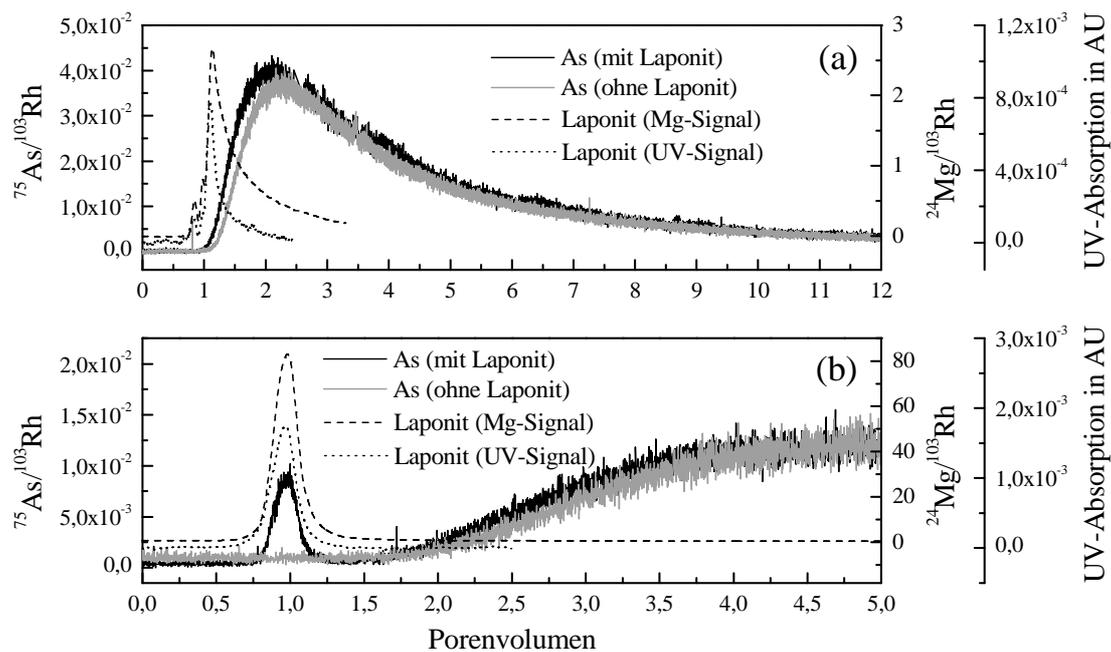


**Abbildung 4.39:** Durchbruch von Pt in An- und Abwesenheit von Laponit bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b). Die Aufnahme der Durchbruchkurven des UV-Signals war für die Laponitproben mit Pt-Dotierungen auf Grund der UV-Absorption der Pt-Spezies nicht möglich.

Die Säulenexperimente mit As-dotierten Laponitproben zeigten ein ähnliches Transportverhalten von Laponit, wie die oben dargestellten Proben. Bei pH = 5 eluierte Laponit in Form von drei Fraktionen und bei pH = 7 wurde nur ein Laponitpeak im Säulenablauf beobachtet. Wiederfindungen zeigten ebenfalls eine zunehmende Deposition von Laponitpartikeln an die stationäre Phase mit abnehmendem pH-Wert (Tabelle 4.8).

Das Transportverhalten von Arsen unterschied sich deutlich vom Transportverhalten von Pb, Zn, Cu und Pt. In Abbildung 4.40 sind die Durchbruchkurven von As in An- und Abwesenheit von Laponit dargestellt. Sowohl mit, als auch ohne Laponit wurde ein Durchbruch von Arsen am Säulenausgang beobachtet. Allerdings zeigte Arsen eine starke Wechselwirkung mit der stationären Phase. Durch die reversiblen Sorptionsprozesse retardierte As in der Säule und eluierte mit Verzögerung. Mit zunehmendem pH-Wert nahm die Wechselwirkung der As-Spezies mit den Quarzsandpartikeln deutlich zu. Während

innerhalb von 5 Porenvolumina bei pH = 5 43% (in Anwesenheit von Laponit) und 46% (in Abwesenheit von Laponit) vom gesamten Arsen eluierte, wurde bei pH = 7 im Säulenablauf für die gleiche Anzahl der ausgetauschten Porenvolumina nur 10% (in Anwesenheit von Laponit) und 13% (in Abwesenheit von Laponit) As gefunden (Tabelle 4.8). Bei pH = 5 zeigte Laponit keinen Einfluss auf den Transport von As. Die Durchbruchkurven des Arsens in An- und Abwesenheit von Laponit stimmten sehr gut miteinander überein. Bei pH = 7 wurde jedoch am Säulenausgang eine kleine Fraktion von As zu gleichem Porenvolumen detektiert, wie Laponit. Das weist darauf hin, dass ein kleiner Teil von Arsen durch die Laponitkolloide in der Säule transportiert wird. Der Anteil dieser As-Fraktion betrug dabei 0,8%. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den AF<sup>4</sup>/ICP-MS-Messungen der laponithaltigen As-Lösungen. Die Messungen zeigten ebenfalls, dass eine kleine Fraktion (etwa 1%) von Arsen an der Laponitoberfläche adsorbiert vorlag (Abbildung 4.20, Kapitel 4.3.1.3).

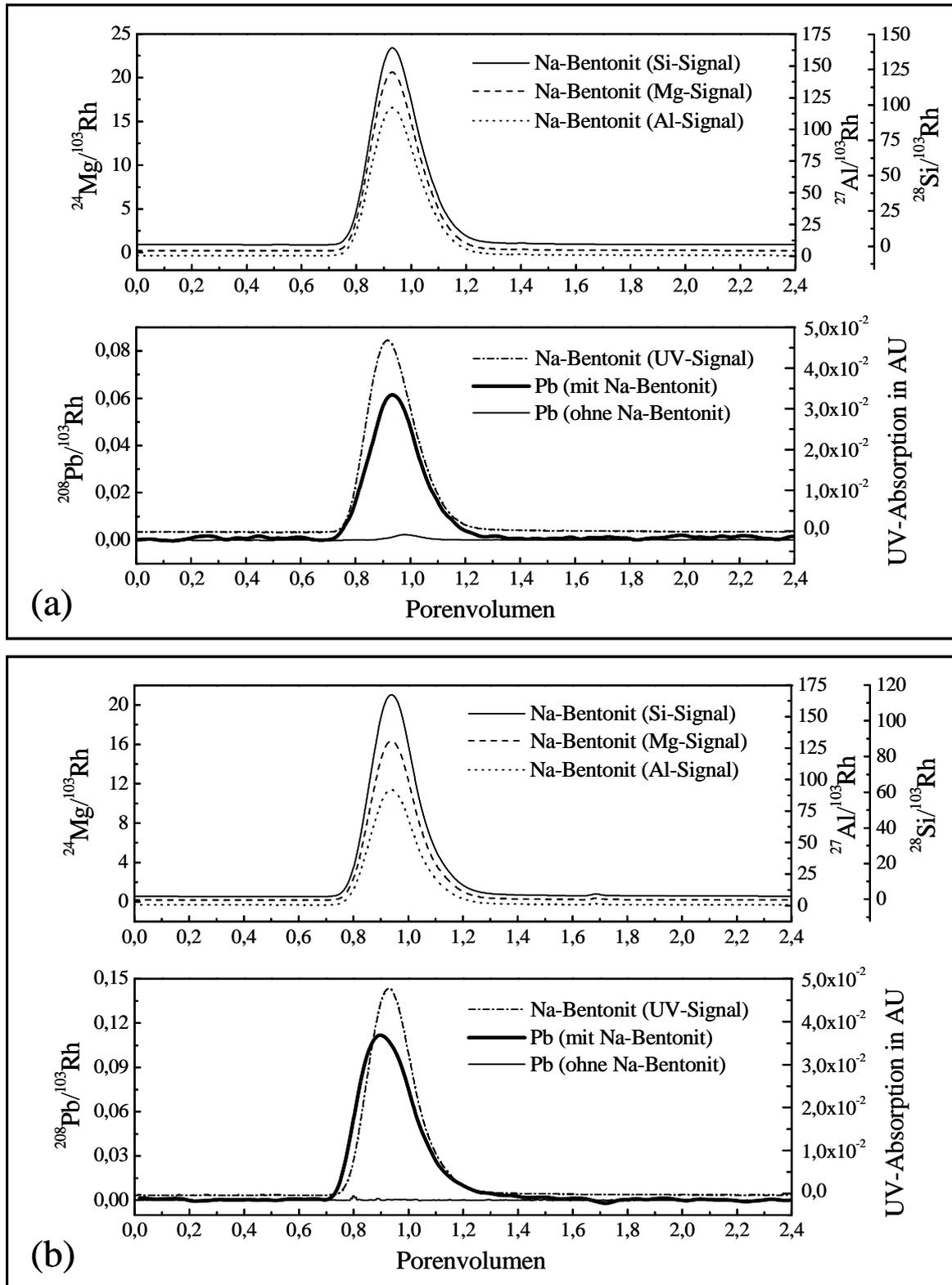


**Abbildung 4.40:** Durchbruch von As in An- und Abwesenheit von Laponit bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b). Die Durchbruchkurven sind bei pH = 5 für 0 bis 12 und bei pH = 7 für 0 bis 5 Porenvolumina angegeben.

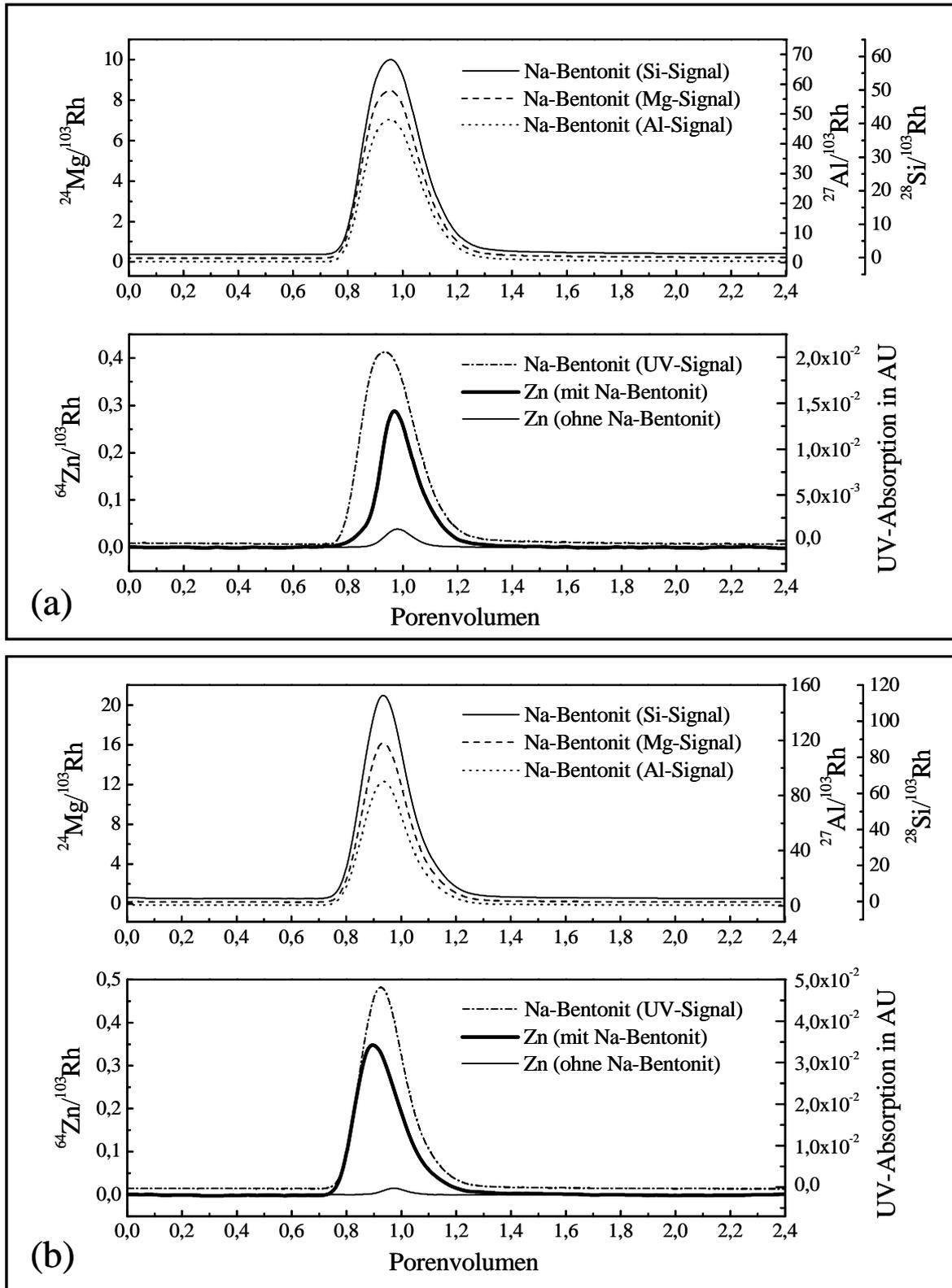
#### 4.5.2.2 Einfluss von Na-Bentonit auf den Transport der Metall(oid)e

Mit Hilfe der Säulenexperimente wurde der Einfluss von Na-Bentonit auf das Transport-

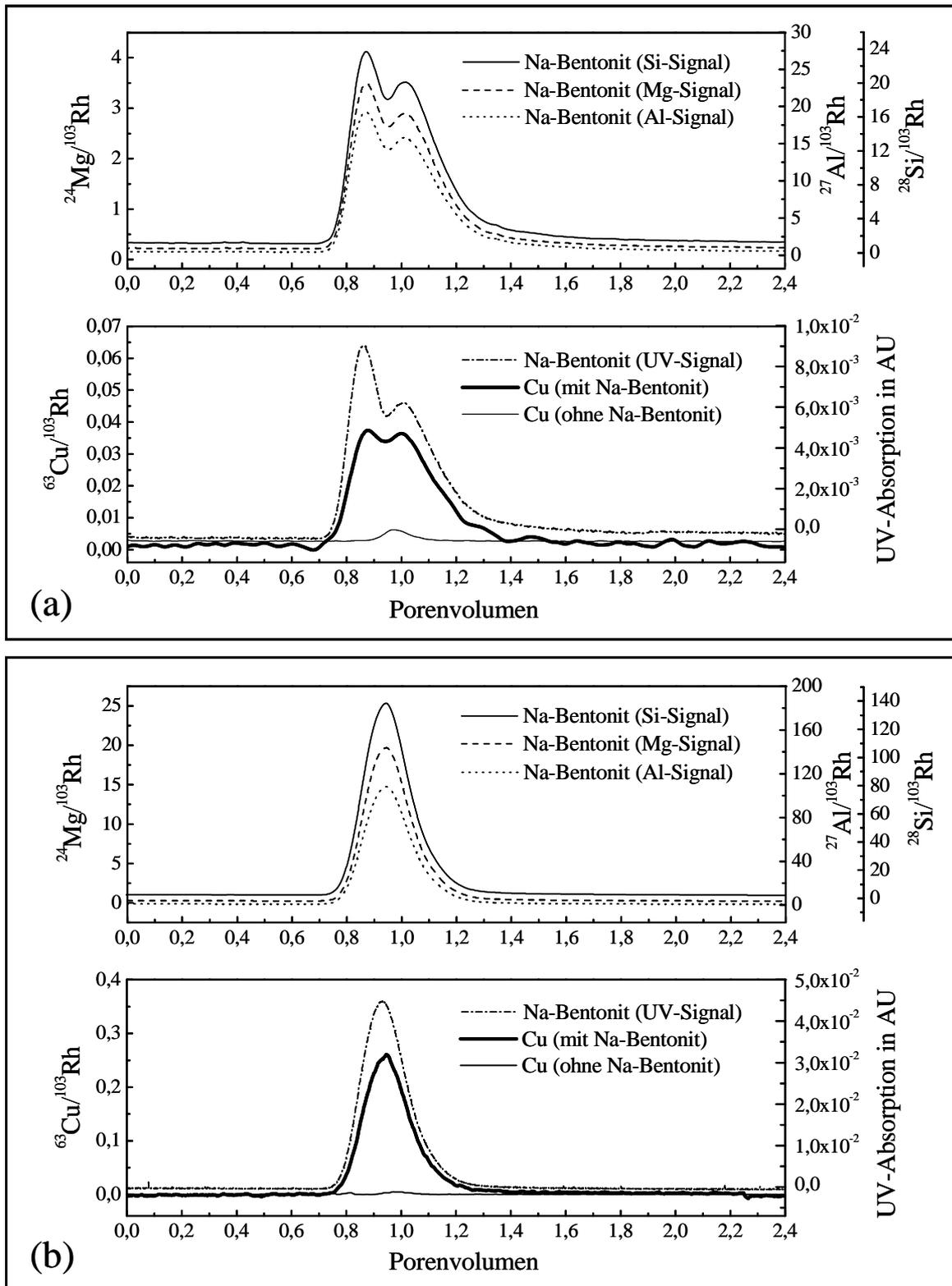
verhalten der Metall(oid)e untersucht. Abbildung 4.41 bis Abbildung 4.43 zeigen die Ergebnisse der Transportexperimente für die kationischen Metalle (Pb, Zn und Cu) in An- und Abwesenheit von Na-Bentonit. Die Aufnahme der Durchbruchkurven von Na-Bentonit erfolgte über die UV-, Si-, Mg- und Al-Signale. Die resultierenden Durchbruchkurven zeigten eine sehr gute Übereinstimmung. In den meisten Fällen eluierten Na-Bentonitkolloide früher (0,93 - 0,94 Porenvolumina) als der Tracer. Da die Na-Bentonitkolloide deutlich größer sind ( $d_p = 284$  nm) als die Wassermoleküle und die gelösten Ionen, kann dieser Effekt, ähnlich wie bei Laponitaggregaten, durch den Größenausschlussmechanismus erklärt werden. Im Gegensatz zu Laponit wurde im Säulenablauf sowohl bei pH = 5 als auch bei pH = 7 meistens nur eine Fraktion von Na-Bentonit beobachtet. Das ist darauf zurückzuführen, dass Na-Bentonit bei pH = 5 keine signifikante Aggregation aufweist (Abbildung 4.3, Kapitel 4.2.1). In Anwesenheit von Kupfer zeigte Na-Bentonit bei pH = 5 allerdings zwei Fraktionen (Abbildung 4.43 (a)). Die erste Fraktion eluierte bei 0,86 und die zweite Fraktion bei 1,01 Porenvolumina. Die Adsorption von Kupfer an die Kolloidoberfläche begünstigt offensichtlich die partielle Aggregation von Na-Bentonit. Als Konsequenz eluieren Aggregate von Na-Bentonit (erste Fraktion) auf Grund von Größenausschlusseffekten früher als die Primärpartikel. Die Entstehung der zweiten Fraktion kann durch Wechselwirkungen zwischen den Na-Bentonitkolloiden und der Quarzsandoberfläche erklärt werden. Bei niedrigen pH-Werten ist die Oberfläche von Quarzsand und Na-Bentonit stärker protoniert und weniger negativ geladen als bei höheren pH-Werten. Außerdem kann die Adsorption von zweiwertigen Metallkationen an die Na-Bentonitkolloide eine weitere Abnahme des negativen Oberflächenpotentials verursachen. Als Konsequenz dominieren die elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen den Na-Bentonitkolloiden und der stationären Phase und es verlangsamt sich die Elution von Na-Bentonit. Ein kleines Tailing der UV-, Si-, Mg- und Al-Signale bestätigt die zunehmenden Wechselwirkungen zwischen Na-Bentonit und Quarzsandpartikeln bei pH = 5 in Anwesenheit von Kupfer.



**Abbildung 4.41:** Durchbruch von Pb in An- und Abwesenheit von Na-Bentonit bei  $\text{pH} = 5$  (a) und  $\text{pH} = 7$  (b).



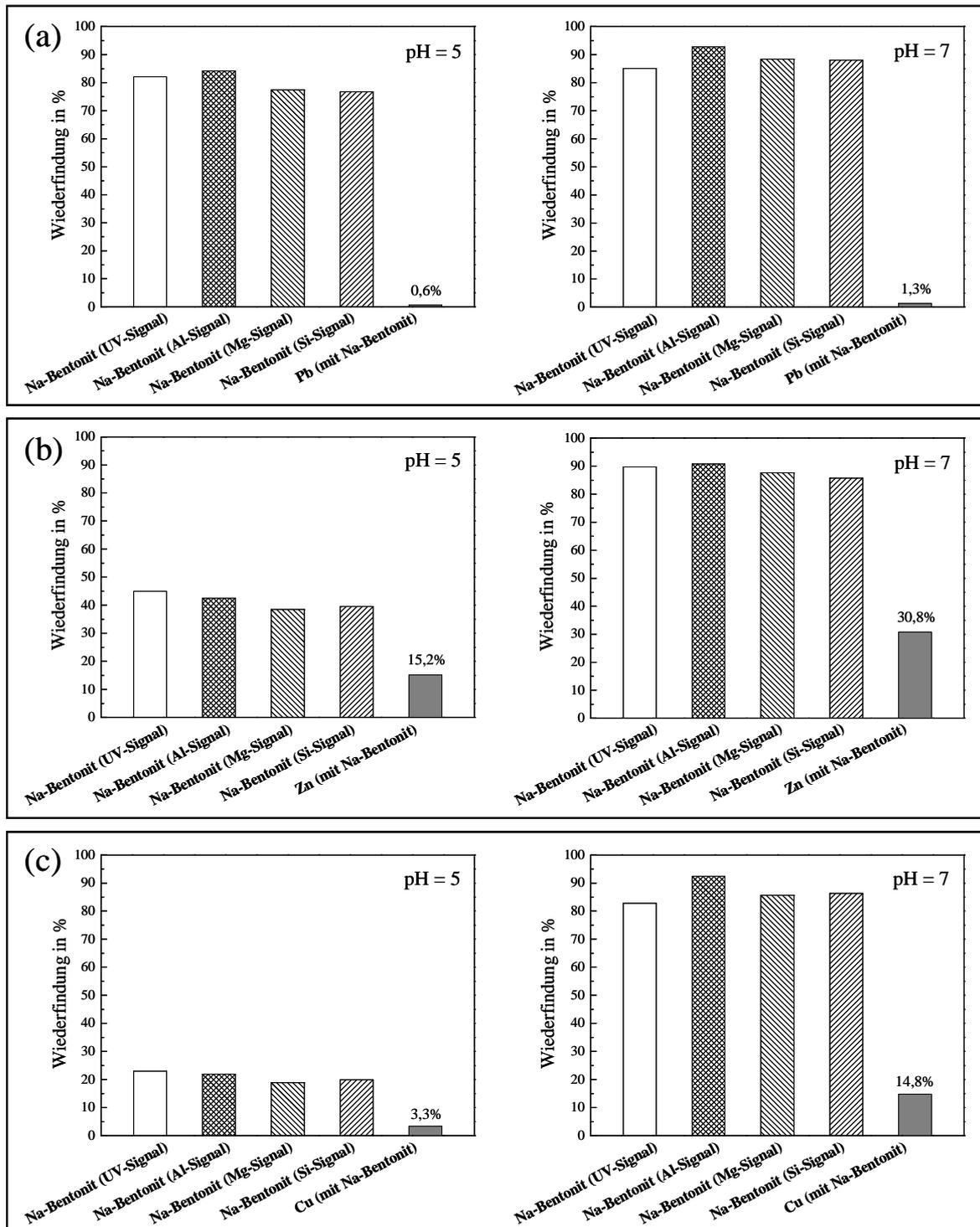
**Abbildung 4.42:** Durchbruch von Zn in An- und Abwesenheit von Na-Bentonit bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b).



**Abbildung 4.43:** Durchbruch von Cu in An- und Abwesenheit von Na-Bentonit bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b).

Für die Transportexperimente wurden Wiederfindungen von Na-Bentonit und der Schwermetalle bestimmt. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Abbildung 4.44 dargestellt. Die aus UV-, Al-, Mg- und Si-Signalen berechneten Wiederfindungen von Na-Bentonit stimmen sehr gut miteinander überein. Die Wiederfindungen von Na-Bentonit zeigten zunehmende Wechselwirkungen zwischen den Na-Bentonitkolloiden und der stationären Phase mit abnehmendem pH-Wert. Bei  $\text{pH} = 7$  wies Na-Bentonit hohe Wiederfindungen (83% - 93%) auf. Bei hohen pH-Werten ist die Oberfläche von Na-Bentonit und Quarzsand stark deprotoniert und mehr negativ geladen als bei niedrigen pH-Werten. Auf Grund der starken Abstoßungskräfte sind Na-Bentonitkolloide bei  $\text{pH} = 7$  sehr mobil. Im Gegensatz dazu zeigte Na-Bentonit, ähnlich wie Laponit, niedrige Mobilität und hohe Deposition bei  $\text{pH} = 5$ . Außerdem war die Deposition von Na-Bentonit an die Quarzsandoberfläche bei  $\text{pH} = 5$  von der Anwesenheit der Schwermetalle abhängig. So zeigten  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen einen stärkeren Einfluss auf die Deposition von Na-Bentonitpartikeln als  $\text{Pb}^{2+}$ - und  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen. In Anwesenheit von Kupfer wurden im Säulenablauf nur etwa 20% der insgesamt injizierten Na-Bentonitkolloide gefunden.

Die Säulenexperimente zeigten keinen signifikanten Transport der Schwermetalle in Abwesenheit von Na-Bentonit. Bei pH-Werten von 5 und 7 sorbierten die Kationen der Schwermetalle fast vollständig an die Quarzsandoberfläche (Abbildung 4.41 bis Abbildung 4.43). Bei den Injektionen der Schwermetalllösungen in Anwesenheit von Na-Bentonit wurde jedoch für alle Schwermetalle ein kolloidgetragener Transport beobachtet. Die Durchbruchkurven zeigten, dass die Elutionsvolumina der Schwermetalle sehr gut mit dem Elutionsvolumen von Na-Bentonit übereinstimmten. Es ist interessant, dass die Schwermetalle unterschiedliches Transportverhalten aufwiesen. Wiederfindungen der Schwermetalle waren allgemein niedrig und lagen zwischen 0,6% und 31%. Die Mobilität der Schwermetalle nahm in Anwesenheit von Na-Bentonit in folgender Reihenfolge zu:  $\text{Pb} < \text{Cu} < \text{Zn}$  (Abbildung 4.44).



**Abbildung 4.44:** Wiederfindungen von Na-Bentonit und der Schwermetalle. Die Wiederfindungen wurden aus den Säulenexperimenten und Bypassmessungen für die Na-Bentonitproben in Anwesenheit von Pb (a), Zn (b) und Cu (c) bei den pH-Werten von 5 und 7 berechnet. Wiederfindungen sind für 2,4 Porenvolumina angegeben.

Um die Sorption von Schwermetallen (Pb, Zn und Cu) an Na-Bentonit vor und nach dem Transport in der Quarzsandsäule zu quantifizieren, wurden die Beladungen von Na-Bentonit mit Schwermetallen aus den Transportexperimenten berechnet (Tabelle 4.10). Die Berechnung der Beladungen erfolgte aus den Ausgangskonzentrationen von Na-Bentonit (200 mg/L) und der Schwermetalle (10  $\mu\text{mol/L}$ ) mit Hilfe der Wiederfindungen der Schwermetalle und der UV-, Al-, Mg- und Si-Signale und unter der Annahme, dass die im Säulenablauf detektierten Schwermetalle ausschließlich nur an Na-Bentonit adsorbiert waren. Ein Vergleich dieser Daten mit den Adsorptionsisothermen (Kapitel 4.3.1.1) zeigt, dass die Beladungen mit Schwermetallen nach dem Transport in der Quarzsandsäule deutlich kleiner sind als die Beladungen, die in den Sorptionsexperimenten bestimmt wurden. Während des Transports in der Säule kommt es zu konkurrierenden Sorptionsprozessen zwischen Na-Bentonit und Quarzsandpartikeln und offensichtlich zur Desorption der Schwermetalle von der Oberfläche von Na-Bentonit mit anschließender Immobilisierung der desorbierten Metalle an den Quarzsandpartikeln.

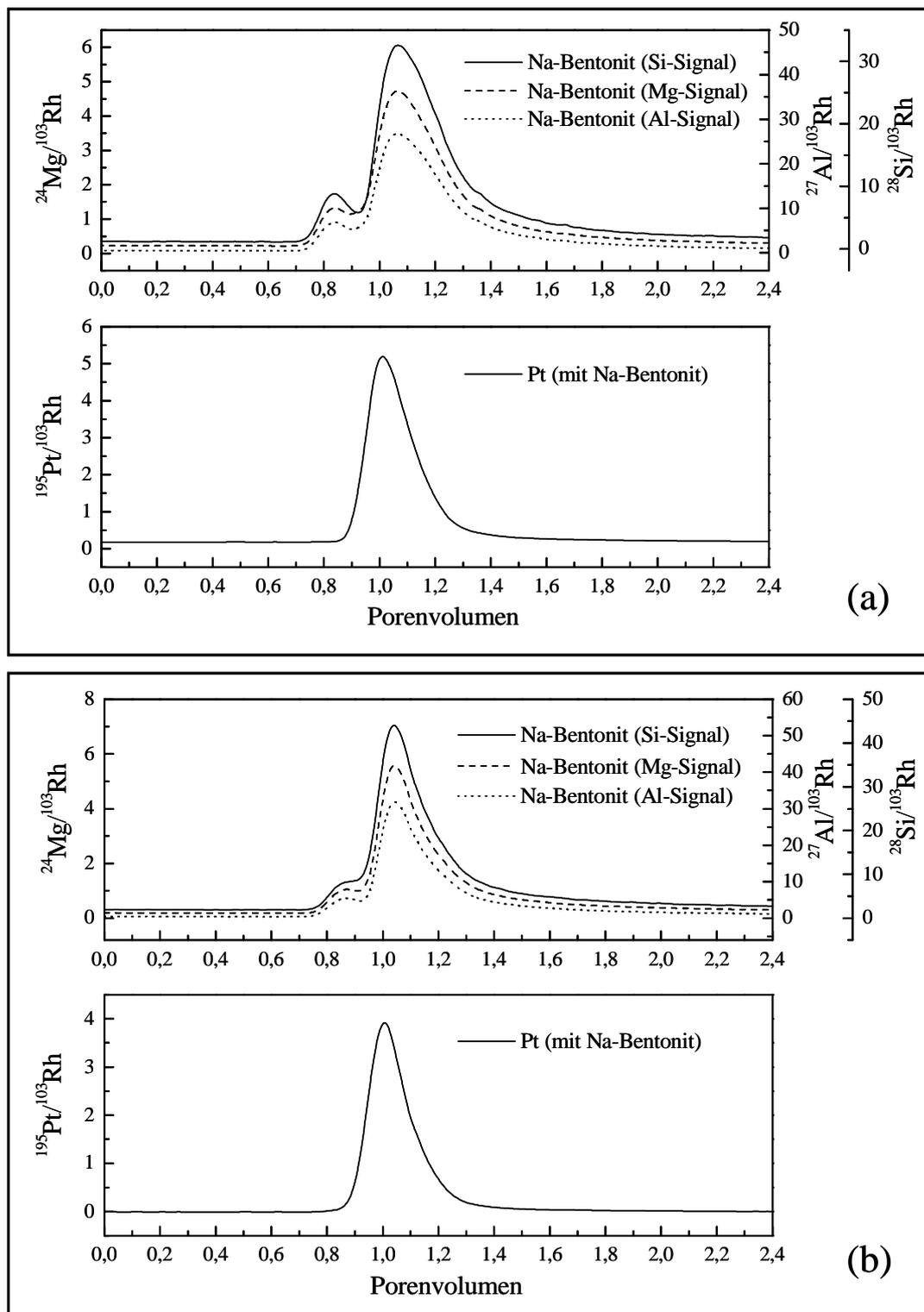
**Tabelle 4.10:** Beladung von Na-Bentonit mit Schwermetallen, berechnet nach dem Transport in der Quarzsandsäule für eine Ausgangskonzentration von Na-Bentonit und Schwermetall von 200 mg/L bzw. 10  $\mu\text{mol/L}$ . Die Beladungen wurden aus den UV-, Al-, Mg- und Si-Signalen berechnet.

Schwermetall	pH-Wert	Beladung in $\mu\text{mol/g}$			
		aus UV-Signal	aus Al-Signal	aus Mg-Signal	aus Si-Signal
Pb	5	0,4	0,4	0,4	0,4
	7	0,7	0,7	0,7	0,7
Zn	5	16,9	17,9	19,8	19,2
	7	17,1	17	17,6	17,9
Cu	5	7,2	7,6	8,8	8,3
	7	8,9	8	8,6	8,6

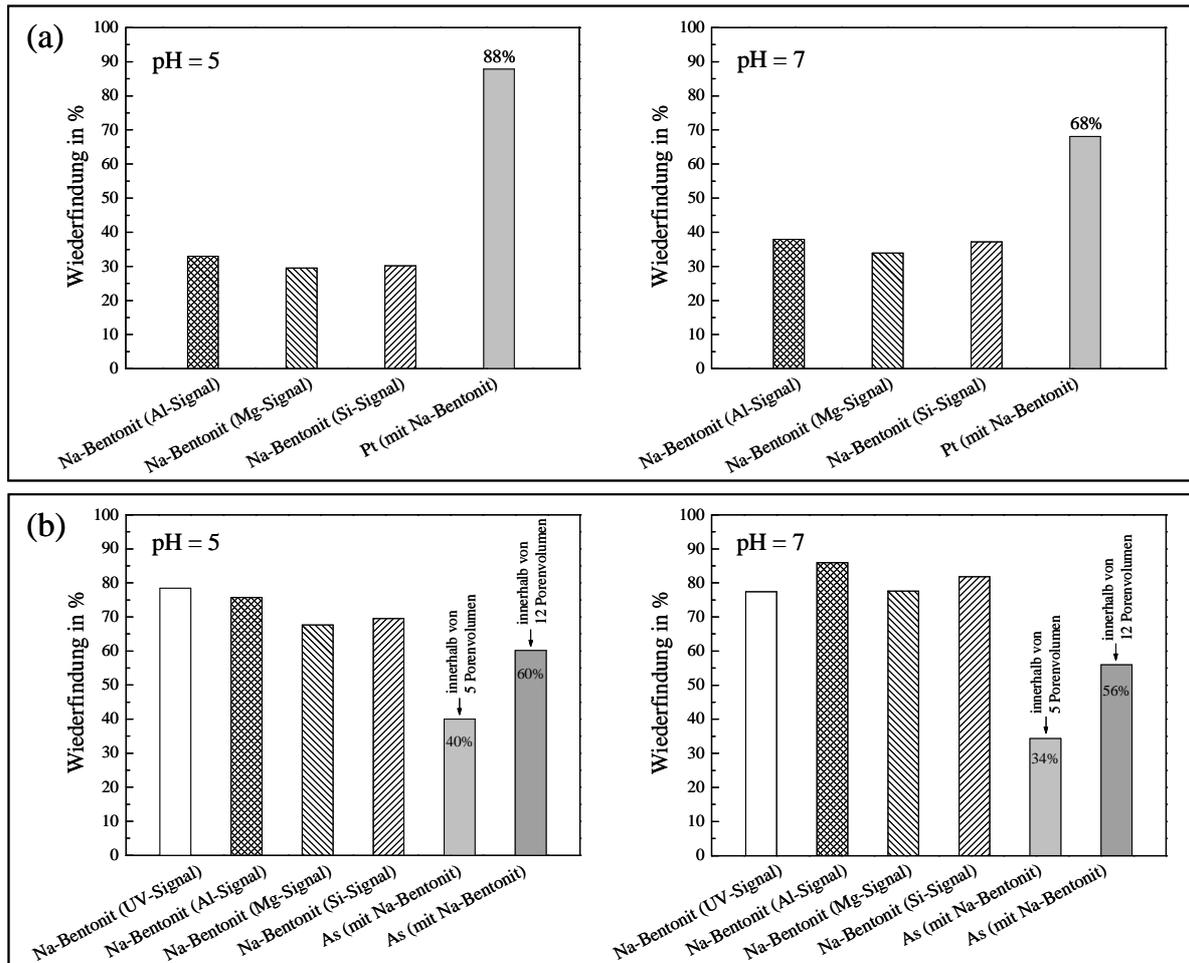
Der pH-Wert zeigte einen Einfluss auf den kolloidgetragenen Transport der Schwermetalle. Bei pH = 7 war die Menge der in der Säule transportierten Schwermetalle größer als bei pH = 5 (Abbildung 4.44). Dieser Effekt ist offensichtlich auf die zunehmende Deposition der Na-Bentonitpartikel mit abnehmendem pH-Wert zurückzuführen. Aus der Tabelle 4.10 ist zu

sehen, dass die Beladungen von Na-Bentonit mit Schwermetallen nach dem Transport in der Quarzsandsäule für beide pH-Werte im gleichen Bereich liegen. Das weist darauf hin, dass der pH-Wert keinen signifikanten Einfluss auf das Sorptionsverhalten der Schwermetalle an Na-Bentonit beim Passieren der Säule aufweist und der Transport von  $\text{Pb}^{2+}$ -,  $\text{Zn}^{2+}$ - und  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen in der Quarzsandsäule meistens durch die Partikeldeposition und die konkurrierenden Sorptionsprozesse zwischen Na-Bentonit und der stationären Phase beeinflusst wird.

In den Säulenexperimenten wurde ebenfalls der Transport von Na-Bentonit in Anwesenheit der anionischen Metall(oid)e (Pt und As) untersucht. Die Durchbruchskurven von Na-Bentonit und Pt bei den pH-Werten von 5 und 7 sind in Abbildung 4.45 dargestellt. Ähnlich wie Cu, zeigte Pt einen Einfluss auf das Transportverhalten von Na-Bentonit. Im Säulenablauf wurden für Na-Bentonit in Anwesenheit von Pt bei beiden pH-Werten zwei Fraktionen beobachtet. Die erste Fraktion, die wahrscheinlich Aggregate von Na-Bentonit repräsentiert, eluierte bei 0,84 - 0,86 Porenvolumina. Die Ergebnisse der Transportexperimente sind in guter Übereinstimmung mit den  $\text{AF}^4/\text{ICP-MS}$ -Messungen, die einen Einfluss von Pt auf die Aggregation der Na-Bentonitkolloide zeigten (Abbildung 4.19, Kapitel 4.3.1.3). Die zweite Fraktion von Na-Bentonit eluierte ohne signifikante Retardierung. Das Tailing der Durchbruchskurven und die berechneten Wiederfindungen wiesen ebenfalls auf den Einfluss von Pt-Spezies auf das Transportverhalten von Na-Bentonit in der Quarzsandsäule hin. Die Wiederfindung von Na-Bentonit am Säulenausgang war niedrig und betrug etwa 31% bei  $\text{pH} = 5$  und 36% bei  $\text{pH} = 7$  (Abbildung 4.46). Das deutet darauf hin, dass die Adsorption von Pt-Spezies an die Oberfläche von Na-Bentonit offensichtlich eine Verstärkung der Deposition von Na-Bentonitpartikeln in der stationären Phase hervorruft. Auf Grund der starken UV-Absorption der Pt-Spezies war die Berechnung der Wiederfindung von Na-Bentonit aus dem UV-Signal nicht möglich. Sowohl in Abwesenheit (Abbildung 4.39) als auch in Anwesenheit (Abbildung 4.45) von Na-Bentonit wurde ein Transport von Pt beobachtet. Es kann davon ausgegangen werden, dass Na-Bentonitpartikel wahrscheinlich keine signifikante Rolle für den Transport von Pt-Spezies in der Quarzsandsäule spielen. Die Ergebnisse der Säulenexperimente zeigten, dass vielmehr die Pt-Spezies den Transport von Na-Bentonit beeinflussen.



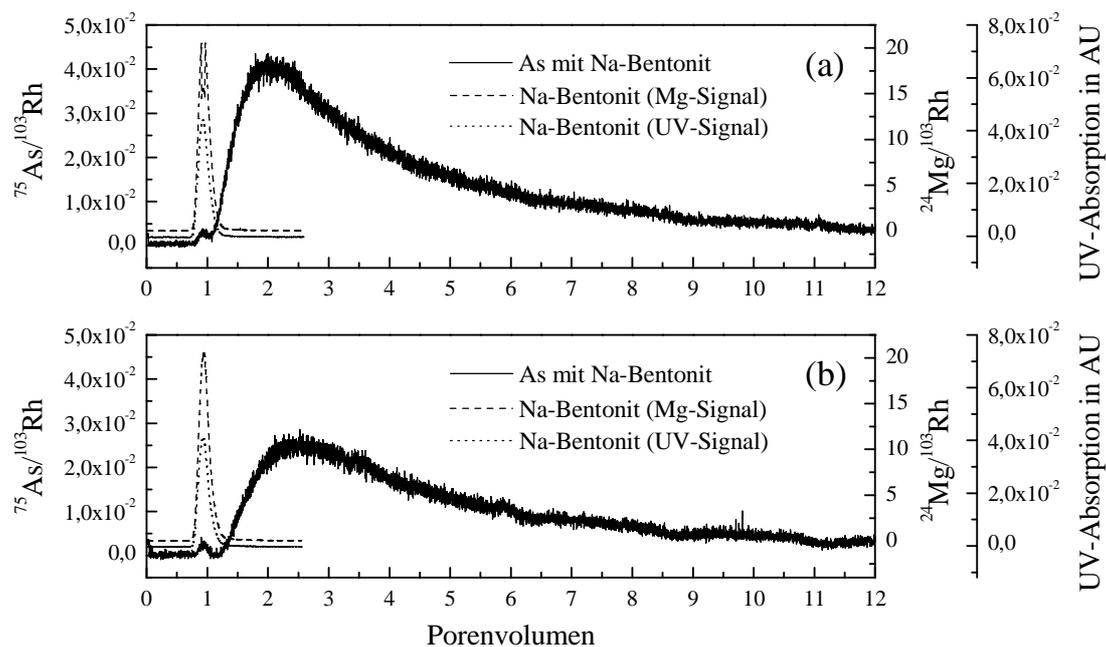
**Abbildung 4.45:** Durchbruch von Pt in Anwesenheit von Na-Bentonit bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b). Die Aufnahme der Durchbruchkurven des UV-Signals war für die Na-Bentonitproben mit Pt-Dotierungen auf Grund der UV-Absorption der Pt-Spezies nicht möglich.



**Abbildung 4.46:** Wiederfindungen von Na-Bentonit und Metall(oid)en. Wiederfindungen wurden aus den Säulenexperimenten und Bypassmessungen für die Na-Bentonitproben in Anwesenheit von Pt (a) und As (b) bei den pH-Werten von 5 und 7 berechnet. Wiederfindungen aller Signale (außer As) sind für 2,4 Porenvolumina angegeben.

Abbildung 4.47 zeigt die Durchbruchkurven von Na-Bentonit in Anwesenheit von As bei pH-Werten von 5 und 7. As wies keinen Einfluss auf den Transport von Na-Bentonit auf. Die Mobilität von Na-Bentonit war ähnlich, wie für die Pb-dotierten Proben sehr hoch und zeigte eine schwache pH-Wert-Abhängigkeit. Am Säulenausgang wurden etwa 73% (bei pH = 5) und 81% (bei pH = 7) der insgesamt injizierten Na-Bentonitpartikel wieder gefunden (Abbildung 4.46). Das Transportverhalten von As war in Anwesenheit von Na-Bentonit ähnlich, wie in Ab- und Anwesenheit von Laponit (Abbildung 4.40). Auf Grund der starken Wechselwirkungen mit der stationären Phase eluierte Arsen mit Retardierung, die mit zunehmendem pH-Wert leicht zunahm. Das lang gezogene Tailing der Durchbruchkurven

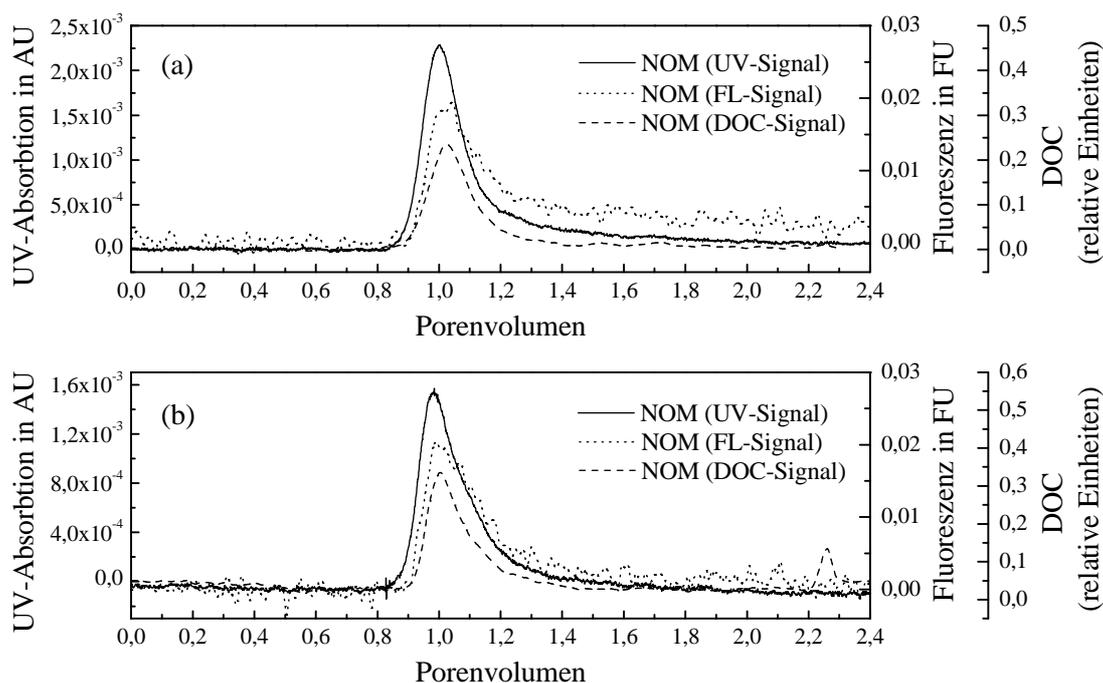
und die berechneten Wiederfindungen bestätigten ebenfalls die Anwesenheit der reversiblen Sorptionsprozesse zwischen den As-Spezies und der Quarzsandoberfläche. Innerhalb von 5 Porenvolumina wurden im Säulenablauf nur 40% (bei pH = 5) und 34% (bei pH = 7) des insgesamt injizierten As detektiert. Die Abbildung 4.47 zeigt, dass nur ein sehr kleiner Anteil von As (0,95 Porenvolumen) zusammen mit Na-Bentonit eluierte. Die Wiederfindung dieser As-Fraktion war sehr klein und betrug 0,3% bei pH = 5 und 0,2% bei pH = 7. Wahrscheinlich handelt es sich hier um den partiellen kolloidgetragenen Transport von As-Spezies.



**Abbildung 4.47:** Durchbruch von As in Anwesenheit von Na-Bentonit bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b). Die Durchbruchkurven von Na-Bentonit, aufgenommen als Al- und Si-Signale, sind aus Übersichtsgründen nicht dargestellt.

#### 4.5.2.3 Einfluss von NOM auf den Transport der Metall(oid)e

Die Mobilität von NOM-Molekülen und ihr Einfluss auf den Transport von Metall(oid)en in porösen Medien wurde ebenfalls mit Hilfe von Säulenexperimenten mit on-line-Detektion der NOM und Metall(oid)e untersucht. Dazu wurden NOM-Proben in Ab- und Anwesenheit von Metall(oid)en, sowie Metall(oid)lösungen ohne NOM in die Quarzsandsäule bei pH = 5 und pH = 7 injiziert. Die Detektion von NOM erfolgte durch die Aufnahme der UV-, Fluoreszenz- und DOC-Signale.



**Abbildung 4.48:** Durchbruch von NOM in Abwesenheit der Metall(oid)e bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b).

Die Säulenexperimente mit NOM-Proben in Abwesenheit von Metall(oid)en zeigten, dass die NOM-Moleküle, die im Säulenablauf detektiert wurden, bei 1 Porenvolumen ohne Retardierung eluierten (Abbildung 4.48). Allerdings waren die Wiederfindungen von NOM relativ niedrig. In Abwesenheit der Metall(oid)e wurde in der Säule nur 5% bis 17% der insgesamt injizierten NOM transportiert (Tabelle 4.11). Die meisten NOM-Moleküle waren offensichtlich an der Quarzsandoberfläche irreversibel adsorbiert. Die aus unterschiedlichen Signalen berechneten Wiederfindungen zeigten, dass NOM während des Transports in der Säule fraktionierte. Die aus dem UV-Signal berechneten Wiederfindungen waren am kleinsten. Das weist darauf hin, dass die NOM-Moleküle mit der hohen spezifischen UV-Absorption am stärksten an die stationäre Phase sorbierten. Wie die Ergebnisse der SEC-Experimente zeigten, wiesen die NOM-Fractionen mit den großen Molmassen die höchste UV-Absorption auf (Kapitel 4.3.2.2).

**Tabelle 4.11:** Wiederfindungen von NOM und Metall(oid)en in den Transportexperimenten. Wiederfindungen aller Signale (außer Zn und As) sind für 2,4 Porenvolumina angegeben.

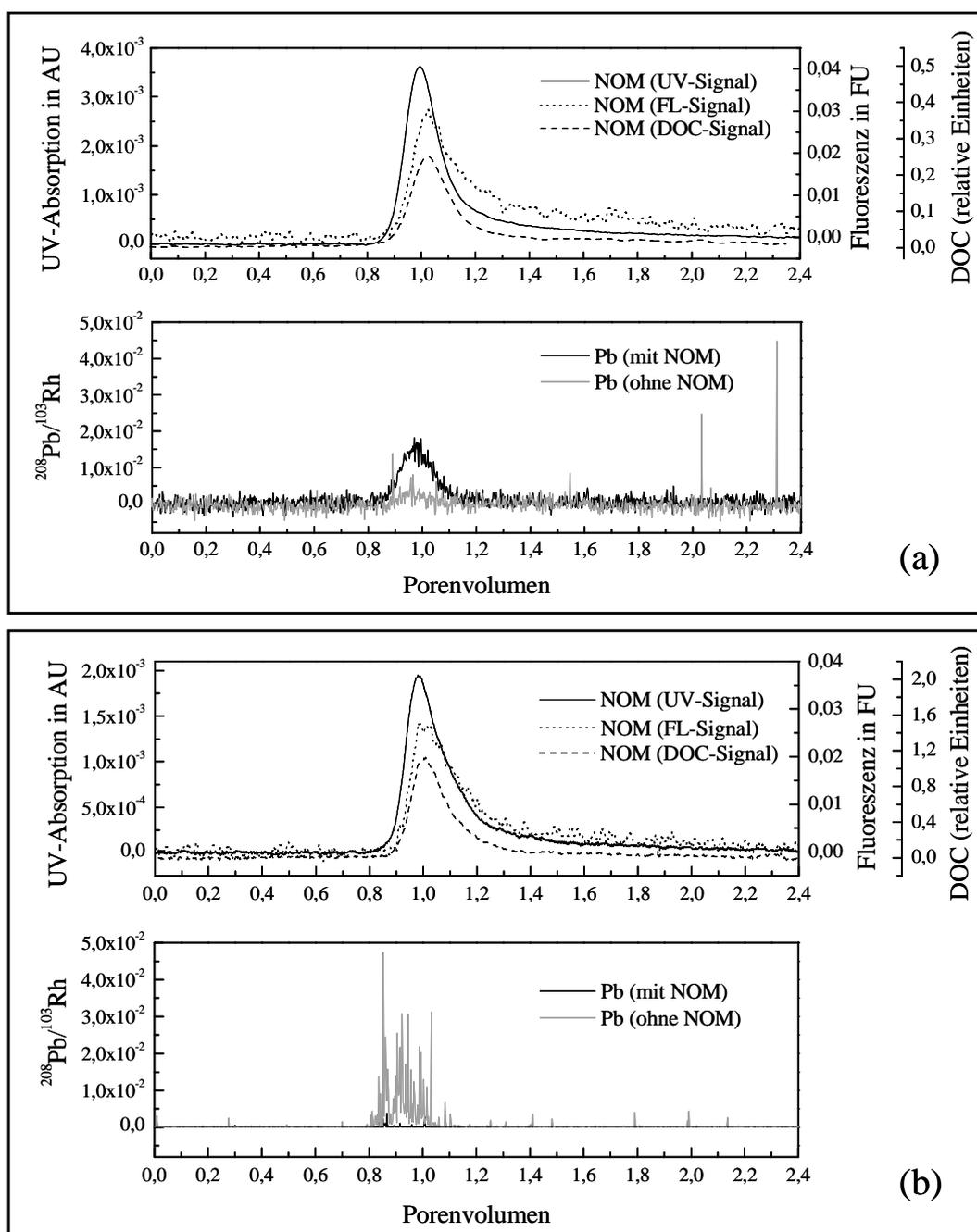
Probe	pH	Wiederfindung in %			
		UV	Fluoreszenz	DOC	Metall(oid)
NOM ohne Metall(oid)e	5	7	12	17	-
NOM mit Pb	5	7	12	15	0,1
Pb ohne NOM	5	-	-	-	n.d.
NOM mit Cu	5	6	11	16	0,4
Cu ohne NOM	5	-	-	-	n.d.
NOM mit Zn	5	6	10	12	53 <sup>(a)</sup>
Zn ohne NOM	5	-	-	-	11 <sup>(a)</sup>
NOM mit Pt	5	- <sup>(d)</sup>	12	14	98
Pt ohne NOM	5	-	-	-	99,7
NOM mit As	5	8	14	19	75 <sup>(b)</sup>
As ohne NOM	5	-	-	-	76 <sup>(b)</sup>
NOM ohne Metall(oid)e	7	5	9	7	-
NOM mit Pb	7	29	17	25	n.d.
Pb ohne NOM	7	-	-	-	n.d.
NOM mit Cu	7	30	21	26	n.d.
Cu ohne NOM	7	-	-	-	n.d.
NOM mit Zn	7	9	13	11	n.d. <sup>(a)</sup>
Zn ohne NOM	7	-	-	-	n.d. <sup>(a)</sup>
NOM mit Pt	7	- <sup>(d)</sup>	10	15	28
Pt ohne NOM	7	-	-	-	44
NOM mit As	7	19	13	19	7,3 <sup>(c)</sup>
As ohne NOM	7	-	-	-	5,5 <sup>(c)</sup>

n.d.: nicht detektierbar.

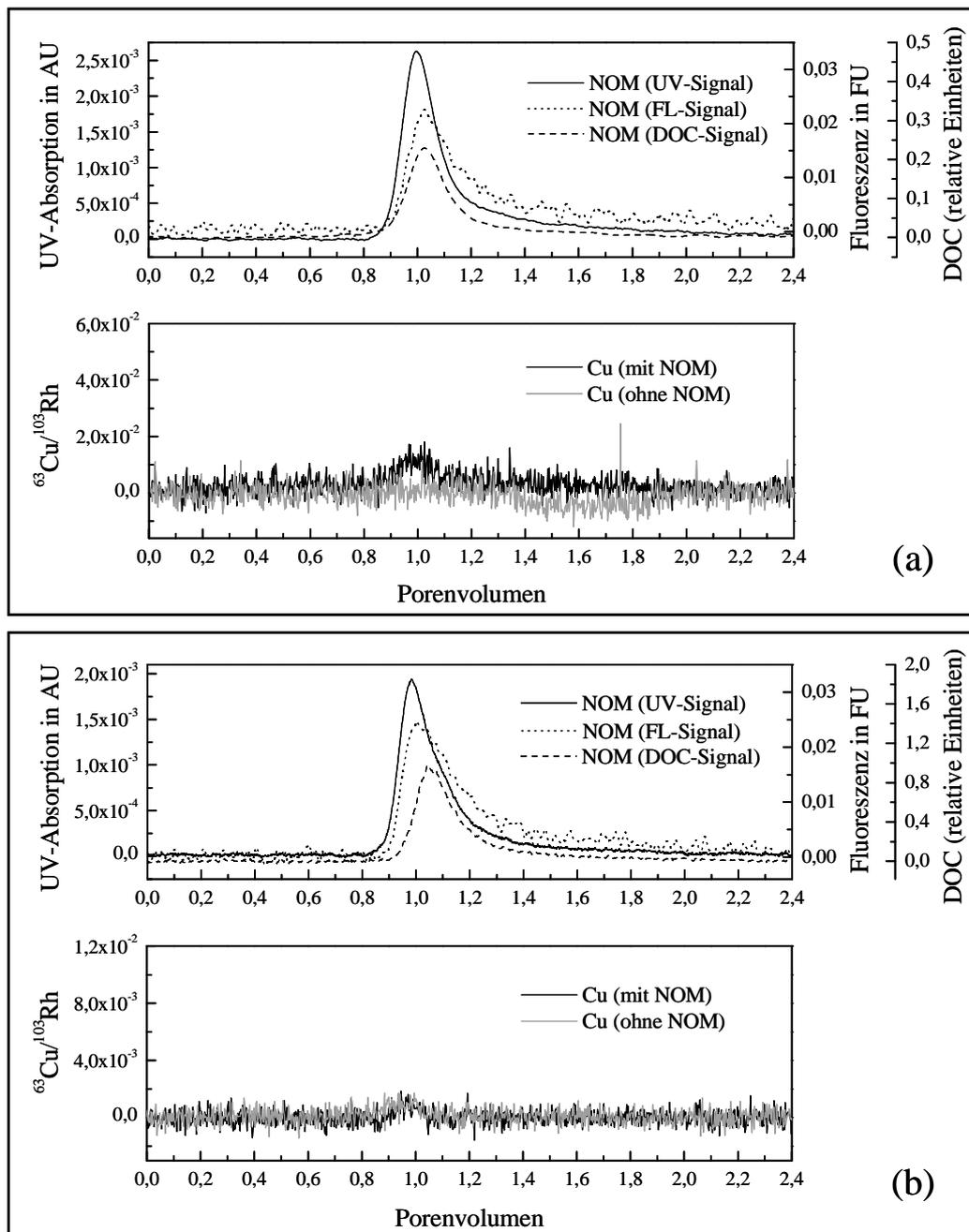
<sup>(a)</sup> Innerhalb von 15 Porenvolumina. <sup>(b)</sup> Innerhalb von 4,7 Porenvolumina. <sup>(c)</sup> Innerhalb von 10 Porenvolumina. <sup>(d)</sup> Die Berechnung der Wiederfindungen des UV-Signals war für die NOM-Proben mit Pt-Dotierungen auf Grund der UV-Absorption der Pt-Spezies nicht möglich.

Der Einfluss von NOM auf den Transport von Pb und Cu in der Quarzsandsäule war sehr klein. Abbildung 4.49 und Abbildung 4.50 zeigen das Durchbruchverhalten von Pb und Cu in Anwesenheit der NOM bei pH-Werten von 5 und 7. Bei pH = 5 konnte nur ein kleiner Peak von Cu und Pb bei gleicher Elutionszeit (0,98 - 0,99 Porenvolumina) wie NOM detektiert werden. Die Wiederfindungen der Schwermetalle waren sehr niedrig: 0,1% für Blei und 0,4% für Kupfer (Tabelle 4.11). Bei pH = 7 wurde kein Hinweis für den NOM-getragenen Transport von Pb und Cu gefunden. Bei pH = 5 und pH = 7 zeigten Pb und Cu in Ab-

wesenheit von NOM ebenfalls keinen signifikanten Transport. Obwohl bei der Injektion der NOM freien Pb-Lösung bei pH = 7 eine Zunahme des Pb-Signals im Säulenablauf beobachtet wurde, war dieses Signal im Vergleich zur Bypassmessung vernachlässigbar klein, so dass es sich hier um keinen nennenswerten Transport von Pb handelte. Offensichtlich sorbierten alle in die Säule injizierten  $\text{Pb}^{2+}$ - und  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen fast vollständig an die stationäre Phase.

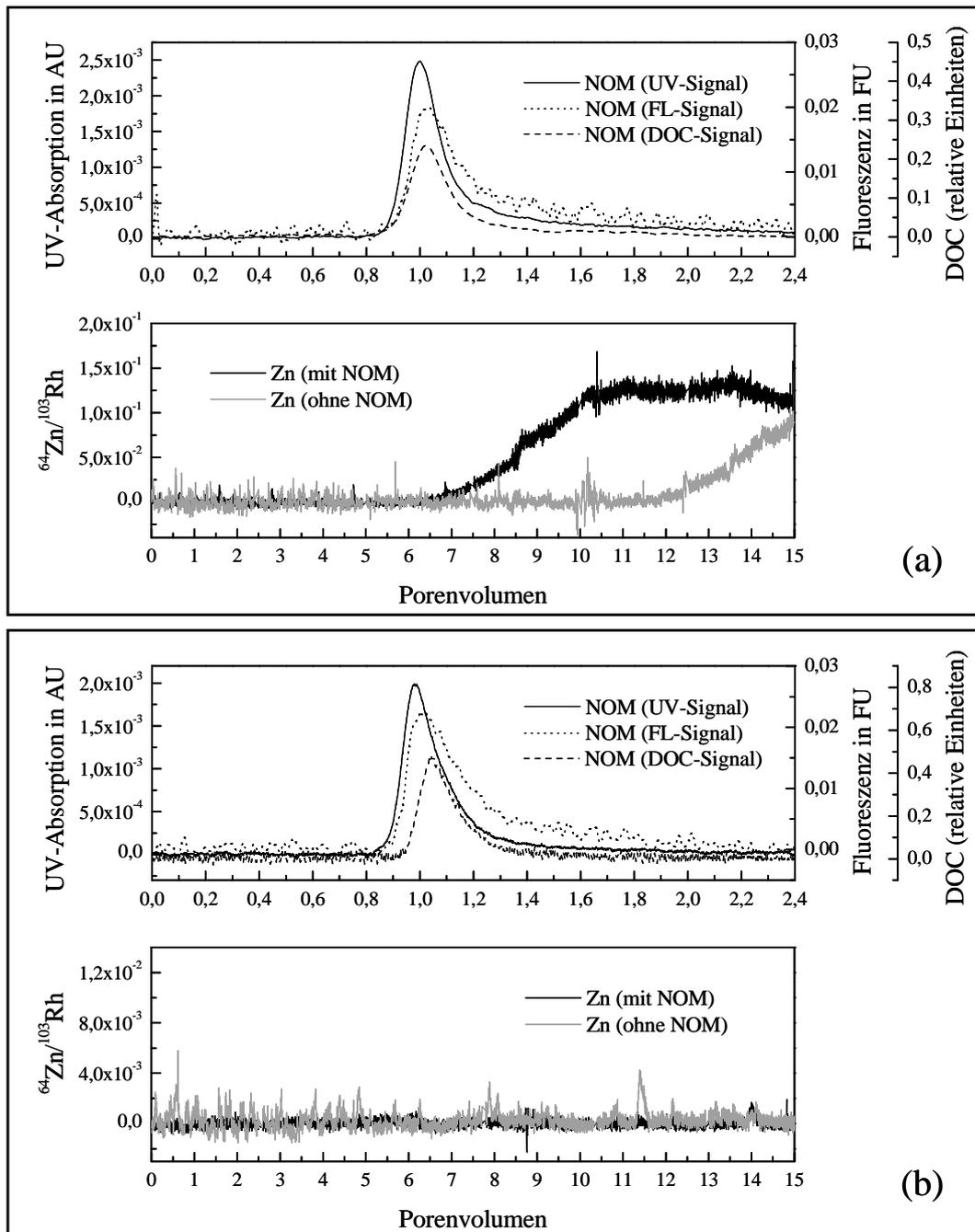


**Abbildung 4.49:** Durchbruch von Pb in An- und Abwesenheit von NOM bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b).



**Abbildung 4.50:** Durchbruch von Cu in An- und Abwesenheit von NOM bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b).

Die Ergebnisse der Transportexperimente für Zn sind in Abbildung 4.51 dargestellt. Es wurde im Säulenablauf bei 1 Porenvolumen sowohl in Abwesenheit als auch in Anwesenheit von NOM kein Zn detektiert. Die Durchbruchkurven zeigten keinen Hinweis für den NOM-getragenen Zn-Transport.



**Abbildung 4.51:** Durchbruch von Zn in An- und Abwesenheit von NOM bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b). Die Durchbruchskurven von Zn sind für 0 bis 15 Porenvolumina angegeben.

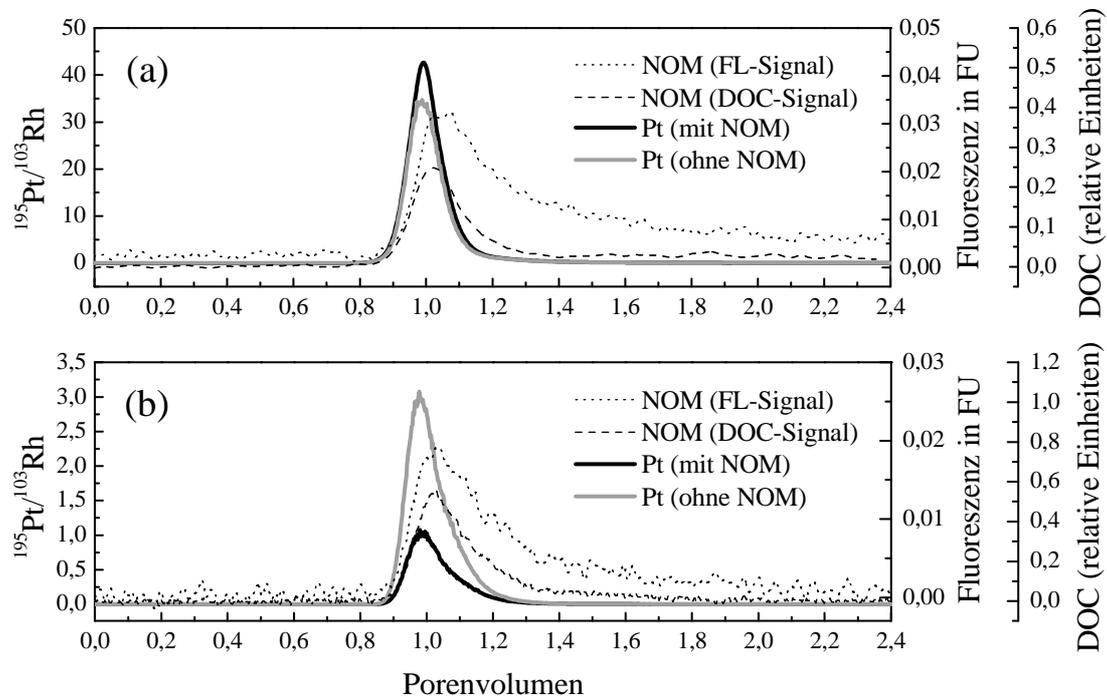
Da in den Transportexperimenten mit und ohne NOM die Durchbruchskurven von Zn für längere Zeit aufgenommen wurden, als in den Experimenten mit und ohne anorganischen Kolloiden, konnte der verzögerte Transport von Zn verfolgt werden. Bei pH = 5 retardierte Zn in der Quarzsandsäule und erschien am Säulenausgang nach 7 (in Anwesenheit von NOM)

und 12 (in Abwesenheit von NOM) Porenvolumina. Während innerhalb von 15 Porenvolumina in Anwesenheit von NOM 53% Zn detektiert wurde, betrug die Wiederfindung des Zinks in Abwesenheit von NOM nur 11% (Tabelle 4.11). Auf Grund der Adsorption von NOM-Molekülen an die stationäre Phase waren offensichtlich nicht alle Sorptionsplätze an der Quarzsandoberfläche für  $Zn^{2+}$ -Ionen verfügbar. Als Konsequenz eluierte Zn früher in Anwesenheit von NOM, als in ihrer Abwesenheit. Im Gegensatz zu den Experimenten bei pH = 5 wurde bei pH = 7 kein Durchbruch von Zn innerhalb der 15 Porenvolumina beobachtet. Das ist offensichtlich auf die mit zunehmendem pH-Wert zunehmende Sorption der  $Zn^{2+}$ -Ionen an die stationäre Phase zurückzuführen.

Die Säulenexperimente zeigten, dass NOM keine signifikante Rolle für den kolloidgetragenen Transport der kationischen Schwermetalle ( $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  und  $Zn^{2+}$ ) spielt. Die Metall-NOM-Komplexe, die bei den größenausschlusschromatographischen Messungen beobachtet wurden (Kapitel 4.3.2.3), sorbierten offensichtlich komplett an die stationäre Phase oder dissoziierten zum Teil während des Transports in der Säule auf Grund der konkurrierenden Sorptionsprozesse. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten. Igloria et al. (1997) [194], die den Einfluss von NOM auf die Mobilität der Schwermetallkationen in einer mit Bodenmaterial gefüllten Säule untersuchten, fanden, dass mit zunehmender NOM-Konzentration der Transport von Schwermetallen durch die Adsorption der Metall-NOM-Komplexe an die Bodenmatrix abnahm.

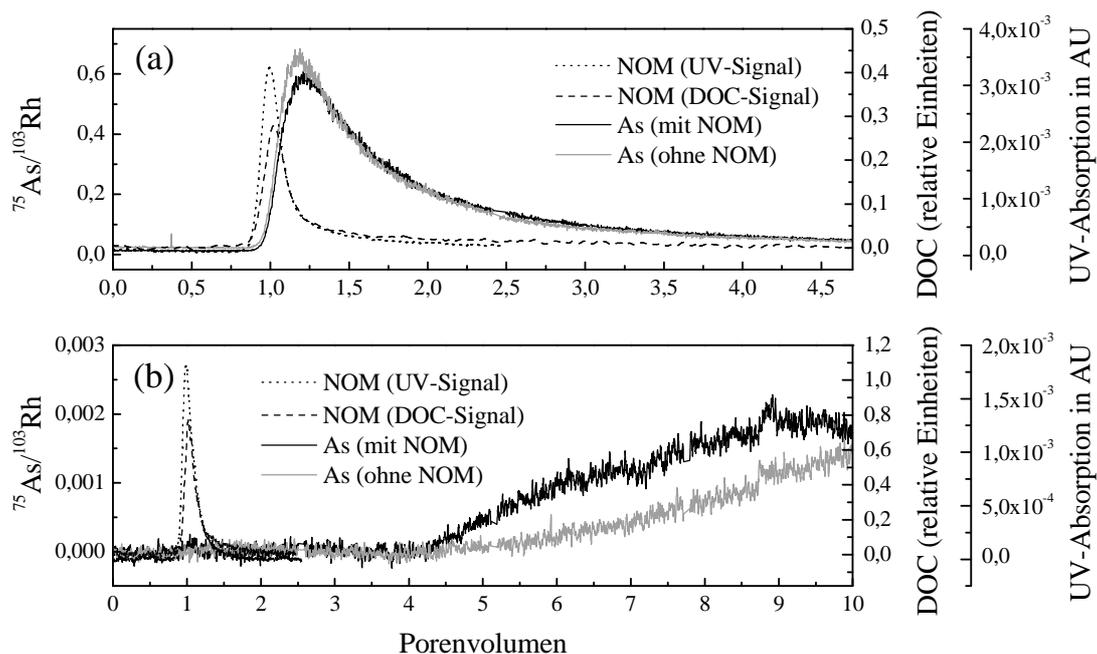
In den Transportexperimenten mit Pt-Proben wurde eine Fraktion von Pt im Säulenablauf bei 0,98 - 0,99 Porenvolumina sowohl in Ab- als auch in Anwesenheit von NOM detektiert (Abbildung 4.52). Obwohl die Elutionszeit von Pt mit der Elutionszeit von NOM übereinstimmte, wurde bei pH = 5 kein Einfluss von NOM auf den Transport von Pt festgestellt. Die Wiederfindungen von Pt mit und ohne NOM waren ungefähr gleich. In An- und Abwesenheit von NOM wurde entsprechend 98% - 100% Pt in der Säule transportiert (Tabelle 4.11). Im Gegensatz dazu zeigte Pt bei pH = 7 ähnlich, wie in Experimenten mit und ohne anorganischen Kolloiden (Kapitel 4.5.2.1 und 4.5.2.2), niedrigere Mobilität. Während in Abwesenheit von NOM 44% Pt im Säulenablauf erschien, wurden in Anwesenheit von NOM nur 28% des insgesamt injizierten Platins am Säulenausgang wieder gefunden. Die Abnahme der Mobilität von Pt-Spezies in Anwesenheit von NOM ist offensichtlich auf die Adsorption der Pt-NOM-Komplexe an die Quarzsandoberfläche zurückzuführen. Die Bildung der Pt-NOM-Komplexe konnte schon bei den SEC-Messungen gezeigt werden. Dort führte die pH-

Erhöhung zu einer Vergrößerung der an die NOM gebundenen Platinfraktion (Abbildung 4.29, Kapitel 4.3.2.3).



**Abbildung 4.52:** Durchbruch von Pt in An- und Abwesenheit von NOM bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b). Die Aufnahme der Durchbruchkurven des UV-Signals war für die NOM-Proben mit Pt-Dotierungen auf Grund der UV-Absorption der Pt-Spezies nicht möglich.

Beim Transport in der Quarzsandsäule zeigte Arsen eine starke Wechselwirkung mit der stationären Phase sowohl in An- als auch in Abwesenheit von NOM. As retardierte in der Säule, wobei die Retardierung mit zunehmendem pH-Wert zunahm. In Abbildung 4.53 sind die Durchbruchkurven des Arsens in An- und Abwesenheit von NOM bei den pH-Werten von 5 und 7 dargestellt. Die Wiederfindungen bestätigten die mit zunehmendem pH-Wert steigenden Wechselwirkungen zwischen As und der Quarzsandoberfläche. Während bei pH = 5 innerhalb von 4,7 Porenvolumina 75% bis 76% Arsen im Säulenablauf detektiert wurde, betrug bei pH = 7 die Wiederfindungsrate von As nur etwa 6% - 7% innerhalb von 10 Porenvolumina (Tabelle 4.11). NOM zeigte keinen signifikanten Einfluss auf die Mobilität von As in der Quarzsandsäule. Die Ergebnisse waren allgemein in guter Übereinstimmung mit den Daten der Transportexperimente für As-Proben in Anwesenheit der anorganischen Kolloide (Kapitel 4.5.2.1 und 4.5.2.2).



**Abbildung 4.53:** Durchbruch von As in An- und Abwesenheit von NOM bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b). Die Durchbruchkurven von As sind bei pH = 5 für 0 bis 4,7 und bei pH = 7 für 0 bis 10 Porenvolumina angegeben.

Das Transportverhalten von NOM in der Quarzsandsäule war in Anwesenheit von Metall(oid)en ähnlich, wie in ihrer Abwesenheit. NOM sorbierte an die stationäre Phase stark und zeigte eine sehr niedrige Mobilität. Die Wiederfindungen von NOM, die aus Säulen- und Bypassmessungen berechnet wurden, lagen im Bereich von 6% bis 30% (Tabelle 4.11).



## 5 Zusammenfassung

Anthropogen emittierte Schadstoffe, wie z.B. verschiedene Metalle und Metalloide, können über die Regenwasserversickerung in das Grundwasser gelangen. Als Konsequenz wird das aus dem Grundwasser gewonnene Trinkwasser gefährdet. Wie die Untersuchungen der letzten Jahre gezeigt haben, spielen Kolloide beim Transport von Schadstoffen im Boden und Grundwasser eine wichtige Rolle. Trotz der zunehmenden Untersuchungen sind die bisher gewonnenen Erkenntnisse nicht ausreichend, um die kolloidgetragenen Transportprozesse und ihre Mechanismen richtig zu verstehen. Die Vielfalt der Einflussfaktoren erfordert ihre detaillierte und weitgehende Charakterisierung. Da viele Metall(oid)e im Grundwasser häufig im Spurenbereich vorkommen, sind leistungsfähige Charakterisierungsmethoden zu entwickeln.

Ziel dieser Arbeit war die Charakterisierung kolloidaler Wechselwirkungen und kolloidgetragener Transportprozesse von Metall(oid)en in porösen Medien. Als Metall(oid)e wurden Cu, Pb, Zn, As und Pt als praktisch und toxikologisch relevant ausgewählt. Als kolloidale Phase diente Laponit (ein synthetisches Dreischichtsilikat), Na-Bentonit (ein natürliches Dreischichtsilikat) und natürliche organische Materie (NOM). Mit Hilfe der Partikelgrößen- und Zetapotentialmessungen wurden die Stabilität und das Aggregationsverhalten der anorganischen Kolloide (Laponit und Na-Bentonit) untersucht. Eine Kopplung der asymmetrischen Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung (AF<sup>4</sup>) mit einem Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) diente zur Charakterisierung der Wechselwirkungen zwischen den Metall(oid)en und den anorganischen Kolloiden. Außerdem wurden die Kolloid-Metall(oid)-Wechselwirkungen mit Hilfe von Sorptionsexperimenten durch die Aufnahme von Adsorptionsisothermen untersucht. Eine mathematische Modellierung ermöglichte eine weitgehende Charakterisierung der Sorptionsprozesse und den Vergleich der experimentellen und berechneten Daten. Die Charakterisierung der Komplexbildung zwischen der NOM und den Metall(oid)en erfolgte über Multidetektions-Größenausschlusschromatographie. Um eine Aussage über die Mobilisierung der Schadstoffe aus verschiedenen Dachmaterialien zu treffen, wurden neben den Modellproben auch die realen Regenwasserabläufe von Modelldächern untersucht. Ein besonderer Schwerpunkt dieser

Arbeit lag auf den Untersuchungen des kolloidgetragenen Transports der Metall(oid)e in wassergesättigten porösen Medien. Hierbei wurden die Einflüsse von Laponit, Na-Bentonit und NOM auf den Transport der Metall(oid)e in einer mit Quarzsand gefüllten Säule charakterisiert. Zur Durchführung der Transportexperimente wurde eine Methode mit on-line-Detektion der Kolloide und Metall(oid)e entwickelt.

### **Charakterisierung der anorganischen und organischen Kolloide**

Die Elementzusammensetzung der anorganischen Kolloide (Laponit und Na-Bentonit) wurde mit Hilfe des Königswasser-Mikrowellenaufschlusses bestimmt. Erwartungsgemäß zeigten Laponit und Na-Bentonit entsprechend einen hohen Gehalt an Mg und Al. Im Gegensatz dazu war der Gehalt der Schwermetalle für beide Kolloide sehr niedrig oder unter der Nachweisgrenze. Die Messungen der dynamischen Lichtstreuung zeigten für Laponit eine mittlere Partikelgröße von 32 nm, die mit dem vom Hersteller angegebenen Partikeldurchmesser von 25 nm gut übereinstimmte. Die mittlere Partikelgröße von Na-Bentonit betrug 284 nm. Die Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuungsmessungen stimmten ebenfalls mit den durchgeführten AF<sup>4</sup>-Messungen sehr gut überein. Die beiden Kolloide wiesen ein negatives Zetapotential auf. Allerdings war Laponit mehr negativ geladen als Na-Bentonit. Die Charakterisierung der NOM erfolgte über Größenausschlusschromatographie (SEC) mit on-line UV-, Fluoreszenz- (FL) und DOC-Detektion. Die relativ hohe spezifische UV-Absorption der großen NOM-Moleküle wies auf eine hohe Dichte an Doppelbindungen in den hochmolekularen NOM-Fractionen hin. Das Fluoreszenz-Maximum ergab sich für kleinere NOM-Moleküle. Das ist darauf zurückzuführen, dass die NOM-Moleküle mit kleiner Molmasse im Vergleich zu großen Molekülen eine starrere Struktur aufweisen. Die Ergebnisse der NOM-Charakterisierung stimmten sehr gut mit den Literaturdaten überein.

### **Aggregation und Stabilität der anorganischen Kolloide**

Aggregationsverhalten und Stabilität der anorganischen Kolloide wurden mit Hilfe von Titrationsexperimenten und zeitaufgelösten Partikelgrößenmessungen bei unterschiedlichen pH-Werten und Ionenstärken charakterisiert. Laponit und Na-Bentonit zeigten von pH = 2 bis pH = 12 ein negatives Zetapotential. Wie erwartet, nahm die negative Ladung der beiden Kolloide mit abnehmendem pH-Wert ab. Der Einfluss des pH-Werts auf die Oberflächenladung war für Laponit stärker als für Na-Bentonit. Beide Kolloide zeigten bei niedrigen pH-Werten eine starke Aggregation. Dies ist auf die Bildung der „kartenhauförmigen“ Aggregate durch die Anziehung zwischen den positiv geladenen Kanten und negativ

geladenen Austauscherflächen zurückzuführen. Bei neutralen und alkalischen pH-Werten zeigten die Dispersionen von Na-Bentonit eine hohe Stabilität. Im Gegensatz dazu wurden für Laponit Aggregate auch in alkalischem pH-Bereich beobachtet. Nach der Zugabe von Natronlauge wird wahrscheinlich die negative Ladung der Austauscherflächen („face“) durch die Adsorption von  $\text{Na}^+$ -Ionen verringert. Offensichtlich führt dies bei hohen pH-Werten zur „face-face“ Aggregation der Laponitkolloide. Die Experimente mit zeitaufgelösten Partikelgrößenmessungen bestätigten die Ergebnisse der Titrationsexperimente. Die Dispersionen von Laponit und Na-Bentonit wiesen eine hohe Stabilität bei neutralen pH-Werten auf. Bei niedrigen pH-Werten zeigte Laponit eine deutlich schnellere Aggregation als Na-Bentonit.

Der Einfluss der Ionenstärke auf die Aggregation von Laponit und Na-Bentonit wurde bei unterschiedlichen Konzentrationen von  $\text{CaCl}_2$  untersucht. Beide Kolloide zeigten bei  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen von 0 mmol/L bis 1 mmol/L ein negatives Zetapotential. Ab einer  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration von 0,2 mmol/L und 0,4 mmol/L wurde entsprechend eine starke Aggregation von Laponit und Na-Bentonit beobachtet. Die kinetischen Experimente zeigten eine sehr gute Übereinstimmung mit den Titrationsexperimenten. Bei einer  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration von 1 mmol/L wurde für beide Kolloide eine sehr schnelle Aggregation beobachtet.

Die Ergebnisse dieser Arbeit weisen darauf hin, dass die Änderungen in der chemischen Zusammensetzung (pH-Wert, Ionenstärke) des Grundwassers die Stabilität und das Aggregationsverhalten der Kolloide erheblich beeinflussen können. Die Aggregationsprozesse der Kolloide können ihrerseits eine wichtige Rolle beim kolloidgetragenen Transport der Metall(oid)e im Boden spielen.

### **Sorption der Metall(oid)e an anorganische Kolloide**

Die Adsorptionsisothermen zeigten bei  $\text{pH} = 7$  eine stärkere Sorption der Kationen von Cu, Pb und Zn an Laponit und Na-Bentonit als bei  $\text{pH} = 5$ . Allerdings war der Einfluss des pH-Werts für Laponit deutlicher als für Na-Bentonit. Für Pt, das überwiegend als negativ geladener Komplex vorliegt, wurde eine deutlich schwächere Adsorption an beiden Tonmineralen beobachtet als für Cu, Pb und Zn. Der pH-Wert zeigte dabei keinen signifikanten Einfluss. Für As wurde bei beiden pH-Werten keine signifikante Adsorption an die Kolloide festgestellt und konnten daher keine Adsorptionsisothermen aufgenommen werden. Mit Hilfe einer Kopplung der ionenchromatographischen (IC) Säule mit dem ICP-MS konnte festgestellt werden, dass As hauptsächlich als As(III) vorlag. Im untersuchten pH-Bereich ist die undissoziierte arsenige Säure ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) die dominierte As(III)-Spezies in der

wässrigen Phase. Das erklärt die niedrige Affinität des Arsens für die Kolloide. Nur bei  $\text{pH} = 7$  trat ein kleiner Anteil (1,9%) von As als  $\text{As(V)}$  auf.

In den  $\text{AF}^4/\text{ICP-MS}$ -Kopplungsexperimenten wurde ebenfalls eine Sorption von Cu, Pb und Zn an die Oberfläche von Laponit und Na-Bentonit beobachtet. Die Sorption dieser Schwermetalle nahm, wie die Adsorptionsisothermen zeigten, auch mit zunehmendem  $\text{pH}$ -Wert zu. Die  $\text{AF}^4/\text{ICP-MS}$ -Experimente zeigten eine gleichmäßige Verteilung der Schwermetalle an den Kolloidfraktionen mit unterschiedlichem hydrodynamischem Durchmesser. Auch für Platin ergab sich eine Sorption an Laponit und Na-Bentonit, allerdings war die Sorption von Pt deutlich schwächer als die Sorption von Cu, Pb und Zn. Während für Laponit kein signifikanter Einfluss des  $\text{pH}$ -Werts auf die Adsorption des Pt beobachtet wurde, nahm die Adsorption von Pt an Na-Bentonit mit abnehmendem  $\text{pH}$ -Wert zu. Die Anwesenheit der Pt-Spezies beeinflusste die Aggregation von Na-Bentonit. Dieser Effekt verstärkte sich mit abnehmendem  $\text{pH}$ -Wert. Für Laponit wurde ein leichter Einfluss von Pt auf die Aggregation nur bei  $\text{pH} = 7$  festgestellt. Die Pt-Spezies bewirkten offensichtlich durch die Anlagerung an die Oberfläche eine Vernetzung der Kolloide. Die  $\text{AF}^4/\text{ICP-MS}$ -Experimente zeigten keine Adsorption von As an Na-Bentonit. Nur ein kleiner Anteil (1%) von As sorbierte an Laponit bei  $\text{pH} = 7$ . Wie die  $\text{IC/ICP-MS}$ -Messungen zeigten, lag ein kleiner Anteil (1,9%) von As als  $\text{As(V)}$  vor. Da  $\text{As(V)}$  bei  $\text{pH} = 7$  hauptsächlich als negativ geladene Spezies ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ) auftritt, kann die Adsorption der kleinen As-Fraktion an Laponit bei  $\text{pH} = 7$  durch die Bildung der Oberflächenkomplexe der negativen  $\text{As(V)}$ -Spezies mit lateralen Hydroxylgruppen von Laponit erklärt werden. Die Ergebnisse der Sorptions- und  $\text{AF}^4/\text{ICP-MS}$ -Experimente lassen erkennen, dass sowohl natürliche als auch synthetische Kolloide Metalle und Metalloide adsorbieren oder binden und sie so im Grundwasser mobilisieren können.

### **Sorptionsmodellierung**

Neben den Adsorptions- und  $\text{AF}^4$ -Experimenten konnte die Sorption von Schwermetallkationen ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$ ) an Laponit und Na-Bentonit auch mit Hilfe der Modellrechnungen charakterisiert werden. Die Ergebnisse der Modellierungen stimmten mit den experimentellen Daten gut überein. Sowohl die Modellrechnungen als auch die Sorptionsexperimente zeigten eine starke Sorption (bis zu 100%) der Schwermetalle an Laponit und Na-Bentonit. Trotz der starken Sorption war die Kapazität der Oberflächengruppen der Kolloide nicht ausgeschöpft und es ergaben sich noch viele freie Sorptionsplätze an deren Oberflächen. Die Modellrechnungen zeigten außerdem, dass mit zunehmendem  $\text{pH}$ -Wert eine

partielle Verschiebung der Schwermetallkationen aus den Austauschflächen zu den Hydroxylgruppen der Kantenflächen stattfindet. Dieser Effekt war für Laponit besonders ausgeprägt. Das ist darauf zurückzuführen, dass Laponit eine deutlich größere Kantenfläche und höhere Anzahl der lateralen Hydroxylgruppen besitzt als Na-Bentonit. Die Ergebnisse der Modellrechnungen stellen eine solide Grundlage dar, um die Kolloid-Metall-Wechselwirkungen und Transportprozesse der Metalle in komplexen aquatischen Systemen richtig nachzuvollziehen.

### **Bestimmung der Parameter der SEC-Säule**

Um die Ergebnisse der Größenausschlusschromatographischen Messungen richtig interpretieren zu können, ist es besonders wichtig zwischen den Größenausschlusschromatographischen Trennmechanismen und Sorptionseffekten zu unterscheiden. Dafür sind die Parameter der SEC-Säule, insbesondere das Permeationsvolumen möglichst genau zu bestimmen. Die Bestimmung des Permeationsvolumens der in dieser Arbeit eingesetzten SEC-Säule erfolgte in zwei unterschiedlichen Weisen: (1) durch Injektion von demineralisiertem Wasser mit anschließender Detektion der elektrischen Leitfähigkeit und (2) durch Injektion von Deuteriumoxid ( $D_2O$ ) mit anschließender Detektion über ein NMR-Spektrometer. Während die Injektion von demineralisiertem Wasser für Phosphat- und Perchlorat-Eluenten stark unterschiedliche Ergebnisse zeigte, führte die Anwendung des Deuteriumoxids zu identischen Ergebnissen für beide Eluenten. Bei der Anwendung des demineralisierten Wassers werden am Säulenausgang nicht die injizierten Wassermoleküle erfasst, sondern es wird nur das Feld mit der niedrigen elektrischen Leitfähigkeit detektiert. Die Wanderungsgeschwindigkeit dieses Feldes in der SEC-Säule ist offensichtlich unter anderem von der Adsorptions- und Desorptionskinetik der Ionen des Eluenten abhängig. Die erzielten Ergebnisse deuten darauf hin, dass bei der Bestimmung des Permeationsvolumens der SEC-Säule ein großer Fehler auftreten kann. Die Detektion des negativen Signals der elektrischen Leitfähigkeit bei der Injektion des demineralisierten Wassers kann zu falschen Ergebnissen führen. Die Anwendung des Deuteriumoxids hat sich hier als empfehlenswert erwiesen.

### **Wechselwirkungen zwischen Metall(oid)en und NOM**

Die Charakterisierung der Metall(oid)-NOM-Wechselwirkungen erfolgte mit Hilfe der Multidetektions-Größenausschlusschromatographie (SEC/UV/FL/DOC, SEC/UV/FL/ICP-MS) bei pH-Werten von 5 und 7. Für die Schwermetallkationen ( $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  und  $Zn^{2+}$ ) ergaben sich Hinweise auf die Bildung von Metall-NOM-Komplexen. Diese Schwermetalle

erschieden überwiegend gemeinsam mit den hochmolekularen organischen Substanzen. Die Bindungskapazität der Schwermetalle an NOM nahm mit zunehmendem pH-Wert und in folgender Reihenfolge zu:  $Zn < Pb < Cu$ . Die Bildung von Komplexen wurde auch für Pt festgestellt. Die Pt-Spezies wechselwirkten offensichtlich ebenfalls mit den großen NOM-Molekülen, vor allem bei  $pH = 7$ . Für As ergaben sich keine Hinweise auf die Bildung der Komplexe mit der NOM. Während die anorganischen Spezies der kationischen Metalle an das Gel der Säule irreversibel sorbierten, konnten in den SEC-Experimenten die anorganischen Spezies der anionischen Metall(oid)e detektiert werden. Die Ergebnisse lassen erkennen, dass die Multidetektions-Größenausschlusschromatographie als leistungsfähige und effektive Kopplungsmethode für die vielseitige und weitgehende Charakterisierung der Wechselwirkungen zwischen Metall(oid)en und NOM verwendet werden kann. Außerdem ermöglicht die Größenausschlusschromatographie eine Trennung der anorganischen Metall(oid)spezies.

### **Charakterisierung der Regenwasserabläufe von Modelldächern**

Die realen Regenwasserabläufe von verschiedenen Modelldächern aus Glas, Tonziegel, Betondachsteinen, Bitumen (Dachpappe), Kupfer und Zink zeigten am Anfang des Regenereignisses erhöhte DOC- und TOC-Konzentrationen. Die Chromatogramme der Dachablaufproben waren den Chromatogrammen der NOM-haltigen Proben ähnlich. Die hohen Si-, Mg- und Ca-Konzentrationen in den Regenwasserabläufen der aus Tonziegel, Betondachsteinen und Bitumen bestehenden Dächer deuteten auf die erhöhte Partikeldeposition auf die raue Oberfläche dieser Dächer hin. Wie erwartet, zeigten Regenwasserabläufe von Kupfer- und Zinkdächern entsprechend hohe Kupfer- und Zinkkonzentrationen. Obwohl die Konzentrationen der beiden Schwermetalle mit dem Fortschritt des Regens sanken, blieben sie doch weiterhin über den Konzentrationen im Regenwasser selbst und in den anderen Dachabläufen. Daraus leitet sich eine mögliche Gefährdung des Grundwassers ab, besonders dann, wenn solche hoch belastete Regenabläufe ohne künstliche oder natürliche Behandlung direkt ins Grundwasser geleitet werden (Direkteinleitung).

### **Methodenentwicklung zur Charakterisierung des kolloidgetragenen Transports der Metall(oid)e in porösen Medien**

Bei den Untersuchungen der kolloidalen Transportprozesse mit Hilfe der Säulenexperimente werden zur qualitativen und quantitativen Erfassung der Metall(oid)e üblicherweise die Fraktionen am Säulenausgang gesammelt und mit verschiedenen analytischen Systemen offline analysiert. Diese Methode hat verschiedene Nachteile, wie zeitaufwändige Probenvor-

bereitung (Stabilisierung mit Säure, Verdünnung), niedrige Auflösung der Durchbruchskurven, Kontaminationsgefahr bei der Aufbereitung der gesammelten Fraktionen und niedrige Empfindlichkeit auf Grund der notwendigen Probenverdünnungen.

Um diese Probleme bei der Charakterisierung des kolloidgetragenen Transports in porösen Medien zu vermeiden oder zu unterdrücken, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine Methode entwickelt, die durch eine direkte Kopplung der Quarzsandsäule mit dem ICP-MS-System eine kontinuierliche (on-line) Aufnahme der Signale von Kolloiden und mit ihnen erscheinenden Metall(oid)en am Säulenausgang erlaubt. Die off-line-Experimente zeigten, dass die Detektion der Kolloide und Metall(oid)e häufig nicht möglich war. Die Konzentrationen lagen meistens unter oder geringfügig über der Nachweisgrenze des ICP-MS. Eine genaue Bestimmung der Wiederfindungen von Kolloiden und Metall(oid)en war ebenfalls schwierig oder sogar unmöglich. Im Gegensatz dazu konnte in den Kopplungsexperimenten bei gleichen experimentellen Bedingungen der Durchbruch von allen Kolloiden und Metall(oid)en detektiert werden. Außerdem ermöglichte die Anwendung der on-line-Detektion eine genaue Quantifizierung des Transports der Kolloide und Metall(oid)e. Eine gute Übereinstimmung der mit Hilfe von unterschiedlichen Detektoren und Signalen aufgenommenen Durchbruchskurven und der berechneten Wiederfindungen zeigte, dass die Kopplungsmethode Säule/UV/ICP-MS für die qualitative und quantitative Charakterisierung der Transportvorgänge von Kolloiden und Metall(oid)en in porösen Medien erfolgreich eingesetzt werden kann.

### **Einfluss der anorganischen und organischen Kolloide auf den Transport der Metall(oid)e in porösen Medien**

Der Einfluss von anorganischen (Laponit, Na-Bentonit) und organischen (NOM) Kolloiden auf den Transport der Metall(oid)e (Cu, Pb, Zn, As und Pt) in porösen Medien wurde mit Hilfe der Säulenexperimente untersucht. Als immobile Phase diente dabei Quarzsand. Es wurden in die Säule die Metall(oid)lösungen in An- und Abwesenheit der Kolloide injiziert. Für die Erfassung der Kolloide wurden UV- und FL-Durchflussdetektoren, sowie ein kontinuierlich arbeitender DOC-Detektor verwendet. Die elementspezifische Detektion der Kolloide und die Aufnahme der Durchbruchskurven der Metall(oid)e erfolgte on-line mit dem ICP-MS.

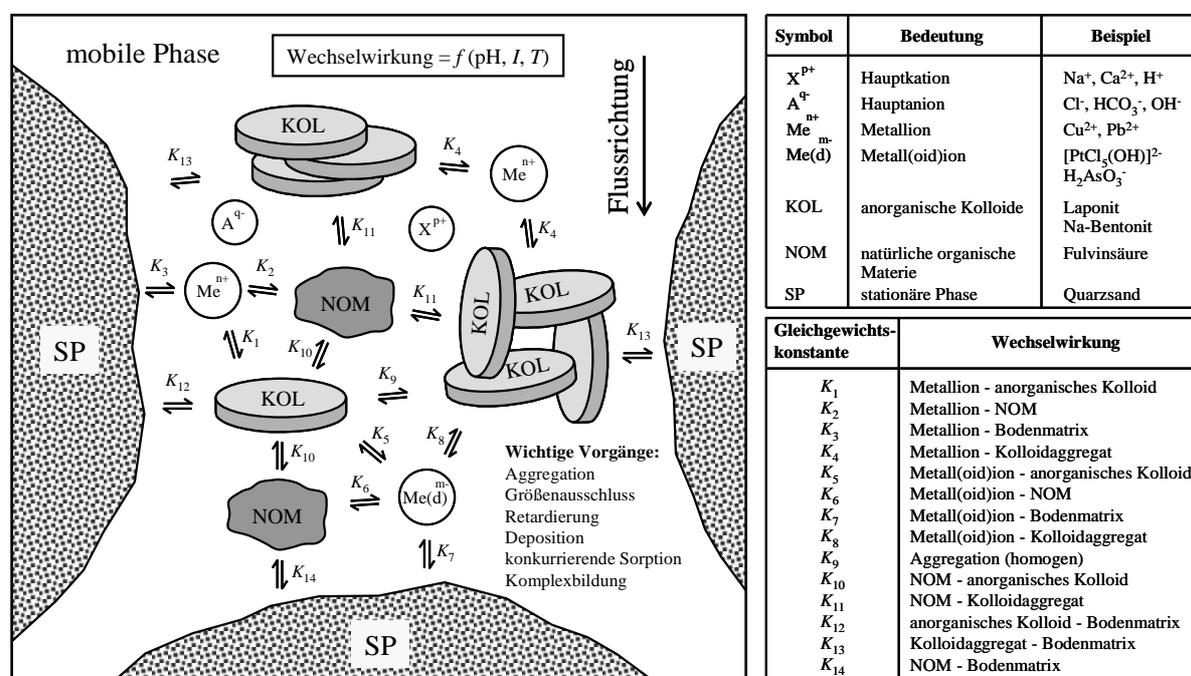
Bei  $\text{pH} = 7$  zeigten Laponit und Na-Bentonit eine höhere Mobilität als bei  $\text{pH} = 5$ . Während Na-Bentonit bei  $\text{pH}$ -Werten von 5 und 7 und Laponit beim  $\text{pH}$ -Wert von 7 überwiegend als eine Fraktion aus der Säule eluierte, zeigte Laponit bei  $\text{pH} = 5$  mehrere Fraktionen. Eine Laponitfraktion, die offensichtlich Laponitaggregate repräsentierte, eluierte dabei auf Grund

der Größenausschlusseffekte früher als der Tracer. Eine andere Laponitfraktion zeigte eine starke Wechselwirkung mit der stationären Phase und eluierte verzögert aus der Säule. Im Gegensatz zu anderen Metall(oid)en wiesen Kupfer und Platin einen Einfluss auf den Transport von Na-Bentonit und Laponit auf. In Anwesenheit dieser Metalle wurde ebenfalls eine Fraktionierung von Laponit bei  $\text{pH} = 7$  und Na-Bentonit bei  $\text{pH} = 5$  und  $\text{pH} = 7$  (nur in Anwesenheit von Pt) beobachtet. Offensichtlich beeinflussten Kupfer und Platin aktiv die Aggregationsprozesse der Kolloide und deren Wechselwirkungen mit der stationären Phase der Säule. Im Gegensatz zu den anorganischen Kolloiden ergab sich für NOM eine relativ niedrige Mobilität. Die meisten NOM-Moleküle sorbierten offensichtlich irreversibel an die Quarzsandoberfläche. Wie die aus unterschiedlichen Signalen berechneten Wiederfindungen zeigten, war die Sorption von NOM selektiv. Die NOM-Moleküle mit der hohen spezifischen UV-Absorption sorbierten dabei am stärksten an die stationäre Phase.

In Abwesenheit von Kolloiden wurde bei  $\text{pH} = 7$  kein signifikanter Transport der kationischen Metalle (Cu, Pb und Zn) in der Quarzsandsäule festgestellt. Diese Schwermetalle sorbierten fast vollständig an die stationäre Phase. Während bei  $\text{pH} = 5$  Pb und Cu ebenfalls keinen signifikanten Transport zeigten, retardierte Zn bei gleichem  $\text{pH}$ -Wert in der Säule und erschien am Säulenausgang nach 12 Porenvolumina. Im Gegensatz dazu wurde in Anwesenheit von Laponit und Na-Bentonit jedoch ein kolloidgetragener Transport von Cu, Pb und Zn beobachtet. Allerdings war die durch die Kolloide transportierte Menge der Schwermetalle relativ niedrig. So wurden in Anwesenheit von Laponit und Na-Bentonit 3% bis 36% bzw. 1% bis 31% der kationischen Schwermetalle in der Säule transportiert. Ein Vergleich der Daten aus den Transportexperimenten mit den Adsorptionsisothermen zeigte, dass die Beladungen der Schwermetalle nach dem Transport in der Quarzsandsäule kleiner waren als die Beladungen, die in den Sorptionsexperimenten bestimmt wurden. Während des Transports in der Säule verursachen offensichtlich die konkurrierenden Sorptionsprozesse zwischen anorganischen Kolloiden und Quarzsandpartikeln die Desorption der Schwermetalle von der Kolloidoberfläche und die Immobilisierung der desorbierten Metalle an die stationäre Phase. NOM zeigte keinen signifikanten Einfluss auf den Transport der kationischen Schwermetalle. Die Metall-NOM-Komplexe, die bei den Größenausschlusschromatographischen Messungen detektiert wurden, sorbierten offensichtlich komplett an die Quarzsandoberfläche oder dissoziierten zum Teil während des Transports in der Säule auf Grund der konkurrierenden Sorptionsprozesse.

Die anorganischen und organischen Kolloide zeigten keinen signifikanten Einfluss auf den

Transport von Pt. Sowohl in An- als auch in Abwesenheit der Kolloide wurde ein Transport der Pt-Spezies beobachtet. Pt wies allgemein eine zunehmende Mobilität mit abnehmendem pH-Wert auf. Für As wurde in An- und Abwesenheit der Kolloide ebenfalls ein Durchbruch festgestellt. Allerdings zeigte As eine starke Wechselwirkung mit der stationären Phase. Auf Grund der reversiblen Sorptionsprozesse eluierte As mit Verzögerung. Mit zunehmendem pH-Wert nahm die Retardierung der As-Spezies in der Quarzsandsäule deutlich zu. Die Kolloide zeigten allgemein keinen signifikanten Einfluss auf die Mobilität der As-Spezies. Eine Ausnahme war hier Laponit. Bei pH = 7 wurde am Säulenausgang eine kleine Fraktion (etwa 1%) von As zu gleicher Elutionszeit detektiert, wie Laponit. Eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse von Säulen- und  $AF^4$ /ICP-MS-Experimenten weist darauf hin, dass diese kleine As-Fraktion durch die Laponitkolloide in der Säule transportiert wurde.



**Abbildung 5.1:** Wechselwirkungen beim kolloidalen Transport von Metall(oid)en in einem wassergesättigten porösen System.

Die Ergebnisse dieser Arbeit weisen darauf hin, dass die Metall(oid)e durch die anorganischen Kolloide im Grundwasser mobilisiert und transportiert werden können. Aggregationsvorgänge, Größenausschlusseffekte, Deposition und Retardierung der Kolloide und konkurrierende Sorptionsprozesse können dabei eine entscheidende Rolle spielen. Einige Metall(oid)spezies können auch in Abwesenheit der Kolloide transportiert werden. Allerdings kann der nicht kolloidgestützte Transport der Metall(oid)e auf Grund der reversiblen

Sorptionsprozesse zeitlich verzögert werden. Das komplexe System, das erwartungsgemäß für die einzelnen Komponenten durchaus unterschiedlich starke Wechselwirkungen aufweist, ist in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt.

## 6 Ausblick

Obwohl im Rahmen der vorliegenden Arbeit viele Fragen bezüglich der kolloidalen Wechselwirkungen und kolloidgetragenen Transportprozesse der Metall(oid)e in porösen Medien untersucht wurden, bleiben einige Fragestellungen offen. Sie sollten Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein:

- Es sind die Mechanismen der Sorption und Bindung der Metall(oid)e an die anorganischen und organischen Kolloide näher zu charakterisieren. Besondere Aufmerksamkeit sollte hier den Pt-Spezies geschenkt werden. Hier scheinen folgende Fragen interessant: Welche Oberflächenkomplexe entstehen bei der Sorption der Pt-Spezies an die anorganischen Kolloide? Über welche funktionellen Gruppen von NOM bilden sich die Pt-NOM-Komplexe? Welche Rolle spielen die unterschiedlichen Pt-Spezies bei der Aggregation der Kolloide? Für diese Untersuchungen können verschiedene Methoden eingesetzt werden, wie z.B.: Röntgenabsorptionsspektroskopie, NMR, SEC und AF<sup>4</sup>. Die erzielten Ergebnisse könnten als Grundlage für die Modellierung der Wechselwirkungen zwischen Pt-Spezies und Kolloiden dienen. Außerdem sollte der Einfluss von NOM auf die Sorption der Metall(oid)e an die anorganischen Kolloide gründlich untersucht werden. Als besondere Fragestellung sollte hier aufgeklärt werden, ob das Zwiebelschalenmodell (z.B.: NOM/Ca<sup>2+</sup>/NOM/Ca<sup>2+</sup>...) für die Oberfläche der anorganischen Kolloide zutrifft und gegebenenfalls wieviele Schichten entstehen.
- Auf Grund der intensiven Entwicklung der Nanotechnologie sollten verschiedene künstlich produzierte neuartige Nanopartikel näher charakterisiert werden. Es sollten die Aggregationsprozesse und Wechselwirkungen der Nanopartikel mit verschiedenen Metall(oid)en untersucht werden. Dabei sollte besonders der Einfluss der Oberflächenmodifizierungen berücksichtigt werden. Da viele Nanopartikel als Träger für verschiedene Schadstoffe dienen oder selbst toxisches Potential aufweisen können, sollte außerdem das Transportverhalten aufgeklärt und die mögliche Gefährdung des Grundwassers abgeschätzt werden, wenn die Nanopartikel in die Umwelt gelangen. Diese Fragen können mit Hilfe der folgenden Methoden untersucht werden: AF<sup>4</sup>, Titrationsexperi-

mente, Säulenexperimente und Röntgenabsorptionsspektroskopie.

- Um den kolloidalen Transport möglichst unter realitätsnahen Bedingungen zu untersuchen, sollten bei den Säulenexperimenten komplexe Mischungen aus Quarzsand, Tonmineralen, Eisenoxiden und anderen im Boden häufig vorkommenden Substanzen als stationäre Phase eingesetzt werden. Dabei kann die Festphase auch mit NOM beladen werden.
- Schließlich sollte der gesamte gewässerrelevante Bereich untersucht werden, der sich aus einer wechselnden Mischung anthropogener und geogener Kolloide zusammensetzt und der sich in der Sedimentbildung widerspiegelt.

## Literaturverzeichnis

- [1] Lewandowski, J., Leitschuh, S., Koß, V.: Schadstoffe im Boden - Eine Einführung in Analytik und Bewertung. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1997.
- [2] Scheffer, F., Schachtschabel, P.: Lehrbuch der Bodenkunde. Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, Berlin, 2002.
- [3] Lee, H., Lau, S.-L., Kayhanian, M., Stenstrom, M. K. (2004): Seasonal first flush phenomenon of urban stormwater discharges. *Water Res.* 38: 4153-4163.
- [4] Lough, G. C., Schauer, J. J., Park, J.-S., Shafer, M. M., Deminter, J. T., Weinstein, J. P. (2005): Emissions of metals associated with motor vehicle roadways. *Environ. Sci. Technol.* 39: 826-836.
- [5] Zobrist, J., Müller, S. R., Ammann, A., Bucheli, T. D., Mottier, V., Ochs, M., Schoenenberger, R., Eugster, J., Boller, M. (2000): Quality of roof runoff for groundwater infiltration. *Water Res.* 34, 5: 1455-1462.
- [6] Shu, P., Hirner, A. V. (1998): Trace compounds in urban rain and roof runoff. *J. High Resol. Chromatogr.* 21: 65-68.
- [7] Siepmann, R., von der Kammer, F., Förstner, U.: Transport of colloids in filter columns: Laboratory and field experiments. In: Frimmel, F. H., von der Kammer, F., Flemming, H.-C.: *Colloidal transport in porous media*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, S. 87-115, 2007.
- [8] Schriewer, A., Athanasiadis, K., Helmreich, B.: The role of colloid transport in metal roof runoff treatment. In: Frimmel, F. H., von der Kammer, F., Flemming, H.-C.: *Colloidal transport in porous media*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, S. 273-286, 2007.
- [9] Gordalla, B. C., Frimmel, F. H.: Wasserkreislauf und Wassernutzung. In: Frimmel, F. H. (Hrsg.): *Wasser und Gewässer*. Spektrum Akademischer Verlag GmbH,

- Heidelberg, Berlin, S. 3-28, 1999.
- [10] McCarthy, J. F., Zachara, J. M. (1989): Subsurface transport of contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 23: 496-502.
- [11] Ryan, J. N., Elimelech, M. (1996): Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloids Surf., A* 107: 1-56.
- [12] Kretzschmar, R., Borkovec, M., Grolimund, D., Elimelech, M. (1999): Mobile subsurface colloids and their role in contaminant transport. *Adv. Agron.* 66: 121-193.
- [13] Grolimund, D., Borkovec, M., Barmettler, K., Sticher, H. (1996): Colloid-facilitated transport of strongly sorbing contaminants in natural porous media: a laboratory column study. *Environ. Sci. Technol.* 30: 3118-3123.
- [14] Roy, S. B., Dzombak, D. A. (1997): Chemical factors influencing colloid-facilitated transport of contaminants in porous media. *Environ. Sci. Technol.* 31: 656-664.
- [15] Saiers, J. E., Hornberger, G. M. (1999): The influence of ionic strength on the facilitated transport of cesium by kaolinite colloids. *Water Resour. Res.* 35, 6: 1713-1727.
- [16] Zhuang, J., Flury, M., Jin, Y. (2003): Colloid-facilitated Cs transport through watersaturated Hanford sediment and Ottawa sand. *Environ. Sci. Technol.* 37: 4905-4911.
- [17] Vinten, A. J. A., Yaron, B., Nye, P. H. (1983): Vertical transport of pesticides into soil when adsorbed on suspended particles. *J. Agric. Food Chem.* 31: 662-664.
- [18] Rauch, S., Hemond, H. F., Peucker-Ehrenbrink, B. (2004): Recent changes in platinum group element concentrations and osmium isotopic composition in sediments from an urban lake. *Environ. Sci. Technol.* 38: 396-402.
- [19] Hirner, A. V., Rehage, H., Sulkowski, M.: *Umweltgeochemie – Herkunft, Mobilität und Analyse von Schadstoffen in der Pedosphäre*. Steinkopff Verlag, Darmstadt, 2000.
- [20] Sposito, G.: *Bodenchemie*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1998.
- [21] Dörfler, H.-D.: *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie*.

Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2002.

- [22] Buffle, J., Perret, D., Newman, M.: The use of filtration and ultrafiltration for size fractionation of aquatic particles, colloids, and macromolecules. In: Buffle, J., van Leeuwen, H. P.: Environmental particles Volume 1. Environmental Analytical and Physical Chemistry Series. Lewis Publishers, Boca Raton, S. 171-230, 1992.
- [23] Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units. Appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. Part I. IUPAC, 1972, ([http://www.iupac.org/reports/2001/colloid\\_2001/manual\\_of\\_s\\_and\\_t.pdf](http://www.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t.pdf)).
- [24] Saunders, J. M., Goodwin, J. W., Richardson, R. M., Vincent, B. (1999): A small-angle x-ray scattering study of the structure of aqueous laponite dispersions. *J. Phys. Chem. B.* 103: 9211-9218.
- [25] Liu, X., Thomas, J. K. (1991): Study of surface properties of clay laponite using pyrene as a photophysical probe molecule. *Langmuir* 7: 2808-2816.
- [26] Rand, B., Pekené, E., Goodwin, J. W., Smith, R. W. (1980): Investigation into the existence of edge-face coagulated structures in Na-montmorillonite suspensions. *J. C. S. Faraday I* 76: 225-235.
- [27] Janek, M., Lagaly, G. (2001): Proton saturation and rheological properties of smectite dispersions. *Appl. Clay Sci.* 19: 121-130.
- [28] Tawari, S. L., Koch, D. L., Cohen, C. (2001): Electrical double-layer effects on the Brownian diffusivity and aggregation rate of laponite clay particles. *J. Colloid Interface Sci.* 240: 54-66.
- [29] Frimmel, F. H., Geywitz, J. (1983): Zur koordinativen Bindung von Metallionen an Gewässerhuminstoffe. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 316: 582-588.
- [30] Abbt-Braun, G.: Praktische Aspekte von Huminstoffen. In: Frimmel, F. H.: *Wasserchemie für Ingenieure*. Oldenburg Verlag, München, 1993.
- [31] Abbt-Braun G., Frimmel F. H.: The relevance of reference materials - isolation and general characterization. In: Frimmel F. H., Abbt-Braun G., Heumann K. G., Hock B.,

- Lüdemann H.-D., Spiteller M.: Refractory organic substances in the environment. Wiley-VCM Verlag, Weinheim, 1-38, 2002.
- [32] Swift, R. S. (1999): Macromolecular properties of soil humic substances: Fact, fiction, and opinion. *Soil Science* 164, 11: 790-802.
- [33] Perminova, I. V., Frimmel, F. H., Kovalevskii, D. V., Abbt-Braun, G., Kudryavtsev, A. V., Hesse, S. (1998): Development of a predictive model for calculation of molecular weight of humic substances. *Water Res.* 32, 3: 872-881.
- [34] Zhou, Q., Cabaniss, S. E., Maurice, P. A. (2000): Considerations in the use of high-pressure size exclusion chromatography (HPSEC) for determining molecular weights of aquatic humic substances. *Water Res.* 34, 14: 3505-3514.
- [35] Wershaw, R., L. (1999): Molecular aggregation of humic substances. *Soil Science* 164, 11: 803-813.
- [36] Conte, P., Piccolo, A. (1999): High pressure size exclusion chromatography (HPSEC) of humic substances: Molecular sizes, analytical parameters, and column performance. *Chemosphere* 38, 3: 517-528.
- [37] Sutton, R., Sposito, G. (2005): Molecular structure in soil humic substances: The new view. *Environ. Sci. Technol.* 39: 9009-9015.
- [38] Terashima, M., Fukushima, M., Tanaka, S. (2004): Influence of pH on the surface activity of humic acid: micelle-like aggregate formation and interfacial adsorption. *Colloids Surf., A* 247: 77-83.
- [39] Wershaw, R. L. (1989): Application of a membrane model to the sorptive interactions of humic substances. *Environ. Health Perspect.* 83: 191-203.
- [40] Chen, Y., Schnitzer, M. (1976): Viscosity measurements on soil humic substances. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40: 866-872.
- [41] De Nobili, M., Chen, Y. (1999): Size exclusion chromatography of humic substances: limits, perspectives and prospectives. *Soil Science* 164, 11: 825-833.
- [42] Perminova, I. V. (1999): Size exclusion chromatography of humic substances:

- complexities of data interpretation attributable to non-size exclusion effects. *Soil Science* 164, 11: 834-840.
- [43] Frimmel, F. H. (2000): Development in aquatic humic chemistry. *Agronomie* 20: 451-463.
- [44] Müller, R. H.: Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis: Einführung in die Theorie, praktische Meßdurchführung, Dateninterpretation. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart, 1996.
- [45] Bhattacharjee, S., Ko, C.-H., Elimelech, M. (1998): DLVO interaction between rough surfaces. *Langmuir* 14: 3365-3375.
- [46] Nriagu, J. O., Pacyna, J. M. (1988): Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 333: 134-139.
- [47] Binnewies, M., Jäckel, M., Willner, H., Rayner-Canham, G.: Allgemeine und anorganische Chemie. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, 2004.
- [48] Parkhurst, D. L., Appelo, C. A. J.: User's guide to PHREEQC (version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water-Resources Investigations Report 99-4259, U.S. Geological Survey, 1999.
- [49] Bissen, M.: Arsen-Spezies im wassergesättigten kontaminierten Untergrund - Analytik, Oxidation, Sicherung, Sanierung. Doktorarbeit, Universität Karlsruhe (TH), Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, 2002.
- [50] Bissen, M., Frimmel, F. H. (2003): Arsenic - a review. Part I: Occurrence, toxicity, speciation, mobility. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 31, 1: 9-18.
- [51] Menzel, C. M.: Bestimmung und Verteilung aquatischer PGE-Spezies in urbanen Systemen. Doktorarbeit, Universität Karlsruhe (TH), Fakultät für Bio- und Geowissenschaften, 2002.
- [52] Wedepohl, K. H. (1995): The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 7: 1217-1232.

- [53] Schäfer, J., Eckhardt, J.-D., Berner, Z. A., Stüben, D. (1999): Time-dependent increase of traffic-emitted Platinum-Group-Elements (PGE) in different environmental compartments. *Environ. Sci. Technol.* 33: 3166-3170.
- [54] Rauch, S., Hemond, H. F. (2003): Sediment-based evidence of platinum concentration changes in an urban lake near Boston, Massachusetts. *Environ. Sci. Technol.* 37: 3283-3288.
- [55] Anderson, J. R.: *Structure of metallic catalysts*. Academic Press, London, New York, San Francisco, 1975.
- [56] Davidson, C. M., Jameson, R. F. (1965): Complexes formed between the platinum metals and halide ions. Part 3. - Hydrolysis of haloplatinates - potentiometric and spectrophotometric studies. *Trans. Faraday Soc.* 61: 2462-2467.
- [57] Shelimov, B., Lambert, J.-F., Che, M., Didillon, B. (1999): Application of NMR to interfacial coordination chemistry: A  $^{195}\text{Pt}$  NMR study of the interaction of hexachloroplatinic acid aqueous solutions with alumina. *J. Am. Chem. Soc.* 121: 545-556.
- [58] Spieker, W. A., Liu, J., Miller, J. T., Kropf, A. J., Regalbuto, J. R. (2002): An EXAFS study of the co-ordination chemistry of hydrogen hexachloroplatinate(IV) 1. Speciation in aqueous solution. *Appl. Catal., A* 232: 219-235.
- [59] Lövgren, L., Sjöberg, S., Schindler, P. W. (1990): Acid/base reactions and Al(III) complexation at the surface of goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54: 1301-1306.
- [60] Gao, Y., Mucci, A. (2003): Individual and competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite in artificial seawater. *Chem. Geol.* 199: 91-109.
- [61] Goldberg, S., Lesch, S. M., Suarez, D. L., Basta, N. T. (2005): Predicting arsenate adsorption by soils using soil chemical parameters in the constant capacitance model. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 69: 1389-1398.
- [62] Christl, I., Kretschmar, R. (1999): Competitive sorption of copper and lead at the oxide-water interface: Implications for surface site density. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 19/20: 2929-2938.

- [63] Piasecki, W. (2002): 1p*K* and 2p*K* protonation models in the theoretical description of simple ion adsorption at the oxide/electrolyte interface: A comparative study of the predicted and observed enthalpic effects accompanying adsorption of simple ions. *Langmuir* 18: 4809-4818.
- [64] Hofmann, A., van Beinum, W., Meeussen, J. C. L., Kretzschmar, R. (2005): Sorption kinetics of strontium in porous hydrous ferric oxide aggregates II. Comparison of experimental results and model predictions. *J. Colloid Interface Sci.* 283: 29-40.
- [65] Zarzycki, P. (2007): Monte Carlo modeling of ion adsorption at the energetically heterogeneous metal oxide/electrolyte interface: Micro- and macroscopic correlations between adsorption energies. *J. Colloid Interface Sci.* 306: 328–336.
- [66] Brinkman, A. G. (1993): A double-layer model for ion adsorption onto metal oxides, applied to experimental data and to natural sediments of Lake Veluwe, The Netherlands. *Hydrobiologia* 253: 31-45.
- [67] Wang, F., Chen, J., Forsling, W. (1997): Modeling sorption of trace metals on natural sediments by surface complexation model. *Environ. Sci. Technol.* 31: 448-453.
- [68] Kitamura, A., Fujiwara, K., Yamamoto, T., Nishikawa, S., Moriyama, H. (1999): Analysis of adsorption behavior of cations onto quartz surface by electrical double-layer model. *J. Nucl. Sci. Technol.* 36, 12: 1167-1175.
- [69] Tonkin, J. W., Balistrier, L. S., Murray, J. W. (2004): Modeling sorption of divalent metal cations on hydrous manganese oxide using the diffuse double layer model. *Appl. Geochem.* 19, 1: 29-53.
- [70] Rudziński, W., Charmas, R., and Piasecki, W. (1999): Searching for thermodynamic relations in ion adsorption at oxide/electrolyte interfaces studied by using the 2-p*K* protonation model. *Langmuir* 15, 25: 8553-8557.
- [71] Leroy, P., Revil, A. (2004): A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals. *J. Colloid Interface Sci.* 270, 2: 371-380.
- [72] Sverjensky, D. A. (2005): Prediction of surface charge on oxides in salt solutions: Revisions for 1:1 (M<sup>+</sup>L<sup>-</sup>) electrolytes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 2: 225–257.

- [73] Piasecki, W. (2006): Determination of the parameters for the 1-pK triple-layer model of ion adsorption onto oxides from known parameter values for the 2-pK TLM. *J. Colloid Interface Sci.* 302, 2: 389-395.
- [74] Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H. (1999): Surface structural ion adsorption modeling of competitive binding of oxyanions by metal (hydr)oxides. *J. Colloid Interface Sci.* 210: 182-193.
- [75] Rietra, R. P. J. J., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H. (2001): Comparison of Selenate and Sulfate Adsorption on Goethite. *J. Colloid Interface Sci.* 240: 384-390.
- [76] Ponthieu, M. Juillot, F., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H., Benedetti, M. F. (2006): Metal ion binding to iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70: 2679-2698.
- [77] Van Riemsdijk, W. H., Weng, L., Hiemstra, T.: Ion - colloid - colloid interactions. In: Frimmel, F. H., von der Kammer, F., Flemming, H.-C.: *Colloidal transport in porous media*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, S. 205-249, 2007.
- [78] Stumm, W.: *Chemistry of the solid-water interface. Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems*. John Wiley & Sons, New York, 1992.
- [79] Weber, J. H.: Binding and transport of metals by humic materials. In: Frimmel, F. H., Christman, R. F.: *Humic substances and their role in the environment*. John Wiley & Sons, Chichester 165-178, 1988.
- [80] Robertson, A. P., Leckie, J. O. (1999): Acid/base, copper binding, and  $\text{Cu}^{2+}/\text{H}^{+}$  exchange properties of a soil humic acid, an experimental and modeling study. *Environ. Sci. Technol.* 33: 786-795.
- [81] Schmitt, D., Müller, M. B., Frimmel, F. H. (2000): Metal distribution in different size fractions of natural organic matter. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 28, 7: 400-410.
- [82] Schulze, D., Krüger, A., Segebade, C. (2000): Stability and mobility of metal-humic complexes isolated from different soils. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 244, 1: 51-53.
- [83] Tipping, E. (1994): WHAM - A chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances. *Computers & Geosciences* 20, 6: 973-1023.

- [84] Tipping, E., Woof, C., Kelly, M., Bradshaw, K., Rowe, J. (1995): Solid-solution distributions of radionuclides in acid soils: Application of the WHAM chemical speciation model. *Environ. Sci. Technol.* 29: 1365-1372.
- [85] Tipping, E. (1998): Humic ion-binding model VI: An improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquat. Geochem.* 4: 3-48.
- [86] Benedetti, M. F., Milne, C. J., Kinniburgh, D. G., van Riemsdijk, W. H., Koopal, L. K. (1995): Metal ion binding to humic substances: Application of the non-ideal competitive adsorption model. *Environ. Sci. Technol.* 29: 446-457.
- [87] Kinniburgh, D. G., Milne, C. J., Benedetti, M. F., Pinheiro, J. P., Filius, J., Koopal, L. K., van Riemsdijk, W. H. (1996): Metal ion binding by humic acid: Application of the NICA-Donnan model. *Environ. Sci. Technol.* 30: 1687-1698.
- [88] Milne, C. J., Kinniburgh, D. G., van Riemsdijk, W. H., Tipping, E. (2003): Generic NICA-Donnan model parameters for metal-ion binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 37: 958-971.
- [89] Koopal, L. K., Saito, T., Pinheiro, J. P., van Riemsdijk, W. H. (2005): Ion binding to natural organic matter: General considerations and the NICA-Donnan model. *Colloids Surf., A* 265: 40-54.
- [90] Denaix, L., Semlali, R. M., Douay, F. (2001): Dissolved and colloidal transport of Cd, Pb, and Zn in a silt loam soil affected by atmospheric industrial deposition. *Environ. Pollut.* 113: 29-38.
- [91] Chen, G., Flury, M., Harsh, J. B., Lichtner, P. C. (2005): Colloid-facilitated transport of cesium in variably saturated Hanford sediments. *Environ. Sci. Technol.* 39: 3435-3442.
- [92] Elimelech, M., O'Melia, C. R. (1990): Kinetics of deposition of colloidal particles in porous media. *Environ. Sci. Technol.* 24: 1528-1536.
- [93] Kretzschmar, R., Sticher, H. (1997): Transport of humic-coated iron oxide colloids in a sandy soil: Influence of  $\text{Ca}^{2+}$  and trace metals. *Environ. Sci. Technol.* 31: 3497-

3504.

- [94] Kretzschmar, R., Barmettler, K., Grolimund, D., Yan, Y., Borkovec, M., Sticher, H. (1997): Experimental determination of colloid deposition rates and collision efficiencies in natural porous media. *Water Resour. Res.* 33, 5: 1129-1137.
- [95] Grolimund, D., Elimelech, M., Borkovec, M., Barmettler, K., Kretzschmar, R., Sticher, H. (1998): Transport of in situ mobilized colloidal particles in packed soil columns. *Environ. Sci. Technol.* 32: 3562-3569.
- [96] Grolimund, D., Barmettler, K., Borkovec, M. Colloid facilitated transport in natural porous media: Fundamental phenomena and modelling. In: Frimmel, F. H., von der Kammer, F., Flemming, H.-C.: *Colloidal transport in porous media*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, S. 3-27, 2007.
- [97] Johnson, P. R., Elimelech, M. (1995): Dynamics of colloid deposition in porous media: Blocking based on random sequential adsorption. *Langmuir* 11: 801-812.
- [98] Liu, D., Johnson, P. R., Elimelech, M. (1995): Colloid deposition dynamics in flow through porous media: Role of electrolyte concentration. *Environ. Sci. Technol.* 29: 2963-2973.
- [99] Johnson, P. R., Sun, N., Elimelech, M. (1996): Colloid transport in geochemically heterogeneous porous media: Modeling and measurements. *Environ. Sci. Technol.* 30: 3284-3293.
- [100] Ryde, N., Kallay, N., Matijević, E. (1991): Particle adhesion in model systems. Part 14. - Experimental evaluation of multilayer deposition. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 87, 9: 1377-1381.
- [101] Kulkarni, P., Sureshkumar, R., Biswas, P. (2005): Hierarchical approach to model multilayer colloidal deposition in porous media. *Environ. Sci. Technol.* 39: 6361-6370.
- [102] Litton, G. M., Olson, T. M. (1993): Colloid deposition rates on silica bed media and artifacts related to collector surface preparation methods. *Environ. Sci. Technol.* 27: 185-193.

- [103] Christl, I., Kretzschmar, R. (2001): Interaction of copper and fulvic acid at the hematite-water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 65, 20: 3435-3442.
- [104] Venema, P., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H. (1996): Comparison of different site binding models for cation sorption: Description of pH dependency, salt dependency, and cation-proton exchange. *J. Colloid Interface Sci.* 181: 45-59.
- [105] Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., Mentasti, E. (2003): Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water Res.* 37: 1619-1627.
- [106] Kretzschmar, R., Robarge, W. P., Amoozegar, A. (1995): Influence of natural organic matter on colloid transport through saprolite. *Water Resour. Res.* 31, 3: 435-445.
- [107] Dunnivant, F. M., Jardine, P. M., Taylor, D. L., McCarthy, J. F. (1992a): Transport of naturally occurring dissolved organic carbon in laboratory columns containing aquifer material. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56: 437-444.
- [108] Kalbitz, K., Solinger, S., Park, J.-H., Michalzik, B., Matzner, E. (2000): Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review. *Soil Science* 165, 4: 277-304.
- [109] Jardine, P. M., Weber, N. L., McCarthy, J. F. (1989): Mechanisms of dissolved organic carbon adsorption on soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53: 1378-1385.
- [110] McCarthy, J. F., Williams, T. M., Liang, L., Jardine, P. M., Jolley, L. W., Taylor, D. L., Palumbo, A. V., Cooper, L. W. (1993): Mobility of natural organic matter in a sandy aquifer. *Environ. Sci. Technol.* 27: 667-676.
- [111] Oden, W. I., Amy, G. L., Conklin, M. (1993): Subsurface interactions of humic substances with Cu(II) in saturated media. *Environ. Sci. Technol.* 27: 1045-1051.
- [112] Weng, L., Fest, E. P. M. J., Fillius, J., Temminghoff, E. J. M., van Riemsdijk, W. H. (2002): Transport of humic and fulvic acids in relation to metal mobility in a copper-contaminated acid sandy soil. *Environ. Sci. Technol.* 36: 1699-1704.
- [113] Dunnivant, F. M., Jardine, P. M., Taylor, D. L., McCarthy, J. F. (1992b): Cotransport of cadmium and hexachlorobiphenyl by dissolved organic carbon through columns

- containing aquifer material. *Environ. Sci. Technol.* 26: 360-368.
- [114] Jordan, R. N., Yonge, D. R., Hathorn, W. E. (1997): Enhanced mobility of Pb in the presence of dissolved natural organic matter. *J. Contam. Hydrol.* 29: 59-80.
- [115] Schmitt, D., Saravia, F., Frimmel, F. H., Schuessler, W. (2003): NOM-facilitated transport of metal ions in aquifers: Importance of complex-dissociation kinetics and colloid formation. *Water Res.* 37: 3541-3550.
- [116] Roy, S. B., Dzombak, D. A. (1996): Colloid release and transport processes in natural porous media. *Colloids Surf., A* 107: 245-262.
- [117] Grolimund, D., Barmettler, K., Borkovec, M. (2001): Release and transport of colloidal particles in natural porous media. 2. Experimental results and effects of ligands. *Water Resour. Res.* 37, 3: 571-582.
- [118] Bunn, R. A., Magelky, R. D., Ryan, J. N., Elimelech, M. (2002): Mobilization of natural colloids from an iron oxide-coated sand aquifer: effect of pH and ionic strength. *Environ. Sci. Technol.* 36: 314-322.
- [119] Flury, M., Mathison, J. B., Harsh, J. B. (2002): In situ mobilization of colloids and transport of cesium in Hanford sediments. *Environ. Sci. Technol.* 36: 5335-5341.
- [120] Oste, L. A., Temminghoff, E. J. M., van Riemsdijk, W. H. (2002): Solid-solution partitioning of organic matter in soils as influenced by an increase in pH or Ca concentration. *Environ. Sci. Technol.* 36: 208-214.
- [121] Schmidt, W.: *Optische Spektroskopie - Eine Einführung.* Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2000.
- [122] Malvern (2004): *Zetasizer Nano Series. User manual. MANO317 Issue 2.1.*
- [123] Miller, J. F., Schätzel, K., Vincent, B. (1991): The determination of very small electrophoretic mobilities in polar and nonpolar colloidal dispersions using phase analysis light scattering. *J. Colloid Interface Sci.* 143, 2: 532-554.
- [124] McNeil-Watson, F., Tscharnuter, W., Miller, J. (1998): A new instrument for the measurement of very small electrophoretic mobilities using phase analysis light

- scattering (PALS). *Colloids Surf., A* 140: 53–57.
- [125] Minor, M., van der Linde, A. J., van Leeuwen, H. P., Lyklema, J. (1997): Dynamic aspects of electrophoresis and electroosmosis: A new fast method for measuring particle mobilities. *J. Colloid Interface Sci.* 189: 370–375.
- [126] Montaser, A.: *Inductively coupled plasma mass spectrometry*. Wiley-VCH, New York, 1998.
- [127] Sontheimer, H., Frick, B. R., Fettig, J., Hörner, G., Hubele, C., Zimmer, G.: *Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung*. DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), 1985.
- [128] Giddings, J. C.: The field-flow fractionation family: Underlying principles. In: Schimpf, M. E., Caldwell, K., Giddings, J. C.: *Field-flow fractionation handbook*. Wiley-Interscience, New York, 3-30, 2000.
- [129] Giddings, J. C. (1966): A new separation concept based on a coupling of concentration and flow nonuniformities. *Sep. Sci.* 1, 1: 123-125.
- [130] Giddings, J. C., Yang, F. J. F., Myers, M. N. (1974): Sedimentation field-flow-fractionation. *Anal. Chem.* 46, 13: 1917-1924.
- [131] Giddings, J. C., Karaiskakis, G., Caldwell, K. D., Myers, M. N. (1983): Colloid characterization by sedimentation field-flow fractionation. I. Monodisperse populations. *J. Colloid Interface Sci.* 92, 1: 66-80.
- [132] Giddings, J. C., Yang, F. J. F., Myers, M. N. (1976): Flow field-flow fractionation: A versatile new separation method. *Science*, 193: 1244-1245.
- [133] Beckett, R., Jue, Z., Giddings, J. C. (1987): Determination of molecular weight distributions of fulvic and humic acids using flow field-flow fractionation. *Environ. Sci. Technol.* 21, 3: 289-295.
- [134] Assemi, S., Newcombe, G., Hepplewhite, C., Beckett, R. (2004): Characterization of natural organic matter fractions separated by ultrafiltration using flow field-flow fractionation. *Water Res.* 38: 1467–1476.

- [135] Liu, G., Giddings, J. C. (1992): Separation of particles in aqueous suspensions by thermal field-flow fractionation. Measurement of thermal diffusion coefficients. *Chromatographia* 34, 9/10: 483-492.
- [136] Gao, Y., Chen, X. (1992): Universal calibration for thermal field-flow fractionation. *J. Appl. Polym. Sci.* 45, 5: 887-892.
- [137] Caldwell, K. D., Gao, Y. (1993): Electrical field-flow fractionation in particle separation. 1. Monodisperse standards. *Anal. Chem.* 65, 13: 1764-1772.
- [138] Tri, N., Caldwell, K., Beckett, R. (2000): Development of electrical field-flow fractionation. *Anal. Chem.* 72, 8: 1823-1829.
- [139] Vickrey, T. M., Garcia-Ramirez, J. A. (1980): Magnetic field-flow fractionation: Theoretical basis. *Sep. Sci. Technol.* 15, 6: 1297-1304.
- [140] Schunk, T. C., Gorse, J., Burke, M. F. (1984): Parameters affecting magnetic field-flow fractionation of metal oxide particles. *Sep. Sci. Technol.* 19, 10: 653-666.
- [141] Schimpf, M. E.: Experimental field-flow fractionation: Overview. In: Schimpf, M. E., Caldwell, K., Giddings, J. C.: *Field-flow fractionation handbook*. Wiley-Interscience, New York, 185-188, 2000.
- [142] Schure, M. R., Schimpf, M. E., Schettler, P. D.: Retention - Normal mode. In: Schimpf, M. E., Caldwell, K., Giddings, J. C.: *Field-flow fractionation handbook*. Wiley-Interscience, New York, 31-48, 2000.
- [143] Wahlund, K.-G.: Asymmetrical flow field-flow fractionation. In: Schimpf, M. E., Caldwell, K., Giddings, J. C.: *Field-flow fractionation handbook*. Wiley-Interscience, New York, 279-294, 2000.
- [144] Klein, T.: Entwicklung und Anwendung einer asymmetrischen Flußfeldfluß-fraktionierung zur Charakterisierung von Hydrosolen. Doktorarbeit, Technische Universität München, Fakultät für Chemie, Biologie und Geowissenschaften, 1998.
- [145] Lyvén, B., Hassellöv, M., Haraldsson, C., Turner, D. R. (1997): Optimisation of on-channel preconcentration in flow field-flow fractionation for the determination of size distributions of low molecular weight colloidal material in natural waters. *Anal. Chim.*

Acta 357: 187-196

- [146]v. d. Kammer, F., Förstner, U. (1998): Natural colloid characterization using flow-field-flow-fractionation followed by multi-detector analysis. *Water Sci. Technol.* 37, 6-7: 173-180.
- [147]Myers, M. N., Oppenheimer, L. E., Schimpf, M. E.: Ancillary Equipment. In: Schimpf, M. E., Caldwell, K., Giddings, J. C.: *Field-flow fractionation handbook*. Wiley-Interscience, New York, 213-223, 2000.
- [148]Reszat, T. N., Hendry, M. J. (2005): Characterizing dissolved organic carbon using asymmetrical flow field-flow fractionation with on-line UV and DOC detection. *Anal. Chem.* 77: 4194-4200.
- [149]Baalousha, M., v. d. Kammer, F., Motelica-Heino, M., Hilal, H. S., Le Coustumer, P. (2006): Size fractionation and characterization of natural colloids by flow-field flow fractionation coupled to multi-angle laser light scattering. *J. Chromatogr. A* 1104: 272-281.
- [150]Hasselöv, M., Lyvén, B., Haraldsson, C., Sirinawin, W. (1999): Determination of continuous size and trace element distribution of colloidal material in natural water by on-line coupling of flow field-flow fractionation with ICPMS. *Anal. Chem.* 71: 3497-3502.
- [151]Baalousha, M., v. d. Kammer, F., Motelica-Heino, M., Baborowski, M., Hofmeister, C., Le Coustumer, P. (2006): Size-based speciation of natural colloidal particles by flow field flow fractionation, inductively coupled plasma-mass spectroscopy, and transmission electron microscopy/X-ray energy dispersive spectroscopy: Colloids-trace element interaction. *Environ. Sci. Technol.* 40: 2156-2162.
- [152]Otto, M.: *Analytische Chemie*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006.
- [153]Müller, M. B., Schmitt, D., Frimmel, F. H. (2000): Fractionation of natural organic matter by size exclusion chromatography - properties and stability of fractions. *Environ. Sci. Technol.* 34, 23: 4867-4872.

- [154]Perminova, I. V., Frimmel, F. H., Kudryavtsev, A. V., Kulikova, N. A., Abbt-Braun, G., Hesse, S., Petrosyan, V. S. (2003): Molecular weight characteristics of humic substances from different environments as determined by size exclusion chromatography and their statistical evaluation. *Environ. Sci. Technol.* 37: 2477-2485.
- [155]Henke, H.: Flüssig-Chromatographie. Analytische und preparative Trennungen. Vogel Buchverlag, 1999.
- [156]Mori, S. (1989): Secondary effects in aqueous size exclusion chromatography of sodium poly(styrenesulfonate) compounds. *Anal. Chem.* 61: 530-534.
- [157]Dai, H., Dubin, P. L., Andersson, T. (1998): Permeation of small molecules in aqueous size-exclusion chromatography vis-à-vis models for separation. *Anal. Chem.* 70, 8: 1576-1580.
- [158]Marley, N. A., Gaffney, J. S., Orlandini, K. A., Cunningham, M. M. (1993): Evidence for radionuclide transport and mobilization in a shallow, sandy aquifer. *Environ. Sci. Technol.* 27: 2456-2461.
- [159]Baumann, T., Fruhstorfer, P., Klein, T., Niessner, R. (2006): Colloid and heavy metal transport at landfill sites in direct contact with groundwater. *Water Res.* 40: 2776-2786.
- [160]Baumann, T., Müller, S., Niessner, R. (2002): Migration of dissolved heavy metal compounds and PCP in the presence of colloids through a heterogeneous calcareous gravel and a homogeneous quartz sand - pilot scale experiments. *Water Res.* 36: 1213-1223.
- [161]Wan, J., Tokunaga, T. K., Tsang, C.-F., Bodvarsson, G. S. (1996): Improved glass micromodel methods for studies of flow and transport in fractured porous media. *Water Resour. Res.* 32, 7:1955-1964.
- [162]Baumann, T., Werth, C. J. (2004): Visualization and modeling of polystyrol colloid transport in a silicon micromodel. *Vadose Zone J.* 3: 434-443.
- [163]Rodier, E., Dodds, J. (1993): An experimental study of the transport and capture of colloids in porous media by a chromatographic technique. *Colloids Surf., A* 73: 77-87.

- [164] McCaulou, D. R., Bales, R. C., McCarthy, J. F. (1994): Use of short-pulse experiments to study bacteria transport through porous media. *J. Contam. Hydrol.* 15: 1-14.
- [165] Metreveli, G., Specht, C., Kaulisch, E.-M., Delay, M., Frimmel, F. H. (2002): Kolloidaler Transport von Metallionen an Laponit (Modellsilikat). *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft* 99, 199-200.
- [166] Abudalo, R. A., Bogatsu, Y. G., Ryan, J. N., Harvey, R. W., Metge, D. W., Elimelech, M. (2005): Effect of ferric oxyhydroxide grain coatings on the transport of bacteriophage PRD1 and *cryptosporidium parvum* oocysts in saturated porous media. *Environ. Sci. Technol.* 39: 6412-6419.
- [167] Weroniski, P., Walz, J. Y., Elimelech, M. (2003): Effect of depletion interactions on transport of colloidal particles in porous media. *J. Colloid Interface Sci.* 262: 372-383.
- [168] Lenhart, J. J., Saiers, J. E. (2003): Colloid mobilization in water-saturated porous media under transient chemical conditions. *Environ. Sci. Technol.* 37: 2780-2787.
- [169] Leon Morales, C. F., Strathmann, M., Flemming, H.-C. (2007): Influence of biofilms on the movement of colloids in porous media. Implications for colloid facilitated transport in subsurface environments. *Water Res.* 41: 2059-2068.
- [170] Huber, N., Baumann, T., Niessner, R. (2000): Assessment of colloid filtration in natural porous media by filtration theory. *Environ. Sci. Technol.* 34: 3774-3779.
- [171] Vulava, V. M., Kretzschmar, R., Barmettler, K., Voegelin, A., Grolimund, D., Borkovec, M. (2002): Cation competition in a natural subsurface material: Prediction of transport behavior. *Water Resour. Res.* 38, 5: 7/1-7/7.
- [172] Schmitt, D.: Charakterisierung der Bindung von Metallionen an natürliche organische Substanzen und deren Auswirkungen auf Adsorption und Transport. Doktorarbeit, Universität Karlsruhe (TH), Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, 2002.
- [173] Bissen, M., Frimmel, F. H. (2000): Speciation of As(III), As(V), MMA and DMA in contaminated soil extracts by HPLC-ICP/MS. *Fres. J. Anal. Chem.* 367: 51-55.

- [174]Hasselöv, M., Lyvén, B., Beckett, R. (1999): Sedimentation field-flow fractionation coupled online to inductively coupled plasma mass spectrometry - New possibilities for studies of trace metal adsorption onto natural colloids. *Environ. Sci. Technol.* 33, 24: 4528-4531.
- [175]Schmitt, D., Taylor, H. E., Aiken, G. R., Roth, D. A., Frimmel, F. H. (2002): Influence of natural organic matter on the adsorption of metal ions onto clay minerals. *Environ. Sci. Technol.* 36: 2932-2938.
- [176]DIN 38 409-H1-1, Teil 1 (1987): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H); Bestimmung des Gesamttrockenrückstandes, des Filtrattrockenrückstandes und des Glührückstandes (H 1).
- [177]Specht, C. H., Kumke, M. U., Frimmel, F. H. (2000): Characterization of NOM adsorption to clay minerals by size exclusion chromatography. *Water Res.* 34, 16: 4063-4069.
- [178]Specht, C.: Wechselwirkungen von organischen Substanzen mit mineralischen Festphasen - Untersuchungen mit Hilfe der Größenausschlußchromatographie und der FTIR-Spektroskopie. Doktorarbeit, Universität Karlsruhe (TH), Fakultät für Chemieingenieurwesen, 2002.
- [179]Bradbury, M. H., Baeyens, B. (1995): A Quantitative mechanistic description of Ni, Zn and Ca sorption on Na-montmorillonite. Part III: modeling. PSI Bericht Nr. 95-12, Paul Scherrer Institut, Villigen.
- [180]Bergaya, F., Vayer, M. (1997): CEC of clays: Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex. *Appl. Clay Sci.* 12: 275-280.
- [181]Wanner, H., Albinsson, Y., Karnland, O., Wieland, E., Wersin, P., Charlet, L. (1994): The acid/base chemistry of montmorillonite. *Radiochim. Acta* 66, 67: 157-162.
- [182]Lothenbach, B., Furrer, G., Schulin, R. (1997): Immobilization of heavy metals by polynuclear aluminium and montmorillonite compounds. *Environ. Sci. Technol.* 31: 1452-1462.

- [183]Morton, J. D., Semrau, J. D., Hayes, K. F. (2001): An X-ray absorption spectroscopy study of the structure and reversibility of copper adsorbed to montmorillonite clay. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 16: 2709-2722.
- [184]Thompson, D. W., Butterworth, J. T. (1992): The nature of laponite and its aqueous dispersions. *J. Colloid Interface Sci.* 151: 236-243.
- [185]Goldberg, S. (2002): Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66: 413-421.
- [186]Abbt-Braun, G., Lankes, U. and Frimmel, F. H. (2004): Structural characterization of aquatic humic substances - The need for a multiple method approach. *Aquat. Sci.* 66: 151-170.
- [187]Specht, C. H., Frimmel, F. H. (2000): Specific interactions of organic substances in size-exclusion chromatography. *Environ. Sci. Technol.* 34: 2361-2366.
- [188]Her, N., Amy, G., Foss, D., Cho, J., Yoon, Y. Kosenka, P. (2002): Optimization of method for detecting and characterizing NOM by HPLC-size exclusion chromatography with UV and on-line DOC detection. *Environ. Sci. Technol.* 36: 1069-1076.
- [189]Wood, S. A. (1996): The role of humic substances in the transport and fixation of metals of economic interest (Au, Pt, Pd, U, V). *Ore Geol. Rev.* II: 1-31.
- [190]Lankes, U., Lüdemann, H.-D., Frimmel, F. H. (2008): Search for basic relationships between „molecular size“ and „chemical structure“ of aquatic natural organic matter - Answers from  $^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}$  CPMAS NMR spectroscopy. *Water Res.* 42: 1051-1060.
- [191]Steinborn, D., Junicke, H. (2000): Carbohydrate complexes of platinum-group metals. *Chem. Rev.* 100: 4283-4317.
- [192]Mitreveli, G., Kaulisch, E.-M., Frimmel, F. H. (2005): Coupling of a column system with ICP-MS for the characterisation of colloid-mediated metal(loid) transport in porous media. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 33, 4: 337-345.
- [193]Harvey, R. W., George, L. H., Smith, R. L., LeBlanc, D. R. (1989): Transport of microspheres and indigenous bacteria through a sandy aquifer: Results of natural- and

forced-gradient tracer experiments. *Environ. Sci. Technol.* 23: 51-56.

- [194] Igloria, R. V., Hathorn, W. E., Yonge, D. R. (1997): NOM and trace metal attenuation during storm-water infiltration. *J. Hydrol. Eng.* July: 120-127.

## Abbildungsverzeichnis

2.1	Größenverhältnisse der in aquatischen Systemen vorkommenden Teilchen. ....	6
2.2	Schichtenstrukturen der Tonminerale mit 1:1- und 2:1-Schichttypen.....	8
2.3	Strukturformeln der wichtigen funktionellen Gruppen der Huminstoffe.....	12
2.4	Schichtenaufbau und Potentialverteilung in der Umgebung eines negativ geladenen Partikels, dispergiert im elektrolythaltigen Wasser.....	13
2.5	Energie der elektrostatischen Abstoßung $E_R$ , van der Waals Anziehung $E_A$ und Born'schen Abstoßung $E_B$ und daraus resultierende Gesamtwechselwirkungsenergie ( $E_T = E_R + E_A$ und $E_T + E_B$ ) als Funktion des Abstandes zwischen gleichsinnig geladenen kolloidalen Teilchen dispergiert in die elektrolytarme (a) und elektrolytreiche (b) wässrige Lösung. ....	15
2.6	Anorganische Spezies von Cu(II) in Abhängigkeit vom pH-Wert.....	18
2.7	Anorganische Spezies von Pb(II) in Abhängigkeit vom pH-Wert.....	19
2.8	Anorganische Spezies von Zn(II) in Abhängigkeit vom pH-Wert.....	21
2.9	Anorganische Spezies (Dissoziationsprodukte) von As(III) (a) und As(V) (b) in Abhängigkeit vom pH-Wert. ....	22
2.10	Hydrolyse- und Dissoziationsprodukte von Hexachloroplatinat(IV) in Abhängigkeit vom pH-Wert.....	23
2.11	Schematische Darstellung der Sorption von Kationen und Anionen an einer Kolloidoberfläche als außer- und innersphärische Komplexe.....	25
2.12	Schematische Darstellung des kolloidgetragenen Transports und der kolloidalen Wechselwirkungen im Boden.....	28
2.13	Streuintensität $I_S$ als Funktion der Partikelgröße $d$ bei der Detektion unter den Streuwinkeln von $\Theta = 5^\circ$ und $\Theta = 90^\circ$ . ....	31
2.14	Streuung des Lichtes in einer Kolloiddispersion.....	32
2.15	Schematischer Aufbau des Massenspektrometers mit induktiv gekoppeltem Plasma. ...	37
2.16	Schematischer Aufbau des AF <sup>4</sup> -Kananals.....	43
2.17	Trennprinzip bei der asymmetrischen Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung im Normalmodus. ....	44
2.18	Das Trennprinzip der Größenausschlusschromatographie.....	48
3.1	AF <sup>4</sup> -Gerät.....	59
3.2	Einfluss des Querflussprofils auf die Elutionszeit von Kolloiden.....	60

3.3	Kalibrierung des AF <sup>4</sup> -Kanals mit monodispersen Partikelstandards. ....	62
3.4	Schematische Darstellung des Systems für Multidetektions-Größenausschlusschromatographie. ....	64
3.5	Schematischer Aufbau der Titrationsexperimente. ....	67
3.6	Schematische Darstellung der „short-pulse“ Laborsäulenanlage. ....	72
4.1	Partikelgrößenverteilung von Laponit und Na-Bentonit. ....	76
4.2	Zetapotential und mittlere Partikelgröße von Laponit als Funktion des pH-Werts. ....	77
4.3	Zetapotential und mittlere Partikelgröße von Na-Bentonit als Funktion des pH-Werts. ....	78
4.4	Zeitliche Änderung der mittleren Partikelgröße von Laponit (a) und Na-Bentonit (b) bei verschiedenen pH-Werten. ....	80
4.5	Zetapotential und mittlere Partikelgröße von Laponit (a) und Na-Bentonit (b) als Funktion der Ca <sup>2+</sup> -Konzentration. ....	81
4.6	Zeitliche Änderung der mittleren Partikelgröße von Laponit (a) und Na-Bentonit (b) bei verschiedenen Ca <sup>2+</sup> -Konzentrationen. ....	82
4.7	Adsorptionsisothermen von Cu an Laponit (a) und Na-Bentonit (b) bei pH-Werten von 5 und 7. ....	84
4.8	Adsorptionsisothermen von Pb an Laponit (a) und Na-Bentonit (b) bei pH-Werten von 5 und 7. ....	84
4.9	Adsorptionsisothermen von Zn an Laponit (a) und Na-Bentonit (b) bei pH-Werten von 5 und 7. ....	85
4.10	Adsorptionsisothermen von Pt an Laponit (a) und Na-Bentonit (b) bei pH-Werten von 5 und 7. ....	87
4.11	AF <sup>4</sup> -Fraktogramme von Laponit (a), (b) und Na-Bentonit (c), (d) ohne Metall(oid)zugabe bei pH = 5 (a), (c) und pH = 7 (b), (d). ....	90
4.12	AF <sup>4</sup> -Fraktogramme von Laponit in Anwesenheit von Cu bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b). ....	92
4.13	AF <sup>4</sup> -Fraktogramme von Na-Bentonit in Anwesenheit von Cu bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b). ....	93
4.14	AF <sup>4</sup> -Fraktogramme von Laponit in Anwesenheit von Pb bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b). ....	95
4.15	AF <sup>4</sup> -Fraktogramme von Na-Bentonit in Anwesenheit von Pb bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b). ....	96
4.16	AF <sup>4</sup> -Fraktogramme von Laponit in Anwesenheit von Zn bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b). ....	97
4.17	AF <sup>4</sup> -Fraktogramme von Na-Bentonit in Anwesenheit von Zn bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b). ....	98
4.18	AF <sup>4</sup> -Fraktogramme von Laponit in Anwesenheit von Pt bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b). ....	99

(b).....	99
4.19 AF <sup>4</sup> -Fraktogramme von Na-Bentonit in Anwesenheit von Pt bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b).....	100
4.20 AF <sup>4</sup> -Fraktogramme von Laponit in Anwesenheit von As bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b).....	101
4.21 IC-Chromatogramme der As(III)- und As(V)-Standardlösungen (a) und der kolloidfreien As-Lösungen bei pH = 5 und pH = 7 (b). ....	102
4.22 Bestimmung des Ausschluss- und Permeationsvolumens der SEC-Säule (TSK HW 50 S) für die Phosphat- und Perchlorat-Eluenten. ....	104
4.23 SEC-Chromatogramme der NOM-Probe ohne Zugabe der Metall(oid)e. ....	105
4.24 Wiederfindungen von NOM in Abwesenheit von Metall(oid)en bei pH-Werten von 5 und 7. ....	107
4.25 SEC-Chromatogramme von Cu <sup>2+</sup> in An- und Abwesenheit von NOM. ....	108
4.26 SEC-Chromatogramme von Pb <sup>2+</sup> in An- und Abwesenheit von NOM. ....	109
4.27 SEC-Chromatogramme von Zn <sup>2+</sup> in An- und Abwesenheit von NOM. ....	110
4.28 SEC-Chromatogramme von As in An- und Abwesenheit von NOM. ....	112
4.29 SEC-Chromatogramme von Pt in An- und Abwesenheit von NOM. ....	114
4.30 SEC-Chromatogramme von Pt in An- und Abwesenheit von NOM bei pH = 5 und pH = 7, angegeben für die Elutionsvolumina von 45 mL bis 75 mL. ....	115
4.31 TOC- und DOC-Konzentrationen in den Regenwasserabläufen von Modelldächern und im Regenwasser. ....	116
4.32 Kupfer- und Zinkkonzentrationen in den Regenwasserabläufen von Modelldächern und im Regenwasser. ....	117
4.33 SEC-Chromatogramme der Probe 1 des Regenwasserablaufs vom Glasdach. ....	118
4.34 Ergebnisse der off-line-Transportexperimente mit Laponit in Anwesenheit von Cu (a) und Zn (b) bei pH = 7. ....	120
4.35 Bestimmung der hydraulischen Bedingungen in der Säule und des Porenvolumens durch Injektion einer NaNO <sub>3</sub> -Lösung. ....	121
4.36 Durchbruch von Pb in An- und Abwesenheit von Laponit bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b).....	122
4.37 Durchbruch von Zn in An- und Abwesenheit von Laponit bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b).....	125
4.38 Durchbruch von Cu in An- und Abwesenheit von Laponit bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b).....	127
4.39 Durchbruch von Pt in An- und Abwesenheit von Laponit bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b).....	129
4.40 Durchbruch von As in An- und Abwesenheit von Laponit bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b).....	130

4.41	Durchbruch von Pb in An- und Abwesenheit von Na-Bentonit bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b).....	132
4.42	Durchbruch von Zn in An- und Abwesenheit von Na-Bentonit bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b).....	133
4.43	Durchbruch von Cu in An- und Abwesenheit von Na-Bentonit bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b). ....	134
4.44	Wiederfindungen von Na-Bentonit und der Schwermetalle.....	136
4.45	Durchbruch von Pt in Anwesenheit von Na-Bentonit bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b)...	139
4.46	Wiederfindungen von Na-Bentonit und Metall(oid)en. ....	140
4.47	Durchbruch von As in Anwesenheit von Na-Bentonit bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b)..	141
4.48	Durchbruch von NOM in Abwesenheit der Metall(oid)e bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b).....	142
4.49	Durchbruch von Pb in An- und Abwesenheit von NOM bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b).....	144
4.50	Durchbruch von Cu in An- und Abwesenheit von NOM bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b).....	145
4.51	Durchbruch von Zn in An- und Abwesenheit von NOM bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b).....	146
4.52	Durchbruch von Pt in An- und Abwesenheit von NOM bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b).....	148
4.53	Durchbruch von As in An- und Abwesenheit von NOM bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b).....	149
5.1	Wechselwirkungen beim kolloidalen Transport von Metall(oid)en in einem wasser-gesättigten porösen System. ....	159
C.1	Monodisperse Partikelstandards (gemessen mit dem Zetasizer).....	203
C.2	Zetapotentialstandard (gemessen mit dem Zetasizer). ....	204
D.1	Geometrische Abmessungen des AF <sup>4</sup> -Kanals. ....	205
E.1	Kalibrierung der SEC-Säule mit PSS-Molmassenstandards. ....	206
F.1	AF <sup>4</sup> -Fraktogramme von Na-Bentonit in Anwesenheit von As bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b).....	207
G.1	SEC-Chromatogramme der NOM-Probe ohne Zugabe der Metall(oid)e. ....	208
H.1	Wiederfindungen von NOM in Anwesenheit von Metall(oid)en bei pH-Werten von 5 (a) und 7 (b).....	209
H.2	SEC-Chromatogramme von As(III)- und As(V)-Standardlösungen. ....	210
I.1	pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit in den Regenwasserabläufen von Modelldächern und im Regenwasser. ....	211

I.2	Konzentrationen von Al, Si, Mg, Ca und Na in den Regenwasserabläufen von Modelldächern und im Regenwasser.....	212
I.3	SEC-Chromatogramme des Regenwassers. ....	213
I.4	SEC-Chromatogramme der Probe 1 des Regenwasserablaufs vom Dach mit dem Tonziegel.....	213
I.5	SEC-Chromatogramme der Probe 1 des Regenwasserablaufs vom Dach mit den Betondachsteinen. ....	214
I.6	SEC-Chromatogramme der Probe 1 des Regenwasserablaufs vom Bitumendach.....	214
I.7	SEC-Chromatogramme der Probe 1 des Regenwasserablaufs vom Kupferdach. ....	215
I.8	SEC-Chromatogramme der Probe 1 des Regenwasserablaufs vom Zinkdach.....	215



## Tabellenverzeichnis

2.1	Chemische Zusammensetzung der Huminstofffraktionen (Huminsäure und Fulvinsäure) in % vom Trockengewicht.....	11
3.1	Chemische Zusammensetzung und spezifische Oberfläche von Laponit (Herstellerangaben).....	54
3.2	Chemische Zusammensetzung und spezifische Oberfläche von Na-Bentonit (Herstellerangaben).....	55
3.3	Konzentration von Metall(oid)en im Hohlohsee-Wasser vor und nach der Filtration in $\mu\text{g/L}$ . ....	56
3.4	Parameter von Quarzsand (Herstellerangaben). ....	57
3.5	Trennbedingungen bei der $\text{AF}^4$ -Fraktionierung. ....	61
3.6	Parameter der SEC Säule (TSK HW 50 S, Tosoh Bioscience). ....	63
3.7	Kapazitäten der Oberflächengruppen und Gleichgewichtskonstanten. ....	70
3.8	Parameter der Modelldächer.....	71
4.1	Chemische Zusammensetzung von Laponit und Na-Bentonit. ....	75
4.2	Freundlich-Konstanten ( $K_F$ ) und Freundlich-Exponenten ( $n$ ) berechnet aus den experimentellen Daten für die Adsorption von Metall(oid)en an Laponit und Na-Bentonit. ....	86
4.3	Adsorption von Schwermetallen (Cu, Pb und Zn) an Laponit (Lap.) als Funktion der Konzentration von Laponit und des pH-Werts.....	88
4.4	Adsorption von Schwermetallen (Cu, Pb und Zn) an Na-Bentonit (Bent.) als Funktion der Konzentration von Na-Bentonit und des pH-Werts. ....	89
4.5	Wiederfindungen von Laponit und Na-Bentonit ohne Metall(oid)-Dotierungen, berechnet aus $\text{AF}^4$ - und Bypass-Messungen. ....	91
4.6	Wiederfindungen von Laponit, Na-Bentonit und Metall(oid)en, berechnet aus $\text{AF}^4$ - und Bypass-Messungen. ....	94
4.7	Wiederfindungen von Cu, Pb und Zn in Anwesenheit von NOM bei pH = 5 und pH = 7. ....	111
4.8	Wiederfindungen von Laponit und Metall(oid)en in den Transportexperimenten.....	124
4.9	Beladung der Schwermetalle an Laponit, berechnet nach dem Transport in der Quarzsandsäule für eine Ausgangskonzentration von Laponit und Schwermetall von	

200 mg/L bzw. 10 $\mu\text{mol/L}$ .....	128
4.10 Beladung von Na-Bentonit mit Schwermetallen, berechnet nach dem Transport in der Quarzsandsäule für eine Ausgangskonzentration von Na-Bentonit und Schwermetall von 200 mg/L bzw. 10 $\mu\text{mol/L}$ .....	137
4.11 Wiederfindungen von NOM und Metall(oid)en in den Transportexperimenten.....	143
B.1 Die für die Berechnung der Spezies von Metall(oid)en verwendeten Reaktionsgleichungen und entsprechenden Gleichgewichtskonstanten.....	201

# Symbolverzeichnis

## Lateinische Buchstaben

---

Symbol	Bedeutung	Einheit
$A$	Signalamplitude	cps
$a(\text{H}^+)$	Aktivität der Protonen	mol/L
$a(\text{Me}^{2+})$	Aktivität der Schwermetallkationen	mol/L
$a_i$	Aktivität der Spezies $i$	mol/kg
$a_m$	Aktivität der Masterspezies $m$ für Spezies $i$	mol/kg
$b_0$	Kanalbreite am Kanaleingang	m
$b_L$	Kanalbreite am Kanalausgang	m
$c$	molare Konzentration	mol/L
$c_0$	molare Ausgangskonzentration des Sorptivs	mol/L
$c_i$	Intensitätsanteil der Partikelfraktion $i$	-
$c_{m,i}$	stöchiometrische Koeffizient der Masterspezies $m$ für Spezies $i$	-
$d$	Partikelgröße	m
$D$	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2/\text{s}$
$d_{\text{diff}}$	Dicke der diffusen Schicht	m
$d_P$	hydrodynamischer Partikeldurchmesser	m
$d_{St}$	Dicke der Stern-Schicht	m
$e$	Elementarladung	C
$E$	Feldstärke	V/m
$E_A$	Energie der van der Waals Anziehung	J
$E_B$	Energie der Born'schen Abstoßung	J
$e_{\text{Ion}}$	Ionenladung	C
$E_R$	Energie der elektrostatischen Abstoßung	J

---

Symbol	Bedeutung	Einheit
$f$	Frequenz	1/s
$F$	Faraday Konstante	C/mol
$f(\kappa r)$	Henry-Funktion	-
$F_Q$	Querkraft	J/m
$G^{(2)}$	Autokorrelationsfunktion	cps <sup>2</sup>
$I$	Ionenstärke	mol/L
$I_S$	Streuintensität	cps
$k$	Boltzmann Konstante	J/K
$K$	Streuvektor	rad/m
$K_{(-)}$	intrinsische Gleichgewichtskonstante für die Deprotonierungsreaktion	mol/L
$K_{(+)}$	intrinsische Gleichgewichtskonstante für die Protonierungsreaktion	L/mol
$K_{(Me)}$	intrinsische Gleichgewichtskonstante für die Komplexbildungsreaktion	-
$k_{Ads}$	Geschwindigkeitskonstante für Adsorption	1/s
$K_D$	Verteilungskoeffizient bei der SEC-Trennung	-
$k_{Des}$	Geschwindigkeitskonstante für Desorption	1/s
$K_F$	Freundlich-Konstante	mol <sup>(1-n)</sup> ·L <sup>n</sup> /g
$K_i$	thermodynamische Gleichgewichtskonstante	variabel
$K_L$	Langmuirkonstante	L/mol
$K_S$	Stabilitätskonstante der metall-organischen Komplexe	L/mol
$K_{(Me)}^x$	Gleichgewichtskonstante der Kationenaustauschreaktion	(mol/L) <sup>0,5</sup>
$L$	Lösungsvolumen	L
$l$	Abstand von der Akkumulationswand bis zur Mitte der Partikelwolke	m
$L'$	Kanallänge	m
$m$	Masse des Adsorbens	g

Symbol	Bedeutung	Einheit
$M_{aq}$	gesamte Anzahl der wässrigen Masterspezies	-
$m_i$	Molalität der Spezies $i$	mol/kg
$m_{Ion}$	Ionenmasse	g
$M_w$	Massen gewichtete mittlere Molmasse	g/mol
$n$	Freundlich-Exponent	-
$N_A$	Avogadro Konstante	1/mol
$n_i$	Stoffmenge der Spezies $i$	mol
$q$	Beladung des Adsorbens	mol/g
$Q(0)$	amplitudegewichteten Phase bei der Zeit 0	rad
$q^{(2)}$	normierte Autokorrelationsfunktion	-
$Q(t)$	amplitudegewichteten Phase bei der Zeit $t$	rad
$q_0$	Ausgangsbeladung des Adsorbens	mol/g
$q_{max}$	maximale Beladung	mol/g
$R$	molare Gaskonstante	J/(mol·K)
$R'$	Retentionsverhältnis	-
$r_0$	halber Abstand zwischen gegenüberliegenden Quadrupolstäben	m
$r_P$	hydrodynamischer Radius der Partikel	m
SUVA	spezifische UV-Absorption	L/(mg·m)
$T$	absolute Temperatur	K
$t$	Zeit	s
$t^0$	Totzeit	s
$t_R$	Retentionszeit des Analyten	s
$u_c$	Geschwindigkeit der kollektiven Bewegung	m/s
$u_Q$	Partikelgeschwindigkeit in Querrichtung	m/s
$v$	Teilchengeschwindigkeit	m/s
$V$	Spannung	V
$V^0$	Kanalvolumen	mL
$V_0$	Ausschlussvolumen der SEC-Säule	mL

Symbol	Bedeutung	Einheit
$V_E$	Elutionsvolumen des Analyten bei der SEC-Trennung	mL
$V_M$	Volumen der Matrix von stationärer Phase der SEC-Säule	mL
$V_P$	Permeationsvolumen der SEC-Säule	mL
$V_{Por}$	Porenvolumen der SEC-Säule	mL
$V_t$	Gesamtvolumen der SEC-Säule	mL
$\dot{V}_{Aus}$	Volumenstrom am Kanalausgang	mL/min
$\dot{V}_Q$	Volumenstrom des Querflusses	mL/min
$w$	Kanalhöhe	m
$W_{aq}$	Masse des Wassers	kg
$y$	Verringerung der Kanalfläche durch Verengung am Kanaleingang	m <sup>2</sup>
$z'$	Abstand zwischen dem Kanaleingang und dem Fokussierungspunkt	m
$z_i$	Ladung der Spezies $i$	-

### Griechische Buchstaben

Symbol	Bedeutung	Einheit
$\Delta\nu$	Frequenzverschiebung im Streulicht	1/s
$\Theta$	Streuwinkel	grad
$\Psi$	Oberflächenpotential	V
$\varepsilon$	Dielektrizitätskonstante	C <sup>2</sup> /(J·m)
$\gamma_i$	Aktivitätskoeffizient der Spezies $i$	-
$\eta$	dynamische Viskosität	g/(m·s)
$\kappa$	Debye-Hückel-Parameter	1/m
$\lambda$	Wellenlänge	nm
$\lambda_{em}$	Emissionswellenlänge	nm

---

Symbol	Bedeutung	Einheit
$\lambda_{ex}$	Anregungswellenlänge	nm
$\lambda_R$	Retentionsparameter	-
$\mu_e$	elektrophoretische Mobilität	$\text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$
$\rho$	Massenkonzentration	g/L
$\tau$	Korrelationszeit	s
$\zeta$	Zetapotential	mV

---



## Akronyme

---

Akronym	Bedeutung
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
AF <sup>4</sup> (AFFFF)	asymmetrische Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung
AWPD	amplitude-weighted phase difference
BSM	Basic Stern Model
CCM	Constant Capacitance Model
CD-MUSIC	Charge Distributed Multi Site Complexation Model
DIN	Direkt-Injektions-Zerstäuber
DLM	Double Layer Model
DLS	dynamische Lichtstreuung
DLVO	Derjagin, Landau, Verwey, Overbeek
DOC	dissolved organic carbon
EL	elektrische Leitfähigkeit
EIFFF	elektrische Feld-Fluss-Fraktionierung
F <sup>4</sup> (FFFF)	Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung
FFF	Feld-Fluss-Fraktionierung
FFR	Fast Field Reversal
FL	Fluoreszenz
HPLC	Hochdruckflüssigkeitschromatographie
IC	Ionenchromatographie
ICP-MS	Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IHSS	International Humic Substances Society
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry

---

---

Akronym	Bedeutung
KAK	Kationenaustauschkapazität
LDA	Laser Doppler Anemometrie
LNP	Ladungsnullpunkt
M3	Mixed Mode Measurement
MgFFF	magnetische Feld-Fluss-Fraktionierung
NG	Nachweisgrenze
NICA	Non Ideal Competitive Adsorption
NMR	nuclear magnetic resonance
NOM	natürliche organische Materie
PALS	Phase Analysis Light Scattering
PCS	Photonenkorrelationsspektroskopie
PZC	point of zero charge
QELS	quasielastische Lichtstreuung
RGD	Rayleigh-Gans-Deby
SdFFF	Sedimentations-Feld-Fluss-Fraktionierung
SEC	Größenausschlusschromatographie (size exclusion chromatography)
SF <sup>4</sup> (SFFFF)	Symmetrische Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung
SFR	Slow Field Reversal
ThFFF	thermische Feld-Fluss-Fraktionierung
TLM	Triple Layer Model
TN	Thermospray-Zerstäuber
TOC	total organic carbon
USN	Ultraschall-Zerstäuber
UV	Ultraviolett-Strahlung
WHAM	Windermere Humic Aqueous Model
μ-USN	Mikro-Ultraschall-Zerstäuber

---

## Anhang

### A. Modellierung der Metall(oid)spezies: Theoretische Grundlagen

Die in Kapitel 2.2 dargestellten Spezies von Metall(oid)en wurden mit Hilfe des Modellierungsprogramms PHREEQC [48] durchgeführt. Bei diesem Programm wird angenommen, dass sich die in wässriger Phase gelösten Spezies im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Das Programm definiert eine so genannte Masterspezies für jedes Element oder für jede Oxidationsstufe. Die Konzentrationen unterschiedlicher Spezies eines Elements können berechnet werden, wenn die Reaktionen und Gleichgewichtskonstanten der Bildung dieser Spezies bekannt sind. Die folgenden Gleichungen werden für alle wässrige Spezies angewendet:

$$a_i = \gamma_i m_i \quad (\text{A.1})$$

$$n_i = m_i W_{aq} \quad (\text{A.2})$$

Dabei sind  $a_i$ ,  $\gamma_i$ ,  $m_i$  und  $n_i$  entsprechend die Aktivität, der Aktivitätskoeffizient, die Molalität und die Stoffmenge von Spezies  $i$  in der wässrigen Phase. Die Größe  $W_{aq}$  ist die Masse des Wassers. Allgemein kann das Massenwirkungsgesetz folgenderweise ausgedrückt werden:

$$K_i = a_i \prod_m^{M_{aq}} a_m^{-c_{m,i}}, \quad (\text{A.3})$$

wobei  $K_i$  die von der Temperatur abhängige Gleichgewichtskonstante,  $M_{aq}$  die gesamte Anzahl der wässrigen Masterspezies,  $a_m$  die Aktivität der Masterspezies  $m$  für Spezies  $i$  und  $c_{m,i}$  der stöchiometrische Koeffizient der Masterspezies  $m$  für Spezies  $i$  ist. Aus den Gleichungen A.1, A.2 und A.3 resultiert die gesamte Stoffmenge  $n_i$  der Spezies  $i$ :

$$n_i = K_i W_{aq} \frac{\prod_m^{M_{aq}} a_m^{c_{m,i}}}{\gamma_i} \quad (\text{A.4})$$

Bei Anwesenheit mehrerer Spezies in der wässrigen Phase wird die Gleichung A.4 für jede Spezies erstellt. Die Newton-Raphson-Methode verwendet für die Lösung des komplizierten Gleichungssystems das vollständige Differential von der Stoffmenge  $n_i$  der Spezies  $i$ :

$$dn_i = n_i \left[ d\ln(W_{aq}) + \sum_m^{M_{aq}} c_{m,i} d\ln(a_m) - \frac{\partial}{\partial I} \ln(\gamma_i) dI \right], \quad (\text{A.5})$$

wobei  $I$  die Ionenstärke in der wässrigen Phase ist.

Für die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  werden die Davies-Gleichung

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3I \right) \quad (\text{A.6})$$

und die Debye-Hückel-Gleichung

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba_i^o \sqrt{I}} + b_i I \quad (\text{A.7})$$

verwendet. Dabei ist  $z_i$  die Ladung der Spezies  $i$ .  $A$  und  $B$  sind die Konstanten, die nur von der Temperatur abhängen und  $a_i^o$  und  $b_i$  sind die ionspezifischen Parameter.

## B. Modellierung der Metall(oid)spezies: Reaktionsgleichungen und Gleichgewichtskonstanten

**Tabelle B.1:** Die für die Berechnung der Spezies von Metall(oid)en verwendeten Reaktionsgleichungen und entsprechenden Gleichgewichtskonstanten (bei +20°C).

Reaktion	logK
$\text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CuCO}_3$	6,73
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	9,83
$\text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CuHCO}_3^+$	13
$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}^+$	0,43
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}_2$	0,16
$\text{Cu}^{2+} + 3\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}_3^-$	-2,29
$\text{Cu}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}_4^{2-}$	-4,59
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuOH}^+ + \text{H}^+$	-8
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-13,68
$\text{Cu}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	-26,899
$\text{Cu}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	-39,6
$2\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}^+$	-10,359
$\text{H}_3\text{AsO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{AsO}_3^- + \text{H}^+$	-9,228
$\text{H}_3\text{AsO}_3 \rightleftharpoons \text{HAsO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$	-21,33
$\text{H}_3\text{AsO}_3 \rightleftharpoons \text{AsO}_3^{3-} + 3\text{H}^+$	-34,744
$\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{AsO}_3^+$	-0,305
$\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}^+$	-2,243
$\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightleftharpoons \text{HAsO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	-9,001
$\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightleftharpoons \text{AsO}_4^{3-} + 3\text{H}^+$	-20,597
$\text{Pb}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{PbCO}_3$	7,24
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	10,64
$\text{Pb}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{PbHCO}_3^+$	13,2
$\text{Pb}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PbCl}^+$	1,6
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PbCl}_2$	1,8

Tabelle B.1: Fortsetzung.

Reaktion	logK
$\text{Pb}^{2+} + 3\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PbCl}_3^-$	1,699
$\text{Pb}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PbCl}_4^{2-}$	1,38
$\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PbOH}^+ + \text{H}^+$	-7,71
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-17,12
$\text{Pb}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	-28,06
$\text{Pb}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	-39,699
$2\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pb}_2\text{OH}^{3+} + \text{H}^+$	-6,36
$3\text{Pb}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+} + 4\text{H}^+$	-23,88
$\text{Zn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{ZnCO}_3$	5,3
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	9,63
$\text{Zn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ZnHCO}_3^+$	12,4
$\text{Zn}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{ZnCl}^+$	0,43
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{ZnCl}_2$	0,45
$\text{Zn}^{2+} + 3\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{ZnCl}_3^-$	0,5
$\text{Zn}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{ZnCl}_4^{2-}$	0,199
$\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnOH}^+ + \text{H}^+$	-8,96
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	-16,899
$\text{Zn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	-28,399
$\text{Zn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	-41,199
$\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{ZnOHCl} + \text{H}^+$	-7,48

## C. Zetasizer

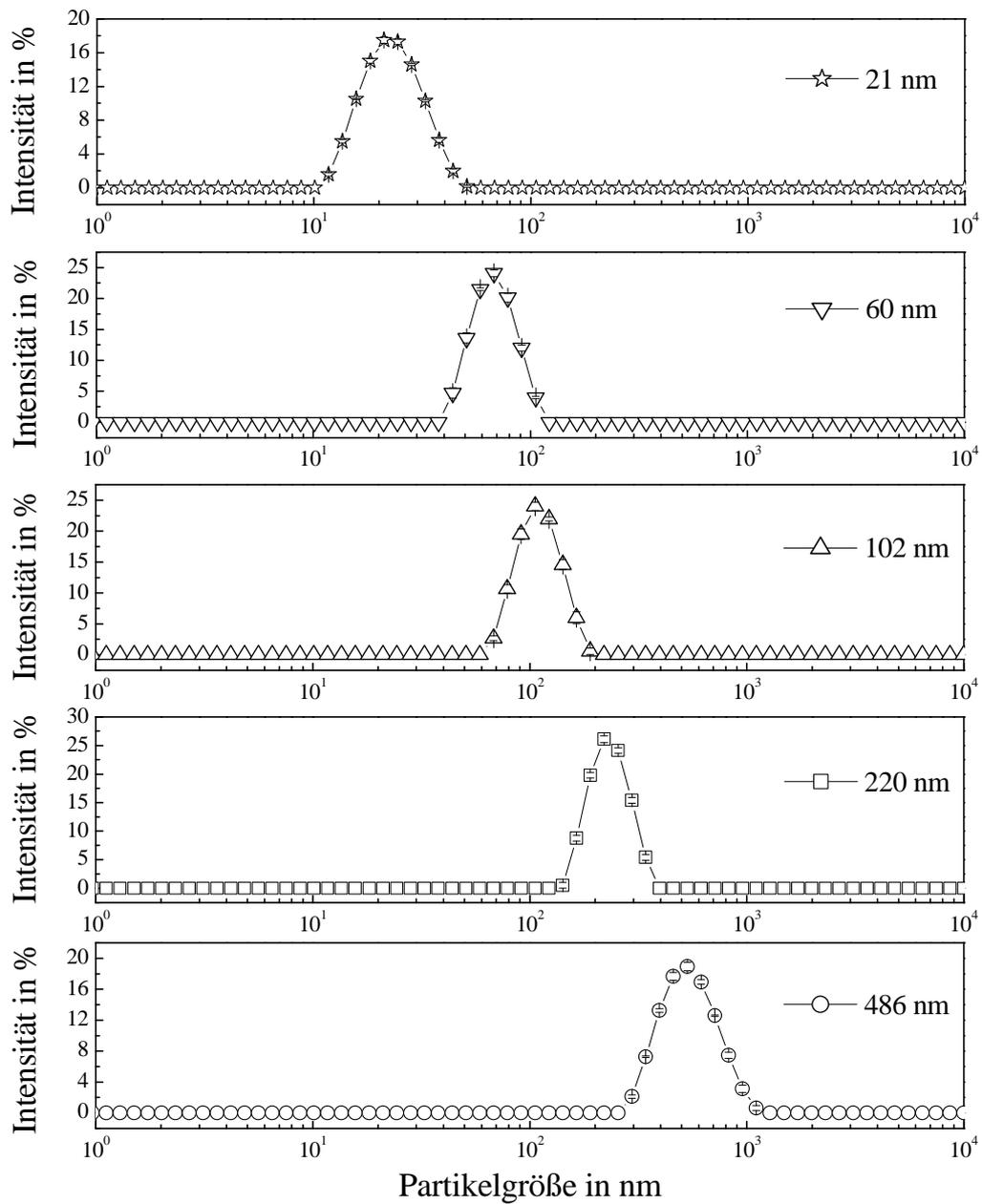


Abbildung C.1: Monodisperse Partikelstandards (gemessen mit dem Zetasizer).

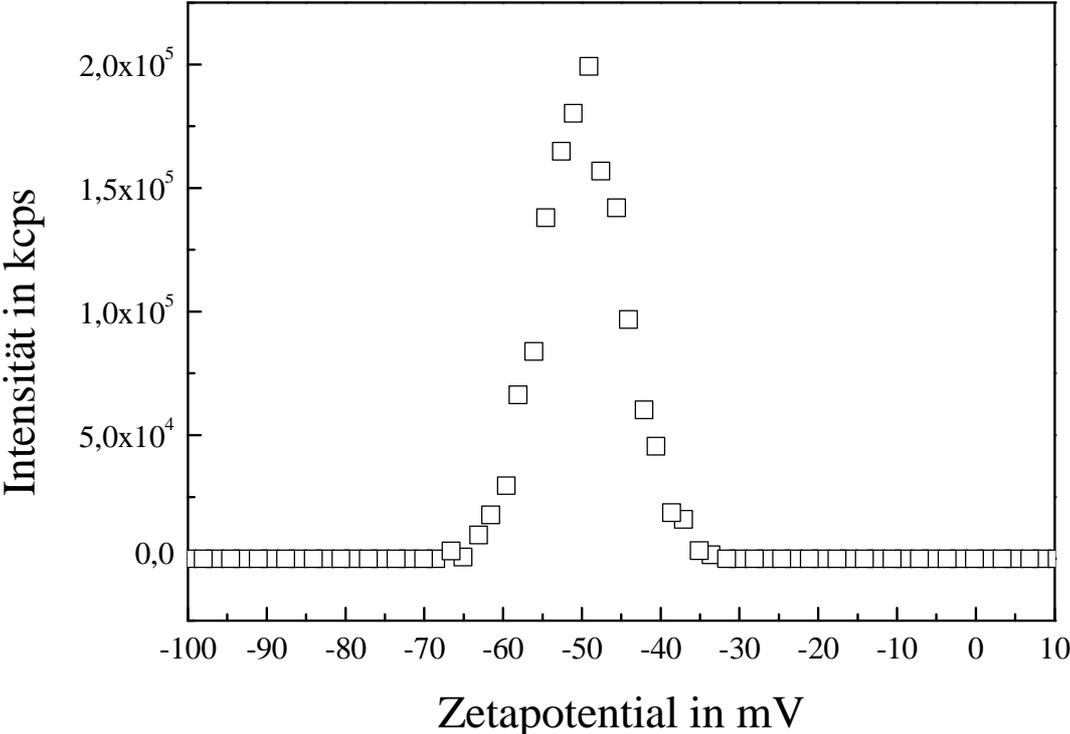
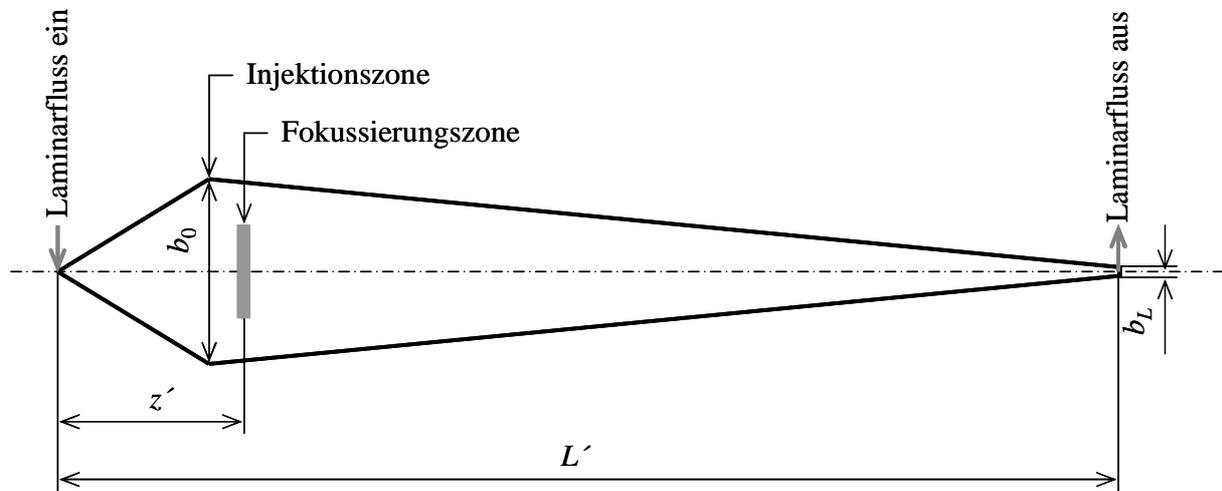


Abbildung C.2: Zetapotentialstandard (gemessen mit dem Zetasizer).

**D. Asymmetrische Fluss-Feld-Fluss Fraktionierung (AF<sup>4</sup>)**

**Abbildung D.1:** Geometrische Abmessungen des AF<sup>4</sup>-Kanals ( $z' = 35$  mm,  $b_0 = 20$  mm,  $b_L = 1$  mm,  $L' = 278$  mm).

## E. Größenausschlusschromatographie

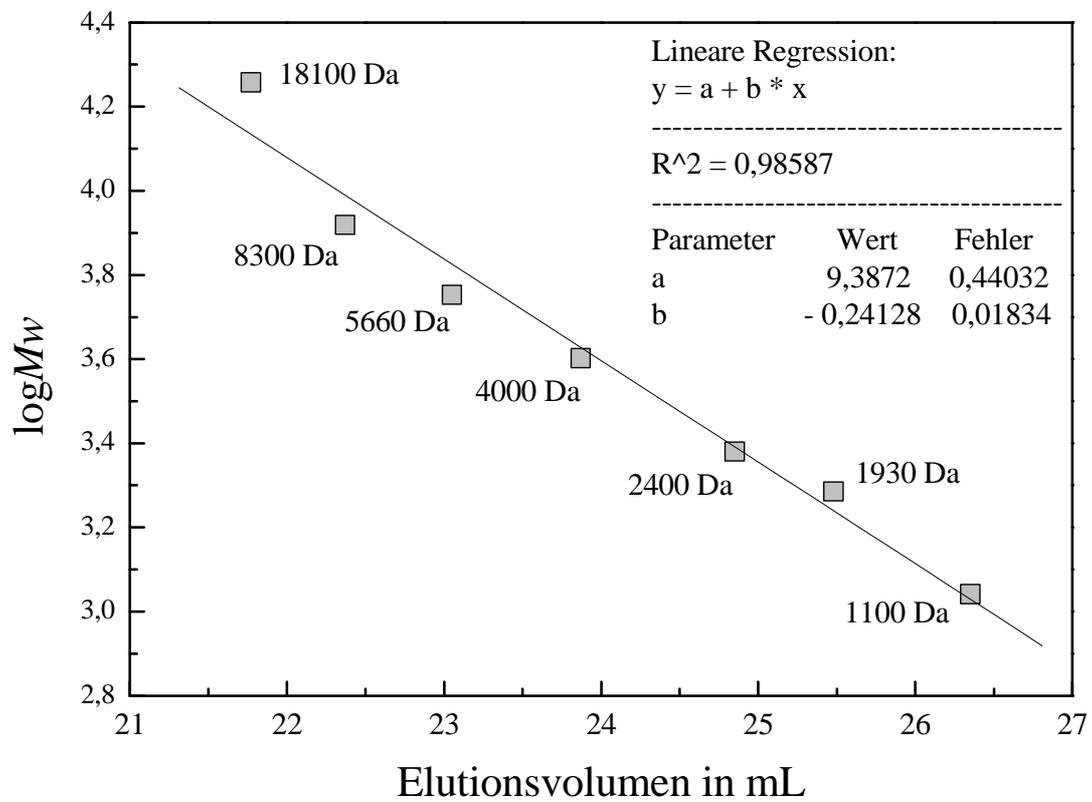


Abbildung E.1: Kalibrierung der SEC-Säule mit PSS-Molmassenstandards.

F. Wechselwirkungen zwischen Kolloiden und Metall(oid)ionen (AF<sup>4</sup>/ICP-MS)

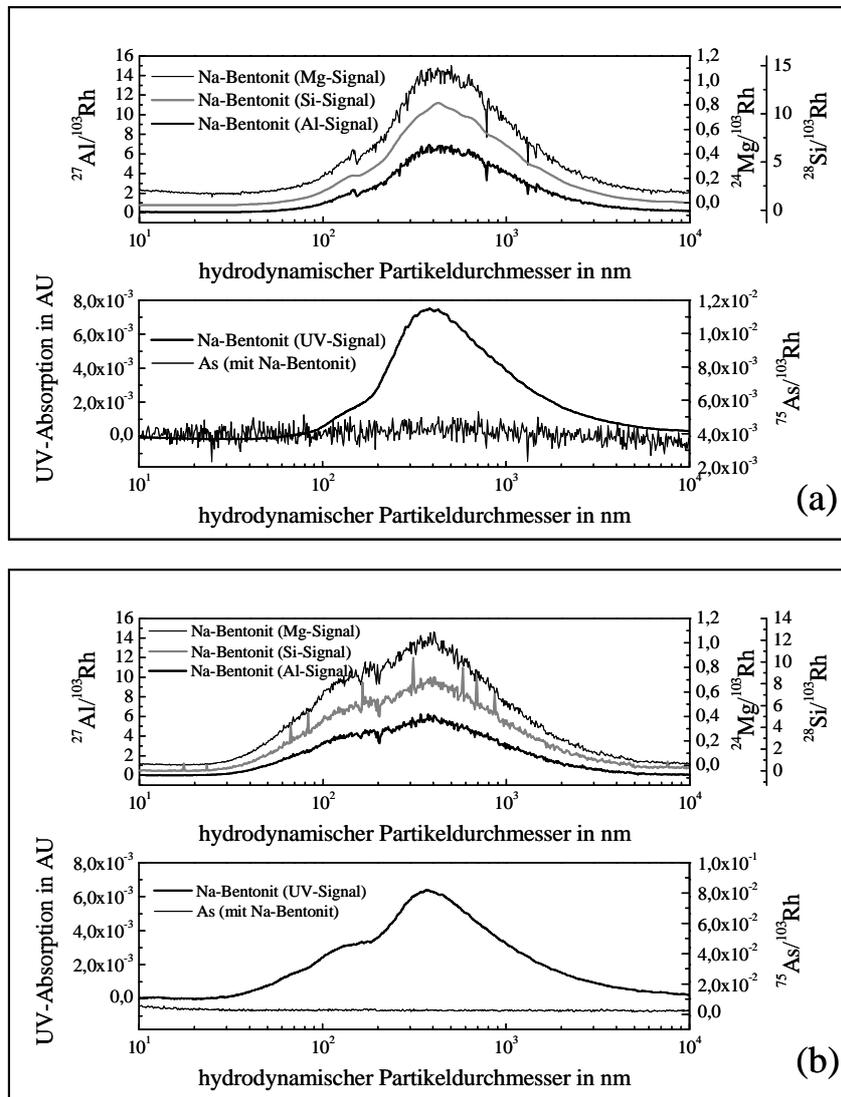
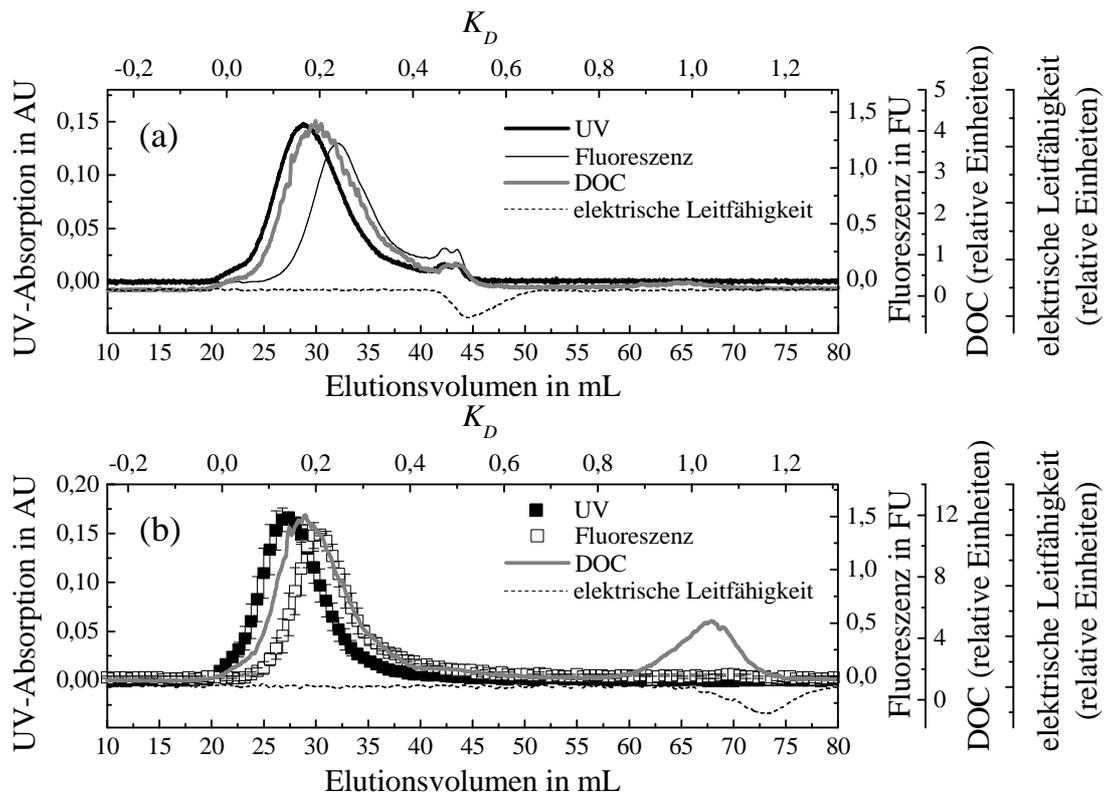


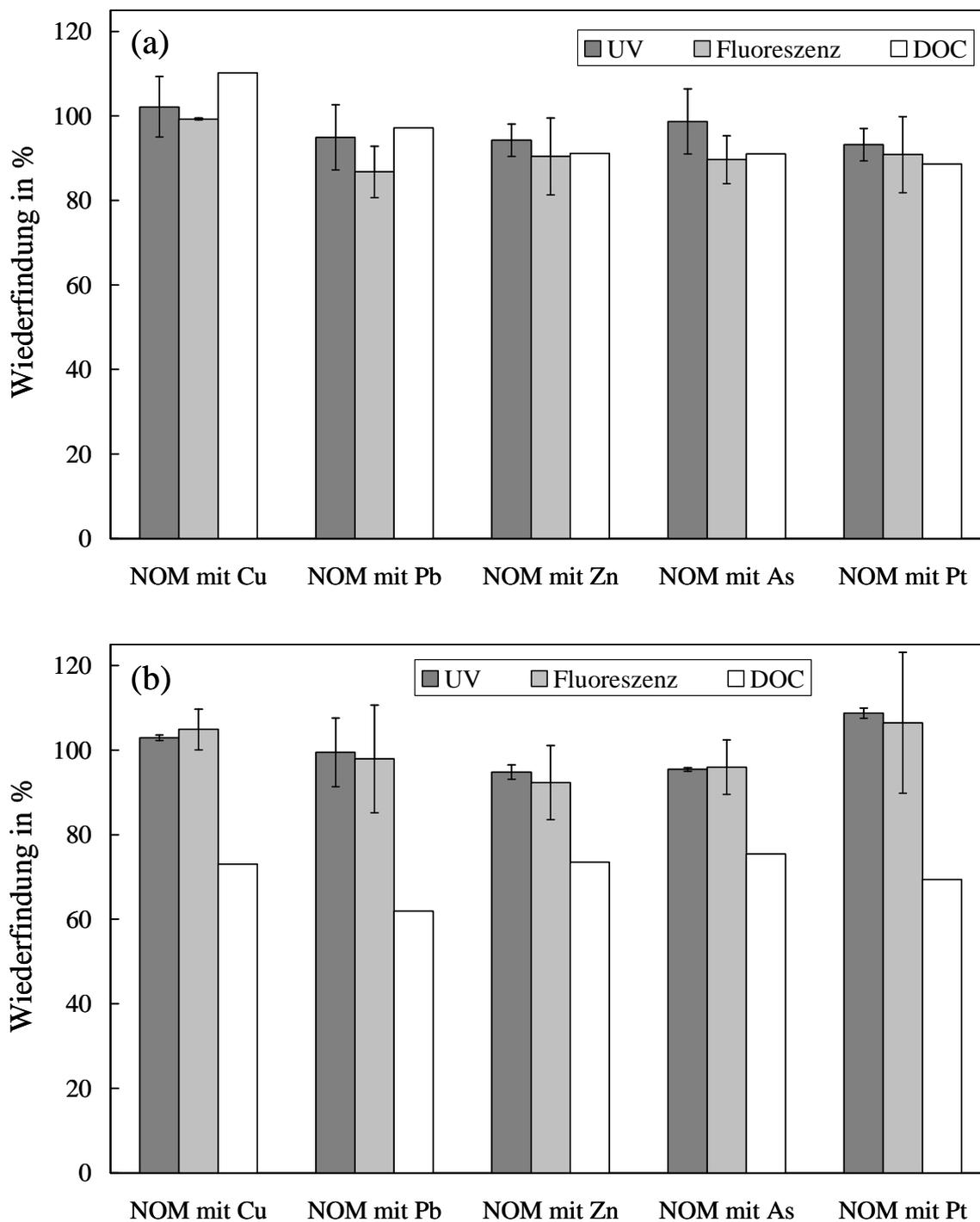
Abbildung F.1: AF<sup>4</sup>-Fraktogramme von Na-Bentonit in Anwesenheit von As bei pH = 5 (a) und pH = 7 (b).

## G. Charakterisierung von NOM (Größenausschlusschromatographie)

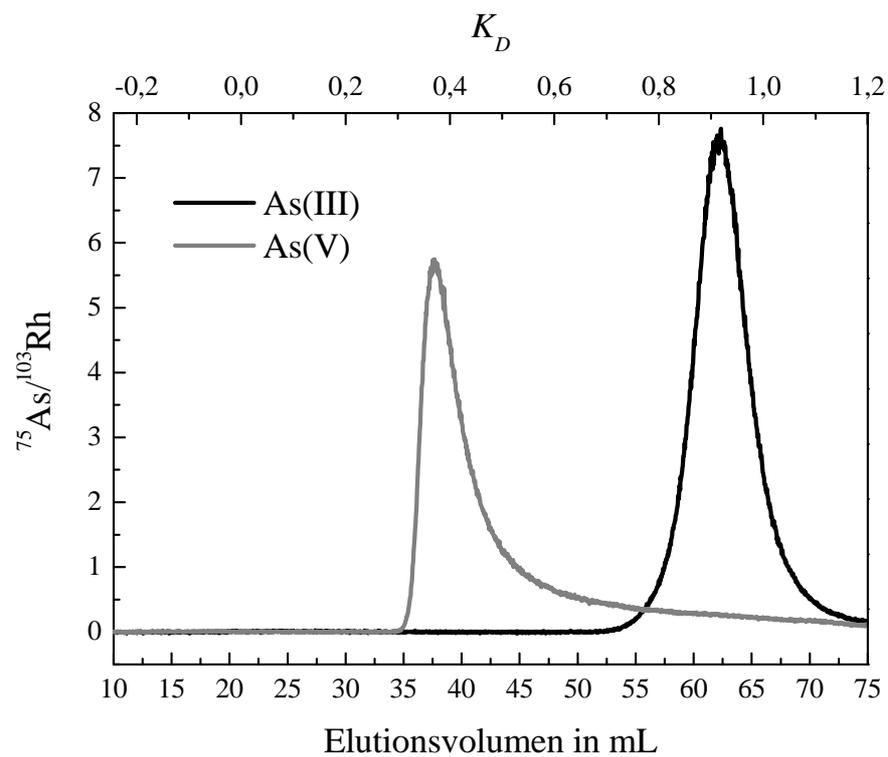


**Abbildung G.1:** SEC-Chromatogramme der NOM-Probe ohne Zugabe der Metall(oid)e. Die Chromatogramme wurden für den Phosphat- (a) und Perchlorat-Eluenten (b) bei pH = 5 aufgenommen. Die Mittelwerte und Standardabweichungen der UV- und Fluoreszenz-Signale für den Perchlorat-Eluenten wurden aus zwei Messungen berechnet.

## H. Wechselwirkungen zwischen NOM und Metall(oid)en (Größen- ausschlusschromatographie)

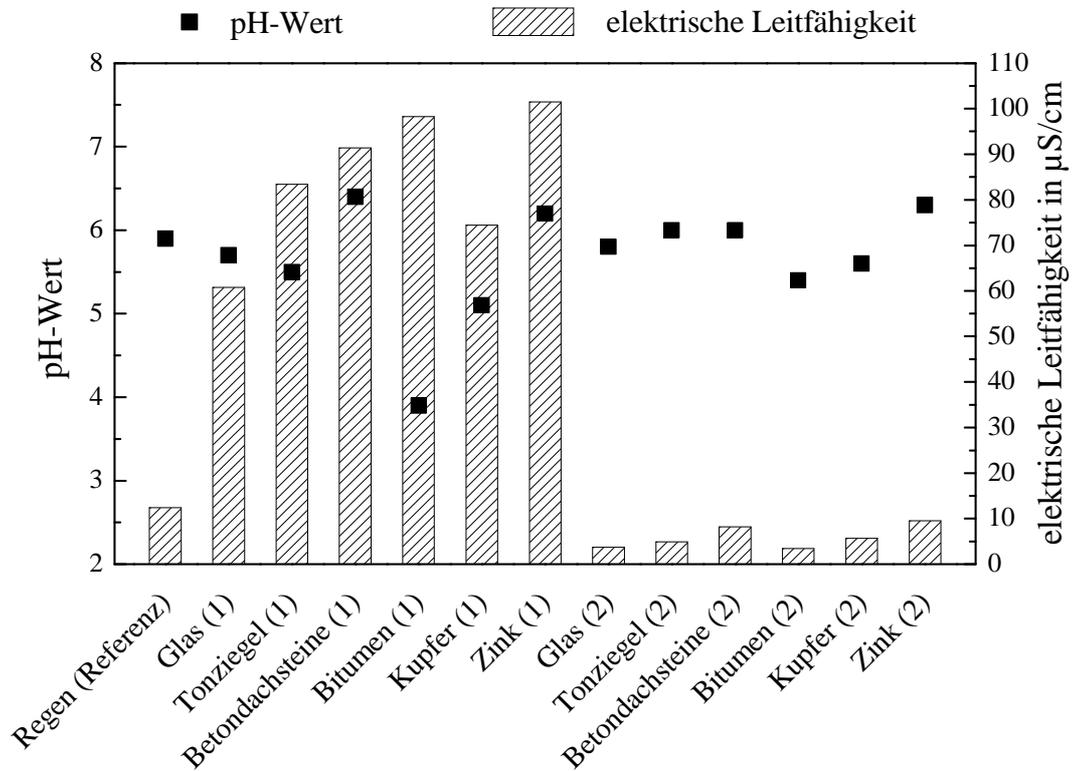


**Abbildung H.1:** Wiederfindungen von NOM in Anwesenheit von Metall(oid)en bei pH-Werten von 5 (a) und 7 (b). Die Mittelwerte und Standardabweichungen der UV- und Fluoreszenz-Wiederfindungen wurden aus zwei Messungen berechnet.

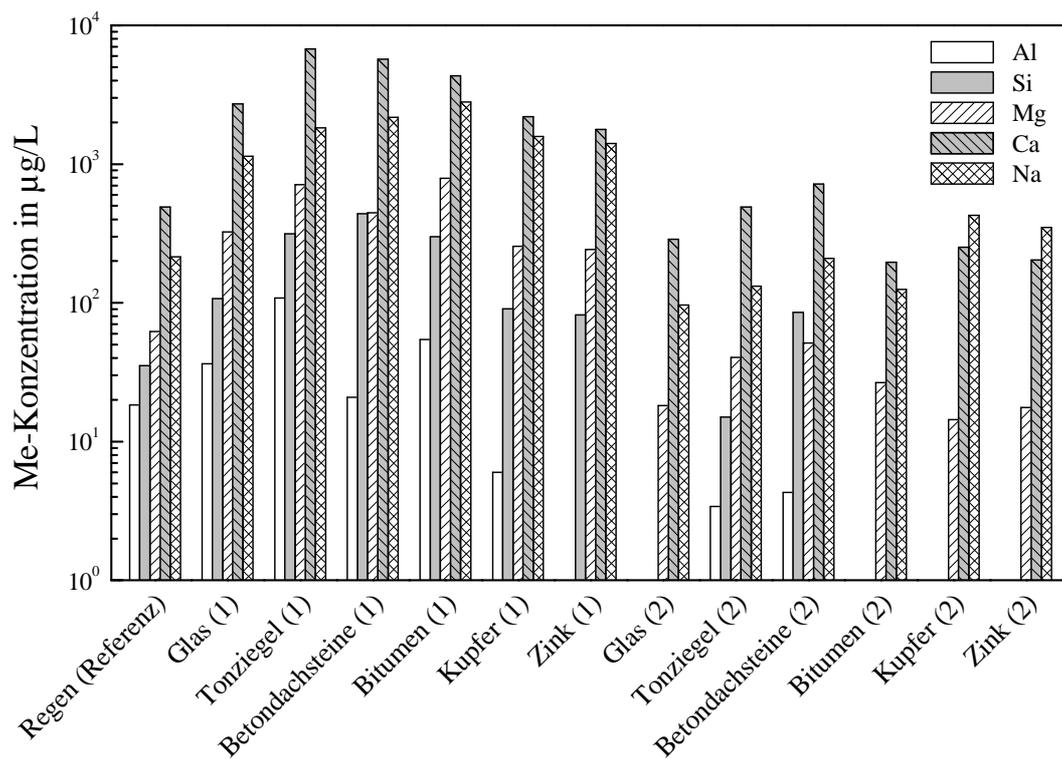


**Abbildung H.2:** SEC-Chromatogramme von As(III)- und As(V)-Standardlösungen.

I. Charakterisierung der Regenwasserabläufe von Modelldächern



**Abbildung I.1:** pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit in den Regenwasserabläufen von Modelldächern und im Regenwasser. Regenereignis am 19.11.2004. (1): Probe 1; (2): Probe 2.



**Abbildung I.2:** Konzentrationen von Al, Si, Mg, Ca und Na in den Regenwasserabläufen von Modelldächern und im Regenwasser. Regenereignis am 19.11.2004. (1): Probe 1; (2): Probe 2.

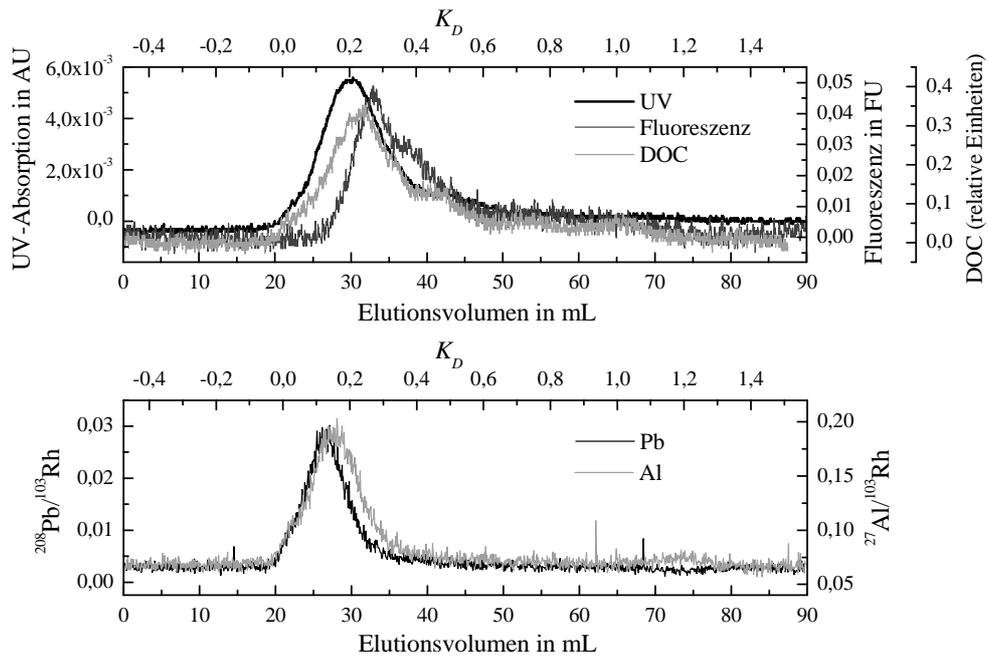


Abbildung I.3: SEC-Chromatogramme des Regenwassers. Regenereignis am 19.11.2004.

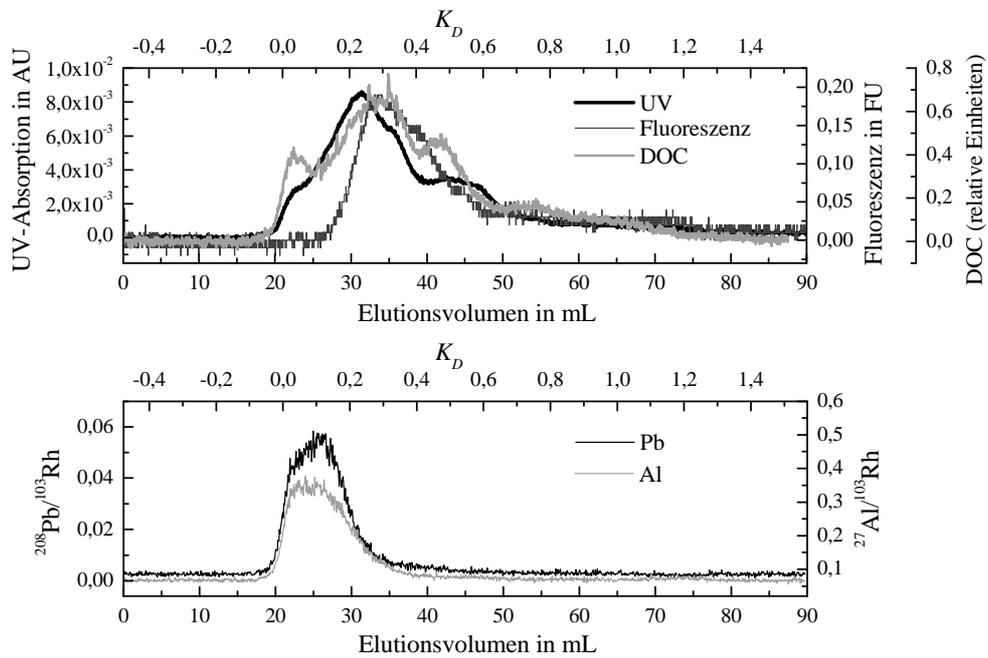
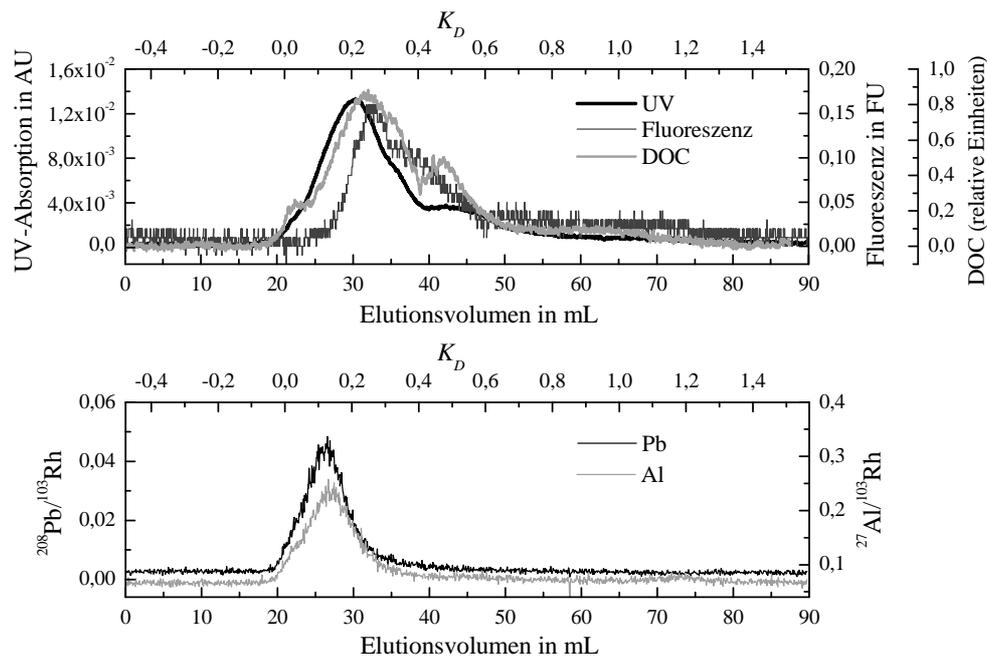
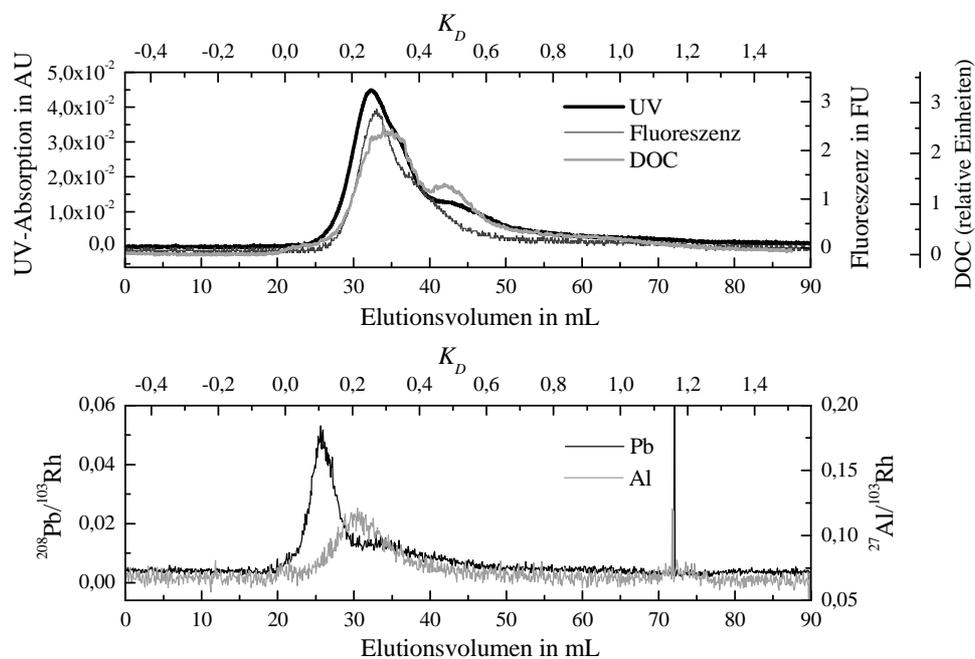


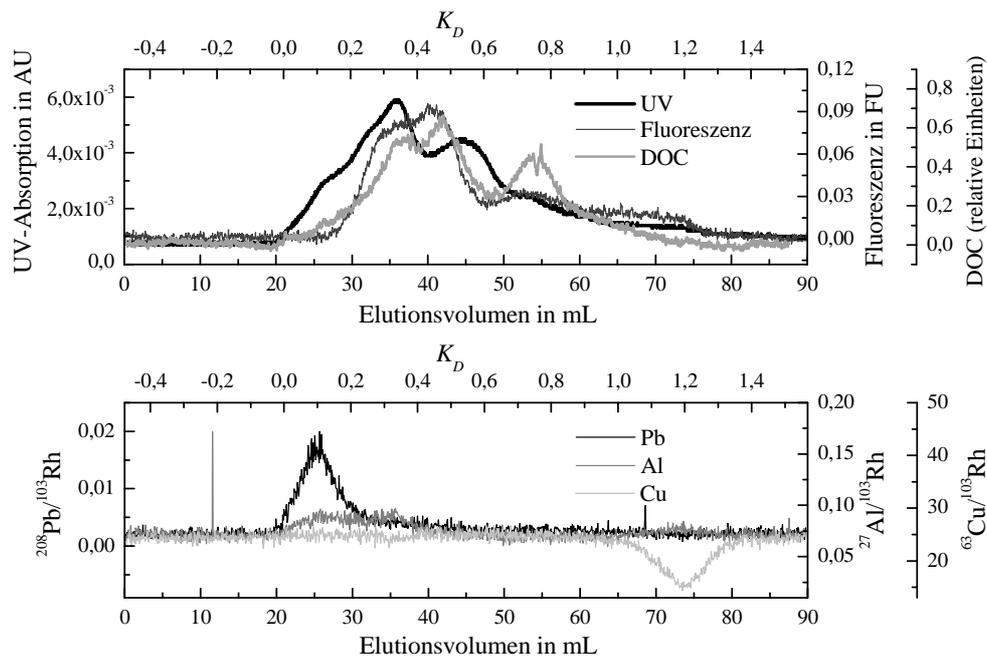
Abbildung I.4: SEC-Chromatogramme der Probe 1 des Regenwasserablaufs vom Dach mit dem Tonziegel. Regenereignis am 19.11.2004.



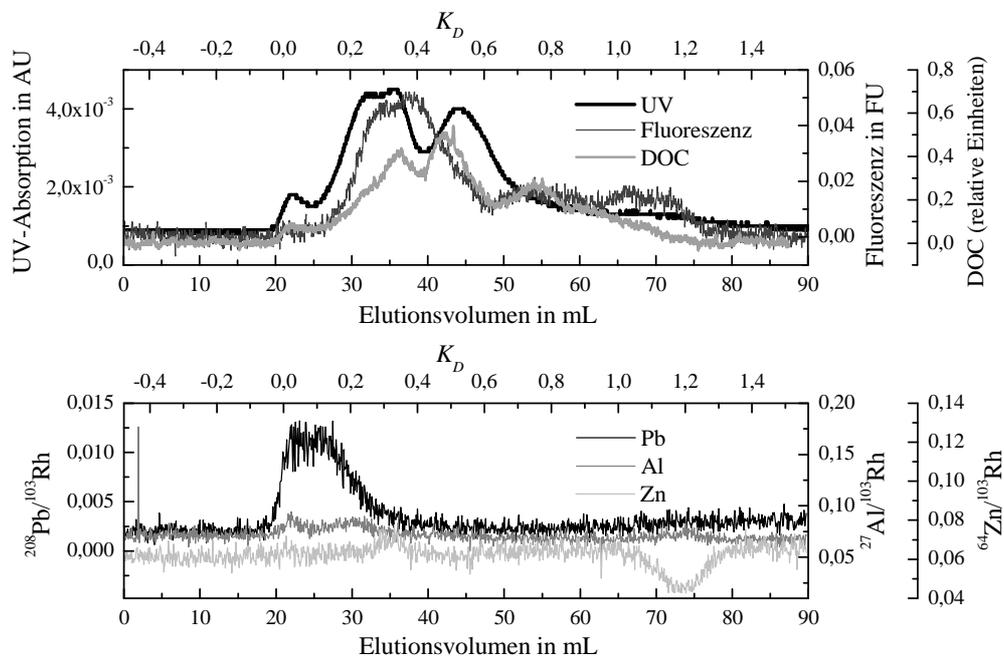
**Abbildung I.5:** SEC-Chromatogramme der Probe 1 des Regenwasserablaufs vom Dach mit den Betondachsteinen. Regenereignis am 19.11.2004.



**Abbildung I.6:** SEC-Chromatogramme der Probe 1 des Regenwasserablaufs vom Bitumendach. Regenereignis am 19.11.2004.



**Abbildung I.7:** SEC-Chromatogramme der Probe 1 des Regenwasserablaufs vom Kupferdach. Regenereignis am 19.11.2004.



**Abbildung I.8:** SEC-Chromatogramme der Probe 1 des Regenwasserablaufs vom Zinkdach. Regenereignis am 19.11.2004.



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

George Metreveli  
geb. am 2. Mai 1969 in Telavi, Georgien  
georgisch  
verheiratet

## Beruflicher Werdegang

30.06.1986	Allgemeine Hochschulreife (Allgemeinbildende Schule Nr. 30 in Tbilissi, Georgien)
1987-1989	Militärdienst
1986-1993	Studium des Eisenhüttenwesens an der Fakultät für Metallurgie der Georgischen Technischen Universität, Tbilissi, Georgien
1990-1993	Kaschakaschwili-Stipendium
05.07.1993	Abschluss als Diplom-Ingenieur mit bestmöglicher Bewertung
1993-1995	Wissenschaftlicher Assistent am Lehrstuhl für Eisenhüttenwesen, Georgische Technische Universität, Tbilissi, Georgien
1995-2000	Wissenschaftlicher Assistent am Lehrstuhl für Metallurgie der Nichteisenmetalle und Halbleitermaterialien, Georgische Technische Universität, Tbilissi, Georgien
1996-1998	Wissenschaftler im Forschungslabor für Physikalische Chemie und Technologien der Neuen Metallurgischen Prozesse, Georgische Technische Universität, Tbilissi, Georgien
2000-2001	Forschungsstipendium am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik der Universität Karlsruhe (TH) im Rahmen von 36. Internationalem Seminar für Forschung und

	Lehre in Chemieingenieurwesen, Technischer und Physikalischer Chemie
seit 11.2001	Promotion am Engler-Bunte-Institut, Bereich Wasserchemie, Universität Karlsruhe (TH)
11.2001-10.2004	Promotionsstipendium im DFG-Graduiertenkolleg 366 „Grenzflächenphänomene in aquatischen Systemen und wässrigen Phasen“, Engler-Bunte-Institut, Bereich Wasserchemie, Universität Karlsruhe (TH)
11.2004-09.2007	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Engler-Bunte-Institut, Bereich Wasserchemie, Universität Karlsruhe (TH)
seit 10.2007	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut, Bereich Wasserchemie, Universität Karlsruhe (TH)

## Publikationen

1. Lomtadze, G., Metreveli, G. (1993): Bestimmung der Aktivität von im Aluminium gelösten Substanzen mit der quasiregulären Approximation. *Sammelwerke der Georgischen Technischen Universität* Nr. 2, 395: 74-77.
2. Zerzwadze, S., Zilosani, A., Tshkhikwadze, L., Metreveli, G. (1998): Untersuchungen zur kathodischen Polarisation in den kupfer- und eisenionenhaltigen wässrigen Lösungen. *Sammelwerke der Georgischen Technischen Universität* Nr. 7, 423: 197-201.
3. Zerzwadze, S., Metreveli, G. (2000): Gewinnungsverfahren von Kupfervitriol mittels Elektrolyse. *Erfindungspatent*, Nr. 2753/01-99, Georgien.
4. Metreveli, G., Heuser, J., Anlauf, H., Stahl, W. (2001): Grenzflächeneffekte bei der Trennung und Aufreinigung feinstpartikulärer fest-flüssig Systeme mit Hilfe filtrierender Verfahren. *Wissenschaftliche Abschlussberichte*, 36. Internationales Seminar, Universität Karlsruhe (TH): 44-53.
5. Metreveli, G., Specht, C., Kaulisch, E.-M., Delay, M., Frimmel, F. H. (2002): Kolloidaler Transport von Metallionen an Laponit (Modellsilikat). *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft* 99: 199-200.
6. Frimmel, F. H., Metreveli, G. (2003): Kolloide bei der Regenwasserversickerung - klein, aber wirkungsvoll. *Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft*, TU München Nr. 175: 103-119.
7. Metreveli, G., Kaulisch, E.-M., Frimmel, F. H. (2005): Coupling of a column system with ICP-MS for the characterisation of colloid mediated metal(loid) transport in porous media. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 33, 4: 337-345.
8. Serikov, L. V., Shiyan, L. N., Tropina, H. A., Vidaykina, N. V., Frimmel, F. H., Metreveli, G., Delay, M. (2006): Colloidal systems in ground waters of Western Siberian region. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University* 309, 6: 27-31.
9. Metreveli, G., Frimmel, F. H.: Influence of Na-bentonite colloids on the transport of heavy metals in porous media. In: Frimmel, F. H., von der Kammer, F., Flemming, H.-C.: *Colloidal transport in porous media*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, S. 29-53, 2007.
10. Frimmel, F. H., Abbt-Braun, G., Metreveli, G., Delay, M., Heise, C.: Aggregation and

sorption behavior of fine river sediments. In: Westrich, B., Förstner, U.: Sediment dynamics and pollutant mobility in rivers - interdisciplinary approach. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, S. 233-241, 2007.

11. Schultz, N., Metreveli, G., Franzreb, M., Frimmel, F. H., Syldatk, C.: Zeta-potential measurement as a diagnostic tool in enzyme immobilisation. Zur Veröffentlichung angenommen durch Colloids Surf., B.





Schriftenreihe des Lehrstuhls für Wasserchemie und  
der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut  
der Universität Karlsruhe (TH)

**Band 35:** Symposium on Refractory Organic Substances in the Environment – ROSE, 1997, 248 S., 12,80 Euro.

**Band 36:** Symposium on Refractory Organic Substances in the Environment – ROSE II, 2000, 265 S., 12,80 Euro.

**Band 37:** Thomas Brinkmann: Alkalischer und solarinduzierter Abbau von natürlicher organischer Materie, 2003, 212 S., 15,00 Euro.

**Band 38:** Andreas Gorenflo: Rückhalt und Fouling von natürlichen organischen Substanzen bei der Nano- und Ultrafiltration, 2003, 219 S., 18,00 Euro.

**Band 39:** Philip Hörsch: Einfluss der chemischen Oxidation auf das toxische Potenzial und das biologische Abbauverhalten von Industrieabwässern, 2004, 210 S., 20,00 Euro.

**Band 40:** Margit B. Müller: Bewertung von Anreicherungs- und Fraktionierungsverfahren für die strukturelle Charakterisierung der gelösten organischen Substanz in Gewässern, 2004, 185 S., 18,00 Euro.

**Band 41:** Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun: Praktikum Allgemeine Chemie und Chemie in wässrigen Lösungen - Qualitative und quantitative Bestimmungen, 2004, 158 S., 18,00 Euro.

**Band 42:** Tusnelda E. Doll: Photochemischer und photokatalytischer Abbau von Carbamazepin, Clofibrinsäure, lomeprol und Iopromid, 2004, 158 S., 18,00 Euro.

**Band 43:** Ayşe B. Değer: Entfernung von organischen Schadstoffen aus Wasser mit Hilfe von Poly( $\epsilon$ -caprolacton), 2005, 205 S., 18,00 Euro.

**Band 44:** Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun: Wassertechnologisches und wasserchemisches Praktikum, 2005, 201 S., 20,00 Euro.

**Band 45-I, 45-II:** Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun (Eds.): Humic Substances - Linking Structure to Functions. Proceedings of the 13<sup>th</sup> Meeting of the International Humic Substances Society, July 30 to August 4, 2006, Universität Karlsruhe, 2006, 492 S. (45-I), 623 S. (45-II), 50,00 Euro.

**Band 46:** Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun: Praktikum Allgemeine Chemie und Chemie in wässrigen Lösungen - Qualitative und quantitative Bestimmungen II, 2. verbesserte und ergänzte Neuauflage 2007, 139 S., 20,00 Euro.

**Band 47:** Thomas Glauner: Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser - Bildung und Nachweis von Desinfektionsnebenprodukten und ihre Minimierung mit Membran- und Oxidationsverfahren, 2007, 233 S., 20,00 Euro.

**Band 48:** George Metreveli: Kolloidale Wechselwirkungen und kolloidgetragener Transport von Metall(oid)en in porösen Medien, 2008, 215 S., 20,00 Euro.

Preise verstehen sich zzgl. der gesetzlichen Mehrwertsteuer und Versandkosten.

Bestellungen über:  
Lehrstuhl für Wasserchemie und DVGW-Forschungsstelle  
am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH)  
Engler-Bunte-Ring 1  
D-76131 Karlsruhe  
Tel.: +49-(0)721-608-2580  
Fax: +49-(0)721-699154  
E-mail: fritz.frimmel@ebi-wasser.uni-karlsruhe.de

