

# **Charakterisierung der Bindung von Metallionen an natürliche organische Substanzen und deren Auswirkungen auf Adsorption und Transport**

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. Daniel Schmitt**

aus Wadern

Tag des Kolloquiums:	10. Januar 2002
Referent:	Prof. Dr. rer. nat. F. H. Frimmel
Korreferent:	Prof. Dr.-Ing. T. Hahn



Wer aber nicht eine Million Leser erwartet,  
der sollte keine Zeile schreiben.

Johann Wolfgang v. Goethe



# Vorwort

Die vorliegende Arbeit ist von April 1997 bis März 2001 an der Universität Karlsruhe, genauer gesagt am Lehrstuhl für Wasserchemie des Engler-Bunte-Instituts entstanden. Gelingen konnte sie nur durch die tatkräftige Mithilfe vieler, denen mein herzlicher Dank gebührt.

An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Frimmel für die Aufnahme an seinem Institut und die nachfolgende Unterstützung und Förderung danken. Die exzellente instrumentelle und experimentelle Ausstattung des Instituts hat einen entscheidenden Teil dieser Arbeit erst ermöglicht.

Ganz herzlich möchte ich Herrn Prof. Dr. Hahn dafür danken, dass er sich bereit erklärt hat, das Koreferat dieser Arbeit zu übernehmen. Das wohlthuende Interesse am Fortgang der Arbeit, die fruchtbaren Diskussionen und die Aufmunterungen haben mir in vielfältiger Weise geholfen.

Wo stünde ich jetzt ohne meine Diplomandinnen und Diplomanden, die mit ihrem Engagement zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und die - geteiltes Leid ist halbes Leid - der Vereinsamung eines armen Doktoranden entgegengewirkt haben. Ich danke herzlich Dietmar Feiter, Dirk Gollinger, Andreas Müller, Petra Hübner, Manuela Castagna und Florencia Saravia.

Ich möchte allen in Metall- und Elektrowerkstatt für die perfekte Ausführung aller Arbeiten und die freundschaftliche Kooperation danken.

Danken möchte ich insbesondere auch Dr. George Aiken und Dr. Howard Taylor, die mir den Forschungsaufenthalt am US Geological Survey in Boulder, CO, USA, im Sommer 1999 ermöglichten und mich während dieser Zeit mit Rat und Tat unterstützten. In diesem Zusammenhang danke ich auch Dave, Ron, Dale, Terry und Delva für die mannigfaltige Hilfe.

Frau Dr. Abbt-Braun gilt mein Dank für die Unterstützung im Kampf mit der Bürokratie. Durch ihre Lotsen-Hilfe blieb mir der Schiffbruch an so mancher heimtückischen Verwaltungsklippe erspart.

Danken möchte ich auch meiner langjährigen Zimmer- und Leidensgenossin Monique Bissen (wofür bleibt unter uns).

Dr. Christian Zwiener sei für die zahlreichen anregenden Diskussionen und für die Durchsicht der Arbeit herzlich gedankt.

Ein besonderer Dank gilt Dr. Wolfram Schübler für die Unterstützung bei der Stofftransportmodellierung, die zahlreichen Diskussionen und die kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Frau Dr. Claudia Stockinger-Martus sei für das Lektorat dieser Arbeit herzlichst gedankt.

Mein herzlicher Dank gilt auch allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts, die mich mit ihrer Hilfe und ihren Anregungen unterstützt haben. Es war eine angenehme Arbeitsatmosphäre.

Zuletzt möchte ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Promotionsstipendiums im Rahmen des Graduiertenkollegs „Ökologische Wasserwirtschaft“ danken.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Eigenschaften und Vorkommen der Metalle . . . . .	5
2.1.1	Aluminium . . . . .	6
2.1.2	Eisen . . . . .	6
2.1.3	Zink . . . . .	8
2.1.4	Blei . . . . .	8
2.2	Natürliche organische Substanzen (NOM) . . . . .	10
2.3	Minerale . . . . .	12
2.3.1	Festphase Quarz . . . . .	12
2.3.2	Mineralische Kolloide - Tonminerale . . . . .	12
2.4	Metallionen in aquatischen Systemen . . . . .	14
2.4.1	Wechselwirkungen mit NOM . . . . .	14
2.4.2	Wechselwirkungen mit mineralischen Festphasen in Gegenwart von NOM . . . . .	19
2.4.3	Metalltransport in aquatischen Systemen . . . . .	22
2.5	Quantifizierung von Adsorption und Transport . . . . .	25
2.5.1	Metalladsorption – Schüttelversuche . . . . .	25
2.5.2	Metalltransport – Säulenversuche . . . . .	26
2.6	Analytische Methoden . . . . .	29
2.6.1	Elementspurenanalytik – Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICPMS) . . . . .	29
2.6.2	Charakterisierung von NOM und deren Metall-Komplexen . . . . .	36
2.6.3	Charakterisierung von mineralischen Kolloidsuspensionen . . . . .	41
2.7	Modellierung . . . . .	45
2.7.1	Metallspeziationsmodelle . . . . .	45
2.7.2	Modellierung der Umkomplexierungskinetik von Metall-NOM-Komplexen . . . . .	47

2.7.3	Modellierung der Dissoziationskinetik von Metall-NOM-Komplexen . . . . .	48
2.7.4	Stofftransportmodelle . . . . .	49
<b>3</b>	<b>Materialien und Methoden</b>	<b>53</b>
3.1	Substanzen . . . . .	53
3.1.1	Wasser und Chemikalien . . . . .	53
3.1.2	Natürliche Organische Substanzen (NOM) . . . . .	54
3.1.3	Minerale . . . . .	54
3.2	Analytische Methoden . . . . .	57
3.2.1	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICPMS) . . . . .	57
3.2.2	Größenausschlusschromatographie (SEC) . . . . .	58
3.2.3	Asymmetrische Fluss Feld-Fluss Fraktionierung (AF <sup>4</sup> ) . . . . .	60
3.2.4	Sedimentations Feld-Fluss Fraktionierung (SdFFF) . . . . .	60
3.2.5	Weitere analytische Verfahren . . . . .	63
3.3	Adsorptions- und Transportversuche . . . . .	65
3.3.1	Adsorption von Metallionen und NOM an Tonmineralen . . . . .	65
3.3.2	Adsorption von Metallionen an Quarz . . . . .	66
3.3.3	Säulenversuche . . . . .	66
3.4	Dissoziationskinetik der Metall-NOM-Komplexe . . . . .	68
3.5	Computerprogramme zur Modellierung . . . . .	69
3.5.1	Metallspeziationsprogramm . . . . .	69
3.5.2	Nicht-lineare Regression . . . . .	69
3.5.3	Stofftransportprogramm . . . . .	69
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>71</b>
4.1	Charakterisierung der Minerale . . . . .	71
4.1.1	Chemische Zusammensetzung der Festphase Quarz . . . . .	71
4.1.2	Charakterisierung der mineralischen Kolloide . . . . .	71
4.2	Charakterisierung der Metall-NOM-Komplexe . . . . .	75
4.2.1	Limitierung der eingesetzten Methoden . . . . .	76
4.2.2	Fraktionierung der Probe HO12 K . . . . .	80
4.2.3	Fraktionierung der Originalprobe HO16 orig . . . . .	84
4.2.4	Charakterisierung der metall-dotierten NOM-Lösungen . . . . .	89
4.2.5	Umkomplexierungskinetik für Metall-NOM-Komplexe . . . . .	101
4.2.6	Dissoziationskinetik der Metall-NOM-Komplexe . . . . .	105
4.3	Adsorption an mineralischen Kolloiden . . . . .	112
4.3.1	Adsorptionskinetik . . . . .	113

4.3.2	Adsorptionsisothermen . . . . .	113
4.4	Adsorption an der Festphase Quarz . . . . .	132
4.5	Metall-NOM-Tonmineral-Wechselwirkungen . . . . .	133
4.6	Kolloid- und NOM-getragener Metalltransport . . . . .	139
4.6.1	Bestimmung der hydraulischen Kenngrößen der Versuchssäulen . . . . .	139
4.6.2	Abschätzung des Retardationsfaktors unter Gleichgewichtsbe- dingungen . . . . .	141
4.6.3	Säulenversuche . . . . .	141
4.7	Modellierung des NOM-getragenen Stofftransports . . . . .	145
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>149</b>
<b>6</b>	<b>Ausblick</b>	<b>157</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>159</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>179</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>187</b>
<b>A</b>	<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>191</b>
<b>B</b>	<b>Molmassenkalibrierungen von SEC und AF<sup>4</sup></b>	<b>195</b>
<b>C</b>	<b>SEC-Chromatogramme</b>	<b>199</b>
C.1	Chromatogramme mit der Trennsäule TSK G3000 PWXL . . . . .	199
C.2	Chromatogramme mit der Trennsäule TSK HW50 S . . . . .	201
C.3	Chromatogramme mit der Trennsäule Superdex 75 HR . . . . .	206
<b>D</b>	<b>AF<sup>4</sup>-Fraktogramme</b>	<b>211</b>
<b>E</b>	<b>Charakteristika der Tonminerale</b>	<b>215</b>
<b>F</b>	<b>Kinetiken und Isothermen</b>	<b>217</b>
F.1	Tonmineralkonzentrationen in den Schüttelversuchen . . . . .	217
F.2	Adsorptionskinetiken . . . . .	218
F.3	Metall-Adsorptionsisothermen ohne NOM . . . . .	221
F.4	Metall-Adsorptionsisothermen mit NOM . . . . .	224
F.5	NOM-Adsorptionsisothermen . . . . .	227
F.6	pH-Werte vor und nach Adsorption . . . . .	230
<b>G</b>	<b>Angaben zu den SdFFF-Proben</b>	<b>239</b>



Für seine Arbeit muss man Zustimmung suchen, aber niemals Beifall.

Charles Louis Montesquieu

# 1 Einleitung

Metalle sind ubiquitärer Bestandteil natürlicher und anthropogen beeinflusster aquatischer Systeme. Viele Metalle sind für den Menschen essenziell, einige Metalle sind sowohl essenziell als auch toxisch je nach Konzentration und Bindungsform, in der sie vorliegen; wenige Schwermetalle haben ausschließlich toxische Wirkung. Zu den Quellen für die anthropogenen Emissionen von Metallen in die Umwelt gehören Kraftwerke, Industrie- und Hüttenanlagen, Müllverbrennungsanlagen, Straßenverkehr, Mineraldünger und Deponien metallhaltiger Abfälle [1, 2]. Die emittierten Metalle gelangen direkt oder über das Sickerwasser ins Grundwasser, wo sie über weite Strecken transportiert werden können. Vielerorts ergibt sich daher eine Gefährdung für die Trinkwasserversorgung. Um das Gefährdungspotenzial, das von einem Emissionsherd für die Ressource Grundwasser ausgeht, zuverlässig abschätzen zu können, ist es nötig, die relevanten Transportprozesse über den bisherigen Wissensstand hinaus zu verstehen und Modelle zu entwickeln, die diese beschreiben.

Wie Metalle sich in der Umwelt verhalten und welche Wirkung sie entfalten, hängt von ihrer Konzentration und vor allem von ihrer Bindungsform ab. Die Toxizität organischer Quecksilber- und Zinnverbindungen im Vergleich zu den anorganischen Spezies ist hierfür ein bekanntes Beispiel. Erst in den letzten Jahren wurde die Bedeutung der Bindungsform der Metalle für das Verständnis ihres Transports in natürlichen Systemen erkannt. Während „freie“ Metallionen aufgrund ihrer Adsorption an die Bodenmatrix i. a. wenig mobil sind, können sie durch Reaktion mit mobilen Komponenten im Aquifer beschleunigt transportiert werden. Insbesondere erwies sich die Bindung von Metallionen an natürliche Kolloide als wichtig für die Verlagerung von Metallen [3]. Es gibt in natürlichen aquatischen Systemen eine Vielzahl solcher Kolloide, die für die Reaktionen mit Metallionen in Frage kommen. Dazu zählen anorganische Kolloide (Mineralpartikel) und Fulvinsäuren oder starre organische Biopolymere als Vertreter für organische Kolloide [4]. Eine exakte Definition des Begriffs „Kolloid“ ist bei organischen Substanzen schwierig, da der Übergang zwischen gelösten Makromolekülen und organischen Partikeln fließend ist.

Die dominante Reaktion, an denen Metallionen in der gelösten Phase beteiligt

sind, ist die Komplexbildung. Den Metallionen stehen eine Vielzahl von anorganischen ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_3$  etc.) und organischen Liganden zur Verfügung. Daraus ergibt sich, dass Metallionen selten als „freie“ Metallionen (Aquokomplexe) vorliegen. Zu den für die Metallkomplexierung wichtigen Liganden in natürlichen Systemen gehört das heterogene Substanzgemisch der gelösten natürlichen organischen Substanzen (NOM, Natural Organic Matter). Inwieweit es sich dabei um Kolloide oder gelöste organische Makromoleküle handelt, ist bisher strittig [5, 6]. In dieser Arbeit werden die eingesetzten organischen Substanzen als gelöste organische Moleküle betrachtet, die Metallionen komplexieren können. NOM können die Adsorption von Metallionen an der festen Bodenmatrix deutlich verändern und den Transport von Metallionen in Aquiferen beeinflussen [7]. Diese Effekte wurden auch für anthropogen veränderte Bereiche beobachtet, z. B. in Deponiesickerwässern, in denen eine Komplexbildung der Metallionen durch organische Liganden zu einer erhöhten Mobilität der Metallionen führte [2]. Neben organischen Makromolekülen adsorbieren Metalle auch an kolloidalen Mineralpartikeln und können, sofern diese mobil sind, co-transportiert werden. Diese Kolloide sind aufgrund ihres kleinen Partikeldurchmessers und der daraus resultierenden großen spezifischen Oberfläche, die meist negativ geladen ist, als Adsorbentien für Metallionen von Bedeutung. Die Veränderung der Mobilität von Metallen durch Wechselwirkung mit organischen und anorganischen Kolloiden ist zu berücksichtigen, wenn zuverlässig abgeschätzt werden soll, wie sich Metallionen in Aquiferen ausbreiten. Dazu müssen die relevanten Prozesse identifiziert, weiter experimentell untersucht und durch geeignete mathematische Modelle beschrieben werden.

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag dazu liefern, den NOM- und kolloidgetragenen Metalltransport in Aquiferen besser zu verstehen. Basierend auf dem Konzept der harten und weichen Kationen wurden die Metalle Aluminium, Eisen(III), Zink und Blei exemplarisch für diese Untersuchung ausgewählt. Als Liganden bzw. Kolloide kommen NOM und mineralische Tonmineralpartikel zum Einsatz, da diese die für die Metallverlagerung wichtigen Reaktionspartner in natürlichen Systemen darstellen. Im Gegensatz zu zahlreichen Vorgängerarbeiten wurden in dieser Arbeit keine isolierten Huminstoffe, sondern natürliches NOM-haltiges Wasser verwendet, um möglichst natürliche Bedingungen zu realisieren, da immer noch unklar ist, inwieweit die Isolate, die vielfältigen Anreicherungs- und Reinigungsschritten unterworfen wurden [8, 9], den ursprünglichen Zustand der organischen Materie widerspiegeln [2]. Als mineralische Kolloide wurden Suspensionen eines Zweischicht- und eines Dreischichttonminerals eingesetzt.

In einem ersten Schritt wurde die Wechselwirkung von Metallionen mit NOM untersucht, und zwar mittels einer Kopplung von Größenausschlusschromatographie (SEC) und Asymmetrischer Fluss Feld-Fluss Fraktionierung ( $\text{AF}^4$ ) mit einem Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICPMS). Diese Methoden erlauben eine qualitative Identifizierung der Molekülgrößenfraktionen der NOM, in denen

die Metalle gebunden sind, und eine erste Abschätzung der thermodynamischen und kinetischen Stabilität der Metall-NOM-Bindung. Diese detaillierte Information ist nötig, da das Verhalten von NOM in der Umwelt wesentlich von der Molekülgröße und den funktionellen Gruppen abhängig ist [10]. Des Weiteren wurde die Dissoziationskinetik der Metall-NOM-Komplexe mit einer Kationenaustauschmethode, als Methode der Wahl für die Erfassung langsamer Dissoziationsreaktionen [11], bestimmt. Diese Kinetik ist von entscheidender Bedeutung für den durch NOM verursachten Metalltransport. Unter der Annahme einer Kinetik 1. Ordnung können die Zeitkonstanten von Reaktion und Wassertransport miteinander verglichen werden. Ist die Zeitkonstante der Dissoziationsreaktion groß im Vergleich zur Aufenthaltszeit des Wassers im Aquifer, so kann ein Co-Transport von Metallen durch NOM stattfinden. Die kinetischen Konstanten aus diesen Versuchen wurden genutzt, um den Anteil der Metalle, welcher durch NOM transportiert wurde, vorauszuberechnen.

Sowohl die Adsorption der Metallionen an den Tonmineralen als auch der Einfluss von NOM auf diese Adsorption wurden in Schüttelversuchen quantitativ erfasst. Der Einfluss von NOM auf die Adsorption der Metallionen an die in den Säulenversuchen verwendete Festphase Quarz wurde ebenfalls in Schüttelversuchen bestimmt.

Die Tonmineralsuspensionen wurden nach Adsorption der Metallionen in Gegenwart und in Abwesenheit von NOM mittels der Kopplung einer Sedimentations Feld-Fluss Fraktionierung (SdFFF) mit einem ICPMS bzw. einem Atomemissionspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICPAES) untersucht. Das Verfahren erlaubt die Größenfraktionierung von Tonmineralsuspensionen. Zudem kann der Einfluss der Metalladsorption auf die Aggregation der Tonminerale, die wichtig für die Mobilität der mineralischen Kolloide und somit für den Metall-Co-Transport ist, untersucht werden.

In Säulenversuchen wurden Metalltransport und Metall-Co-Transport quantitativ erfasst. Untersucht wurde der Anteil, der nach einem ausgetauschten Bettvolumen eluiert und auf nicht retardierte Kolloide und NOM zurückgeführt werden kann. Co-transportiert werden kann ein Metall dann, wenn es entweder irreversibel an die Kolloide/NOM gebunden ist oder wenn die Zeitkonstanten der Dissoziation der Metall-Kolloid/NOM-Bindungen größer ist als die Zeitkonstante des Transports durch die Säule. Die durch NOM hervorgerufene abgeschwächte Retardierung von Metallionen beim Transport durch Aquifermaterial wurde nicht experimentell untersucht. Eine Abschätzung des Retardationsfaktors ergab sich aus dem Verteilungskoeffizienten zwischen Metallionen und Säulenmaterial in Gegenwart von NOM.

Der NOM-getragene Metalltransport wurde unter Zuhilfenahme eines kinetischen Modells, das die Dissoziationskinetik der Metall-NOM-Komplexe berücksichtigt, mathematisch beschrieben. Dieser Ansatz unterscheidet sich von den bisher verwendeten Gleichgewichtsansätzen, die den Einfluss von Kolloiden auf den Metalltransport in aquatischen Systemen nur unzureichend erfassen.



Es wäre ein Irrtum zu glauben, dass eine Wissenschaft aus lauter streng bewiesenen Lehrsätzen besteht, und ein Unrecht, solches zu fordern.

Sigmund Freud

## 2 Grundlagen

### 2.1 Eigenschaften und Vorkommen der eingesetzten Metalle

In dieser Arbeit wurden die Metallionen  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Pb}^{2+}$  untersucht. Es handelt sich dabei um Lewis-Säuren, die unter Aufnahme eines Elektronenpaares eine Komplexbindung mit Liganden eingehen können. Im Gegensatz zu Brönstedt-Säuren, deren Stärke über den  $pK_S$ -Wert quantitativ erfasst werden kann, ist die Einordnung von Lewis-Säuren nur qualitativ möglich. Die erste Klassifizierung von Ahrlund teilte Metallionen und Liganden in zwei Klassen je nach bevorzugter Komplexbildung [12]. Typ-A-Kationen sind kleine gering polarisierbare Teilchen (Alkali- und Erdalkalielemente, leichtere Metalle in höheren Oxidationsstufen ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) und das Wasserstoffion ( $\text{H}^+$ )). Typ-B-Kationen sind größere, stark polarisierbare Teilchen (schwerere Metalle in niedrigeren Oxidationsstufen ( $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Pb}^{2+}$ )). Zur Abschätzung der Stabilität von Komplexen entwickelte Pearson das Konzept der harten und weichen Säuren und Basen [13]. Reaktionen von harten Säuren und harten Basen und weichen Säuren und weichen Basen führen dabei zu stabileren Verbindungen als die Kombination eines weichen mit einem harten Reaktionspartner. Die in dieser Arbeit eingesetzten Metalle decken auf der Grundlage dieser Klassifizierung der Metallionen ein Teilspektrum ab. Dies soll eine Übertragung der erzielten Ergebnisse auf andere Metalle ermöglichen. Der weiche Charakter der Metallionen nimmt in der Reihenfolge  $\text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$  zu. Extrem weiche Kationen (z. B. Hg) und extrem harte Kationen (z. B. Na, K) wurden nicht in die Untersuchungen mit einbezogen. Erstere können neben der Komplexbindung auch kovalente Bindungen mit organischen Verbindungen eingehen und sind somit nicht mit anderen Metallionen vergleichbar, die nur eine Komplexbindung eingehen können. Letztere sind Hauptwasserinhaltsstoffe von geringer Umweltrelevanz.

### 2.1.1 Aluminium

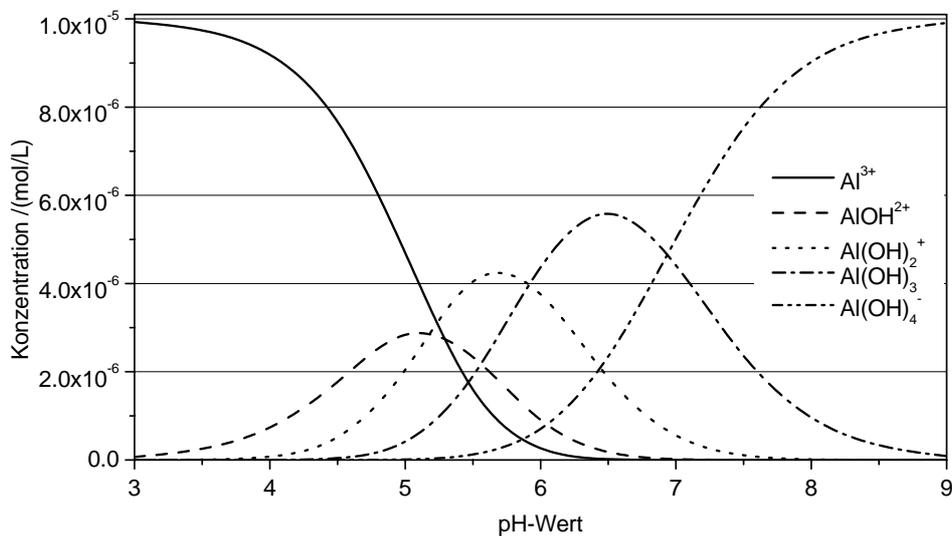
Aluminium (Al) ist das dritthäufigste Element und das häufigste Metall in der Erdkruste (ca. 8 %). Es kommt nur gebunden vor, meist in Form von Alumosilikaten. Durch Bodenversauerung wird Al aus den Alumosilikaten gelöst. Zudem kann Al durch industrielle Prozesse in die Umwelt gelangen. So wird Al z. B. bei der Wasseraufbereitung als Flockungsmittel benutzt, Aluminate werden zur Herstellung von Zeolithen verwendet, und  $\text{AlCl}_3$  dient als Friedel-Crafts Katalysator. Al gilt als toxisches Element, insbesondere als Fisch- und Wurzelgift für einige Pflanzen. Schutzmechanismen von Pflanzen gegen Al beruhen auf der Komplexierung des Al durch freigesetzte organische Liganden und auf Fällung des Al an der Oberfläche der Zellmembran [14].

In wässrigen Lösungen treten 3-wertige Al-Ionen auf, die durch Hydratation stabilisiert sind. Diese haben amphoteren Charakter und liegen als Hexaquokomplexe  $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  vor. Die Hexaquokomplexe sind im sauren Milieu beständig, bei höheren pH-Werten geben sie jedoch Protonen ab. Bei  $\text{pH} = 6$  liegt vor allem festes Aluminiumhydroxid vor. Aluminiumhydroxid  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ist schwer löslich, das Löslichkeitsprodukt liegt bei  $K_L = 1,9 \times 10^{-33} \text{ (mol/L)}^4$  [15]. Bei Erhöhung des pH-Wertes geht Aluminiumhydroxid als Aluminat  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  wieder in Lösung. In Abbildung 2.1 sind die Hydrolyseprodukte von Aluminium in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt. Ebenfalls von Bedeutung sind anorganische Komplexe mit Phosphat, Sulfat und Fluorid. Zudem bildet Al bei Anwesenheit organischer Liganden häufig Komplexe mit organischen Säuren [14].

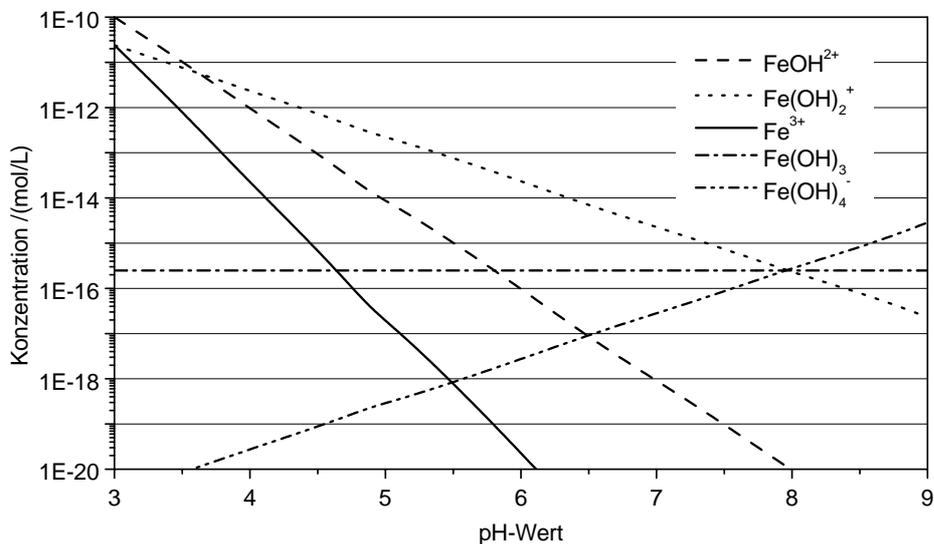
### 2.1.2 Eisen

Eisen (Fe) ist eines der häufigsten Elemente der Erdkruste. Die wichtigsten eisenhaltigen Erze sind Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Limonit ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) und Bornit, ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ). Typische Eisenkonzentrationen in Böden sind 0,7 - 4,2 Gew-%, in Grundwässern 0,5 - 100 mg/L, in Flusswässern 0,67 mg/L und in Meerwasser 0,01 - 0,14 mg/L [16]. Für Menschen wie für fast alle lebenden Organismen ist Fe essenziell. Es gilt als minder toxisch. Für Menschen wird eine Eisenaufnahme von mehr als 200 mg/d als toxisch eingestuft [17].

In wässrigen Lösungen liegt Fe in den Oxidationsstufen +2 und +3 vor. Dreiwertiges Fe bildet mit Wasser oktaedrische Hexaquokomplexe, die ab  $\text{pH} = 1$  zu hydrolysieren beginnen, bis schließlich bei höheren pH-Werten unlösliches  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ausfällt, welches dann in die stabilere Form  $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$  übergeht. Das Löslichkeitsprodukt von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  beträgt  $K_L = 5,0 \times 10^{-38} \text{ (mol/L)}^4$  [15]. Die Verteilung der Hydrolyseprodukte ist in Abbildung 2.2 dargestellt.



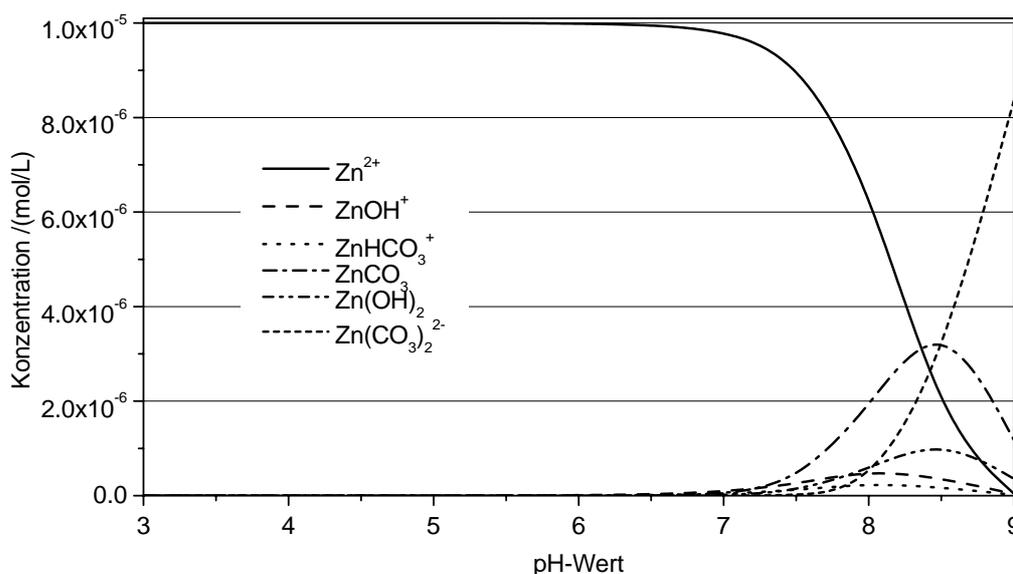
**Abbildung 2.1:** Verteilung der Hydrolyseprodukte von Aluminium in Abhängigkeit vom pH-Wert (berechnet mit Phreeqc:  $c(\text{Al}) = 10^{-5}$  M,  $\mu = 0,01$  M ( $\text{NaNO}_3$ ),  $T = 25$  °C, luftgesättigt).



**Abbildung 2.2:** Verteilung der Hydrolyseprodukte von Eisen in Abhängigkeit vom pH-Wert (berechnet mit Phreeqc:  $c(\text{Fe}) = 10^{-5}$  M,  $\mu = 0,01$  M ( $\text{NaNO}_3$ ),  $T = 25$  °C, luftgesättigt).

### 2.1.3 Zink

Zink (Zn) spielt eine wichtige Rolle als Spurenelement für alle Lebensformen von Bakterien bis zum Menschen. In geringen Konzentrationen ist Zn Bestandteil fast aller Minerale der Erdkruste. Die wichtigsten Erze zur Zinkproduktion sind Zinksulfid  $\text{ZnS}$  (Zinkblende und Wurzit) und deren Verwitterungsprodukte Smithsonit ( $\text{ZnSO}_4$ ) und Hemimorphit ( $2 \text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). In Gewässern kommt Zn hauptsächlich in zweiwertiger Form sowie partikulär gebunden vor [18]. Zn mit der Oxidationszahl +2 hat ein großes Reaktionsvermögen mit Säuren, Basen und anorganischen Komponenten. Aufgrund des amphoteren Charakters bildet Zn eine Vielzahl von Salzen [19]. Zinkhydroxid ist schwer löslich in wässriger Lösung, das Löslichkeitsprodukt liegt bei  $K_L = 1,8 \times 10^{-17} \text{ (mol/L)}^3$  [15]. Bei Erhöhung des pH-Wertes geht Zinkhydroxid als Zinkat  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  wieder in Lösung. In Abbildung 2.3 sind die Hydrolyseprodukte von Zn in Abhängigkeit des pH-Wertes aufgezeigt.

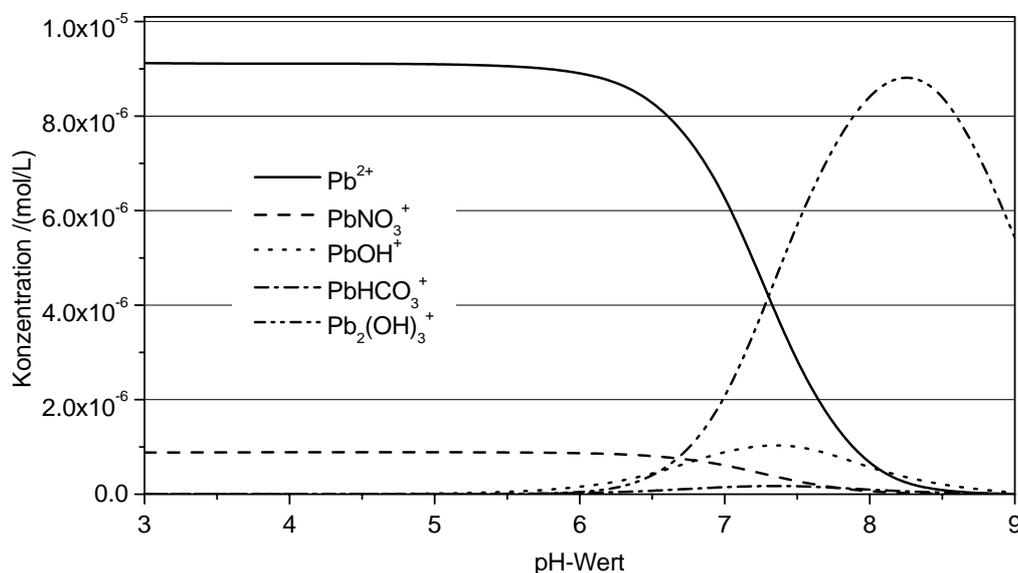


**Abbildung 2.3:** Verteilung der Hydrolyseprodukte von Zink in Abhängigkeit vom pH-Wert (berechnet mit Phreeqc:  $c(\text{Zn}) = 10^{-5} \text{ M}$ ,  $\mu = 0,01 \text{ M (NaNO}_3)$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , luftgesättigt).

### 2.1.4 Blei

Blei (Pb) ist ein in der Natur allgegenwärtiges, für den Menschen aber nicht lebensnotwendiges Element. In den letzten Jahrzehnten wurden den natürlichen Kon-

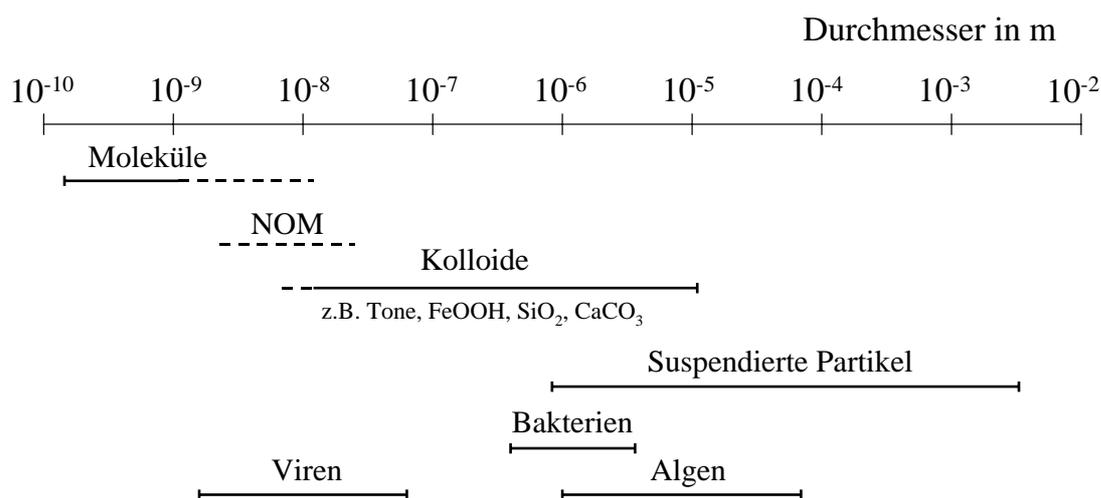
zentrationen zunehmend anthropogene Belastungen überlagert. Für Pflanzen, Tiere und Menschen ist Pb in höherer Konzentration toxisch. Als ubiquitärer Bestandteil der Erdkruste (Bleigehalt ca. 16 mg/kg) tritt Pb vor allem in Form anorganischer Verbindungen und nur selten in elementarer Form auf [20]. Das häufigste Bleimineral ist Galenit (PbS). Seltener kommen Cerosit ( $\text{PbCO}_3$ ), Krokoit ( $\text{PbCrO}_4$ ) und Wulfenit ( $\text{PbMoO}_4$ ) vor. Bei der Verwitterung wird Pb aus Bleimineralien und Mineralien, die Pb in Spuren enthalten, freigesetzt. Die natürliche Bleimobilität ist infolge der geringen Löslichkeit der Bleicarbonate und Bleihydroxide gering. Bei einem Absinken des pH-Wertes von 8 auf 5 erhöht sich die Löslichkeit der Carbonate und Hydroxide deutlich. Die maximale Oxidationsstufe von Pb ist +4. Die häufigste Oxidationsstufe ist +2. In wässriger Lösung ist das  $\text{Pb}^{4+}$ -Ion unbeständig. Das zweiwertige Pb liegt in Lösung gewöhnlich als  $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  oder als  $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  vor.  $\text{Pb}^{2+}$  bildet zahlreiche, in Wasser schwer lösliche Salze. Gut löslich sind lediglich  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  und  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ . Das Löslichkeitsprodukt von Bleihydroxid  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  liegt bei  $K_L = 4,2 \times 10^{-15} (\text{mol/L})^3$  [15]. In Abbildung 2.4 sind die Hydrolyseprodukte von Pb in Abhängigkeit des pH-Wertes dargestellt.



**Abbildung 2.4:** Verteilung der Hydrolyseprodukte von Blei in Abhängigkeit vom pH-Wert (berechnet mit Phreeqc:  $c(\text{Pb}) = 10^{-5} \text{ M}$ ,  $\mu = 0,01 \text{ M}$  ( $\text{NaNO}_3$ ),  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , luftgesättigt).

## 2.2 Natürliche organische Substanzen (NOM)

Der Terminus *natürliche organische Substanzen* (NOM) stellt einen Sammelbegriff für alle wasserlöslichen organischen Moleküle dar, die in natürlichen Ökosystemen anzutreffen sind. NOM bestehen zu einem großen Teil aus Huminstoffen (HS). Eine klare Abgrenzung der Huminstoffe von den übrigen gelösten organischen Komponenten (NHS) ist bisher nur aufgrund von operationell definierten Separationstechniken möglich. Üblich ist die Fraktionierung an einem Adsorberharz (z. B. XAD-8) nach einem Schema, das von der *International Humic Substances Society* (IHSS) entwickelt wurde und das zugleich die Trennung in Huminsäuren (HA) und Fulvinsäuren (FA) ermöglicht [8, 9]. In Abbildung 2.5 ist die Größe von NOM im Vergleich zu anderen aquatischen Kolloiden dargestellt.



**Abbildung 2.5:** Größenspektrum aquatischer Moleküle und Partikel (modifiziert aus McCarthy und Zachara [3]).

Das Substanzgemisch der NOM ist von großer Heterogenität. In der Literatur werden zwei grundsätzliche Bildungswege diskutiert [5]:

1. mikrobieller Abbau von abgestorbenem Pflanzen- und Tiermaterial,
2. mikrobielle Synthese aus niedermolekularen Substanzen.

Die dabei entstehenden Moleküle können eine Molekulargewichtsverteilung von weniger als Tausend bis über eine Million Da aufweisen [5, 21, 22]. In diesem Zusammenhang wurden zwei verschiedene Modellvorstellungen über die Struktur von NOM aufgestellt. Das von Wershaw vorgestellte Modell geht davon aus, dass NOM Aggregate kleinerer organischer Moleküle sind, die durch enzymatische Depolymerisation von abgestorbenem Pflanzenmaterial entstanden sind [6]. Die zwischenmolekularen Bindungskräfte beruhen auf Wasserstoffbrückenbindungen,  $\pi$ -Bindungen und Charge-Transfer-Komplexen. Des Weiteren können Metallionen eine wichtige Rolle für die Aggregatbildung spielen [23]. Wershaw leitete seine Modellvorstellung von Beobachtungen aus Röntgenkleinwinkelstreuungs- und Sorptionsexperimenten hydrophober Schadstoffe an NOM ab. Die These, dass NOM Aggregate kleinerer organischer Moleküle darstellen, wurde ebenfalls von Picollo et al. [24, 25] geteilt, die ihre Interpretationen auf Ergebnisse stützen, die mit der Größenausschlusschromatographie erzielt worden sind.

Die weit häufiger verbreitete Modellvorstellung besteht darin, dass NOM eine polydisperse Mischung einzelner Makromoleküle darstellen [5, 26, 27, 28, 29]. Diese Interpretationen beruhen auf Ergebnissen aus Viskositätsmessungen, Ultrazentrifugation und der Größenausschlusschromatographie. Gosh und Schnitzer entwickelten aus ihren Ergebnissen das Modell, dass NOM sich bei niedrigen pH-Werten und/oder hohen Ionenstärken wie starre, sphärische Kolloide verhalten, während sie bei annähernd neutralen pH-Werten, geringen Ionenstärken und kleiner NOM-Konzentration flexible und lineare Makromoleküle ausbilden [28].

Neben den Untersuchungen zur Struktur und Größe von NOM wurde auch die chemische Zusammensetzung erforscht. Zum Einsatz kamen neben den klassischen Methoden, wie der Titration zur Bestimmung der Carboxyl- und Hydroxylgruppen, verstärkt moderne Analysetechniken, wie Kernresonanzspektroskopie (NMR) [30, 31, 32], Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (PyGC-MS) und Pyrolyse-Feldionisations-Massenspektrometrie (Py-FIMS) [33, 34, 35] oder Fluoreszenzspektroskopie [36, 37]. Aus den NMR-Messungen konnten die Anteile verschiedener funktioneller Gruppen in den NOM bestimmt werden. Es hat sich dabei gezeigt, dass NOM eine Vielzahl verschiedener hydrophiler funktioneller Gruppen, wie Carboxyl- und Carbonylgruppen, alkoholische und phenolische Hydroxylgruppen, Ester-, Ether- und Methoxygruppen oder Amino- und Amidgruppen, enthalten [38]. Die Py-FIMS und PyGC-MS-Messungen lieferten identifizierte Einzelsubstanzen, wie z. B. Alkene, Furane, Alkylbenzole usw., welche durch die Pyrolyse aus den NOM entstanden sind und somit zuvor Bestandteile der Moleküle waren. Mit Hilfe der enzymatischen Hydrolyse konnten ebenfalls Aminosäuren und Kohlehydrate als Bausteine von NOM nachgewiesen werden [39]. Ein guter Überblick über den letzten Stand der NOM-Strukturaufklärung findet sich bei Frimmel [40].

## 2.3 Minerale

### 2.3.1 Festphase Quarz

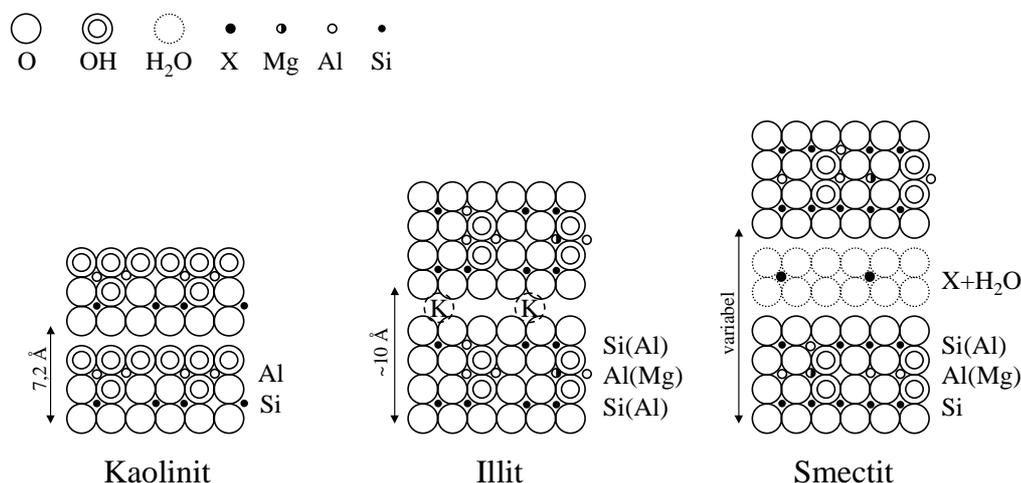
Quarz ist mit 12 Gew-% am Aufbau der Erdkruste beteiligt. Quarz besteht aus kristallinem  $\text{SiO}_2$ . Jedes Si-Ion ist in tetraedrischer Koordination von vier O-Ionen umgeben. Aufgrund der dreidimensionalen Anordnung der Tetraeder gehört Quarz zu den Gerüstsilikaten. Wegen seiner chemischen Beständigkeit (löslich nur in Flusssäure) reichert sich Quarz bei der Verwitterung in Böden an. Zur Vervollständigung der Koordination der Si-Ionen werden OH- und  $\text{OH}_2$ -Gruppen an der Oberfläche des Quarzes angelagert. Je nach pH-Wert entsteht so eine positive oder eine negative Oberflächenladung. Der Ladungsnullpunkt (*point of zero charge*, PZC) liegt bei  $\text{pH} = 3$ . Folglich ist Quarz bei höheren pH-Werten negativ geladen und als potenzielles Adsorbens für Metallionen anzusehen [41].

### 2.3.2 Mineralische Kolloide - Tonminerale

Tonminerale gehören zu den wichtigsten Verwitterungsprodukten und sind daher wesentlicher Bestandteil von Böden und Sedimenten. Tonminerale sind blättchenförmig kristallisierte Alumosilikate mit Durchmessern von bis zu  $2 \mu\text{m}$  und Dicken von 2-50 nm. Die Kristalle der Tonminerale bestehen aus Schichten dichtgepackter O- und OH-Ionen, in deren Zwischenräume kleine Kationen wie Si, Al, Fe oder Mg eingelagert sind. Dabei sind kleinere Kationen (z. B. Si) vierfach koordiniert, während die größeren (Al, Fe, Mg) sechsfach koordiniert sind. Es ergeben sich zwei typische Schichtarten:  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder und  $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6$ -Oktaeder. In den sogenannten Schichtsilikaten, zu denen die Tonminerale gehören, sind die Tetra- und Oktaeder über gemeinsame O- und OH-Ionen zu Schichten verbunden. Je nach Stapelfolge unterscheidet man Zweischicht- oder 1:1-Minerale (Kaolinit) und Dreischicht- oder 2:1-Minerale (Smectit, Vermiculit, Glimmer, Chlorit). Zweischichtminerale weisen eine regelmäßige Abfolge von einer Tetraeder- und einer Oktaederschicht auf. Dreischichtminerale zeichnen sich durch die Stapelfolge Tetraederschicht - Oktaederschicht - Tetraederschicht aus. Eine solche Folge wird Silikatschicht genannt.

Ideale aus Si-Tetraedern und Al-Oktaedern aufgebaute Tonminerale sind ungeladen. Durch isomorphen Ersatz, d. h. den Austausch von Si durch Al in den Tetraederschichten und von Al durch Mg in den Oktaederschichten, kommt es zu einer negativen Überschussladung, die durch Anlagerung von Kationen in den Zwischenräumen der Silikatschichten der Tonminerale ausgeglichen werden muss. Bei Zweischichtmineralen ist der isomorphe Ersatz i. a. gering. Im Kaolinit werden die Silikatschichten durch H-Brücken zwischen den OH-Gruppen der Oktaederschicht und dem Sauerstoff der Tetraederschicht zusammengehalten. Aufgrund dieser relativ starken Bindung ist Kaolinit nicht quellfähig in Wasser.

Die Dreischichtminerale unterscheiden sich in ihrer Ladungsdichte und ihrer Quellfähigkeit. Bei den Illiten entsteht die negative Ladung vor allem durch den Ersatz von Si durch Al in den Tetraederschichten. Ungefähr jedes vierte Si-Ion ist durch Al ersetzt. Die resultierende negative Ladung wird durch K-Ionen in den Silikatzwischenschichten ausgeglichen. Die K-Ionen bewirken eine feste Bindung der Silikatschichten aneinander und verhindern, dass Illit in Wasser quellen kann. Smectite sind weniger stark geladen als Illite. Je nach Art des Kations, welches in den Silikatzwischenschichten angelagert ist, kommt es zu einer unterschiedlich stark ausgeprägten Aufweitung der Zwischenräume (Quellung). Stark hydratisierte Kationen können bei ausreichendem Wasserangebot zu einer vollständigen Aufspaltung der Silikatschichten führen [42]. In Abbildung 2.6 ist der Zusammenhalt der Silikatschichten für verschiedene Tone schematisch dargestellt.



**Abbildung 2.6:** Schematische Darstellung der Verknüpfung der Silikatschichten in verschiedenen Tonen (modifiziert aus Scheffer und Schachtschabel [41]).

Je nach chemischer Zusammensetzung und Ladungsverteilung werden die Smectite weiter klassifiziert. Mg-reicher Smectit, dessen Ladung vorwiegend aus den Oktaederschichten resultiert, wird als Montmorillonit bezeichnet.

Wegen ihrer hohen negativen Ladung und ihrer großen spezifischen Oberfläche sind Tonminerale wichtige Kationenaustauscher in Böden. In Tabelle 2.1 sind die spezifischen Oberflächen und Kationenaustauschkapazitäten verschiedener Tone angegeben. Für den quellfähigen Smectit werden wesentlich höhere Werte erzielt als für die nicht-quellfähigen Tonminerale Kaolinit und Illit.

In wässrigen Suspensionen können einzelne Tonmineralpartikel miteinander wechselwirken und Aggregate ausbilden. Es werden grundsätzlich zwei verschiedene Formen der Aggregatbildung unterschieden. Bänderstrukturen beruhen auf der Wech-

selwirkung der negativ geladenen Basisflächen der Partikel miteinander. Diese Wechselwirkung ist dann möglich, wenn Kationen in der Lösung vorhanden sind, die sich an den Flächen anlagern und als Bindemittel fungieren. Die Bindungsverhältnisse ähneln denen im Schichtzwischenraum. Vor allem in Anwesenheit mehrfach geladener Kationen kommt es zu einer starken Ausbildung der Bänderstruktur. Eine zweite Form der Aggregation basiert auf der Ausbildung der sogenannten Kartenhausstruktur. Bei niedrigen pH-Werten oder bei hoher Salzkonzentration nehmen die Prismenflächen (Kanten) der Tonpartikel eine positive Ladung an. Durch Kantenflächen-Wechselwirkungen bilden sich voluminöse, gerüstartige Strukturen aus [43].

**Tabelle 2.1:** Spezifische Oberflächen und Kationenaustauschkapazitäten verschiedener Tonminerale (aus Scheffer und Schachtschabel [41]).

Tonmineral	Spezifische Oberfläche m <sup>2</sup> /g	Kationenaustauschkapazität meq/g
Kaolinit	10 - 150	0,03 - 0,15
Illit	50 - 200	0,2 - 0,5
Smectit	600 - 800	0,7 - 1,3

## 2.4 Reaktionen von Metallionen in natürlichen aquatischen Systemen

In natürlichen aquatischen Systemen stehen Metallionen eine Vielzahl von Reaktionspartnern zur Verfügung. Einerseits können Metalle in lebende pflanzliche oder tierische Zellen und Organismen aufgenommen werden, wie Algen, Bakterien, Fische, oder an Zellmembranen adsorbieren [44, 45, 46, 47]. So werden z. B. bestimmte Moose deshalb auch als Bioindikatoren für die Präsenz von toxischen Metallen in Ökosystemen genutzt [48]. Andererseits können Metalle Bindungen mit gelösten organischen und anorganischen Liganden eingehen oder an kolloidale Partikel oder die Sediment- und Bodenmatrix adsorbieren [49, 50, 51].

### 2.4.1 Wechselwirkungen mit NOM

**Allgemeines** In wässrigen Lösungen komplexer Zusammensetzung, wie sie typisch für natürliche aquatische Systeme sind, liegen Metalle selten „ungebunden“, d. h.

als reine Aquokomplexe, vor. Vielmehr stehen den Metallionen eine Vielzahl von organischen und anorganischen Liganden als Bindungspartner zur Verfügung. Chloro- und Fluorokomplexe sind typische Beispiele für anorganische Komplexe. NOM enthalten eine Vielzahl von funktionellen Gruppen, die als Lewis-Basen agieren und somit als organische Liganden für die Bildung von Metallkomplexen dienen können. Tabelle 2.2 gibt einen Überblick über die wichtigen funktionellen Gruppen, die für die Bindung von Metallionen an NOM verantwortlich sind. Unter Zuhilfenahme neuer analytischer Methoden zur Strukturaufklärung wie  $^{13}\text{C}$ -NMR wurden weitere komplexere Struktureinheiten identifiziert, die für die Bindung von Metallionen entscheidend sind [52].

Es hat sich gezeigt, dass die Bildung von NOM-Metall-Komplexen Auswirkungen sowohl auf die Mobilität von Metallen in Böden oder Oberflächengewässern als auch auf die Bioverfügbarkeit der Metalle hat [7, 54, 55, 56, 57, 58]. Dabei wurden sowohl die Abschwächung der Toxizität von Metallen beobachtet [59, 60] als auch die Erhöhung der Bioverfügbarkeit durch Verhinderung von Fällungsprozessen (z. B. Fe) [61, 62, 63]. Um das Verhalten von Metallen in der Umwelt, in den technischen Prozessen der Trinkwasseraufbereitung (Sandfiltration, alkalische Fällung von Schwermetallen, Flockung von NOM mit Al- oder Fe-Salzen) oder der Abwasserreinigung beurteilen zu können, müssen nicht nur die Gesamtkonzentrationen der Metalle ermittelt, sondern auch Informationen über ihre Bindungsformen (Speziation) gewonnen werden [64, 65].

Die Wechselwirkung von Metallionen mit NOM hängt sowohl vom Metall als auch von der Charakteristik der NOM ab. Allgemein gilt allerdings, dass die Komplexierung von Metallen durch NOM mit steigendem pH-Wert zunimmt [66]. Als Maß für die maximale Anzahl der Bindungsplätze von NOM dient die Protonenaustauschkapazität. Typische Werte liegen zwischen 15 und 30 meq/g DOC (gelöstem organischen Kohlenstoff) [67]. Die Anteile der NOM, die für die Komplexbildung der Metalle zuständig sind, haben humusähnliche Strukturen [68]. Viele Untersuchungen zur Metall-NOM-Wechselwirkung wurden mit Kupferionen durchgeführt, da sich gezeigt hat, dass Kupfer im Vergleich zu anderen zweiwertigen Metallionen stärker komplexiert wird. Deshalb wurde auch die Kupferkomplexierungskapazität eingeführt, die als Maß für die Fähigkeit von NOM, Metallionen zu komplexieren, dient und somit den Vergleich verschiedener NOM ermöglichen soll [69]. Bei der Huminstofffraktionierung nach dem Schema der IHSS hat sich allerdings gezeigt, dass dreiwertige Ionen stärker an NOM gebunden sind als zweiwertige Ionen [70].

Bisher wurde eine Reihe von analytischen Verfahren genutzt, um die Wechselwirkung von NOM mit Metallionen zu charakterisieren. Ziel war es, konditionelle Bindungskonstanten oder Verteilungskoeffizienten für die Metall-NOM-Komplexe zu ermitteln. Zum Einsatz kamen die inverse Voltammetrie [53, 71, 72], ionenselektive Elektroden (ISE) [73], die Fluoreszenzlöschung [74, 75, 76], Titrations [77], Membranfiltration [78, 79] und Kationenaustausch mit speziellen Ionenaustauschharzen

**Tabelle 2.2:** Funktionelle Gruppen in NOM, die für die Komplexbildung von Metallionen wichtig sind (aus Frimmel und Geywitz [53]).

Strukturformel	Bezeichnung	Strukturformel	Bezeichnung
$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{COOH} \\   \end{array}$	Carboxylgruppe	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ -\text{C}-\text{OH} \\   \end{array}$	Hydroxysäuren
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{=} \end{array}$	Phenolische Hydroxylgruppe	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{O}=\text{C}-\text{C}- \\ \diagdown \quad   \end{array}$	Ketosäuren
$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{OH} \\   \end{array}$	Alkoholische Hydroxylgruppe	$\begin{array}{c} \text{SH} \\   \\ \text{O}=\text{C}-\text{C}- \\ \diagdown \quad   \end{array}$	Thiocarboxygruppen
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$	Ketogruppe	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \diagup \text{N}-\text{C}- \\ \diagdown \quad   \end{array}$	Aminosäuren
$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{NH}_2 \\   \end{array}$	Aminogruppe	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}-\text{N}-\text{OH} \end{array}$	Hydroxamsäuren
$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{SH} \\   \end{array}$	Mercaptogruppe	$\begin{array}{c} \text{SHNH}_2 \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \end{array}$	Thioamino- gruppen
$\begin{array}{c} =\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ =\text{CH} \end{array}$	Chinoide Carbonyl- gruppe		

[80, 2]. Ein guter Überblick über die Analytik von Metall-NOM-Komplexen findet sich bei Weber [81] und Burba [82].

In den letzten Jahren wurde vielfach die Kopplung chromatographischer Verfahren mit nachweisstarken elementspezifischen Detektoren genutzt, um Metall-NOM-Komplexe zu untersuchen. So wurde die Kopplung von Größenausschlusschromatographie (SEC) mit ICPMS genutzt, um die Elementkonzentrationen in verschiedenen Größenfraktionen von NOM zu bestimmen [83, 84, 85, 86, 87]. Demselben Ziel diente die Kopplung der Fluss Feld-Fluss Fraktionierung mit ICPMS und der Totalreflektion-Röntgenfluoreszenz [88, 89]. Die SEC wurde ebenfalls genutzt, um die Verteilung eines Metalls in den Komplexen mit verschiedenen Liganden (NOM und ein definierter Ligand mit bekannter Bindungskonstante zu dem entsprechenden Metall) zu bestimmen [90]. Dabei ist zu berücksichtigen, dass es in einem Substanzgemisch, wie es NOM darstellen, nicht nur eine Bindungskonstante geben kann, sondern dass es sich um eine Verteilung von Bindungskonstanten handeln muss. Es hat sich allerdings gezeigt, dass es für die mathematische Beschreibung von Daten aus potentiometrischen Titrations oft ausreichend ist, mit zwei qualitativ unterschiedlichen Bindungsplätzen zu rechnen. Die unterschiedlichen Bindungsplätze beruhen dabei nicht auf unterschiedlichen Donoratomen der NOM, sondern auf unterschiedlichen sterischen Anordnungen der Bindungsplätze [91].

Neben der Bindungsstärke ist auch die Geschwindigkeit der Bildung und der Dissoziation der Metall-NOM-Komplexe von großer Bedeutung. Eine qualitative Abschätzung ergibt sich aus den Messungen der Geschwindigkeit des Wasseraustausches aus der Koordinationssphäre der verschiedenen Metallionen. Tabelle 2.3 gibt die Werte für die in dieser Arbeit untersuchten Metallionen an. Daraus ist ersichtlich, dass die Austauschgeschwindigkeit über mehrere Größenordnungen variieren kann. Insbesondere ist ein großer Unterschied zwischen den zwei- und dreiwertigen Ionen erkennbar.

**Tabelle 2.3:** Geschwindigkeitskonstanten des Wasseraustausches aus der Koordinationssphäre verschiedener Metall-Aquokomplexe (aus Stumm und Morgan [50]).

Metallion	Geschwindigkeitskonstante $s^{-1}$
Al	1
Fe	200
Zn	$7 \times 10^7$
Pb	$7 \times 10^9$

Die Kinetik der Dissoziation von Metall-NOM-Komplexen wurde mit verschiedenen Techniken untersucht, je nachdem auf welcher Zeitskala sie abläuft. Für schnelle Prozesse kam die Voltammetrie, für langsamere Prozesse Säulenversuche und für ganz langsame Prozesse Schüttelversuche mit Kationenaustauschharzen zum Einsatz [92, 11]. Genauere Untersuchungen zur Umkomplexierung von Cu-NOM-Komplexen bei Zugabe eines definierten organischen Liganden (z. B. EDTA) ergaben, dass die Umkomplexierung aus einem disjunktiven (Cu dissoziiert aus dem NOM-Komplex und wird dann von EDTA komplexiert) und einem adjunktiven (Bildung eines NOM-Cu-EDTA-Komplexes, der in Cu-EDTA und NOM zerfällt) Mechanismus besteht. Die Zeitkonstante der Reaktion beträgt wenige Sekunden [93].

**Aluminium** Die Löslichkeit von Al wird in starkem Maße durch organische Liganden bewirkt [94]. In sauren Waldböden korreliert die gelöste Al-Konzentration mit der im organischen Boden gebundenen Al-Menge [95]. Durch Fluoreszenzmessungen wurde festgestellt, dass Al an unterschiedliche Bindungsplätze der NOM gebunden ist, die unterschiedliche Bindungskonstanten aufweisen [96]. Die Messung der Kinetik der Al-NOM-Dissoziation mittels Umkomplexierung des Al in einen Calcein-Komplex, der photometrisch nachgewiesen wurde, führte zur Identifizierung von fünf verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten. Einige dieser Konstanten lagen in der gleichen Größenordnung wie einfache organische Al-Komplexe, andere zeigten eine wesentlich geringere Labilität. Als Labilität wird i. a. die Tendenz von Metallkomplexen schnell zu dissoziieren bezeichnet. Das lässt darauf schließen, dass sich ebenfalls kleine Aluminiumhydroxid-Partikel gebildet haben, die durch NOM stabilisiert wurden [97]. In einer Untersuchung, in der Filtration, Kationenaustausch und Anionenaustausch kombiniert wurden, um Metall-NOM-Komplexe zu charakterisieren, wurde festgestellt, dass Al zu einem großen Teil partikulär (als Hydroxid) und ansonsten kationisch, d. h. nicht an NOM gebunden, vorliegt [98].

**Eisen** Eisen ist sehr stark an NOM gebunden. Die Bindung erfolgt hauptsächlich über Carboxyl- und phenolische Hydroxylgruppen. Teilweise findet die Bildung von *inner sphere*-Komplexen statt, d. h. Fe wird direkt an die funktionelle Gruppe der NOM unter Abspaltung von Wasser aus dem Hexaquokomplex gebunden. Durch die Zugabe von Fe zu einer NOM-Lösung wird der Abstand zwischen den NOM-Molekülen in der Lösung verringert, was bei höheren Konzentrationen zur Flockung führt [99]. Strittig ist bisher, ob es zur Bildung kleiner Eisenhydroxidkolloide in Anwesenheit von NOM kommt. Peiffer et al. [100] fanden in einem NOM-reichen Feuchtgebiet hohe Eisenkonzentrationen, die nicht filtrierbar ( $0,45 \mu\text{m}$ ) waren. Aus dem molaren Fe/C-Verhältnis von 0,22 ergibt sich unter Annahme einer mittleren molaren Masse der NOM von 1000 Da, dass nicht das gesamte gefundene Eisen komplexiert sein kann. Die Autoren schließen daraus, dass Eisen zum Teil kolloi-

dal vorliegen muss und dass die Eisenkolloide durch NOM stabilisiert wurden. Eine Untersuchung des Eisentransports in Flusswasser ergab, dass hochmolekulare organische Substanzen den Transport beschleunigen. Im UV/VIS-Spektrum wurden die für FeOOH typischen Charge-Transfer-Banden gefunden, die auf die Existenz kleiner Eisenkolloide hinweisen [101]. Dem gegenüber stehen Laborexperimente, in denen gezeigt wurde, dass die kinetische Stabilität von Eisen erniedrigt wird, wenn NOM zu einer Eisenlösung gegeben werden und ein pH-Wert von 6 eingestellt wird. Ohne NOM entsteht Eisenhydroxid, welches sich nur langsam bei Zugabe eines Liganden wieder auflöst. Mit NOM bilden sich Komplexe, aus denen das Eisen durch einen konkurrierenden Liganden schneller wieder unkomplexiert werden kann [102]. Die Vermutung, dass es sich um eine Mischung der beiden Prozesse, Hydroxidbildung und Komplexbildung, handelt, wird durch eine Untersuchung gestützt, derzufolge Fe in NOM-haltigen Lösungen teils partikulär, teils anionisch, d. h. an NOM gebunden, vorliegt [98]. Für den Teil des Eisens, welcher durch NOM komplexiert ist, wurden unterschiedliche Bindungskonstanten für die verschiedenen Größenfraktionen der NOM ermittelt [71].

**Zink** Zink liegt in Lösungen, die NOM enthalten, weitgehend kationisch vor [98]. Daraus lässt sich schließen, dass Zn entweder nicht oder nur schwach an NOM gebunden ist. Die Komplexbildung von Zn fällt im Vergleich zu anderen zweiwertigen Metallkationen gering aus:  $Ni > Cd > Zn$  [2]. Komplexbildungskonstanten müssen allerdings in den relevanten Konzentrationsbereichen bestimmt werden, da sonst bei der Voraussage komplexierter Metallanteile Abweichungen von bis zu einer Größenordnung beobachtet werden können [2]. So wurde für sehr kleine Zinkkonzentrationen (wenige  $\mu\text{g/L}$ ) festgestellt, dass Zn fast vollständig an NOM gebunden ist [68, 103].

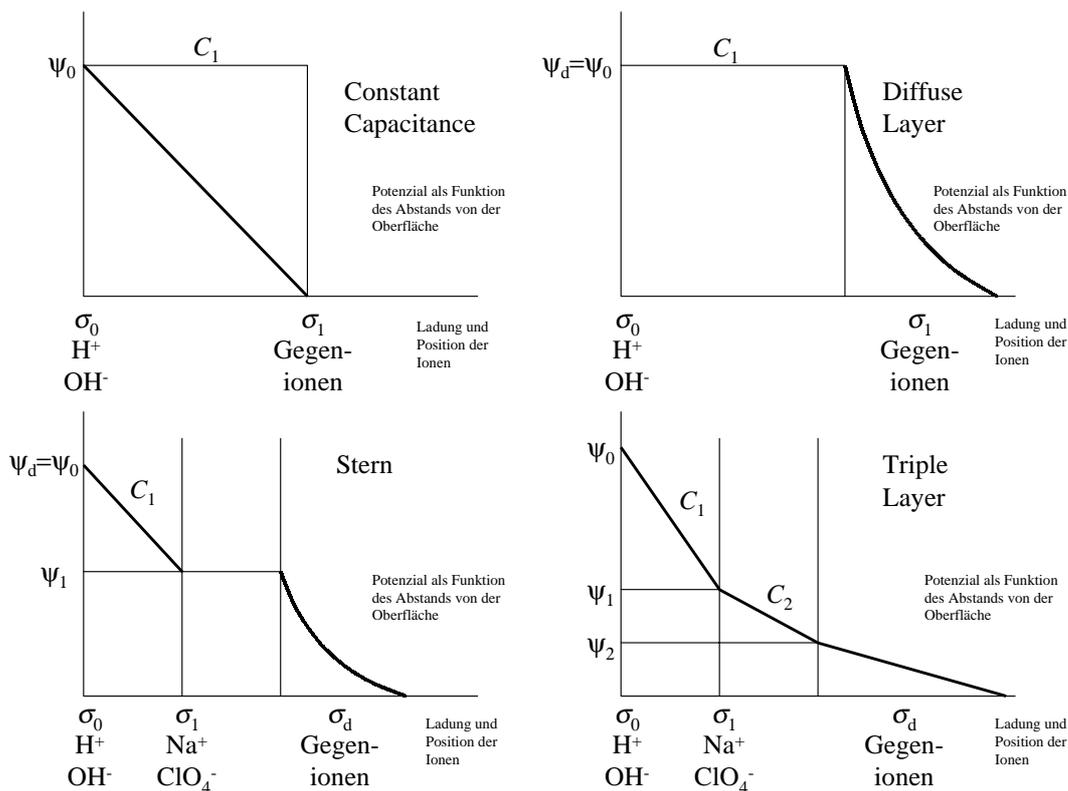
**Blei** Für Blei wurde eine starke Wechselwirkung mit Fulvinsäuren, unabhängig von ihrer Herkunft, gefunden [104]. Im Vergleich zu anderen zweiwertigen Kationen bindet Pb stark an NOM. Die Stärke der Komplexbildung sinkt in der Reihenfolge:  $Pb > Cu > Ni, Cd, Zn$  [105].

### 2.4.2 Wechselwirkungen mit mineralischen Festphasen in Gegenwart von NOM

Die Verlagerung von Metallen in aquatischen Systemen hängt entscheidend davon ab, wie die Metalle an den angrenzenden Festphasen (Böden oder Sedimente) adsorbieren und welche mobilen Kolloide oder Komplexbildner vorhanden sind, die die Adsorption an den Festphasen verhindern. In Böden dominieren mineralische Festphasen, wie Quarz, Tonminerale, Feldspäte oder Oxide [3]. Diese können allerdings

vor allem in den oberflächennahen Bodenschichten (O- und A-Horizonte) organische Coatings aufweisen, die teils in Lösung gehen, teils aber auch für die Rückhaltung von Metallen wichtig sein können. Es hat sich gezeigt, dass in realen Böden die Kationenaustauschkapazität (KAK) der entscheidende Parameter ist, um die Adsorption von Metallionen abzuschätzen. Weitere wichtige Eigenschaften der Festphase sind die spezifische Oberfläche und der Ladungsnullpunkt (PZC), die beide in die KAK eingehen und in die Bindungskonstanten der Metalle zu den Festphasen. Wichtige Parameter in der Lösung sind der pH-Wert, die Ionenstärke und die Anwesenheit mobiler Liganden [106].

Das Zweikomponentensystem Metallion - Festphase wurde in den letzten Jahren intensiv untersucht [107]. Für definierte Festphasen wurden verschiedene Oberflächenkomplexierungsmodelle entwickelt. Abbildung 2.7 zeigt den Potenzialverlauf und den Kapazitätsverlauf der gängigsten bestehenden Modelle. Diese Modelle wurden erfolgreich benutzt, um die Adsorption verschiedener Metallionen an definierte



**Abbildung 2.7:** Schematische Darstellung des Potenzialverlaufs von wichtigen Oberflächenkomplexierungsmodellen.  $\sigma$  ist die Oberflächenladungsdichte ( $C/m^2$ ),  $C$  ist die Kapazität der Helmholtzschicht ( $C/(V m^2)$ ) und  $\Psi$  ist das Oberflächenpotenzial (V) (aus Westall [108]).

Festphasen [109] und an natürliche Sedimente zu beschreiben [110]. In einigen Fällen wurden diese Modelle auch weiterentwickelt, um Prozesse wie die Fällung von Kationen an der Festphasenoberfläche zu berücksichtigen [111] oder die permanenten Ladungen einiger Minerale infolge des isomorphen Ersatzes einzubeziehen [112].

Die Adsorption der Metallionen hängt in entscheidendem Maße vom pH-Wert ab, d. h. sie nimmt mit steigendem pH-Wert [49] zu. Für jedes Metall gibt es einen bestimmten engen pH-Bereich, in welchem sich das Adsorptionsverhalten stark ändert. Dieser Bereich wird als *pH edge* bezeichnet. Die *pH edge* für Zn liegt im Bereich von pH = 5-8 und für Pb im Bereich pH = 4-7 [113]. Bei Al und Fe ist die Löslichkeit der Hydroxidverbindungen wichtig für ihr Adsorptionsverhalten. Die Löslichkeit von Al nimmt im Bereich pH = 3-5, die von Fe im pH-Bereich von 2-5 stark ab [50].

In den letzten drei Jahrzehnten wurde zunehmend das Verhalten von Metallionen im ternären System Festphase (Adsorptiv) - Metallion - NOM intensiv untersucht. Je nach betrachtetem Metall und Milieubedingungen wurden dabei unterschiedliche Beobachtungen gemacht. Prinzipiell sind folgende Reaktionsmechanismen möglich [114]:

- Konkurrierende Bindung der Metallionen an die Festphase und an NOM
- Bildung gemischter Komplexe (NOM und Metall sind an der Festphase adsorbiert, wobei das Metall gleichzeitig direkt an die Festphase und die adsorbierten NOM gebunden ist)
- Adsorption des Metalls an adsorbierte NOM
- Metallion als Brücke zwischen NOM und Festphase

Es wurde festgestellt, dass organische Liganden entweder keinen, einen verstärkenden oder einen abschwächenden Einfluss auf die Adsorption von Metallionen an Festphasen haben können [115, 116]. Für Cu wurde oft eine Abschwächung der Adsorption in Anwesenheit von NOM und sinkende Adsorption mit steigendem pH-Wert gefunden [56, 117, 118, 7]. Dies lässt auf konkurrierende Adsorption schließen. Daraus resultierte ein erhöhter Transport von Cu durch NOM bei steigendem pH-Wert [56]. Bereits an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbierte NOM führten zu einer verstärkten Adsorption von Cu [119]. Verstärkte Adsorption wurde ebenfalls für Cd, Ni und Pb an Eisenoxidhydrat [118] und von Cd an verschiedenen Mineralen beobachtet [7]. Für Europium (Eu) wurde festgestellt, dass der Einfluss von NOM abhängig vom pH-Wert ist. Die Adsorption von Eu wurde in Gegenwart von NOM bei hohen pH-Werten verringert und bei niedrigen pH-Werten verstärkt [120, 121]. Gleiches ergaben Adsorptionsexperimente von Zn an Hydrargillit und Goethit. Bei pH-Werten unter 6,5 wurde die Adsorption durch NOM erhöht und bei höheren pH-Werten erniedrigt. Dies ist auf die Bildung von Zn-NOM-Komplexen zurückzuführen, die bei niedrigen pH-Werten

an der Festphase adsorbieren. Eine Modifikation der Oberfläche durch adsorbierte NOM ist dagegen nicht zu erwarten. Die Adsorption von Zn an Quarz wurde unabhängig vom pH-Wert erniedrigt [122].

Die Verstärkung der Metalladsorption durch NOM bei niedrigen pH-Werten und deren Abschwächung bei hohen pH-Werten stimmt mit dem Adsorptionsverhalten der NOM selbst überein. Diese adsorbieren gut bei niedrigen pH-Werten und hohen Ionenstärken [123, 124]. Eine genauere Untersuchung der Adsorption von Huminstoffen an mineralischen Festphasen ergab, dass die Adsorption von Fulvinsäuren auf Ligandenaustausch zurückzuführen ist, während für Huminsäuren bei niedrigen pH-Werten hydrophobe Wechselwirkungen und bei hohen pH-Werten neben Ligandenaustausch auch Wasserstoffbrücken und Kationenbrücken verantwortlich für die Adsorption sind [125]. Zudem hat sich gezeigt, dass die verschiedenen Größenfraktionen der NOM unterschiedlich gut an Festphasen adsorbieren [10, 126].

### 2.4.3 Metalltransport in aquatischen Systemen

Liegen Metallionen in Aquiferen als ungebundene Aquo-Komplexe vor, so sind sie im allgemeinen wenig mobil. Der Transport ist stark abhängig vom pH-Wert und der Reaktivität der festen Bodenmatrix. Wie aus dem Adsorptionsverhalten der Metalle zu erwarten ist, steigt ihre Mobilität mit sinkendem pH-Wert. Besteht die mineralische Matrix des Aquifers aus Festphasen mit hoher KAK, wie z. B. Goe-thit oder Tonminerale, so erhöht sich die Retardierung der Metalle im Vergleich zu reinem Sand als Festphase [127, 107]. Ebenso kann das Vorhandensein nicht-löslicher organischer Coatings die Adsorptionsfähigkeit der Festphasen steigern und zu einer verstärkten Retardierung von Metallionen führen [127]. Im Gegensatz dazu kann die Anwesenheit von gelösten NOM die Remobilisierung von an der Bodenmatrix adsorbierten Metallen bewirken, wie es bei der Infiltration von Flusswasser ins Grundwasser beobachtet wurde [128]. Die Auswirkungen der Komplexierung von Metallionen durch NOM auf ihren Transport wurde vielfach in Säulenversuchen simuliert. Dabei hat sich gezeigt, dass der Transport von Cu durch NOM beschleunigt wurde, während für Zn kein Einfluss feststellbar war [129]. Für die meisten zweiwertigen Metallionen (Cd, Cu, Ni, Pb) wurde der Transport durch die Anwesenheit von NOM beschleunigt. Das Ausmaß der Beschleunigung korreliert mit den Metall/NOM-Komplexierungskapazitäten [107].

Grundsätzlich ist die Metallverlagerung von der jeweiligen Bindungskonstante mit der umgebenden Festphase und dem Verhältnis von Reaktionsgeschwindigkeit der Metallionen zur Transportgeschwindigkeit des Wassers abhängig. Ist die Fließgeschwindigkeit des Wassers klein im Vergleich zur Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit, so hängt die Verlagerung des Metalls vom Sorptionsgleichgewicht des betrachteten Metallions mit der umgebenden Festphase ab. Dieser Transport wird häufig mithilfe der Konvektions-Dispersions-Gleichung modelliert.

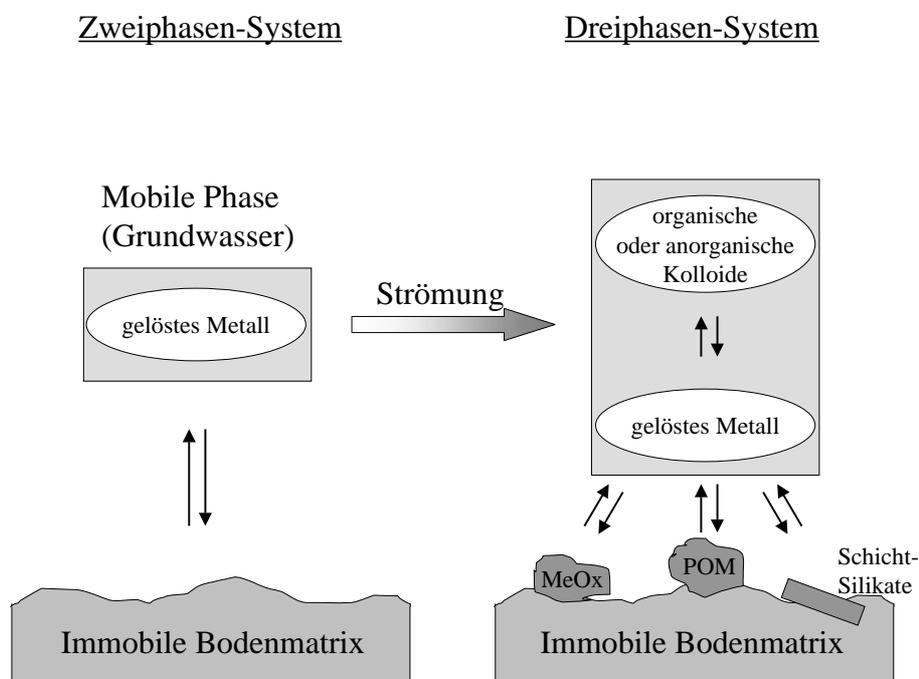
Schwieriger wird es, wenn die Gleichgewichtsannahme nicht zutrifft. In diesem Fall (die Zeitkonstante des Transports ist kleiner oder gleich der Zeitkonstanten für Ad- bzw. Desorption) müssen Geschwindigkeitsgesetze für die Sorptionsvorgänge angegeben werden. Da die Sorptionsgeschwindigkeit stark von der  $Re$ -Zahl abhängt, ist es schwierig, sie extern in Schüttelversuchen zu ermitteln. Häufig werden die Geschwindigkeitsgesetze in das mathematische Modell für den reaktiven Stofftransport einbezogen und alle Parameter des Modells werden durch inverse Parameteranpassung an die Ergebnisse eines Säulenversuchs bestimmt. Im ersten Fall (Gleichgewicht) ist eine Retardierung des Metalls im Vergleich zu einem idealen Tracer dann festzustellen, wenn eine Sorption des Metalls an die Festphase stattfindet. Im zweiten Fall kommt es dann im allgemeinen auch zu einer Retardierung, da die Adsorptionsgeschwindigkeit i.a. hoch ist im Vergleich zur Transportgeschwindigkeit des Wassers. Nur bei einer Zeitkonstanten der Adsorption, die im Vergleich zur Aufenthaltszeit groß ist, kann es zu einem direkten Durchbruch von Metallionen kommen.

Sind gleichzeitig Kolloide/NOM in der mobilen Phase vorhanden, die nicht mit der stationären Phase wechselwirken, so müssen die Reaktionen der Metallionen mit den Kolloiden/NOM und die Geschwindigkeit dieser Reaktionen mitberücksichtigt werden. Dieser Fall ist schematisch in Abbildung 2.8 dargestellt. Unter der Annahme, dass die Metall-Kolloid/NOM-Komplexe nicht adsorbieren, ist die Dissoziation dieser Komplexe nötig, bevor das Metallion an der Festphase adsorbieren kann. Dies bedeutet, dass es zu einer erheblichen Beschleunigung des Metalltransports kommen kann [3]. Auch hier lassen sich wieder zwei Fälle unterscheiden:

1. Die Zeitkonstanten der Komplexbildungs- und -zerfallsreaktionen sind klein im Vergleich zur Zeitkonstanten des Wassertransports im Aquifer: Es kann mit Gleichgewichtsmodellen gerechnet werden.
2. Die Zeitkonstanten der Komplexbildungs- und -zerfallsreaktionen sind groß im Vergleich zur Zeitkonstanten des Wassertransports im Aquifer: Es müssen Geschwindigkeitsgesetze für die Reaktionen der Metallionen mit Kolloiden/NOM angegeben werden, die in die Modelle implementiert werden.

Im ersten Fall unterscheidet sich der Metalltransport vom Transport ohne Kolloide (im Gleichgewichtsfall) dadurch, dass die Metallkonzentration in der mobilen Phase durch die konkurrierende Bindung an die Kolloide i. a. erhöht wird. Ihr Transport wird dadurch beschleunigt. Wie stark diese Beschleunigung ausfällt, hängt von der Adsorptionsisothermen bzw. dem  $K_{D,ads}$ -Wert der Metalle an der jeweiligen Festphase ab. In natürlichen Systemen wird jedoch in der Regel eine starke Retardierung von Metallionen beobachtet, da viele Metalle nur labil an Kolloide gebunden sind [2].

Im zweiten Fall (Nicht-Gleichgewichtsfall) hängt der Metalltransport vom Verhältnis der einzelnen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zueinander ab. Werden alle



**Abbildung 2.8:** Mögliche Wechselwirkungen im Dreiphasensystem Metallion - Kolloid - Festphase; MeOx: Metalloxide, POM: partikuläres organisches Material (modifiziert aus McCarthy und Zachara [3]).

Reaktionen durch Geschwindigkeitsgesetze 1. Ordnung beschrieben, so können die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten direkt miteinander verglichen werden. Sind die Komplexbildungs- und -zerfallskonstanten groß im Vergleich zu den Konstanten der Adsorption und Desorption der Metallionen am Aquifermaterial, so ist kein wesentlicher Unterschied zum Transport ohne Kolloide/NOM festzustellen. Sind die Komplexbildungs- und -zerfallskonstanten klein im Vergleich zu den Konstanten der Adsorption und Desorption, so ergibt sich ein großer Unterschied. Wenn die Metalle, die in den Aquifer gelangen, bereits komplexiert sind und die Zerfallsgeschwindigkeit der Komplexe langsam im Vergleich zum Wassertransport ist, so kommt es zu einem direkten Durchbruch von Metallen. Dies zeigten bereits Säulenversuche zur Radionuklidmigration [58]. Daraus ergibt sich auch, dass die Voraussage der Mobilitätserhöhung durch Kolloide/NOM nicht, wie vielfach geschehen [2], aus der Bestimmung eines  $K_{D,ads}$ -Wertes allein erfolgen darf, wenn kinetische Effekte von Bedeutung sind.

## 2.5 Methoden zur Quantifizierung der Metalladsorption und des Metalltransports

### 2.5.1 Metalladsorption – Schüttelversuche

Mit Hilfe von Schüttelversuchen lässt sich die Menge der an einer Festphase gebundenen Metalle unter den gegebenen physiko-chemischen Bedingungen quantifizieren. Dafür wird eine bestimmte Menge Adsorbens mit einem definierten Volumen der Lösung, die das Adsorbat in bekannter Konzentration enthält, solange geschüttelt, bis sich ein stationärer Zustand eingestellt hat. Im Überstand kann dann die Lösungsrestkonzentration nach Trennung von der Festphase durch Zentrifugation oder Filtration bestimmt werden. Über die Massenbilanz wird die adsorbierte Menge berechnet:

$$L(c_0 - c) = m(q - q_0) \quad (2.1)$$

Dabei sind  $L$  das Lösemittelvolumen,  $c_0$  die Ausgangskonzentration an Adsorbat,  $c$  die in Lösung verbleibende Endkonzentration nach Adsorption,  $m$  die Masse an Adsorbens,  $q$  die Beladung der Festphase mit Adsorbat nach Adsorption und  $q_0$  die Vorbeladung der Festphase mit Adsorbat, die bei Verwendung eines sorbatfreien Adsorbens zu Null gesetzt werden kann. Somit ergibt sich für die gesuchte Beladung  $q$ :

$$q = \frac{L}{m}(c_0 - c) \quad (2.2)$$

Um eine Adsorptionsisotherme zu erhalten, müssen mehrere Punkte  $q = f(c)$  aufgenommen werden. Dazu können entweder das  $L/m$ -Verhältnis oder die Anfangskonzentration  $c_0$  variiert werden. Isothermen bestehen typischerweise aus einem linearen Teil bei kleinen Konzentrationen und kleinen Beladungen und einem abknickenden Teil bei höheren Konzentrationen und Beladungen. Das Abknicken entsteht dadurch, dass die Bindungsplätze des Adsorbens sukzessive abgesättigt werden und somit nicht mehr für die gelösten Adsorbatmoleküle oder -ionen zur Verfügung stehen.

Arbeitet man im linearen Bereich der Isotherme, reicht es aus, den Verteilungskoeffizienten  $K_{D,ads}$  zur mathematischen Beschreibung der Isotherme zu verwenden:

$$K_{D,ads} = \frac{q_m}{\beta} \quad (2.3)$$

Hier sind  $q_m$  die Massenbeladung an Adsorbat und  $\beta$  die Massenkonzentration. Zur Beschreibung einer vollständigen Isotherme können die Isothermenmodelle von Langmuir oder Freundlich herangezogen werden. Das Modell von Langmuir geht von

einer monomolekularen Bedeckung energetisch gleichwertiger Bindungsplätze an der Adsorbensoberfläche aus. Das impliziert, dass es eine maximale Beladung gibt, bei der alle Plätze belegt sind:

$$q = q_{max} \frac{K_{Langmuir}c}{1 + K_{Langmuir}c} \quad (2.4)$$

Hier sind  $q_{max}$  die maximale Beladung und  $K_{Langmuir}$  die Langmuirkonstante. Dieses Modell wurde ursprünglich für die Adsorption von Gasen an festen Oberflächen entwickelt. Es hat sich gezeigt, dass in wässrigen Systemen die Bindungsplätze oft energetisch heterogen sind. Für die mathematische Beschreibung dieser Isothermenverläufe hat sich das empirische Modell von Freundlich mit dem Freundlich-Koeffizienten  $K_F$  und dem Freundlich-Exponenten  $n$  als geeignet erwiesen:

$$q = K_F c^n \quad (2.5)$$

Die hier aufgeführten Modelle eignen sich für die Beschreibung der Adsorption in Einstoffsystemen unter der Voraussetzung, dass die Adsorbensoberfläche relativ homogen und der betrachtete Konzentrationsbereich klein ist. Die in Mehrstoffsystemen beobachteten Effekte der Konkurrenz müssen mit komplizierteren Modellen, wie der *Ideal Adsorbed Solution* Theorie beschrieben werden [130]. Viele Effekte, die bei der Adsorption von Metallionen an mineralischen Festphasen beobachtet werden, wie z. B. Oberflächenfällung oder die Agglomeration von Tonpartikeln mit steigender Adsorption und die daraus resultierende Veränderung der Adsorbensoberfläche, lassen sich nicht mit den bestehenden Adsorptionsmodellen abbilden.

## 2.5.2 Metalltransport – Säulenversuche

Mit Hilfe von sog. Säulenversuchen kann der Transport von gelösten Stoffen in einem Aquifer simuliert werden. Wichtig ist dabei, dass eine homogene Lagerung der Festphase erhalten wird, um eine gleichmäßige Durchströmung zu gewährleisten. Systematische Untersuchungen haben gezeigt, dass die Säulenabmessungen auf die Korngröße des Feststoffmaterials abgestimmt sein muss, um Randeffekte zu vermeiden. So muss der Säulendurchmesser mindestens das 25-fache der mittleren Korngröße und die Säulenlänge mindestens das vierfache des Säulendurchmessers betragen [131]. Zur Charakterisierung des Strömungsverhaltens in der Säule wird eine Reihe von hydraulischen Kenngrößen herangezogen: Unter der Filtergeschwindigkeit  $v_f$  versteht man den auf den Gesamtquerschnitt  $F$  der leeren Säule bezogenen Flüssigkeitsvolumenstrom  $\dot{V}$ .

$$v_f = \frac{\dot{V}}{F} \quad (2.6)$$

Die totale Porosität  $\epsilon$  ergibt sich aus dem Verhältnis des Hohlraumvolumens der Schüttung  $V_H$  zu deren Gesamtvolumen  $V_S$ :

$$\epsilon = \frac{V_H}{V_S} \quad (2.7)$$

Das Gesamtvolumen der Säule ergibt sich aus dem Produkt von Säulenquerschnitt und Säulenlänge. Das Hohlraumvolumen berechnet sich aus der Differenz von Gesamtvolumen und dem Volumen der Festphase  $V_F$ :

$$V_H = V_S - V_F \quad (2.8)$$

mit

$$V_F = \frac{m_F}{\rho_F}, \quad (2.9)$$

wobei  $m_F$  die Masse der Festphase und  $\rho_F$  deren Dichte ist.

Am Fließvorgang in der Säule ist allerdings nur ein Teil des Hohlraumvolumens beteiligt. Dieser Anteil wird mit der effektiven Porosität  $\epsilon_{eff}$  beschrieben:

$$\epsilon_{eff} = \frac{v_f}{v_a} \quad (2.10)$$

Dabei ist  $v_a$  die mittlere Abstandsgeschwindigkeit des Wassers in der Säule. Diese wird aus dem Durchbruch eines idealen (konservativen) Tracers durch die Säule ermittelt:

$$v_a = \frac{L_S}{t_{50\%}} \quad (2.11)$$

$L_S$  ist die Länge der Säule, und  $t_{50\%}$  die Zeit, nach der 50 % des als Impuls aufgegebenen Tracers die Säule passiert haben.

Beim Durchgang eines gelösten Stoffes durch ein poröses Medium kommt es zur Dispersion aufgrund unterschiedlicher Fließwege, die die einzelnen Moleküle oder Ionen zurücklegen müssen. Sie unterscheidet sich damit von der Diffusion, die durch die Brown'sche Molekularbewegung hervorgerufen wird. Diffusionsvorgänge sind nur bei sehr kleinen Strömungsgeschwindigkeiten von Bedeutung. Die Dispersion hängt im wesentlichen von der Abstandsgeschwindigkeit der mobilen Phase und von Strukturgrößen der Festphase, wie Korngröße, Kornform, Kornrundung oder Lagerungsdichte, ab. Dispersion findet in Fließrichtung (longitudinale Dispersion) und quer dazu (transversale Dispersion) statt. Die longitudinale Dispersion ist um den Faktor 6-20 größer als die transversale Dispersion [132]. Die longitudinale Dispersion führt auch dann zu einer Peakverbreiterung eines als Impuls auf die Säule injizierten gelösten Stoffes, wenn dieser nicht mit der Festphase wechselwirkt. Aus der Impulsantwort

eines konservativen Tracers berechnet sich der longitudinale Dispersionskoeffizient  $D_L$  wie folgt [131]:

$$D_L = \frac{\sigma^2 v_a^2}{2t_{50\%}} \quad (2.12)$$

Aus der Durchgangskurve des Tracers kann die Halbwertsbreite  $\sigma$  folgendermaßen berechnet werden:

$$\sigma = \frac{t_{84\%} - t_{15\%}}{2} \quad (2.13)$$

mit  $t_{i\%}$  = Zeit, nach der  $i$  % des Tracers die Säule passiert haben.

Kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen gelöstem Stoff und der Festphase beim Durchgang durch die Säule, so wird der Stoff im Vergleich mit einem Tracer retardiert. Die Retardation kann mithilfe des sogenannten Retardationsfaktors  $R_f$  beschrieben werden:

$$R_f = \frac{v_a}{v_T} \quad (2.14)$$

Hierbei ist  $v_T$  die Transportgeschwindigkeit des Anteils des gelösten Stoffes, welcher von der Säule eluiert. Der Retardationsfaktor beschreibt also nur die Retardation durch reversible Sorptionsvorgänge. Die Transportgeschwindigkeit  $v_T$  wird analog der Abstandsgeschwindigkeit berechnet [133]:

$$v_T = \frac{L_S}{t_{50\%}} \quad (2.15)$$

$t_{50\%}$  beschreibt hier die Zeit, in der 50 % der eluierten Stoffmenge die Säule passiert haben. Sind die Zeitkonstanten der Sorptions- und Desorptionsvorgänge klein im Vergleich zur Aufenthaltszeit der Sorptivmoleküle in der Säule, und liegt den Sorptionsvorgängen eine lineare Isotherme zugrunde, kann der Retardationsfaktor aus dem Verteilungskoeffizienten  $K_{D,ads}$  abgeschätzt werden:

$$R_f = 1 + \frac{\rho_{bulk}}{\epsilon} K_{D,ads} \quad (2.16)$$

$\rho_{bulk}$  ist die Schüttdichte des Feststoffs (auch Trockenraumdichte oder scheinbare Dichte genannt). Sie ist mit der Porosität über folgenden Beziehung verknüpft:

$$\epsilon = 1 - \frac{\rho_{bulk}}{\rho_F} \quad (2.17)$$

Wie bereits erwähnt, beschreibt der Retardationsfaktor nur die Verzögerung des Sorptivs aufgrund von reversiblen Sorptionsvorgängen. Irreversible Sorptionsvorgänge oder im Vergleich zur Sorption sehr langsame Desorptionsvorgänge führen

dazu, dass am Säulenauslass nicht mehr die gesamte injizierte Probenmenge gefunden wird. Zur Quantifizierung der im Versuchszeitraum irreversiblen Adsorption wird der Wiedererhalt berechnet:

$$W = \frac{m_{aus}}{m_{ein}}, \quad (2.18)$$

wobei  $m_{aus}$  die Masse des Sorptivs ist, die von der Säule eluiert, und  $m_{ein}$  die aufgegebene Sorptivmasse darstellt.

## 2.6 Analytische Methoden

### 2.6.1 Elementspurenanalytik – Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICPMS)

Seit der kommerziellen Einführung des ersten Massenspektrometers mit induktiv gekoppeltem Plasma (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICPMS) zu Beginn der achtziger Jahre, erlebte die Technik eine rasante Weiterentwicklung und Verbreitung. Mittlerweile gehört das ICPMS zu den empfindlichsten Instrumenten in der Multi-Element-Spurenanalytik. Generell werden zwei verschiedene Typen von Geräten unterschieden:

- niedrigauflösende Quadrupolgeräte
- hochauflösende Sektorfeldgeräte

Eine detaillierte Beschreibung der Funktionsweise beider Geräte findet sich bei Montaser et al. [134]. An dieser Stelle soll nur ein kurzer Abriß des Funktionsprinzips eines Quadrupolgeräts gegeben werden, das in dieser Arbeit verwendet wurde. Die wesentlichen Baugruppen eines ICPMS umfassen das Probeneinführungssystem, die Ionisierungseinrichtung, den Massenfilter und den Detektor.

#### 2.6.1.1 Probeneinführung

Die Probeneinführung ins ICPMS geschieht im allgemeinen durch Ansaugen der wässrigen Probe in einen Zerstäuber. Als besonders robust hat sich der sogenannte Cross-Flow Zerstäuber erwiesen, in welchem die wässrige Probe rechtwinklig zu einem Argon-Gasstrom verdüst wird. Das dabei entstehende Aerosol gelangt in eine Sprühkammer, in der die großen Tropfen des Aerosols abgetrennt werden, bevor es über das Injektorrohr ins Plasma gelangt. Üblicherweise wird die sogenannte Scott-Sprühkammer verwendet, die aus zwei ineinander geschobenen konzentrischen Rohren besteht, wovon das innere offen, das äußere hingegen geschlossen ist. Im inneren

Rohr wird das Aerosol gebildet, welches beim Übergang vom inneren ins äußere Rohr um  $180^\circ$  umgelenkt wird. Dabei werden die dicken Tropfen abgeschieden.

Neben dem Cross-Flow Zerstäuber seien an dieser Stelle noch der Direct-Injection Nebulizer (DIN), der Micro-Concentric Nebulizer (MCN) (beide für geringe Proben-volumina) und der Ultraschall Zerstäuber (USN) genannt, der ein besonders feines Aerosol ausbildet und somit die Empfindlichkeit der Messung stark verbessern kann. Neben der üblichen Scott- Sprühkammer werden auch Zyklon-Sprühkammern eingesetzt, oder aber es werden statt Sprühkammern Desolvatisierungseinheiten verwendet, die dem Aerosol das Lösemittel (Wasser) entziehen und zu einem trockenen Aerosol führen. Dadurch können Interferenzen, die vom Lösemittel herrühren, wie z. B. die Bildung von Elementoxiden im Plasma, unterdrückt werden.

### 2.6.1.2 Induktiv gekoppeltes Plasma (ICP)

Als Plasmagas wird bei allen gängigen Geräten Argon verwendet. Das Argon wird durch eine hochfrequente Wechselspannung (40 MHz) eines Hochfrequenzgenerators angeregt. Argonatome, die sich in diesem Feld befinden, werden dabei entsprechend der Frequenz der Feldänderung mit wechselnder Richtung beschleunigt. Elektronen erreichen aufgrund ihrer geringeren Trägheit höhere Geschwindigkeiten und werden schließlich vom Atomkern abgetrennt (Ausbildung des Plasmas). Bei den darauffolgenden Rekombinationsvorgängen entstehen die für das Ar-Plasma typischen hohen Temperaturen von 6000 bis 8000 K.

Gelangt das Aerosol ins Plasma, erfolgen innerhalb von Millisekunden sukzessive mehrere Vorgänge:

1. Das Aerosol wird getrocknet.
2. Chemische Verbindungen werden aufgebrochen (Atomisierung).
3. Die Atome werden ionisiert (Die Ionisierungsbedingungen können dabei so gewählt werden, dass davon ausgegangen werden kann, dass mehrwertige Ionen in vernachlässigbarem Ausmaß entstehen.).

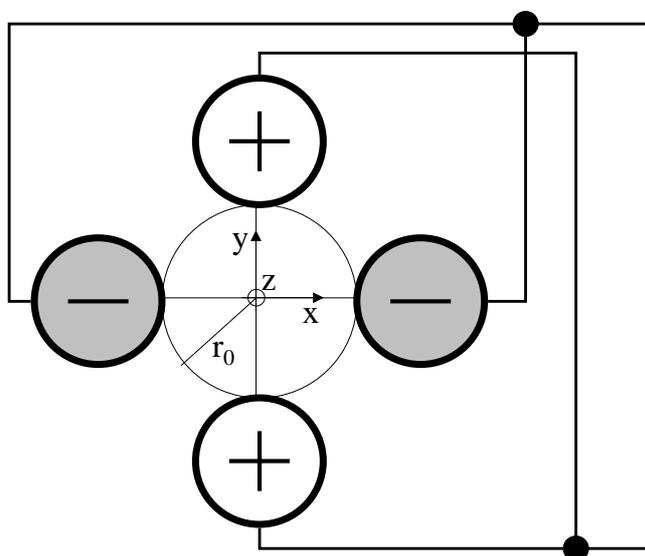
### 2.6.1.3 Massenfiter

Ein Bruchteil der entstandenen Ionen wird mithilfe von zwei Lochblenden (Konen) in den Hochvakuumbereich des Massenfilters überführt. Zwischen dem ersten Konus (Sampler) und dem zweiten Konus (Skimmer) liegt der sogenannte Interface-Bereich, welcher bereits auf einen Druck von  $10^{-3}$  -  $3 \cdot 10^{-3}$  bar evakuiert ist. Durch den Skimmer-Konus gelangen die Ionen in den Hochvakuumbereich, der einen Druck von ca.  $10^{-8}$  bar aufweist. In linearer Anordnung folgen Photonenstop, elektrische Linse, Massenfiter (Quadrupol) und Detektor. Der Photonenstop verhindert, dass

Photonen den Detektor erreichen und dort zu Fehlsignalen führen. Die elektrische Linse bündelt die Ionen vor ihrem Eintritt ins Quadrupol, wodurch eine höhere Empfindlichkeit und eine bessere Auflösung erreicht werden. Im Quadrupol werden schließlich die Ionen nach ihrem Masse/Ladungs-Verhältnis aufgetrennt. Das Quadrupol besteht aus vier parallelen, vergoldeten Stäben mit Kreisquerschnitt, die gemäß der schematischen Darstellung in Abbildung 2.9 angeordnet sind. Der Kreisquerschnitt der Stäbe stellt eine Annäherung an den optimalen hyperbolischen Querschnitt dar, welcher aus Fertigungsgründen nicht realisiert wird. An die jeweils gegenüberliegenden Stäbe wird die gleiche Spannung angelegt. Die Spannung  $U$  im Quadrupolfeld ergibt sich zu:

$$U = \frac{U_0}{r_0^2}(x^2 - y^2), \quad (2.19)$$

wobei  $U_0$  die Spannung ist, die an den Stäben liegt,  $x$  und  $y$  sind Ortskoordinaten, und  $r_0$  ist der halbe Abstand zwischen gegenüberliegenden Stäben. Die Komponenten des daraus resultierenden elektrischen Feldes sind somit



**Abbildung 2.9:** Schematische Darstellung der Anordnung der Quadrupolstäbe.

$$E_x = -\frac{dU}{dx} = -\frac{2U_0x}{r_0^2} \quad (2.20)$$

$$E_y = -\frac{dU}{dy} = \frac{2U_0y}{r_0^2} \quad (2.21)$$

$$E_z = -\frac{dU}{dz} = 0 \quad (2.22)$$

Die Bewegungsgleichungen in x- und y-Richtung lauten:

$$\ddot{x} = \frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{2U_0x}{r_0^2} \frac{e}{m_{Ion}} \quad (2.23)$$

$$\ddot{y} = \frac{d^2y}{dt^2} = \frac{2U_0y}{r_0^2} \frac{e}{m_{Ion}} \quad (2.24)$$

Dabei ist  $e$  die Ladung und  $m_{Ion}$  die Masse des Ions. Die Lösung von Gleichung 2.23 ergibt eine sinusförmige Schwingung der Ionen in der x-z-Ebene. Die Lösung von Gleichung 2.24 führt zu einem exponentiell ansteigenden Kurvenverlauf in Richtung der y-Achse in der y-z-Ebene. Unter statischen Bedingungen würden alle Ionen das Quadrupolfeld verlassen. Um die Ionen auf einer stabilen Bahn zu halten, wird die angelegte Spannung wie folgt zeitabhängig verändert:

$$U = \frac{(x^2 - y^2)[U_0 \cos(\omega t) + U_G]}{r_0^2} \quad (2.25)$$

wobei  $U_G$  eine Gleichspannung ist, die der Wechselspannung überlagert wird. Dies ist notwendig, da leichtere Ionen schneller beschleunigt werden ( $F = m\ddot{x}(\ddot{y})$ ) als schwere Ionen und somit mit größerer Amplitude oszillieren, d. h.: Ist die Spannung  $U_0$  groß genug, um leichte Ionen zu fokussieren, so werden schwere Ionen ebenfalls fokussiert. Die Gleichspannung  $U_G$  bewirkt eine Defokussierung schwerer Ionen in der y-z-Ebene. Somit ist ein Bandpassfilter geschaffen, der nur Ionen eines bestimmten  $m/e$ -Verhältnisses durchläßt.

Die vollständige Bewegungsgleichung unter Berücksichtigung der veränderlichen Spannungen lautet:

$$\frac{d^2x}{dt^2} - \frac{2e}{m_{Ion}r_0^2}[U_G + U_0 \cos(\omega t)]x = 0 \quad (2.26)$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} + \frac{2e}{m_{Ion}r_0^2}[U_G + U_0 \cos(\omega t)]y = 0 \quad (2.27)$$

$$\frac{d^2z}{dt^2} = 0 \quad (2.28)$$

Unter Zuhilfenahme folgender Substitutionen

$$\omega t = 2\xi \quad (2.29)$$

$$a_x = \frac{8eU_G}{m_{Ion}\omega^2} \frac{1}{r_0^2} \quad \text{mit} \quad a \equiv a_x = -a_y \quad (2.30)$$

$$q_x = \frac{4eU}{m_{Ion}\omega^2} \frac{1}{r_0^2} \quad \text{mit} \quad q_{QP} \equiv q_x = -q_y \quad (2.31)$$

erhält man die Mathieu-Gleichung:

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} - [a + 2q_{QP}\cos(2\xi)]u = 0 \quad (2.32)$$

$u$  ist dabei  $x$  oder  $y$ . Die Lösung der Mathieu-Gleichung weist zwei Bereiche auf: einen, in welchem die Ionen auf stabilen Flugbahnen das Quadrupol durchfliegen, und einen, in welchem die Ionen auf instabilen Flugbahnen auf die Quadrupolstäbe auftreffen und abgeschieden werden. Abbildung 2.10 zeigt den stabilen Bereich ( $x, y < r_0$ ) für die Flugbahn von Ionen.

Durch Veränderung von  $U_G$  und  $U$  unter Beibehaltung ihres Verhältnisses können Ionen unterschiedlicher Masse (bei gleicher Ladung) in die stabile Region gebracht werden und erreichen somit den Detektor. Für  $a$  und  $q$  ergeben sich Grenzen aus dem Stabilitätsdiagramm:

$$a_{limit} = 0,23699 \quad (2.33)$$

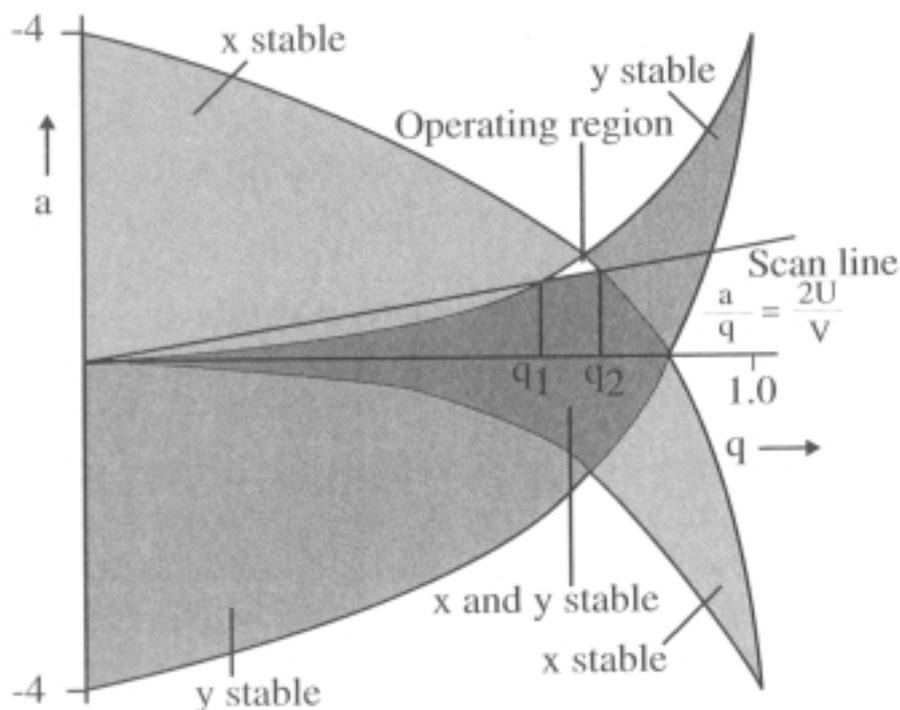
$$q_{limit} = 0,70600 \quad (2.34)$$

Mit Gleichung 2.31 ergibt sich für das Masse zu Ladungs-Verhältnis:

$$\frac{m_{Ion}}{e} = \frac{4U}{\omega^2 r_0^2} \frac{1}{q_{limit}} \quad (2.35)$$

#### 2.6.1.4 Detektor

Ionen, die auf stabilen Flugbahnen das Quadrupol durchqueren, gelangen schließlich in den zweistufigen Dynoden-Array-Detektor (dual stage detector). Beim Auftreffen von Ionen auf die Dynoden werden Elektronen freigesetzt, welche dann auf weitere Dynoden auftreffen und dort weitere Elektronen freisetzen. Durch diese Verstärkung wird ein messbares Signal erhalten. Bei geringen Konzentrationen wird jedes Ion, das im Detektor ankommt, als Stromimpuls gezählt. Bei hohen Ionenkonzentrationen ist dies nicht mehr möglich. Deshalb wird der hintere Teil des zweistufigen Detektors



**Abbildung 2.10:** Darstellung des stabilen Bereichs beim Betrieb eines Quadrupols (aus Montaser et al. [134]).

abgeschaltet, und im ersten Teil wird ein der Konzentration der auftreffenden Ionen proportionales Stromsignal abgegriffen. Durch die zweistufige Bauweise des Detektors wird ein großer linearer Arbeitsbereich ermöglicht. Gleichzeitig wird bei hohen Ionenkonzentrationen ein unnötiges Altern des Detektors durch Deaktivierung der zweiten Stufe des Detektors vermieden.

### 2.6.1.5 Interferenzen

Generell werden alle Phänomene, die eine Veränderung der Signalintensität auf einer bestimmten Masse bewirken, die nicht der Konzentration des untersuchten Elementions zugeordnet ist, als Interferenz bezeichnet. Man unterscheidet zwischen spektralen und nicht-spektralen Interferenzen. Von spektralen Interferenzen wird gesprochen, wenn Matrix- und Analytelemente ein Isotop mit gleicher Masse besitzen (isobare Interferenz, z. B.  $^{64}\text{Zn}$  und  $^{64}\text{Ni}$ ) oder wenn durch Matrixelemente Moleküllionen gebildet werden, welche dieselbe Masse wie das Analytelement haben (z. B.  $^{56}\text{ArO}^+$  und  $^{56}\text{Fe}$ ). Isobare Interferenzen können korrigiert werden, indem man auf ein ungestörtes Isotop des Analytelements ausweicht oder indem die Signalintensität

des interferierenden Isotops auf der Analytmasse bestimmt. Dabei muss mindestens ein zweites Isotop des Interferenzelements vorhanden sein, welches in allen Proben mitgemessen wird. Mit Hilfe der Intensität des zweiten Isotops und der vorher ermittelten Korrekturgleichung kann dann die Intensität, die das Interferenzelement auf der Analytmasse hervorruft, korrigiert werden.

Nicht-spektrale Interferenzen, oft auch einfach Matrix-Effekte genannt, basieren darauf, dass viele Prozesse in der ICPMS von der Konzentration aller Ionen in der Probe abhängen. Beispiele hierfür sind eine verschlechterte Ionisierung mit steigender Ionenstärke oder *space charge* Effekte, die auf gegenseitiger Abstoßung und somit Defokussierung von Ionen im Interface-Bereich beruhen. Die umfassende Aufklärung dieser Effekte ist immer noch Gegenstand der Forschung. In der Praxis können nicht-spektrale Interferenzen i.a. durch matrixangepasste Kalibrierung ausgeglichen werden.

In Tabelle 2.4 sind die wichtigsten Interferenzen für die Messung der in dieser Arbeit bestimmten Metalle aufgeführt. In dieser Arbeit wurden zur quantitativen Messung der Elemente die Isotope  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{64}\text{Zn}$  und  $^{208}\text{Pb}$  benutzt.

**Tabelle 2.4:** Übersicht über mögliche Interferenzen bei der analytischen Erfassung der Elemente Al, Fe, Zn und Pb mittels ICPMS. Die angegebenen Teilchen verstehen sich als einfach positiv geladene Ionen.

Element	Isotop	Häufigkeit in %	Interferenz
Al	$^{27}\text{Al}$	100	BeO, BO, CN
Fe	$^{54}\text{Fe}$	5,8	Cr, HClO, ArO, ArN
	$^{56}\text{Fe}$	91,72	ArO, CaO, HClO
	$^{57}\text{Fe}$	2,2	CaO, ArO
	$^{58}\text{Fe}$	0,28	Ni, CaO, ArO
Zn	$^{64}\text{Zn}$	48,6	Ni, TiO, CaO, PO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub>
	$^{66}\text{Zn}$	27,9	TiO, VO, SO <sub>2</sub> , Ba <sup>2+</sup>
	$^{67}\text{Zn}$	4,1	TiO, VO, ArP, ClO <sub>2</sub> , Ba <sup>2+</sup>
	$^{68}\text{Zn}$	18,8	VO, ClO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , TiO, ArS, Ba <sup>2+</sup> , Ce <sup>2+</sup>
	$^{70}\text{Zn}$	0,6	Ge, ClO <sub>2</sub> , ArS, Ce <sup>2+</sup> , Pr <sup>2+</sup>
Pb	$^{204}\text{Pb}$	1,4	Hg, WO
	$^{206}\text{Pb}$	24,1	-
	$^{207}\text{Pb}$	22,1	-
	$^{208}\text{Pb}$	52,4	-

### 2.6.1.6 ICPMS als on-line Detektor für chromatographische Systeme

Es ist möglich, mithilfe eines ICPMS-Geräts zeitaufgelöst Element-Signale zu erfassen. Aus diesem Grund eignet sich die ICPMS zur elementspezifischen Detektion für die Chromatographie. Bisher wurde die ICPMS mit Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) zur Bestimmung verschiedener Elementspezies genutzt [83, 84, 135, 136]. Des Weiteren wurden ICPMS-Geräte als on-line Detektoren für die Feld-Fluss-Fraktionierung (FFF) benutzt, um die Elementzusammensetzung aquatischer Kolloide als Funktion ihrer Größe zu bestimmen und um die Adsorption von Metallionen an verschiedene Größenfraktionen von Kolloiden zu erfassen [137, 138, 139, 88].

## 2.6.2 Charakterisierung von NOM und deren Metall-Komplexen

### 2.6.2.1 Größenausschlusschromatographie (SEC)

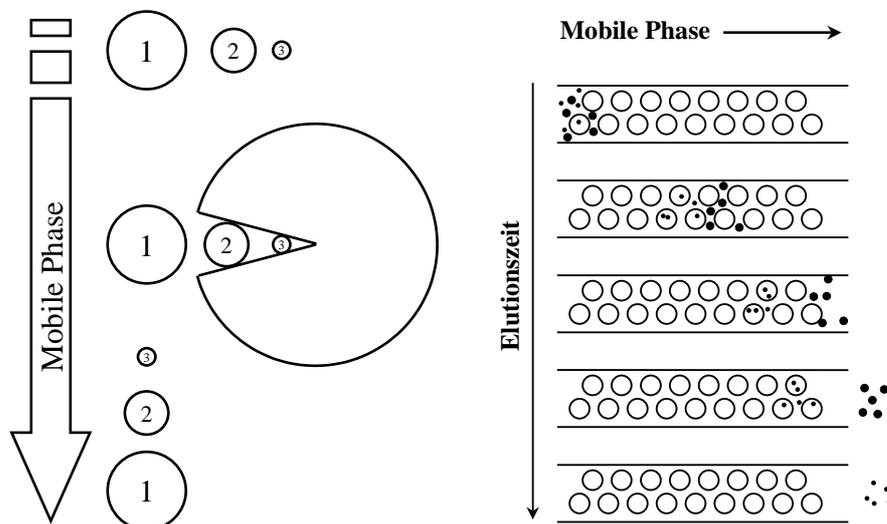
Neben Adsorptions-, Verteilungs- und Ionenaustauschchromatographie gehört die Größenausschlusschromatographie (Size Exclusion Chromatography, SEC), auch Gel-filtrations- oder Gelpermeationschromatographie genannt, zu den klassischen chromatographischen Trenntechniken. Im Unterschied zu den anderen chromatographischen Verfahren beruht der Trennmechanismus bei der SEC nicht auf einer Enthalpie-, sondern auf einer Entropieänderung der aufzutrennenden Moleküle beim Durchwandern der Trennsäule [140]. Beim Transport durch das poröse Trenngel können kleine Moleküle weiter in das Innere des Gels diffundieren als große Moleküle. Somit werden kleine Moleküle stärker retardiert als große und eluieren später. Abbildung 2.11 zeigt schematisch den Trennmechanismus bei der SEC.

Unter idealen Trennbedingungen ist der hydrodynamische Radius des jeweiligen Moleküls der entscheidende Parameter für die Auftrennung. Zur Beschreibung der Retention in der SEC wird der dimensionslose Verteilungskoeffizient  $K_D$  benutzt:

$$K_D = \frac{V_e - V_0}{V_p - V_0} \quad (2.36)$$

Dabei ist  $V_e$  das gemessene Elutionsvolumen des Analyten,  $V_0$  das Ausschlussvolumen, welches das Elutionsvolumen einer nicht-retardierten Substanz angibt, und  $V_p$  ist das Permeationsvolumen, welches das dem Eluenten zur Verfügung stehende Volumen angibt (Gesamtvolumen).

Die SEC, ursprünglich entwickelt zur Bestimmung der Molmassenverteilung von Polymeren, wird seit Anfang der sechziger Jahre für die Bestimmung der Größenverteilung von NOM eingesetzt [141, 142]. Die ersten Arbeiten wurden mit Sephadex-Gelen durchgeführt, die aus Dextranen bestehen, die über Epichlorhydrin verknüpft



**Abbildung 2.11:** Schematische Darstellung des Trennmechanismus bei der SEC (aus Mori und Barth [140]).

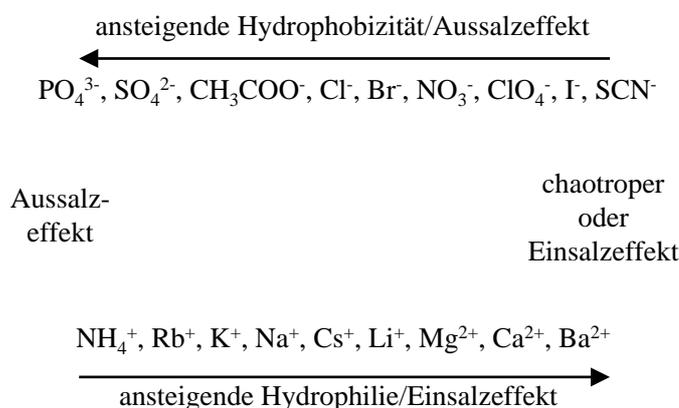
sind. Bereits die ersten Arbeiten zeigten, dass neben der reinen Trennung nach Größe andere Trennmechanismen auftreten können:

- elektrostatische Abstoßung zwischen Analytmolekülen und Gelmatrix (Ionenausschluss)
- Adsorption der Analytmoleküle an der Gelmatrix (enthalpische Wechselwirkung)

Beide Nebeneffekte sind von der Ionenstärke der Probe und des Eluenten abhängig [141, 143, 144]. Bei Eluenten mit geringer Ionenstärke, wie z. B. demineralisiertem Wasser, tritt vor allem Ionenausschluss auf, welcher in der Abstoßung zwischen negativ geladener Geloberfläche und den hauptsächlich negativ geladenen Analytmolekülen begründet ist. Dies führt zu schlechter Auflösung bei der chromatographischen Trennung, weil ein Eindringen der Moleküle ins Gel verhindert wird [144]. Die Adsorption der Analyten an das Gel ist unter diesen Bedingungen meist gering. Die elektrostatische Abstoßung kann durch die Wahl eines geeigneten Puffers, der die elektrische Doppelschicht des Gels komprimiert, abgeschwächt werden.

Der zweite Trennmechanismus, der zu einer Verfälschung der Größentrennung führen kann, beruht auf Adsorption. Diese ist umso stärker, je höher die Ionenstärke

des umgebenden Mediums ist. Hohe Salzkonzentrationen führen zu einer Viskositätsänderung des Wassers aufgrund einer Veränderung der Umorientierungszeit von Wassermolekülen in der Umgebung der gelösten Ionen. Entsprechend der Hofmeisterschen Ionenreihe (lyotrope Reihe) unterscheidet man strukturverstärkende und strukturvermindernde Salze (s. Abbildung 2.12). Strukturverstärkende Salze setzen die Löslichkeit organischer (vor allem unpolarer) Stoffe in Wasser herab (Aussalzeffekt). Der Aussalzeffekt führt dazu, dass es bei Injektion von NOM-Proben mit



**Abbildung 2.12:** Hofmeistersche Ionenreihe (aus Fuchs und Heidt [145]).

hoher Ionenstärke in einen Eluent mit geringer Ionenstärke zum Auftreten von zwei Peaks kommt [141, 143, 146]. Der zweite Peak beruht auf der hohen Ionenstärkedifferenz zwischen Probe und Eluent und wird in der anglistischen Literatur als *salt boundary peak* bezeichnet. Er kommt dadurch zustande, dass in der Zone hoher Ionenstärke aufgrund des Aussalzeffektes Analytmoleküle am Gel adsorbieren, retardiert werden und sich im nachfolgenden Eluenten mit geringer Ionenstärke wieder lösen [26]. Das Entstehen eines *salt boundary peak* hängt davon ab, wie groß der Unterschied in der Ionenstärke zwischen Eluent und Probenzone und wie groß das injizierte Volumen ist.

Es lassen sich zusammenfassend zwei Trennmechanismen identifizieren, die die reine Größenauftrennung, die in der SEC angestrebt ist, stören: die elektrostatische Abstoßung zwischen Gel und Analyt und der Aussalzeffekt [140]. Ziel der Methodenentwicklung ist es, die Nebeneffekte zu minimieren. Dies ist umso schwieriger, als mit steigender Ionenstärke im Eluenten der Aussalzeffekt zunimmt, während die elektrostatische Abstoßung abnimmt und umgekehrt. In den letzten Jahren wurden verschiedene Puffer eingesetzt, um die beschriebenen Nebeneffekte zu umgehen, z. B. Tris ( $\alpha, \alpha, \alpha$ -Tris(4-Hydroxymethyl)-Methylamin) [146, 147], Phosphat [148, 149] oder Tetraborat [150]. Allerdings konnten die Nebeneffekte nicht vollständig elimi-

niert werden [150, 151]. Trotzdem konnte gezeigt werden, dass die Trennung von NOM mithilfe von SEC hauptsächlich auf Größentrennung beruht [152, 147, 153].

Seit Beginn der achtziger Jahre stehen leistungsfähigere TSK-Trenngele (Tosohaas) zur Verfügung, die aufgrund ihrer Hydrophilie NOM weniger stark adsorbieren [148]. TSK-Gele, die ein Co-Polymerisat aus Ethylenglykol und Methacrylat-Polymeren darstellen und eine geringe negative Ladung aufweisen (5-18  $\mu\text{eq/mL}$ ), gehören mittlerweile zu den meist verwendeten Trenngelen für die Größenfraktionierung von NOM [154, 155, 83, 156, 25]. Auch bei diesen Gelen ist es notwendig, einen Puffer zu verwenden, um elektrostatische Abstoßung zu unterdrücken [149, 21].

Wie bereits erwähnt, beruht der Trennmechanismus der SEC auf der Trennung nach hydrodynamischem Radius der Moleküle. Sind die zu trennenden Moleküle bekannt bzw. existieren Kalibrierstandards, die die gleiche Struktur wie die zu analysierenden Proben haben, so kann die Molekulargewichtsverteilung der Probenmoleküle ermittelt werden. Aufgrund ihrer Polydispersität fehlen für NOM bisher geeignete Kalibrierstandards, die die richtige und präzise Molekülmassenbestimmung erlauben [21].

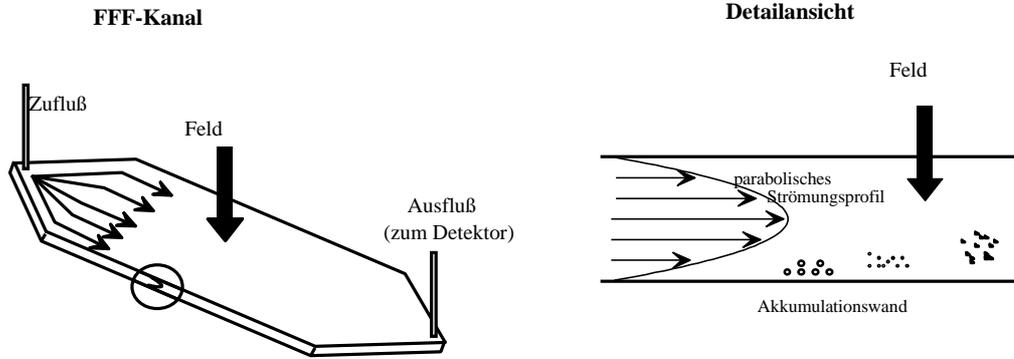
### 2.6.2.2 Asymmetrische Fluss Feld-Fluss Fraktionierung (AF<sup>4</sup>)

Die Feld-Fluss Fraktionierung (FFF) wurde 1966 erstmals von Giddings vorgestellt [157]. Es handelt sich bei der FFF um ein chromatographisches Trennverfahren. Der Trennmechanismus besteht generell darin, dass ein Feld rechtwinklig zu einem laminar durchströmten Kanal angelegt wird. Je nach den Eigenschaften der zu trennenden Partikel kann es sich dabei um ein Zentrifugalfeld, ein Temperaturfeld, ein elektrisches Feld oder ein Strömungsfeld handeln [158]. Durch das Feld werden die Partikel unterschiedlich stark beeinflusst. Dadurch halten sich die Partikel mit gleichen Eigenschaften im statistischen Mittel in einer bestimmten Schicht der laminaren Strömung auf und werden von Partikeln mit anderen Eigenschaften getrennt. So können Partikel im Gravitationsfeld nach Dichte, im Strömungsfeld nach hydrodynamischem Durchmesser oder im elektrischen Feld nach Ladung getrennt werden [159, 160, 161].

Partikel, die unterschiedliche hydrodynamische Durchmesser aufweisen, können mit der Fluss Feld-Fluss Fraktionierung getrennt werden. Im Falle der Fluss-FFF wird die Kraft durch einen Fluss quer zur Hauptströmungsrichtung aufgebracht. Das Trennprinzip ist in Abbildung 2.13 dargestellt. Die auf die Probe wirkende Querkraft  $F_f$  ergibt sich nach dem Stokeschen Gesetz:

$$F_f = 3\pi\eta ds_F \quad (2.37)$$

Hierbei ist  $\eta$  die dynamische Viskosität,  $d$  der hydrodynamische Durchmesser der Partikel und  $s_F$  die Strömungsgeschwindigkeit. Im normalen Modus stellt sich ein Kräftegleichgewicht zwischen der Querkraft und der aus der Rückdiffusion der



**Abbildung 2.13:** Schematische Darstellung des Trennmechanismus bei der Flussfeld-Fraktionierung.

Partikel zur Kanalmitte resultierenden Kraft ein. Dadurch ergibt sich ein exponentielles Konzentrationsprofil, wobei an der Kanalwand die höchste Konzentration vorliegt. Das Konzentrationsprofil von kleinen Partikeln fällt langsamer ab als das von großen. Somit befinden sich kleine Partikel überwiegend in Schichten mit einem größeren Abstand von der Kanalwand. Wird diesem Konzentrationsprofil ein laminares Strömungsprofil überlagert, so werden kleine Partikel schneller transportiert als große Partikel. Für den Retentionsparameter  $\lambda$  gilt [162]:

$$\lambda = \frac{l}{w} = \frac{kTV_{leer}}{3\pi\eta V_c dw^2}, \quad (2.38)$$

wobei  $l$  die Schichtdicke der Partikelwolke,  $w$  die Dicke des Kanals,  $k$  die Boltzmannkonstante,  $T$  die Temperatur,  $V_{leer}$  das Leervolumen des Kanals und  $V_c$  der Volumenstrom des Querflusses ist. Das Retentionsverhältnis  $R$ , das Verhältnis aus dem Leerkanalvolumen und dem Elutionsvolumen der Probe berechnet sich wie folgt [162]:

$$R = \frac{V_{leer}}{V_R} = 6\lambda \left( \coth \frac{1}{2\lambda} - 2\lambda \right) \quad (2.39)$$

Ist  $\lambda$  auf diese Weise bestimmt worden, kann mit der folgenden Gleichung der Diffusionskoeffizient  $D$  berechnet werden.

$$D = \frac{\lambda w^2 V_c}{V_{leer}} \quad (2.40)$$

Mit Hilfe der Stokes-Einstein-Beziehung ist es dann möglich, den hydrodynamischen Durchmesser  $d$  der Partikel zu bestimmen.

$$d = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (2.41)$$

Bei der AF<sup>4</sup> besteht die obere Kanalbegrenzung aus einer geschlossenen Platte. Der Querfluss entsteht durch die Aufteilung des in den Kanal gepumpten Trägerstroms in zwei Teilströme. Der erste Teilstrom transportiert die Probe durch den Kanal und verläßt ihn durch den Auslass am Kanalende. Der zweite Teilstrom geht durch die sich am Kanalboden befindliche Membran und bildet den eigentlichen Querstrom. Durch diesen Querstrom wird bei der AF<sup>4</sup> die für die Trennung erforderliche Kraft senkrecht zur Hauptströmungsrichtung aufgebracht. Der Vorteil der AF<sup>4</sup> gegenüber der symmetrischen Fluss Feld-Fluss Fraktionierung (SF<sup>4</sup>) liegt im höheren Auflösungsvermögen [163].

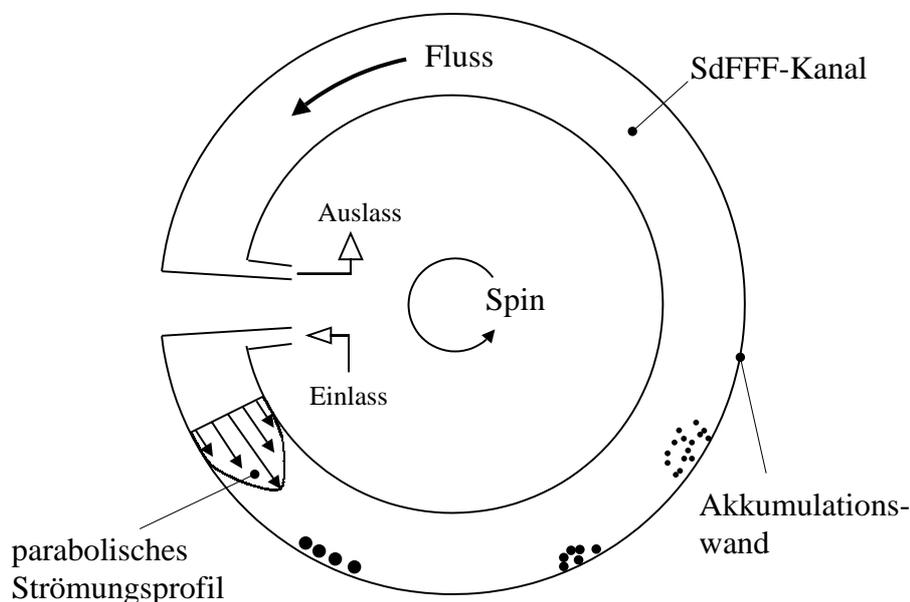
In den letzten Jahren wurden die SF<sup>4</sup> und die AF<sup>4</sup> verstärkt als Alternative zur SEC eingesetzt, um Molekulargewichtsverteilungen von NOM zu bestimmen [164, 165]. Ein expliziter Vergleich der Methoden ergab gute Übereinstimmung der Ergebnisse [166]. Des Weiteren wurden elementspezifische Detektoren benutzt, um die Metallkomplexierung durch NOM in verschiedenen Größenfraktionen zu untersuchen [88, 89, 163].

### 2.6.3 Charakterisierung von mineralischen Kolloidsuspensionen

#### 2.6.3.1 Sedimentations Feld-Fluss Fraktionierung (SdFFF)

Bei der Sedimentations Feld-Fluss Fraktionierung wird das unterschiedliche Sedimentationsverhalten von Partikeln unterschiedlicher Größe (bei gleicher Dichte) zur Trennung ausgenutzt. Zur Trennung werden die Partikel mit einem Trägerstrom durch einen dünnen Kanal transportiert, der sich auf dem Umfang einer Zentrifuge befindet. Die Stärke des Zentrifugalfeldes kann durch die Umdrehungsgeschwindigkeit eingestellt werden. Besitzen die Partikel gleiche Dichte, so werden größere Partikel dichter an die äußere Wand des Kanals, die Akkumulationswand, gedrückt als kleinere Partikel. Dadurch werden die kleineren Partikel schneller in der laminaren Strömung transportiert als große Partikel und eluieren früher aus dem Kanal. Das Trennprinzip ist in Abbildung 2.14 veranschaulicht.

Gelöste Substanzen und Partikel, die so klein sind, dass sie nicht zurückgehalten werden, eluieren nach einem ausgetauschten Kanalvolumen. Es entsteht der sog. *void*



**Abbildung 2.14:** Schematische Darstellung des Trennmechanismus bei der Sedimentations Feld-Fluss Fraktionierung (aus Giddings et al. [159]).

*peak*. Über Substanzen, welche im *void peak* eluieren, kann keine Aussage bezüglich ihrer Größe gemacht werden. Ziel der Methodenentwicklung ist es, den *void peak* möglichst klein zu halten. Dies kann i.a. durch Erhöhung der Umdrehungsgeschwindigkeit der Zentrifuge geschehen. Bei zu hohen Umdrehungsgeschwindigkeiten kann allerdings ein Übergang vom normalen Betriebsmodus in den sterischen Modus erfolgen. Im sterischen Modus werden alle Partikel an die Akkumulationswand gedrückt. Größere Partikel ragen nun weiter in das laminare Strömungsprofil als kleine Partikel. Die Elutionsreihenfolge kehrt sich um [167, 168]. Um eine größenbasierte Trennung zu gewährleisten, muss der sterische Modus vermieden werden. Bei heterogenen Suspensionen, die eine sehr breite Größenverteilung der Partikel aufweisen, muss u. U. eine Vortrennung der Partikel erfolgen (z. B. mittels Sedimentation oder Zentrifugation), da entweder ein zu großer *void peak* entsteht oder der Übergang in den sterischen Modus erfolgt. Die Größenverteilungen der beiden Fraktionen können dann mit unterschiedlichen Methoden mit Hilfe der SdFFF bestimmt werden.

Die Größe der Partikel kann aus ihrer Retentionszeit unter bekannten Fraktionierungsbedingungen berechnet werden. Die dazu benötigten Gleichungen und Annah-

men werden im Folgenden vorgestellt. Aus dem Kräftegleichgewicht von Zentrifugalkraft und Reibungskraft lässt sich die Sedimentationsgeschwindigkeit berechnen zu:

$$s_S = \frac{m_{eff} r_Z \omega^2}{f} \quad (2.42)$$

Dabei ist  $s_S$  die Sedimentationsgeschwindigkeit,  $r_Z$  der Radius der Zentrifuge,  $m_{eff}$  die effektive Masse des Partikels in der Lösung und  $\omega$  die Winkelgeschwindigkeit. Der Reibungskoeffizient  $f$  ist nach der Stokesschen Gleichung für kugelförmige Partikel definiert als:

$$f = 6\pi\eta a \quad (2.43)$$

Hier ist  $\eta$  die dynamische Viskosität und  $a$  der Radius der Partikel. Der Zusammenhang zwischen dem Reibungskoeffizienten und dem Diffusionskoeffizienten ist durch die Stokes-Einstein Beziehung gegeben:

$$f = \frac{kT}{D} \quad (2.44)$$

mit der Boltzmann-Konstante  $k$ , der absoluten Temperatur  $T$  und dem Diffusionskoeffizienten  $D$ . Für die Diffusionsgeschwindigkeit der Partikel in Suspension gilt:

$$s_D = -\frac{D}{c} \frac{dc}{dx} \quad (2.45)$$

mit der Konzentration  $c$  und der Ortskoordinate  $x$ . Im Gleichgewicht, d. h. wenn Sedimentationsgeschwindigkeit und Diffusionsgeschwindigkeit gleich groß sind, ergibt sich:

$$-\frac{D}{c} \frac{dc}{dx} = \frac{m_{eff} r_Z \omega^2}{f} \quad (2.46)$$

Trennung der Variablen liefert:

$$d \ln c = -\frac{m_{eff} r_Z \omega^2}{Df} dx \quad (2.47)$$

Durch Integration erhält man:

$$\frac{c}{c_0} = \exp \left\{ -\frac{m_{eff} r_Z \omega^2}{fD} x \right\} = \exp \left\{ -\frac{x}{l} \right\} \quad (2.48)$$

mit

$$l = \frac{Df}{m_{eff}r_Z\omega^2} \quad (2.49)$$

Das bedeutet, dass die Konzentration der Partikel von der Akkumulationswand zur Kanalmitte hin exponentiell abnimmt. Der Parameter  $l$  wird als mittlere Schichtdicke der Partikelwolke mit bestimmter Partikelgröße bezeichnet.  $l$  nimmt mit zunehmender Größe und Dichtedifferenz der Partikel ab. Zur Beschreibung der Retention wird der dimensionslose Retentionsparameter  $\lambda$  benutzt [162]:

$$\lambda = \frac{l}{w}, \quad (2.50)$$

wobei  $w$  die Dicke des Kanals ist. Unter Verwendung der Gleichungen 2.44 und 2.49 und unter der Annahme kugelförmiger Partikel erhält man:

$$\lambda = \frac{6kT}{\pi d^3 \Delta\rho r_Z \omega^2 w} \quad (2.51)$$

Hier ist  $\Delta\rho$  die Dichtedifferenz zwischen den Partikeln und dem umgebenden Medium und  $d$  ist der Partikeldurchmesser. Des Weiteren wurde das Retentionsverhältnis  $R$  eingeführt [162]. Für kleine  $\lambda$  erhält man:

$$R = 6\lambda \quad (2.52)$$

Nach Yang et al. [169] ist der Zusammenhang zwischen der Retentionszeit und dem Partikeldurchmesser für zeitlich veränderliche Zentrifugalfelder gegeben durch:

$$L_K = \int_0^{t_R} R v_F dt \quad (2.53)$$

$L_K$  ist die Länge des Kanals,  $t_R$  ist die Retentionszeit und  $v_F$  ist die Fließgeschwindigkeit des Eluenten. Durch Integration erhält man:

$$d = \sqrt[3]{\frac{36kT v_F}{\pi \Delta\rho r_Z \omega^2 L_K} \int_0^{t_R} \frac{1}{\omega^2} dt} \quad (2.54)$$

Durch numerische Integration von Gleichung 2.54 kann bei bekannter Umdrehungsfrequenz der Zentrifuge der Durchmesser der eluierenden Partikel als Funktion der Retentionszeit  $t_R$  berechnet werden.

Die Kopplung von SdFFF und ICPMS wurde erstmals 1991 von Beckett beschrieben [170]. Seitdem wurde diese analytische Anordnung zur Charakterisierung von natürlichen Kolloiden, wie Tonmineralsuspensionen [171], Flusswasserkolloiden [137] und Bodenkolloiden [172] genutzt. Zudem wurde die Adsorption von Metallionen an mineralische Kolloide untersucht [138, 173].

### 2.6.3.2 Photonenkorrelationspektroskopie (PCS)

In der PCS wird die Streuung von Laserlicht durch eine Suspension in einem bestimmten Winkel zum einfallenden Lichtstrahl gemessen. Die Diffusion der Partikel in durchstrahlten Volumen führt zu einer Änderung der Frequenz im gestreuten Lichtstrahl. Diese Frequenz ist abhängig vom Diffusionskoeffizienten der Partikel. Unter der Annahme sphärischer Partikel kann mithilfe der Stokes-Einstein-Gleichung 2.44 aus den Messwerten eine Partikelgrößenverteilung berechnet werden.

## 2.7 Modellierung

### 2.7.1 Metallspeziationsmodelle

Metallionen bilden in wässrigen Lösungen entsprechend der Anwesenheit von anorganischen oder organischen Komplexbildnern verschiedene Spezies aus. Die Verteilung eines Elements in seine Spezies kann berechnet werden, wenn die Zusammensetzung der Lösung und die Bindungskonstanten des betrachteten Metallions mit den vorhandenen Liganden bekannt sind. Zu diesem Zweck wurden eine Reihe von Computerprogrammen entwickelt, die diese Berechnungen durchführen: Phreeqc [174], HYDRAQL [175], MINTEQA2 [176], WHAM [177], um nur einige zu nennen.

Im Folgenden werden die Basisgleichungen, nach denen das Programm Phreeqc die Berechnung der Speziesverteilung durchführt, kurz dargestellt. Die Unbekannten einer jeden Berechnung sind die Aktivität  $a_i$ , der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_i$ , die Molalität  $m_i$  und die Stoffmenge in Lösung  $n_i$  einer Spezies  $i$ . Diese Größen sind über folgende Gleichungen miteinander verknüpft:

$$a_i = \gamma_i m_i \quad n_i = m_i W_{aq}, \quad (2.55)$$

wobei  $W_{aq}$  die Wassermasse in der Lösung ist. Für jedes Element ist genau eine *Masterspezies* definiert, z. B.  $\text{Ca}^{2+}$  für Ca oder, wenn ein Element in Lösung mehrere Oxidationsstufen aufweisen kann, eine Masterspezies pro Oxidationsstufe, z. B.  $\text{Fe}^{3+}$  für Eisen(III). Das Massenwirkungsgesetz für eine Spezies, die sich aus mehreren Masterspezies zusammensetzt lautet:

$$K_i = a_i \prod_m a_m^{-c_{m,i}} \quad (2.56)$$

mit den stöchiometrischen Koeffizienten  $c_{m,i}$  der Masterspezies  $m$  in der Spezies  $i$ .  $K_i$  ist eine thermodynamische Konstante, die lediglich von der Temperatur abhängt. Die Stoffmenge einer Spezies in Lösung lässt sich mit Gleichung 2.56 berechnen zu:

$$n_i = m_i W_{aq} = K_i W_{aq} \frac{\prod_m a_m^{-c_{m,i}}}{\gamma_i} \quad (2.57)$$

Sind in einer Lösung verschiedene Spezies vorhanden, die sich wiederum aus verschiedenen Masterspezies zusammensetzen, so muss Gleichung 2.57 für jede Spezies erstellt werden. Die Lösung des daraus resultierenden Gleichungssystems erfolgt mit dem Newton-Raphson-Algorithmus, der das vollständige Differential von  $n_i$  zur Iteration benutzt:

$$dn_i = n_i \left[ d\ln(W_{aq}) + \sum c_{m,i} d\ln(a_m) - \frac{d}{d\mu} \ln(\gamma_i) d\mu \right] \quad (2.58)$$

Dabei ist  $\mu$  die Ionenstärke:

$$\mu = 0,5 \sum_i c_i z_i^2 \quad (2.59)$$

mit der Ladung  $z_i$  der Spezies  $i$ . Der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_i$  wird standardmäßig mit der Davies-Gleichung berechnet:

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left( \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,3\mu \right) \quad (2.60)$$

Zur Verfügung steht allerdings auch die Debye-Hückel-Gleichung:

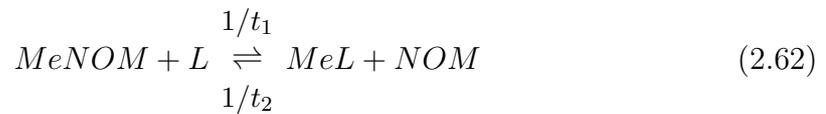
$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + Ba_i^0 \sqrt{\mu}} + b_i \mu \quad (2.61)$$

$A$  und  $B$  sind Konstanten, die nur von der Temperatur abhängen und  $a_i^0$  und  $b_i$  sind ionenspezifische Parameter. Die Gleichungen 2.60 und 2.61 sind nur bei relativ geringen Ionenstärken (z. B. Trink- und Abwasser, nicht aber Meerwasser) gültig.

Speziationsprogramme wurden mehr oder minder erfolgreich angewandt, um die Komplexierung von Metallionen durch NOM zu beschreiben. Mit dem Modell WHAM war eine zufriedenstellende Beschreibung der Löslichkeit von Al in Waldböden unter Einbeziehung der organischen Spezies möglich [94, 95]. Die Berechnung der durch organische Liganden komplexierten Metallionen in Deponiesickerwasser war ebenso mit dem WHAM-Modell nach Anpassung der Bindungskonstanten möglich. Die in der Datenbank des Modells MINTEQA2 enthaltenen Parameter mussten zu diesem Zweck nicht angepasst werden, sondern lieferten direkt eine gute Beschreibung des Komplexgleichgewichts [105]. Die Beschreibung der pH-Abhängigkeit der Komplexbildungskonstanten gelang allerdings nur mit dem WHAM-Modell zufriedenstellend [66].

### 2.7.2 Modellierung der Umkomplexierungskinetik von Metallionen aus NOM-Komplexen durch einen starken Konkurrenzliganden

Durch Zugabe eines starken Liganden  $L$  zu einer NOM-Lösung werden freie Metallionen  $Me$  an den Liganden gebunden. Zusätzlich kann ein Teil der an NOM gebundenen Metallionen  $MeNOM$  aus ihren Komplexen dissoziieren und durch  $L$  komplexiert werden. Für diese Reaktion kann folgende Reaktionsgleichung aufgestellt werden:



$t_1$  und  $t_2$  sind die Zeitkonstanten der Reaktionen. Daraus ergibt sich folgendes Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{d[MeNOM]}{dt} = - \underbrace{\frac{1}{t_1}[L]}_{1/t_0} [MeNOM] + \frac{1}{t_2} [MeL][NOM] \quad (2.63)$$

Unter der Voraussetzung, dass  $[L]$  sehr viel größer ist als  $[MeNOM]$ , kann davon ausgegangen werden, dass sich  $[L]$  im Verlauf der Reaktion nur wenig ändert und dass die Rückreaktion vernachlässigbar ist. Somit kann folgendes Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung bezüglich der Konzentration der an NOM gebundenen Metalle  $[MeNOM]$  angenommen werden:

$$\frac{d[MeNOM]}{dt} = - \frac{1}{t_0} [MeNOM] \quad (2.64)$$

Dabei ist  $[MeNOM]$  die Konzentration der reversibel an NOM gebundenen Metallionen und  $t_0$  die Zeitkonstante der Reaktion. Trennung der Variablen und Integration liefert:

$$[MeNOM] = [MeNOM]_0 \cdot e^{-\frac{t}{t_0}} \quad (2.65)$$

$[MeNOM]_0$  ist die zum Zeitpunkt  $t = 0$  vorliegende austauschbare Konzentration des Metall-NOM-Komplexes. Gleichung 2.65 berücksichtigt nicht, dass sich ein stationärer Zustand zwischen dem Anteil der Metallionen, der an NOM gebunden ist, und dem Anteil, der an den Konkurrenzliganden gebunden ist, einstellen kann. Somit sinkt die Konzentration des an NOM gebundenen Metalls nicht auf Null ab. Um den stationären Zustand im Modell zu erfassen, wurde das Modell um den additiven Term  $[MeNOM]_{stat}$ , der diese Konzentration widerspiegelt, erweitert. Damit erhält man folgenden Ausdruck:

$$[MeNOM] = [MeNOM]_0 \cdot e^{-\frac{t}{t_0}} + [MeNOM]_{stat} \quad (2.66)$$

### 2.7.3 Modellierung der Dissoziationskinetik von Metall-NOM-Komplexen

Zur Bestimmung der Dissoziationskinetik von Metall-NOM-Komplexen können Kationenaustauschergel verwendet werden. Ungebundene Metallionen adsorbieren an diesen Gelen, während NOM und Metall-NOM-Komplexe keine Bindung eingehen. Durch die Bindung freier Metallionen an das Gel wird das Komplexgleichgewicht derart verschoben, dass Metallionen aus den Komplexen dissoziieren. Für die Dissoziation der Metall-NOM-Komplexe kann die folgende Gleichung angegeben werden:



Für den Kationenaustausch der Metallionen am Gel gilt:



Für diese Reaktionen können folgende Geschwindigkeitsgesetze aufgestellt werden:

$$\frac{d[MeNOM]}{dt} = -\frac{1}{t_1}[MeNOM] + \frac{1}{t_2}[Me][NOM] \quad (2.69)$$

$$\frac{d[Me]}{dt} = -\underbrace{\frac{1}{t_3}[Gel]}_{1/t_3}[Me] + \frac{1}{t_4}[MeGel] \quad (2.70)$$

$[Gel]$  ist die Konzentration der freien Bindungsplätze am Gel, und  $[MeGel]$  die Konzentration der belegten Bindungsplätze. Um das Modell so einfach wie möglich zu halten, wurden die Rückreaktionen vernachlässigt. Die Massenbilanz über alle gelösten Metallspezies, unter der Annahme, dass sich ein stationärer Zustand einstellt, lautet:

$$[Me]_{tot,aq} = [Me] + [MeNOM] + [MeNOM]_{stat} \quad (2.71)$$

Durch Integration der Gleichungen 2.69 und 2.70 und Einsetzen in Gleichung 2.71 erhält man folgenden Ausdruck:

$$[Me]_{tot,aq} = [Me]_0 \cdot e^{-\frac{t}{t_3}} + [MeNOM]_0 \cdot e^{-\frac{t}{t_1}} + [MeNOM]_{stat} \quad (2.72)$$

Die Zeitkonstante der Dissoziationsreaktion der Metall-NOM-Komplexe kann nur mit zufriedenstellender Präzision ermittelt werden, wenn sie wesentlich größer ist als die Zeitkonstante der Kationenaustauschreaktion des freien Metallions am Gel. In diesem Fall ist die Zeitkonstante  $t_3$  des Kationenaustauschs kleiner als die Zeitkonstante  $t_1$  der Dissoziation. Die Gleichung 2.72 reduziert sich dann auf den Ausdruck:

$$[Me]_{tot,aq} = [MeNOM]_0 \cdot e^{-\frac{t}{t_1}} + [MeNOM]_{stat} \quad (2.73)$$

Durch Messung der Gesamtkonzentration an Metall in der Probe als Funktion der Zeit in An- und Abwesenheit von NOM kann ermittelt werden, ob es einen Unterschied zwischen der Kationenaustauschkinetik und der Dissoziationskinetik gibt. Dabei ist zu beachten, dass in den Versuchen mit NOM eine ausreichende Äquilibrierungszeit für die Metall-NOM-Komplexe eingehalten wird, bevor mit dem Kationenaustausch begonnen wird. Die Parameter des Modells können durch inverse Parameteranpassung mittels nichtlinearer Regression bestimmt werden und dienen dem Stofftransportmodell als Eingangsparameter.

### 2.7.4 Stofftransportmodelle

Das bisher am häufigsten in der Literatur eingesetzte Modell zur Beschreibung des reaktiven Stofftransports in Aquiferen beruht auf der eindimensionalen Form der Konvektions-Dispersionsgleichung (KDV) [178, 179]:

$$\frac{dc}{dt} + \frac{\rho}{\epsilon_{eff}} \frac{dq}{dt} = D_L \frac{d^2c}{dx^2} - v_a \frac{dc}{dx}, \quad (2.74)$$

wobei  $c$  die Konzentration,  $q$  die Beladung,  $\rho$  die Dichte der Schüttung,  $\epsilon_{eff}$  die effektive Porosität,  $D_L$  der longitudinale Dispersionskoeffizient,  $v_a$  die Abstandsgeschwindigkeit,  $t$  die Zeit und  $x$  die Ortskoordinate in Strömungsrichtung sind.

Wie bereits erläutert, können die Parameter  $D_L$ ,  $v_a$  und  $\epsilon_{eff}$  aus einem Tracerexperiment bestimmt werden. Schwieriger ist es, eine Funktion für den Term  $dq/dt$  zu ermitteln, der die Sorptionsparameter beinhaltet. Kann in jeder infinitesimalen kleinen Schicht Sorptionsgleichgewicht angenommen werden, so kann für  $q = f(c)$  eine Isothermengleichung eingesetzt werden. Ist diese Annahme nicht gerechtfertigt, so müssen Geschwindigkeitsgesetze für die Adsorptions- und Desorptionsreaktionen bestimmt werden, die dann in das Modell eingesetzt werden können. Die Ermittlung

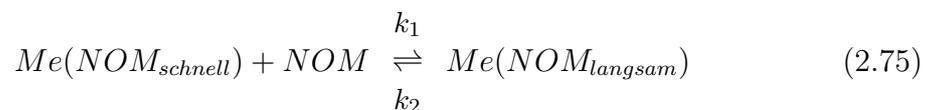
dieser Kinetiken erfolgt normalerweise in Batch-Experimenten. Aufgrund der sehr unterschiedlichen Strömungsverhältnisse von Säulen- und Batch-Versuch (Re-Zahl) ergeben sich unterschiedliche Stoffübergangskoeffizienten in beiden experimentellen Anordnungen. Vielfach wurde deshalb ein Modell für die Sorptionskinetiken in das Modell implementiert, und die enthaltenen Parameter durch inverse Parameteranpassung an die Ergebnisse eines Säulenversuchs bestimmt [107, 180, 181].

Durch Einbindung von Multireaktions- und Multikomponentenmodellen wurde die KDV erweitert, um das Vorhandensein verschiedener Bindungsplätze an der Festphase zu berücksichtigen [180]. Allerdings ist die KDV für die Beschreibung von Zweiphasensystemen aufgestellt worden und somit nicht geeignet, den kolloidalen Stofftransport von Schadstoffen zu beschreiben, wo die Wechselwirkung mit einer dritten Phase, den Kolloiden, zu berücksichtigen ist.

Zur numerischen Lösung der KDV und inverser Parameteranpassung des Modells an Messwerte wurden verschiedene Computerprogramme wie CXTFIT [182] oder MODFLOW [183] entwickelt.

Ein anderes Modell beruht auf der Zerlegung einer durchströmten Strecke in kleine Schichten (Boxenmodell). Dieses Modell ist z. B. in den Speziationscode Phreeqc eingebunden. In jeder dünnen Schicht wird eine Speziationsrechnung durchgeführt. Die berechneten Spezies einer Schicht werden in die nächste Schicht weitergegeben. Es ist möglich, die Bildung von Sorptiv-Kolloid-Spezies mit in die Rechnung einzubeziehen. Allerdings ist nur die Gleichgewichtsberechnung möglich. Es können keine kinetischen Effekte berücksichtigt werden; die hydrodynamische Dispersion ist nur unzureichend beschrieben.

Deshalb wurden Modelle entwickelt, die die Bindung der Schadstoffe an mobile Kolloide einbeziehen. Eines dieser Modelle ist das *Kinetically Controlled Availability Modell* (KICAM), welches für den Transport von Americium (Am) durch NOM entwickelt wurde [184]. Das Modell geht von einem zweistufigen Bindungsprozess von Am an NOM aus: einer schnellen Reaktion von anorganischem Am ( $Me$ ) mit  $NOM$  und einem weiteren langsamen Prozess, in dem das schnell verfügbare Am ( $Me(NOM_{schnell})$ ) in eine festere Bindungsform mit den  $NOM$  ( $Me(NOM_{langsam})$ ) übergeht. Die Bindung an eine Festphase ( $Oberfl$ ) erfolgt über die anorganische Metallspezies  $Me$ , d. h. vorhandene Metall-NOM-Komplexe müssen erst dissoziieren, bevor das Metallion an die Festphase adsorbieren kann ( $MeOberfl$ ). Allgemein lassen sich die Reaktionsgleichungen wie folgt formulieren:





$k_i$  sind die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen. Unter der Annahme, dass es sich um Elementarreaktionen handelt, ergeben sich folgende Geschwindigkeitsgesetze:

$$\frac{d[Me(NOM_{langsam})]}{dt} = k_1[NOM][Me(NOM_{schnell})] - k_2[Me(NOM_{langsam})] \quad (2.78)$$

$$\frac{d[Me(NOM_{schnell})]}{dt} = k_2[Me(NOM_{langsam})] + k_3[NOM][Me] - (k_1[NOM] + k_4)[Me(NOM_{schnell})] \quad (2.79)$$

$$\frac{d[Me]}{dt} = k_4[Me(NOM_{schnell})] + k_5[MeOberfl] - (k_3[NOM] + k_6[Oberfl])[Me] \quad (2.80)$$

$$\frac{d[MeOberfl]}{dt} = k_6[Oberfl][Me] - k_5[MeOberfl] \quad (2.81)$$

Die benötigten Geschwindigkeitskonstanten können aus Batch- und Säulenversuchen bestimmt werden. Zur Berechnung des NOM-getragenen Transports wurde das Computerprogramm K1D entwickelt [185], in welches das hier vorgestellte Modell KICAM implementiert wurde. Es konnte gezeigt werden, dass sich das Programm in Verbindung mit dem KICAM-Modell für die Beschreibung des NOM-getragenen Am-Transports eignet [186].



Nicht in der Erkenntnis liegt das Glück,  
sondern im Erwerben der Erkenntnis.

Edgar Alan Poe

## 3 Materialien und Methoden

### 3.1 Substanzen

#### 3.1.1 Wasser und Chemikalien

Zum Ansetzen von Lösungen, Standards und zur Verdünnung wurde ausschließlich demineralisiertes Wasser (Milli-Q Plus, Millipore) verwendet, zur Einstellung des pH-Wertes und zur Stabilisierung von Proben Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$  suprapur, 65 %, Merck). Stabilisierte Proben enthielten 1 % Säure. Wenn nötig, wurde der pH-Wert mittels Natronlauge ( $\text{NaOH}$  suprapur, Merck) angehoben. Die Einstellung der Ionenstärke in den Lösungen erfolgte mit Natriumperchlorat ( $\text{NaClO}_4$  p.a., Fluka). Die Kalibrierung des ICPMS wurde mit Mischstandards, die aus ICP-Einzelementstandards (Merck) hergestellt wurden, durchgeführt. Zur Qualitätssicherung wurden folgende Standardreferenzmaterialien eingesetzt:

- NBS 1643 D, Trace Elements in Water (National Institute of Standards and Technology)
- T131, T135, T147, T149, T153 (alle vom US Geological Survey, Denver, CO, USA)

Zur Molmassenkalibrierung der SEC und der AF<sup>4</sup> wurden Polymere aus Polystyrolsulfonat (PSS) der Firma Polymer Standard Service, Mainz, benutzt. Zur Bestimmung des Ausschlussvolumens wurde Blue Dextran (p.a., Fluka) und zur Bestimmung des Permeationsvolumens Aceton (p.a., Fluka) verwendet. Auch die Di-Natrium-Ethylendiamintetraessigsäure (> 99 %) zur Umkomplexierung der Metalle aus ihren NOM-Komplexen war von Fluka.

### 3.1.2 Natürliche Organische Substanzen (NOM)

Als NOM-Quelle wurde in dieser Arbeit Wasser des Moorseees Hohlohsee (Schwarzwald) der im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms *Refraktäre Organische Säuren in Gewässern* (ROSIG) durchgeführten 16. Probenahme (weitere Probenbezeichnung: HO16 orig) verwendet. Die Probe wurde direkt nach der Probenahme  $0,45\ \mu\text{m}$  filtriert und dann bei  $4\ ^\circ\text{C}$  im Dunkeln gelagert. In Tabelle 3.1 sind wichtige Basisparameter dargestellt.

Des Weiteren wurde eine durch Ultrafiltration aufkonzentrierte Probe (HO12 K) verwendet. Diese Probe wurde lediglich benutzt, um sie mithilfe eines präparativen SEC-Systems (Äkta, Pharmacia) aufzutrennen und die Metallkonzentrationen in den Fraktionen off-line am ICPMS zu messen. Nach der Ultrafiltration wurden 65 % des DOC im Retentat und 30 % im Permeat gefunden; 5 % gingen verloren. Die Details der Filtration finden sich bei Frimmel und Abbt-Braun [189]. Die Probe wurde vor Gebrauch erneut  $0,45\ \mu\text{m}$  filtriert und dann verdünnt, sodass eine DOC-Konzentration von 158 mg/L eingestellt war. Diese Probe wurde in das präparative System injiziert.

### 3.1.3 Minerale

#### 3.1.3.1 Quarz

Der in dieser Arbeit verwendete Quarz F34 stammt aus den Quarzwerken Frechen. Die Korngrößenverteilung, die chemische Zusammensetzung und andere wichtige Parameter sind in Tabelle 3.2 aufgelistet. Die Ergebnisse einer eigenen Untersuchung der chemischen Zusammensetzung findet sich in Kapitel 4.1.1.

Der Quarz wurde vor seinem Einsatz sechsmal mit  $0,1\ \text{M}\ \text{HNO}_3$ , sechsmal mit  $0,1\ \text{M}\ \text{NaOH}$  und dann bis zur Neutralität mit demineralisiertem Wasser gewaschen, um sowohl adsorbierte Metallionen als auch organische Coatings zu entfernen. Danach wurde der Sand bei  $105\ ^\circ\text{C}$  24 h lang im Trockenschrank getrocknet und dann verschlossen gelagert.

#### 3.1.3.2 Tonminerale

Als Tonminerale wurden das Zweischichtmineral Kaolinit (Gebrüder Dorfner GmbH & Co. Kaolin- und Kristallquarzsandwerke KG, weitere Bezeichnung: KAO) und eine Sedimentmischung mit einem hohen Anteil an 2:1 Mineralen (Montmorillonit K10, Fluka, weitere Bezeichnung: MM) eingesetzt. Beide Tonminerale wurden auf ihre chemische Zusammensetzung mithilfe eines Mikrowellen-Hochdruckaufschlusses untersucht. Des Weiteren wurde die Kristallstruktur mittels röntgendiffraktometrischer Messungen bestimmt. Beide Ergebnisse sind in Kapitel 4.1.2 und in Anhang E aufgeführt.

**Tabelle 3.1:** Wichtige Parameter von Hohlohseewasser.

Parameter	Wert
Datum der Probenahme	14.7.1998
pH-Wert	3,5
elektrische Leitfähigkeit	44 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Temperatur	14,9 $^{\circ}\text{C}$
Sauerstoffkonzentration	7,6 mg/L
DOC bei Probenahme	24,1 mg/L
Anteil FA <sup>a</sup>	45,5 %
Anteil HA <sup>a</sup>	18,7 %
Anteil NHS <sup>a</sup>	32,6 %
Verlust <sup>a</sup>	3,2 %
Protonenaustauschkapazität HO16 FA <sup>b</sup>	14,35 $\pm$ 0,28 $\mu\text{mol}/\text{mg C}$
Protonenaustauschkapazität HO1 orig <sup>b</sup>	10,6 $\mu\text{mol}/\text{mg C}$
Protonenaustauschkapazität HO16 orig <sup>c</sup>	19,5 $\mu\text{mol}/\text{mg C}$
Kupferkomplexierungskapazität FA <sup>d</sup>	3,46 $\pm$ 0,47 $\mu\text{mol}/\text{mg C}$
Kupferkomplexierungskapazität HA <sup>d</sup>	2,66 $\pm$ 0,03 $\mu\text{mol}/\text{mg C}$
Al-Gehalt	10,78 $\mu\text{g}/\text{mg C}$
Fe-Gehalt	47,47 $\mu\text{g}/\text{mg C}$
Zn-Gehalt	58,62 $\mu\text{g}/\text{mg C}$
Pb-Gehalt	-
Anteil C <sup>e</sup>	37,7 %
Anteil H <sup>e</sup>	36,4 %
Anteil O <sup>e</sup>	24,4 %
Anteil N <sup>e</sup>	0,95 %
Anteil S <sup>e</sup>	0,57 %
C/H <sup>e</sup>	1,04
C/O <sup>e</sup>	1,55
H/O <sup>e</sup>	1,50

<sup>a</sup> bestimmt aus der Fraktionierung nach dem IHSS-Schema an XAD-8, <sup>b</sup> bestimmt durch Titration, <sup>c</sup> NMR-Daten aus Lankes [187], <sup>d</sup> nach der Methode von Hopp [188], <sup>e</sup> molare Angaben

**Tabelle 3.2:** Physikalische und chemische Angaben zum Quarz F34 (Herstellerangaben).

Parameter	Wert
Dichte	2,65 g/mL
SiO <sub>2</sub>	99,5 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04 %
theoret. spez. Oberfläche	0,118 m <sup>2</sup> /g
mittlere Korngröße	0,2 mm
0,5 - 0,355 mm	1 %
0,355 - 0,25 mm	15 %
0,25 - 0,125 mm	80 %
0,125 - 0,063 mm	4 %

Vor ihrem Einsatz wurden die Tonminerale folgendermaßen behandelt:

- Quellen in demineralisiertem Wasser (1 Woche)
- 24 h mahlen in einer Kugelmühle (nass)
- Waschen mit 0,1 M KOH (zweimal, 24 h)
- Waschen mit 0,1 M HNO<sub>3</sub> (zweimal, 24 h)
- Überführen in die Na-Form durch Waschen mit 0,1 M NaClO<sub>4</sub> (dreimal, 24 h)
- Waschen mit demineralisiertem Wasser (dreimal, 24 h)
- Aufbewahrung in demineralisiertem Wasser

Die Fest-Flüssig-Trennung zwischen den einzelnen Schritten erfolgte durch Zentrifugation (2700 g, 30 min). Die Stocksuspensionen hatten Konzentrationen von 32,86 g/l für KAO und 32,64 g/L für MM.

## 3.2 Analytische Methoden

### 3.2.1 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICPMS)

Zur Bestimmung der Metallkonzentrationen aus den Säulen- und Schüttelversuchen und als Detektor für die SEC-, SdFFF- und AF<sup>4</sup>-Messungen wurde ein ICPMS von Perkin-Elmer Sciex (Elan 6000) mit Cross-Flow Zerstäuber und Scott-Sprühkammer verwendet. Die Leistung des Geräts wurde jeweils vor einem Messlauf überprüft. Das Gerät wurde bei Bedarf so optimiert, dass die Oxidbildung (CeO/Ce) und die Bildung doppelt geladener Ionen (Ba<sup>2+</sup>/Ba<sup>+</sup>) kleiner als 3 % waren. Die minimal zulässigen Werte für die Empfindlichkeit des Geräts waren für eine 10 µg/L Lösung: 20000 cps (<sup>25</sup>Mg), 90000 cps (<sup>208</sup>Pb) und 120000 cps (<sup>103</sup>Rh). Die relative Standardabweichung musste kleiner als 3 % sein. Wurden diese Werte nicht erreicht, wurde eine Optimierung des Geräts durchgeführt. Typische Geräteeinstellungen sind in Tabelle 3.3 angegeben.

**Tabelle 3.3:** Typische Geräteeinstellungen für die Messungen am ICPMS.

	Gesamtkonzentration	Kopplung
Zerstäubergasfluss	0,95 L/min	0,95 L/min
Generatorleistung	1300 W	1300 W
Modus	Peak Hopping	Peak Hopping
Dwell Time	100 ms	20 ms
Sweeps/Reading	10	4
Readings/Replicate	1	je nach Dauer der chromatographischen Trennung
Replicates	4	1

Zur Verbesserung der Präzision und zur teilweisen Eliminierung der Gerätedrift wurde Rh als interner Standard verwendet. Eine Lösung von 20 µg/L Rh wurde on-line über einen statischen Mischer vor dem Eintritt in den Zerstäuber zur Probenlösung dosiert. Die Bestimmung der Gesamtmetallkonzentration in den Proben aus den Säulen- und Schüttelversuchen wurde nach einem festen Schema durchgeführt. Nach der Kalibrierung des Geräts wurden die Proben in folgendem Zyklus gemessen:

- 1 Blindwert (1 % HNO<sub>3</sub>)
- mindestens 2 verschiedene Standardreferenzmaterialien
- 6 Proben

Die Blindwerte wurden nach dem Messlauf dazu verwendet, die Nachweisgrenzen für diesen Lauf nach der Leerwertmethode (DIN 32645 [190]) zu bestimmen. Die Standardreferenzmaterialien wurden genutzt, um die Gerätedrift zu korrigieren.

Für die quantitative Analyse der hier betrachteten Elemente wurden die Isotope <sup>27</sup>Al, <sup>57</sup>Fe, <sup>64</sup>Zn und <sup>208</sup>Pb benutzt. Eine Interferenzkorrektur wurde nicht durchgeführt, da die Matrix der Probenlösung bekannt und eine Interferenz mit anderen Elementen nicht zu erwarten war.

### 3.2.2 Größenausschlusschromatographie (SEC)

**SEC-ICPMS-Kopplung** Für diese Arbeit wurde ein HPLC-System der Firma Sykam in metallfreier Ausführung verwendet. Das System bestand aus einem Entgaser, einem Eluentenmischer, einer HPLC-Pumpe und einem Autosampler. Drei verschiedene Trennsäulen wurden eingesetzt, deren Eigenschaften in Tabelle 3.4 aufgelistet sind. Durch Messung derselben Proben mit unterschiedlichen Säulen sollte untersucht werden, inwieweit das Analyseergebnis von der Wahl der Trennsäule abhing.

**Tabelle 3.4:** Eigenschaften der eingesetzten SEC-Trennsäulen.

	TSK G3000 PWXL	TSK HW50 S	Superdex 75 HR
Material	Methacrylat	Copolimerisat aus Methacrylsäure und Ethylenglykol	Stützmaterial: Agarose, Trenngel: Dextran
Korngröße	6 $\mu\text{m}$	20 - 40 $\mu\text{m}$	11 - 15 $\mu\text{m}$
Trennbereich	500 - 80000 Da (Globuläre Proteine); 0 - 60000 Da (Dextrane)	500 - 80000 Da (Globuläre Proteine) 500 - 20000 Da (Dextrane)	3000 - 70000 Da (Globuläre Proteine) 500 - 30000 Da (Dextrane)
Abmessungen	7,5 x 300 mm	20 x 250 mm	10 x 300 mm
Mantel	PEEK	Glas	Glas

Die Funktionsweise der Trennsäulen wurde durch Molmassenkalibrierungen überprüft. Diese sind in Anhang B dargestellt. Diese Kalibrierungen können nicht herangezogen werden, um die Molmassenverteilung von NOM zu bestimmen, da das Ergebnis der Trennung sehr stark von den funktionellen Gruppen der zu trennenden Moleküle abhängig und diesbezüglich keine Übereinstimmung zwischen Kalibrator und Analyt gewährleistet ist [191, 21].

Als Detektoren wurden ein UV-Detektor (Linear Instruments UVIS-206,  $\lambda = 254$  nm), ein Fluoreszenzdetektor (Linear Instruments LC-305,  $\lambda_{ex} = 254$  nm,  $\lambda_{em} = 450$  nm) und das ICPMS in Reihe hintereinander geschaltet. Vor dem Eintritt des Eluenten in den Zerstäuber wurde mithilfe eines statischen Mischers eine Lösung von Rh mit einer Konzentration von  $20 \mu\text{g/L}$  als interner Standard für die Messung am ICPMS zudosiert. Die Wiederfindungen von UV-, Fluoreszenz- und Elementsignalen bei der chromatographischen Trennung wurden durch den Vergleich einer Bypassmessung mit der Säulenmessung berechnet.

Alle wichtigen Angaben zur Trennmethode sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst.

**Tabelle 3.5:** Trennbedingungen für die SEC-Messungen.

	TSK G3000 PWXL	TSK HW50 S	Superdex 75 HR
Eluent	50 mM NaClO <sub>4</sub>	50 mM NaClO <sub>4</sub>	10 mM NaClO <sub>4</sub>
Fluss	1 mL/min	1 mL/min	1 mL/min
pH-Wert	5,8	5,8	5,1
Injektionsvolumen	200 $\mu\text{L}$	400 $\mu\text{L}$	400 $\mu\text{L}$

Als Proben wurden HO16 orig (DOC = 18,6 mg/L; pH = 4,1;  $\mu = 10$  mM (NaClO<sub>4</sub>)) und metall-dotierte NOM-Proben eingesetzt. In diesen Proben waren die DOC-Konzentration mit HO16 orig auf 10 mg/L, die Metallkonzentration auf  $10^{-5}$  M, die Ionenstärke auf 10 mM und der pH-Wert auf pH = 5 bzw. pH = 7 eingestellt.

**Bestimmung der Umkomplexierungskinetik von Al und Fe** Die Umkomplexierung der Metalle Al und Fe durch Zugabe von EDTA zu der Probe HO16 orig wurde mithilfe der SEC-ICPMS-Kopplung bestimmt. Dazu wurde zu der Probe EDTA in einer Konzentration von  $10^{-4}$  M gegeben und die Probe dann in bestimmten Zeitabständen in das SEC-ICPMS-System injiziert. Durch die chromatographische Auftrennung der Liganden (NOM und EDTA) konnten die jeweils von beiden Liganden komplexierten Anteile der Metalle quantifiziert werden. Die Versuche

wurden mit der Trennsäule TSK G3000 PWXL durchgeführt. Um einen Gradienten in der EDTA-Konzentration zu vermeiden, wurde der in Tabelle 3.5 beschriebene Eluent durch zusätzliche Einstellung einer EDTA-Konzentration von  $10^{-4}$  M modifiziert. Die EDTA-Konzentration entsprach etwa dem 100-fachen der Konzentration der Metall-NOM-Komplexe. Diese hohe EDTA-Konzentration war eingestellt worden, um die Rückreaktion in Gleichung 2.63 vernachlässigen zu können.

**Präparative SEC** Für die präparative größenausschlusschromatographische Trennung der Probe HO12 K wurde das System Äkta von Pharmacia verwendet. Die Trennung erfolgt mit der auch für die Kopplung benutzten Säule Superdex 75 HR. Als Eluent wurde ein Phosphat-Puffer (28 mM, pH = 6,8) mit einem Fluss von 1 mL/min eingesetzt. Das Injektionsvolumen betrug  $500 \mu\text{L}$ . Während der chromatographischen Trennung wurden 23 Fraktionen à 1 mL gesammelt. Die erste Fraktion wurde nach einem Elutionsvolumen von 1,5 mL gesammelt. Die Trennung wurde 40-mal wiederholt, sodass von jeder Fraktion 40 mL Probe vorhanden waren. Die Proben wurden für die Metallanalytik mit 1 %  $\text{HNO}_3$  stabilisiert. Die Fraktionen wurden anschließend reinjiziert, um die Qualität der Trennung zu überprüfen und die Stabilität der Fraktionen zu untersuchen. Die Ergebnisse finden sich bei Müller et al. [192].

### 3.2.3 Asymmetrische Fluss Feld-Fluss Fraktionierung ( $\text{AF}^4$ )

Die  $\text{AF}^4$ -Messungen wurden mit einem Gerät der Firma Postnova durchgeführt. Die Anlage bestand aus einem Entgaser, zwei HPLC-Pumpen, einem Steuerungsmodul und dem Trennkanal. Als Detektoren dienten ein UV-Detektor von Linear Instruments (UVIS-200,  $\lambda = 254$  nm), ein Fluoreszenz-Detektor von Linear Instruments (LC-305,  $\lambda_{ex} = 254$  nm,  $\lambda_{em} = 450$  nm) und ein ICPMS. Die Zudosierung des internen Standards und die Bestimmung der Wiederfindung bei der  $\text{AF}^4$ -Fraktionierung erfolgte analog den SEC-Messungen. In Tabelle 3.6 sind die Trennbedingungen zusammengefasst.

Es wurden die gleichen Proben wie in den SEC-Messungen (s. Kapitel 3.2.2) eingesetzt.

### 3.2.4 Sedimentations Feld-Fluss Fraktionierung (SdFFF)

Das SdFFF-System bestand aus einer HPLC-Pumpe von Milton-Roy, einem Injektionsventil mit einer  $100 \mu\text{L}$  Injektionsschleife, einer Zentrifuge von FFFractionation Co. Salt Lake City, UT, USA, und einem UV-Detektor von Dionex ( $\lambda = 254$  nm). Für die Untersuchungen mit den Metallen Al, Zn und Pb wurde das System an ein ICPMS (Elan 6000, PE Sciex) gekoppelt, für die Untersuchungen mit Fe wurde ein ICPAES (Optima 3300DV, PE) als elementspezifischer Detektor verwendet,

**Tabelle 3.6:** Trennbedingungen für die AF<sup>4</sup>-Messungen.

Parameter	Wert
Eluent	1 mM NaClO <sub>4</sub>
pH-Wert	6,0
Membran	Nanofiltrationsmembran NF200B (Filmtec Membranes, Material: Polypiperazin, Cutoff: 200 Da, 95 % Atrazin-Rückhalt)
Injektionsvolumen	500 µL
Injektionsfluss	0,1 mL/min
Injektionszeit	660 s
Laminarfluss bei Injektion	2,7 mL/min
Fokussierzeit	60 s
Laminarfluss bei Fokussierung	2,7 mL/min
Laminarfluss am Kanalausgang	0,3 mL/min
Querfluss	90 % (0 - 600 s) 80 % (600 - 1200 s) 60 % (1200 - 1230 s) 20 % (1230 - 1260 s) 10 % (1260 - 1320 s)

da die Nachweisempfindlichkeit für Fe an diesem Gerät höher ist. Nach dem UV-Detektor und vor Eintritt in den Zerstäuber wurde ein interner Standard zudosiert. Für die ICPMS-Messungen bestand der interne Standard aus einer Lösung, die <sup>193</sup>Ir (20 µg/L) und folgende angereicherte Isotopenstandards enthielt: <sup>206</sup>Pb (99,76 %, 18,9 µg/L), <sup>67</sup>Zn (93,11 %, 20,6 µg/L) und <sup>25</sup>Mg (97,87 %, 38,3 µg/L). Dies erlaubte eine direkte Quantifizierung dieser aus dem Kanal eluierenden Elementkonzentrationen nach der Isotopenverdünnungsmethode von Rottmann und Heumann [193]. Als interner Standard für die ICPAES-Messungen wurde eine Lösung von 100 µg/L Rh benutzt. Für die Quantifizierung von Al und Fe wurde eine externe Kalibrierung mit Flüssigstandards in einer Bypassmessung vor der Fraktionierung der Proben durchgeführt.

Im Rahmen der Methodenentwicklung mussten die Fraktionierungsparameter,

aufgrund der hohen Dichtedifferenz zwischen Eluent und den Tonpartikeln ( $\Delta\rho = 1500$  g/L), so gewählt werden, dass ein Übergang vom normalen in den sterischen Modus, wie er von Lee [167] und Myers [168] beschrieben wird, verhindert werden konnte. Die Fraktionierungsmethode ist in Tabelle 3.7 zusammengefasst.

**Tabelle 3.7:** Trennbedingungen für die SdFFF-Messungen.

	KAO	MM
Eluent	$10^{-4}$ M NaOH	Wasser
pH-Wert	10	7
Fluss	2 mL/min	2 mL/min
Anfangsgeschwindigkeit der Zentrifuge	$300 \text{ min}^{-1}$	$300 \text{ min}^{-1}$
Äquilibrationszeit	10 min	10 min
Hold time	5 min	5 min
Decay Parameter	-40 min	-40 min

Die Suspensionen wurden vor der Injektion in das SdFFF-System eine Minute in einem Ultraschallbad dispergiert. Die Wiederfindung bei der Fraktionierung wurde berechnet aus der gemessenen Elution eines bestimmten Elements und der aufgegebenen Konzentration dieses Elements. Dazu wurde das Injektionsvolumen mit der Tonkonzentration und dem Gehalt des betreffenden Elementes, welches aus einem Säureaufschluss ermittelt wurde, multipliziert. Um zu gewährleisten, dass die Tonpartikel im Plasma vollständig zerstört und ionisiert werden, wurde die elementare Zusammensetzung der Suspensionen nach einer Kalibrierung des ICPMS mit Flüssigstandards durch direkte Injektion ins Plasma gemessen und mit den Werten aus dem Säureaufschluss verglichen.

Die Messungen erfolgten am US Geological Survey in Boulder, Colorado, USA. Die Proben wurden eigens vor Ort nach in dem in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Schema angesetzt. Abweichend wurde in diesen Proben eine Ionenstärke von  $\mu = 8$  mM eingestellt. Die Tonkonzentrationen betragen 326 mg/L (MM) und 329 mg/L (KAO). Die Lösungsrestkonzentrationen der Metalle und des DOC und die pH-Werte nach der Adsorption sind in Anhang G dargestellt.

Zum Ansatz dieser Proben wurden ICPMS-Einzelementstandards von High Purity Standards verwendet. NaOH und NaClO<sub>4</sub> waren von Aldrich Chemical Co. Der pH-Wert wurde mit einem Messinstrument und einer Glaselektrode von Beckmann gemessen. Für die DOC-Analysen wurde ein OI 700 Carbon Analyzer verwendet.

Die Proben wurden eine Woche bei  $18 \text{ min}^{-1}$  überkopf geschüttelt. Die Fest-Flüssig-Trennung erfolgte mittels Zentrifugation (25000 g, 2 h).

### 3.2.5 Weitere analytische Verfahren

**Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)** Die Eisenproben aus den Adsorptionsexperimenten wurden mithilfe eines AAS-Gerätes von Perkin-Elmer (4100ZL) analysiert, da die Empfindlichkeit der Messung von Fe an der ICPMS aufgrund der ArO-Interferenz gering ist.

**pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit** Die pH-Wert-Messung erfolgte mit einem pH-Meter der Firma WTW (pH 521), an das eine Hamilton Single Pore Einstab-Glaselektrode angeschlossen war. Die Kalibrierung erfolgte mit Pufferlösungen von pH = 4 und pH = 7.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde in den Säulenversuchen on-line am Säulenauslass gemessen. Dazu diente die Leitfähigkeitsmesszelle LDM/S von WTW. Die Messzelle war an ein Leitfähigkeitsmessgerät angeschlossen, welches wiederum über eine A/D-Wandlerkarte mit einem Rechner verbunden war. Dies ermöglichte die direkte digitale Erfassung der elektrischen Leitfähigkeit.

**Photonenkorrelationspektroskopie (PCS)** Die PCS-Messungen wurden mit einem Gerät der Firma Brookhaven Instruments durchgeführt. Gemessen wurde mit einem He-Ne-Laser bei einer Wellenlänge von 632,8 nm. Der Messwinkel betrug  $90^\circ$ . Die Tonsuspensionen mussten vor der Messung stark verdünnt werden, um einen Overflow des Detektors zu vermeiden. Da sich herausgestellt hatte, dass die Ergebnisse von der Dauer der Dispergierung im Ultraschallbad und der Zeitspanne zwischen Dispergierung und Messung abhängig waren, wurden die Proben gleichermaßen vorbehandelt wie die Proben in den SdFFF-Messungen, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Die Proben wurden eine Minute im Ultraschallbad dispergiert und zehn Minuten später vermessen (Diese Zeit entspricht der Äquilibrierungszeit in der SdFFF).

**Dissolved Organic Carbon (DOC)** Die DOC-Konzentration wurde mit einem Gerät von Shimadzu (TOC 5000) bestimmt. Dazu wurden die  $0,45 \mu\text{m}$ -filtrierten Proben in vorher gut gereinigte Glasröhrchen gegeben. Der DOC-Gehalt wurde über die Differenzmethode ermittelt:  $\text{TC} - \text{TIC} = \text{DOC}$  mit  $\text{TC} = \text{total carbon}$ ,  $\text{TIC} = \text{total inorganic carbon}$ . Das Austreiben des anorganischen Kohlenstoffanteils mittels Phosphorsäure als Kohlendioxid sowie die Injektion der Probe erfolgten automatisch. Die Kalibrierung wurde mit Kaliumhydrogenphthalat-Standards durchgeführt. Da-

bei wurde nach allen 10 Proben ein Standard gemessen. Die Abweichung vom Sollwert betrug in der Regel weniger als 2 % bei einem Messbereich von 1-10 mg/L.

**Säure-Druckaufschluss** Die Tonminerale wurden zur Bestimmung ihrer chemischen Zusammensetzung einem Säureaufschluss unterzogen. Dazu wurde das Mikrowellensystem Milestone (MLS 1200) verwendet. In einem Teflon-Aufschlusskolben wurden 2 mL der Tonsuspensionen mit Konzentrationen von 32,6 g/L (MM) und 32,9 g/L (KAO) mit 0,89 g HNO<sub>3</sub>, 0,99 g HF und 2,36 g HCl versetzt. Die Mikrowelle besaß sechs Stellplätze, sodass jeweils viermal dieselbe Probe, ein Blindwert (Säuren ohne Tonsuspension) und ein Standardreferenzmaterial (Buffalo River Sediment, NIST, SRM 2707) gleichzeitig aufgeschlossen werden konnten. Das Standardreferenzmaterial wurde genutzt, um später die Ergebnisse der Messungen zu korrigieren. Das Aufschlussprogramm der Mikrowelle war: 250 W (1 min), 0 W (1 min), 250 W (5 min), 400 W (5 min), 650 W (5 min). Nach dem Aufschluss wurde in jeden Kolben 8,3 mL einer gesättigten H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Lösung gegeben, um überschüssiges F<sup>-</sup> zu binden, die Bildung von flüchtigem SiF<sub>4</sub> zu verhindern und die vollständige Bestimmung von Si zu gewährleisten. Die Proben wurden dann auf 50 mL verdünnt. Vor der Messung an der ICPAES wurden die Proben erneut 1:10 verdünnt, um Matrixeffekte bei der Messung zu unterdrücken.

**Röntgendiffraktometrie** Die quantitative Bestimmung der Tonmineralanteile in MM und KAO erfolgte mithilfe der Röntgendiffraktometrie nach der von Srodon et al. [194] beschriebenen Methode, die eine Modifikation des von Chung entwickelten Verfahrens darstellt [195]. Zinkoxid (Baker) wurde in einer Konzentration von 10 Gew.-% als interner Standard zur Probe gemischt. Die Proben wurden mit einem Röntgendiffraktometer von Siemens (D 5000), der mit einem 40-Positionen Probenhalter, einem Theta-Theta-Goniometer und einem Kevex Peltier gekühlten Silizium-Festkörperdetektor ausgestattet war, vermessen. CuK $\alpha$ -Strahlung bei einer Spannung von 50 kV und einem Stromfluss von 40 mA wurde zur Messung eingesetzt. Zählraten von 2 s pro 0,02 ° - 2  $\Theta$ -Schritt wurden eingestellt. Für die Region von 59 - 64 ° - 2  $\Theta$  wurden zusätzlich 5 s pro 0,01 ° - 2  $\Theta$ -Schritt gemessen.

**Kationenaustauschkapazität** Die Kationenaustauschkapazität wurde durch Adsorption von Methylenblau (Fluka) nach der Methode von Kahr und Madsen bestimmt [196]. Dazu wurde eine 0.01 M Lösung von Methylenblau zu den Tonsuspensionen gegeben, bis eine Färbung der Lösung zu beobachten war. Die Tonkonzentrationen wurden auf 16,43 g/L (KAO) und 3,36 g/L (MM) eingestellt. Der pH-Wert war 7. Die Färbung der Lösung wurde spektrophotometrisch bei 620 nm nach Filtration durch einen 0,2  $\mu$ m Nylon-Filter mit einem Spektralphotometer (Milton-Roy 1201) gemessen.

### 3.3 Adsorptions- und Transportversuche

#### 3.3.1 Adsorption von Metallionen und NOM an Tonmineralen

Zur Messung der Adsorptionsisothermen der Metallionen an den Tonmineralen KAO und MM wurden Schüttelversuche durchgeführt. Dazu wurde die Adsorbensmasse in den Proben in den in Tabelle 3.8 angegebenen Bereichen verändert. Es wurden 10-Punkt Isothermen aufgenommen. Die genauen Abstufungen der eingesetzten Tonkonzentrationen sind in Tabelle F.1 im Anhang aufgelistet. Ziel war es, den Einfluss der NOM auf die Adsorption von Metallionen an Tonmineralen zu quantifizieren. Dazu wurden die Proben doppelt angesetzt: einmal in demineralisiertem Wasser und einmal in verdünntem Hohlohseewasser mit einer DOC-Konzentration von 10 mg/L. Das Hohlohseewasser wurde vor Ansatz der Proben erneut 0,45  $\mu\text{m}$  filtriert, da sich bei der Lagerung Flocken gebildet hatten. Nach der erneuten Filtration erwiesen sich

**Tabelle 3.8:** Konzentrationsbereiche der Adsorbentien in den Adsorptionsexperimenten.

Isotherme	pH-Wert	Konzentrationsbereich der Tonminerale in mg/L
Al + MM	5	33 - 326
Al + MM	7	33 - 326
Al + KAO	5	329 - 3290
Al + KAO	7	33 - 329
Fe + MM	5	33 - 326
Fe + MM	7	33 - 326
Fe + KAO	5	33 - 329
Fe + KAO	7	33 - 329
Zn + MM	5	109 - 1090
Zn + MM	7	54 - 543
Zn + KAO	5	329 - 3290
Zn + KAO	7	33 - 329
Pb + MM	5	326 - 3260
Pb + MM	7	109 - 1090
Pb + KAO	5	329 - 3290
Pb + KAO	7	110 - 1100

die Proben über Monate als stabil. Der Ansatz der Proben für die Schüttelversuche erfolgte nach dem folgenden Schema:

- Vorlage von 50 mL demineralisiertem Wasser oder verdünntem Hohllohseewasser HO16 orig (DOC = 10 mg/L)
- Zugabe von 500  $\mu\text{L}$  einer 1 M  $\text{NaClO}_4$ -Lösung ( $\mu = 10^{-2}$  M)
- Zugabe unterschiedlicher Volumina der Tonsuspensionen
- Zugabe von 200  $\mu\text{L}$  Metallstandard ( $2,5 \cdot 10^{-2}$  M in 1 %  $\text{HNO}_3$ )
- Einstellung des pH-Wertes mit 0,5 M und 0,005 M NaOH auf  $\text{pH} = 5,0 \pm 0,1$  oder  $\text{pH} = 7,0 \pm 0,1$

Jede Probe wurde dreifach angesetzt. Die Proben wurden eine Woche bei  $20 \text{ min}^{-1}$  überkopf geschüttelt. Zuvor war die Kinetik der Adsorption bei Tonkonzentrationen von 329 mg/L (KAO) und 326 mg/L (MM) unter identischen Bedingungen bestimmt worden. Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen zeigten, dass diese Zeit ausreichend für das Erreichen eines stationären Zustandes ist.

Die Proben wurden nach abgeschlossenem Adsorptionsvorgang bei  $5000 \text{ min}^{-1}$  (4200 g) zwei Stunden zentrifugiert (Heraeus Varifuge 3.2 RS). Für die Metallanalytik wurden die Überstände abpipettiert und in 1 %  $\text{HNO}_3$  stabilisiert. Für die DOC-Messung wurde lediglich eine ausreichende Menge des Überstandes entnommen und bis zur Analyse bei  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  im Dunkeln gelagert. Der pH-Wert wurde nach der Adsorption erneut gemessen.

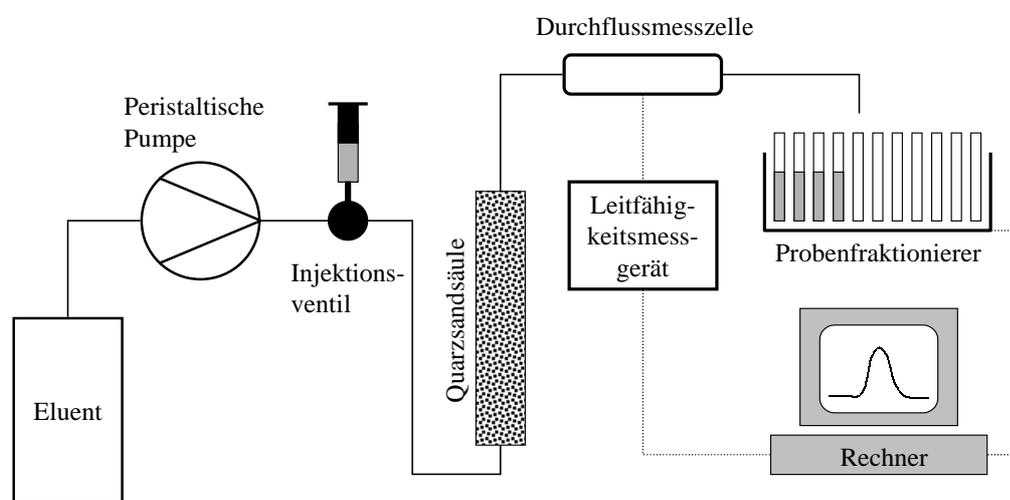
### 3.3.2 Adsorption von Metallionen an Quarz

Die Wechselwirkung von Metallionen mit Quarz wurde durch die Ermittlung eines Verteilungskoeffizienten quantifiziert. Dazu wurden jeweils 40 mL Lösung mit einer Metallkonzentration von  $10^{-5}$  M mit 10 g Quarz eine Woche lang überkopf geschüttelt. Die Proben wurden auf pH-Werte von  $\text{pH} = 5$  und  $\text{pH} = 7$  eingestellt. Die Ionenstärke wurde wie in allen Versuchen mit  $\text{NaClO}_4$  auf 10 mM eingestellt. Die DOC-Konzentration betrug in den Versuchen mit NOM 10 mg/L. Die Proben wurden nach dem Schütteln bei  $5000 \text{ min}^{-1}$  (4200 g) 30 min zentrifugiert (Heraeus Varifuge 3.2 RS).

### 3.3.3 Säulenversuche

Die Säulenversuchsanlage bestand aus einem PE-Vorratsbehälter für den Eluenten, einer Mehrkanal-Peristaltikpumpe von Ismatec (IPC 24), einem 6-Wege-Injektionsventil mit einer 1 mL-Injektionsschleife, einer Glassäule (Länge: 22,5-23,5 cm, Breite:

20,5 mm), einer Durchflussmesszelle (LDM/S, WTW) für die elektrische Leitfähigkeit (LF 538, WTW) und einem Probenfraktionierer (Frac 100, Pharmacia). Die Komponenten waren mit Teflonkapillaren mit einem Innendurchmesser von 0,75 mm miteinander verbunden. Die Erfassung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgte rechnergestützt über eine analog/digitale Schnittstelle (PC-LabCard, PCL-818H) mithilfe des Datenakquisitionsprogrammes Labtech. Über diese Rechnerschnittstelle wurde auch der Probenfraktionierer angesteuert. Abbildung 3.1 zeigt ein Schema der Anlage.



**Abbildung 3.1:** Anlagenschema der Säulenversuchsanlage.

Die Abstandsgeschwindigkeit wurde auf etwa 1 m/d eingestellt. Das entspricht einem Volumenstrom von ca. 0,1 mL/min. Die Säule wurde mit Quarz befüllt, der nass unter ständigem Rütteln eingebaut wurde, um eine homogene Lagerung der Schüttung zu erzielen. Die Säulen wurden mit dem jeweiligen Eluenten mindestens eine Woche äquilibriert, bevor ein Versuch durchgeführt wurde. Setzte sich die Packung während der Äquilibrierungszeit, so konnten die Stempel der Säule so nachgestellt werden, dass bei den Versuchen kein Leervolumen in der Säule vorhanden war. Die Versuche wurden mit zwei Säulen durchgeführt, die gleich gepackt, aber mit unterschiedlichen Eluenten durchströmt wurden. Ein Eluent bestand aus einer 10 mM  $\text{NaClO}_4$ -Lösung, die auf die pH-Werte 5 und 7 eingestellt worden war, der andere Eluent enthielt zusätzlich noch HO16 orig mit einer DOC-Konzentration von 10 mg/L.

Zur Bestimmung der hydraulischen Kenngrößen wurden Tracerexperimente durchgeführt. Als idealer Tracer wurde demineralisiertes Wasser gewählt. Der Durchbruch des Wassers konnte als negativer Peak mithilfe der Messung der elektrischen Leitfähigkeit detektiert werden.

Die Proben für die Säulenversuche enthielten jeweils ein Metall (Al, Fe, Zn oder Pb) in einer Konzentration von  $10^{-5}$  M. Die Matrix in den Proben entsprach der des Eluenten für den jeweiligen Säulenversuch, d. h. die Ionenstärke in den Proben betrug 10 mM ( $\text{NaClO}_4$ ), und der pH-Wert wurde auf  $\text{pH} = 5$  oder  $\text{pH} = 7$  eingestellt. In den Versuchen mit NOM im Eluenten wurde auch NOM in die Probe in gleicher DOC-Konzentration zugegeben. Somit wurden Gradienten jeglicher Art zwischen Probe und Eluent vermieden (mit Ausnahme des Gradienten der Metallkonzentration). Am Säulenauslass wurden Fraktionen von 1 mL mit einer Frequenz von  $0,1 \text{ min}^{-1}$  gesammelt. Es wurde lediglich der Transport nach einem ausgetauschten Bettvolumen betrachtet, da in dieser Arbeit der direkte kolloidale Stofftransport untersucht werden sollte. Die Proben wurden dann auf 3 mL verdünnt, um ein ausreichendes Volumen für die Analytik mittels ICPMS zu erhalten, und mit 1 %  $\text{HNO}_3$  stabilisiert.

### 3.4 Dissoziationskinetik der Metall-NOM-Komplexe

Die Dissoziationskinetik der Metall-NOM-Komplexe wurde durch eine Kationenaustauschmethode bestimmt. Dazu wurden die gleichen Lösungen wie in den SEC-Messungen angesetzt (s. Kapitel 3.2.2) und mindestens eine Woche bei  $4^\circ \text{C}$  im Dunkeln äquilibriert. Außerdem wurde die Originalprobe HO16 orig untersucht. Zusätzlich wurden Metall-Lösungen, welche keine NOM enthielten, ansonsten aber dieselbe Zusammensetzung aufwiesen, erstellt. Die Lösungen ohne NOM dienten dazu, die Kationenaustauschkinetik der Metallionen am Gel zu ermitteln. Vor dem Einsatz wurde das Gel mehrmals mit schwacher Salpetersäure gewaschen, bis der gewünschte pH-Wert erreicht war. Dies war nötig, um zu gewährleisten, dass der pH-Wert sich nicht während des Kationenaustauschs veränderte. Zu 250 mL Lösung wurde ein Gramm Gel (Chelex 100, Na-Form, 100-200 mesh, 2,0 meq/g, Biorad) gegeben. Das entsprach einer Konzentration an Bindungsplätzen von  $8 \cdot 10^{-3}$  M. Somit war ein hoher Überschuss an Bindungsplätzen am Gel gegeben. Die Lösungen wurden dann mithilfe eines Magnetrührers bei  $1200 \text{ min}^{-1}$  gerührt. Zur Probenahme wurde der Rührer abgeschaltet und nach Sedimentation des Gels eine Probe knapp unter der Wasseroberfläche entnommen. Die Konzentrationen wurden mittels ICPMS (Al, Zn, Pb) und AAS (Fe) gemessen.

## 3.5 Computerprogramme zur Modellierung

### 3.5.1 Metallspeziationsprogramm

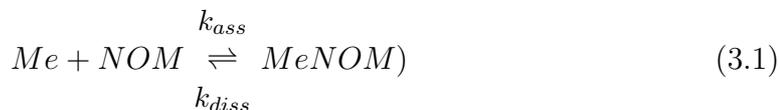
Die Berechnung der Speziesverteilung erfolgte mit dem von Parkhurst entwickelten Programm PhreeacI [174]. Es wurde die im Paket enthaltene Datenbasis miteq.dat verwendet.

### 3.5.2 Nicht-lineare Regression zur Bestimmung der Umkomplexierungs- und Dissoziationskinetik von Metall-NOM-Komplexen

Für die mathematische Beschreibung der Umkomplexierungs- und Dissoziationskinetiken wurden die in Kapitel 2.7.2 und 2.7.3 aufgestellten Modelle verwendet. Die in den Modellen enthaltenen Parameter wurden durch inverse Parameteranpassung des Modells an die Messwerte aus den Experimenten zur Umkomplexierungskinetik mit EDTA bzw. zur Dissoziationskinetik mit Chelex-100 bestimmt. Die dazu nötige nichtlineare Regression wurde mit der Software Microcal Origin 5.0 (Microcal Software, Inc.) durchgeführt.

### 3.5.3 Stofftransportprogramm

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der durch NOM verursachte Metalltransport durch eine vereinfachte Modifikation des in Kapitel 2.7.4 beschriebenen Modells KICAM modelliert. Statt einer zweistufigen Dissoziationskinetik wurde eine einstufige Kinetik verwendet, d. h. die Dissoziation der Metall-NOM-Komplexe erfolgte in einem Schritt. Eine Unterscheidung zwischen einer langsam und einer schnell reagierenden Komponente der Komplexe wurde nicht getroffen.



Unter der Annahme, dass es sich um Elementarreaktionen handelt, ergeben sich folgende Geschwindigkeitsgesetze:

$$\frac{d[MeNOM]}{dt} = k_{ass}[NOM][Me] - k_{diss}[MeNOM] \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[Me]}{dt} = & k_{diss}[MeNOM] + k_{des}[MeOberfl] - (k_{ass}[NOM] \\ & + k_{ads}[Oberfl])[Me] \end{aligned} \quad (3.4)$$

$$\frac{d[MeOberfl]}{dt} = k_{ads}[Oberfl][Me] - k_{des}[MeOberfl] \quad (3.5)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziationsreaktionen wurden aus den Kationenaustauschversuchen bestimmt. Die Geschwindigkeitskonstanten der Assoziationskinetik der Metall-NOM-Komplexe und diejenigen der Adsorption und der Desorption der Metallionen an der Quarzoberfläche beruhen auf Abschätzungen. Die verwendeten Geschwindigkeitskonstanten sind in Kapitel 4.7 angegeben. Zur Berechnung des NOM-getragenen Metalltransports wurde die Computersoftware K1D verwendet [185, 186]. Mit Hilfe dieses Programmes kann der Metalltransport unter Gleichgewichtsbedingungen und unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen (wenn die Kinetik der ablaufenden Reaktionen berücksichtigt werden muss) berechnet werden. In dieser Arbeit wurde nur unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen gerechnet.

Unser Zeitalter muss lernen, dass nicht alles zu machen ist.

Karl Jaspers

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Charakterisierung der Minerale

#### 4.1.1 Chemische Zusammensetzung der Festphase Quarz

Die chemische Zusammensetzung von Quarz wurde durch einen Säure-Druckaufschluss bestimmt. Aus den Messwerten (s. Tabelle 4.1) ergab sich eine massebezogene Zusammensetzung von 96,4 % SiO<sub>2</sub>, 0,28 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,26 % K<sub>2</sub>O und 0,02 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Zusammensetzung stimmte bis auf den Wert für SiO<sub>2</sub>, der eine hohe Messgenauigkeit aufwies, gut mit den Herstellerangaben überein.

**Tabelle 4.1:** Chemische Zusammensetzung von Quarz in mg/g.

	K	SiO <sub>2</sub>	Al	Fe
Gehalt	2,20 ± 0,05	450 ± 50	1,5 ± 0,1	0,15 ± 0,03

#### 4.1.2 Charakterisierung der mineralischen Kolloide

##### 4.1.2.1 Chemische Zusammensetzung der Tonminerale

Die chemische Zusammensetzung der Tonminerale wurde durch Säureaufschluss mit einem Hochdruckmikrowellengerät und durch direkte Injektion (Fließinjektionsanalyse, FIA) der Tonmineralsuspensionen in die ICPMS bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 dargestellt.

Wie für Alumosilikate zu erwarten war, wurden hohe Werte für Si und Al gefunden. In MM wurde zusätzlich ein hoher Wert für Fe bestimmt. Der Gehalt an

**Tabelle 4.2:** Chemische Zusammensetzung der Tonminerale in mg/g (SA: Werte aus Säureaufschluss, FIA: Fließinjektionsanalyse).

Element	MM		KAO	
	SA	FIA	SA	FIA
Mg	$5,2 \pm 1,2$	$6,0 \pm 0,2$	< DL	< DL
K	$11 \pm 2$	$9,0 \pm 0,4$	$1,6 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,3$
SiO <sub>2</sub>	$350 \pm 30$	$600 \pm 20$	$230 \pm 30$	$310 \pm 15$
Al	$89 \pm 13$	$62 \pm 4$	$150 \pm 20$	$101 \pm 7$
Fe	$23 \pm 2$	$21 \pm 1$	$3,0 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,6$
Zn	$0,03 \pm 0,02$	$0,05 \pm 0,02$	$0,035 \pm 0,006$	$0,041 \pm 0,003$
Pb	$0,007 \pm 0,004$	$0,006 \pm 0,001$	$0,022 \pm 0,003$	$0,020 \pm 0,001$

Alkali- und Erdalkalielelementen ist in MM höher als in KAO. Zn und Pb sind in beiden Tonmineralen nur in Spuren vorhanden.

Für Mg und K wurde eine gute Übereinstimmung zwischen den Werten aus dem Säureaufschluss und der FIA gefunden. Für die Hauptelemente Al und Si wurden z. T. hohe Abweichungen zwischen den beiden Messverfahren festgestellt. Im Falle von Al kann eine unvollständige Atomisierung der Tonpartikel bei direkter Injektion ins ICPMS den Minderbefund verursacht haben. Bei Si waren die Werte aus der FIA höher als die Werte aus dem Säureaufschluss. Ein Grund hierfür kann sein, dass sich beim Aufschluss mit HF trotz Zugabe einer gesättigten H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Lösung flüchtiges SiF<sub>4</sub> gebildet hat, welches analytisch nicht erfasst werden konnte. Für die Spurenelemente Zn, Pb und Fe wurde wiederum eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse beider Verfahren erzielt. Dies lässt den Schluss zu, dass diese Elemente weniger fest in die Tonschichten eingebaut sind und somit besser atomisiert werden können.

#### 4.1.2.2 Kationenaustauschkapazität der Tonminerale

Die Kationenaustauschkapazität wurde durch Adsorption von Methylblau an die Minerale bestimmt. Solange Bindungsplätze für Methylblau vorhanden waren, wurde die Substanz vollständig adsorbiert. Durch Messung der Lichtabsorption bei 620 nm konnte ermittelt werden, ab welcher Konzentration von Methylblau die Absättigung der Mineraloberfläche erfolgte. Die gemessene Absorption stieg dann linear bei weiterer Zugabe von Methylblau an. Die Messungen sind in Abbildung

E.1 (KAO) und Abbildung E.2 (MM) in Anhang E dargestellt. Daraus konnte die maximale Anzahl der Bindungsplätze berechnet werden. Die Kationenaustauschkapazitäten sind zusammen mit Literaturwerten in Tabelle 4.3 aufgelistet.

**Tabelle 4.3:** Kationenaustauschkapazitäten von MM und KAO in meq/g.

	gemessene Werte	Literaturwerte
KAO	0,134	0,035 <sup>a</sup> 0,04 - 0,064 <sup>b</sup> 0,038 <sup>c</sup> 0,12 <sup>d</sup>
MM	1,09	0,7 <sup>a</sup> 0,755 - 0,789 <sup>b</sup> 0,715 <sup>c</sup> 0,92 <sup>d</sup>

<sup>a</sup>Methylenblau-Methode [196]; <sup>b</sup>Cu-Komplex-Adsorption [197];  
<sup>c</sup>Ammoniumacetat-Sättigung [197]; <sup>d</sup>Methylenblau-Methode [197]

Die gefundenen Werte lagen knapp über den Werten, die in der Literatur angegeben sind, aber innerhalb der in Tabelle 2.1 angegebenen Extremwerte. Insbesondere zeigte sich, dass die KAK für MM etwa eine Größenordnung über der KAK von KAO lag und somit die Adsorption von Metallionen an MM stärker ausfallen sollte als an KAO.

#### 4.1.2.3 Mineralogische Zusammensetzung der Tonminerale

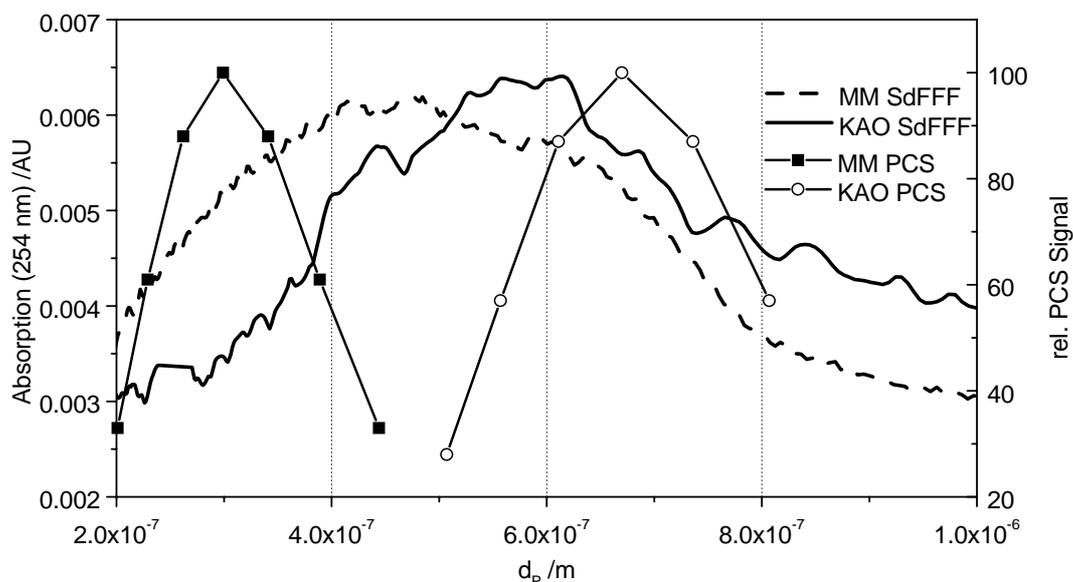
Die mineralogische Zusammensetzung der Tonminerale wurde mittels der Röntgendiffraktometrie (X-ray diffraction, XRD) bestimmt. Die XRD-Spektren sind in Abbildung E.3 für KAO und E.4 für MM im Anhang dargestellt. Die Auswertung der Spektren nach der Methode von Srodon et al. [194] ergab, dass es sich bei KAO um einen reinen Kaolinit handelte. MM wies hingegen eine komplexere Zusammensetzung auf, die in Tabelle 4.4 angegeben ist. Neben dem erwünschten Smectit-Anteil von 77 % enthielt MM noch in höheren Mengen Kaolinit und weitere Minerale wie z. B. Quarz. Die angegebenen Werte sind mit einer Messunsicherheit behaftet, die zu einer mehr als 100 %igen Bilanz führte.

**Tabelle 4.4:** Mineralogische Zusammensetzung von MM

Mineral	Massenanteil
Kaolinit	25 %
Smectit	77 %
Quarz	4 %
Andere	6 %

#### 4.1.2.4 Größenverteilung der Tonmineralpartikel

Mit Hilfe der SdFFF konnte die Größenverteilung von mineralischen Partikeln bestimmt werden. Dazu wurde die Elutionszeit mithilfe der in Kapitel 2.6.3.1 gegebenen Gleichungen in eine Partikelgröße umgerechnet. Das UV-Signal (Streulicht) gilt als Maß für die Partikelkonzentration. In dieser Arbeit wurden die so erhaltenen Ergebnisse mit Messungen aus der Photonenkorrelationsspektroskopie verglichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Die Berechnungen wurden nicht



**Abbildung 4.1:** Vergleich der Methoden SdFFF und PCS zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilungen der Tonminerale MM und KAO.

auf den void peak angewandt, für den die Gleichungen keine Gültigkeit besitzen. Für MM wurde mittels SdFFF ein mittlerer Partikeldurchmesser von  $5 \cdot 10^{-7}$  m und für KAO ein Wert von  $6 \cdot 10^{-7}$  m bestimmt. Wenngleich bei der Diskussion dieser Ergebnisse nicht vergessen werden darf, dass die Berechnung der Partikelgrößen auf der Annahme idealer spherischer Partikel beruht und deshalb mit einem Fehler behaftet ist, so ist doch erkennbar, dass MM kleinere Partikel ausbildet als KAO. Dies war auch aufgrund theoretischer Überlegungen zu erwarten, da MM im Gegensatz zu KAO ein teilweise quellfähiges Material darstellt, welches in einzelne Plättchen (Elementarschichten) aufgespalten werden kann.

Die Messungen mithilfe der PCS zeigen einen qualitativ ähnlichen Verlauf. Obwohl keine exakte Übereinstimmung der Werte erzielt werden konnte, so liegen doch die mit den beiden sehr unterschiedlichen Methoden bestimmten Partikelgrößen innerhalb der gleichen Größenordnung. Die PCS lieferte für MM vergleichsweise kleinere und für KAO vergleichsweise größere Werte. Die Tendenz von MM, kleinere Partikel als KAO auszubilden, konnte somit bestätigt werden und ist für Transportphänomene von großer Bedeutung. Trotz der Diskrepanzen in den Ergebnissen aus beiden Verfahren ist anzunehmen, dass die Tonpartikeldurchmesser in einem Größenbereich von  $10^{-7}$  -  $10^{-6}$  m liegen und dass sich MM aus kleineren Partikeln als KAO zusammensetzt.

## 4.2 Charakterisierung der Metall-NOM-Komplexe

Zur Charakterisierung der Metall-NOM-Komplexe wurden die SEC-ICPMS- und die AF<sup>4</sup>-ICPMS-Kopplung eingesetzt. Mit diesen Methoden sollte bestimmt werden, an welche Größenfraktionen der NOM die Metallionen gebunden sind. Es wurden verschiedene Trennsäulen bei der SEC-Fraktionierung eingesetzt, um zu überprüfen, inwieweit das erzielte Ergebnis von der Trennsäule abhängig ist. Mit Hilfe eines präparativen SEC-Systems wurde die Probe HO12 K, eine durch Ultrafiltration aufkonzentrierte Probe, fraktioniert. Dabei wurden die Metallkonzentrationen der Fraktionen off-line mittels ICPMS bestimmt. Mit der direkten SEC- bzw. AF<sup>4</sup>-ICPMS-Kopplung wurden sowohl die Probe HO16 orig als auch Proben, die mit Metallionen dotiert waren, untersucht. Dazu wurden Proben angesetzt, die eine DOC-Konzentration von 10 mg/L, eine Ionenstärke von 10 mM (NaClO<sub>4</sub>) und eine Metallkonzentration von jeweils  $10^{-5}$  M enthielten. Die Proben wurden auf pH-Werte von fünf und sieben eingestellt. Alle Proben wurden mit drei verschiedenen SEC-Säulen untersucht. Die Funktionsweise der Säulen wurde durch eine Molmassenkalibrierung mit Polystyrolsulfonat-Standards überprüft. Die Kalibrierungen sind in Anhang B gezeigt. Während die Trennsäule TSK G3000 PWXL über den gan-

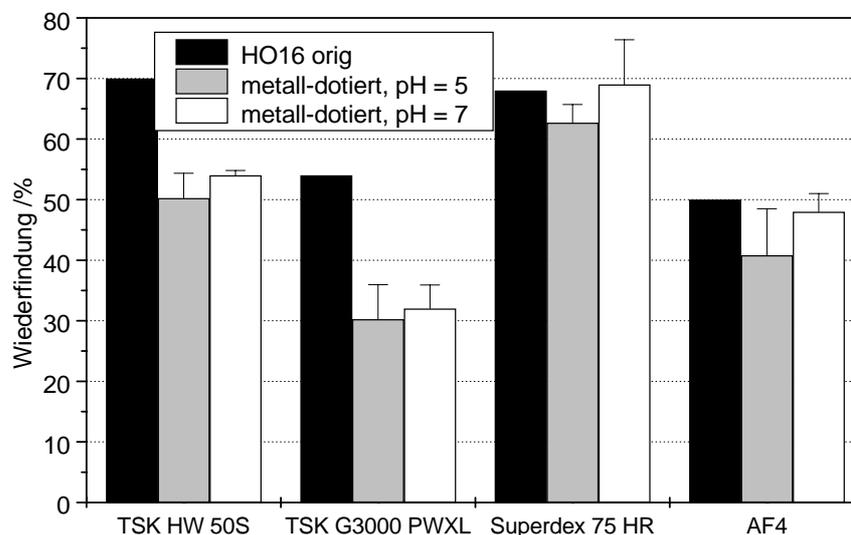
zen eingesetzten Molekularmassenbereich von 208 bis 148500 Da linear arbeitete (s. Abbildung B.1), trennten die beiden anderen Säulen, TSK HW50 S und Superdex 75 HR, im hochmolekularen Bereich die Standards nur noch ungenügend auf. Diese Säulen boten dafür im unteren Molekularmassenbereich eine bessere Auflösung. Eine lineare Kalibrierfunktion wurde bis 1430 Da (Superdex 75 HR, s. Abbildung B.3) und 4300 Da (TSK HW50S, s. Abbildung B.5) erzielt.

Des Weiteren wurden Umkomplexierungsexperimente mit einem starken Liganden und Kationenaustauschexperimente durchgeführt, um die Dissoziationskinetik der Metall-NOM-Komplexe zu ermitteln. Andere Methoden zur Charakterisierung der Metall-NOM-Komplexe wie z. B. Voltammetrie oder ISE wurden nicht angewendet, da sie jeweils nur für einige der untersuchten Metalle einsetzbar sind somit einen Vergleich der Metalle untereinander nicht ermöglichen.

#### 4.2.1 Limitierung der eingesetzten Methoden

Es wurde bereits mehrfach erwähnt, dass bei der SEC-Trennung ein Teil der injizierten Probe am Trenngel irreversibel adsorbiert. Bei der AF<sup>4</sup>-Fraktionierung kommt es zu einem Verlust an organischer Materie durch Adsorption an oder durch Abtrennung durch die Membran. Dieser Anteil kann ermittelt werden, indem die Signale, die am Säulen- bzw. Kanalauslass aufgenommen werden, mit den Signalen einer Bypass-Messung, d. h. der Umgehung der Säule oder des Kanals verglichen werden. Die Berechnung der Wiederfindung beruht auf dem Verhältnis der Peakflächen aus Säulen- bzw. Kanalmessung und Bypassmessung. In der gewählten Versuchsanordnung dienen die beiden optischen Detektoren (UV- und FD-Detektor) der Quantifizierung der organischen Materie, die die chromatographischen Systeme passieren.

**Bilanzierung basierend auf dem UV-Signal** In Abbildung 4.2 sind die Wiederfindungen der eingesetzten Proben (HO16 orig und metall-dotierte Proben) basierend auf der Messung der UV-Absorption für die verschiedenen SEC-Säulen und die AF<sup>4</sup> dargestellt. Für die metall-dotierten Proben sind jeweils Mittelwert und Standardabweichung der Proben mit unterschiedlichen Metallen gezeigt. Es wurde für alle Proben eine Wiederfindung von weniger als 100 % ermittelt. Daraus kann geschlossen werden, dass ein Teil der organischen Materie irreversibel an die Gele der Trennsäulen adsorbiert bzw. durch die Membran abgetrennt wird oder an ihr adsorbiert. Eine Bilanzierung des DOC ist aufgrund des UV-Signals nicht möglich, da der spezifische Absorptionskoeffizient des Substanzgemisches der NOM nicht in allen Fraktionen konstant ist. Die Wiederfindung des UV-Signals bei der SEC-Trennung ist von der verwendeten Säule abhängig. Die höchsten Wiederfindungen wurden für die Säule Superdex 75 HR, die geringsten für die Säule TSK G3000 PWXL ermittelt. Bei den beiden TSK-Säulen wurde darüber hinaus ein Unterschied zwischen der Originalprobe HO16 orig und den metall-dotierten Proben festgestellt. Dies kann auf die



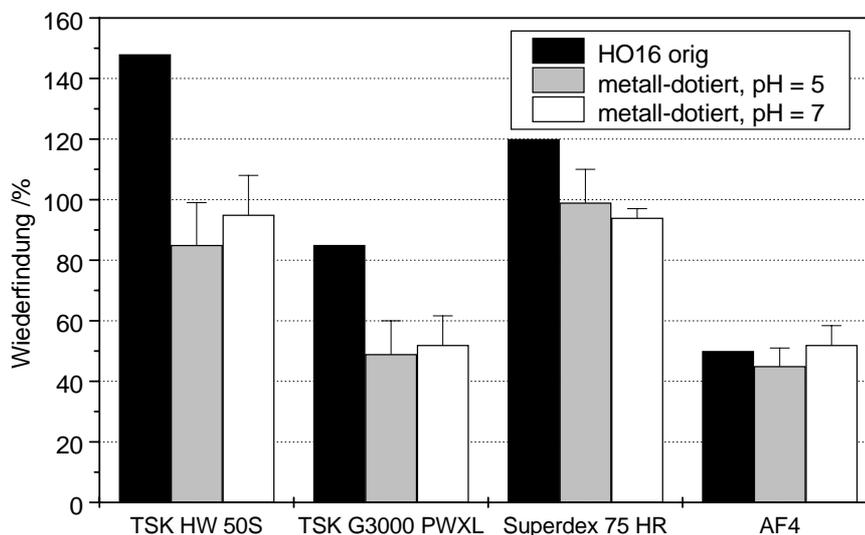
**Abbildung 4.2:** Wiederfindungen UV-Signal bei der SEC mit verschiedenen Trennsäulen und der AF<sup>4</sup>.

unterschiedlichen DOC-Konzentrationen in beiden Proben zurückgeführt werden. Die Adsorption der NOM am Gelmaterial beruht teilweise auf spezifischen Wechselwirkungen mit Bindungsplätzen an der Geloberfläche. Sind diese Plätze abgesättigt, werden keine weiteren Moleküle adsorbiert. Die höhere DOC-Konzentration der Originalprobe HO16 orig kann Grund dafür sein, dass ein größerer Anteil der injizierten Probe die Trennsäule passieren kann. Die Trennsäule Superdex 75 HR weist offenbar eine geringere Anzahl an Bindungsplätzen auf, sodass kein Unterschied zwischen der Originalprobe und den metall-dotierten Proben erkennbar war. Die Wiederfindungen bei pH = 7 lagen für alle Säulen geringfügig höher als bei den Proben mit pH = 5. Die höhere Wiederfindung bei höherem pH-Wert ist darauf zurückzuführen, dass die Adsorption von NOM an den Gelen mit steigendem pH-Wert abnimmt. Große Unterschiede sind allerdings nicht zu erwarten, da der pH-Wert des Eluenten bei beiden Proben gleich war. Lediglich der pH-Wert der Probenzone unterschied sich also in beiden Messungen.

Die Wiederfindungen für die AF<sup>4</sup>-Fraktionierungen basierend auf dem UV-Signal nahmen eine Mittelposition zwischen den mit den SEC-Säulen ermittelten Wiederfindungen ein. Der Verlust ist, wie bereits erwähnt, auf Abtrennung durch die Membran oder Adsorption an der Membran zurückzuführen. Es konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den injizierten Proben festgestellt werden.

**Bilanzierung basierend auf dem FD-Signal** Die Wiederfindungen des FD-Signals wurden gleichermaßen wie die des UV-Signals ermittelt. Die Werte für die verschiedenen Trennsäulen und die AF<sup>4</sup>-Fraktionierungen sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Für die metall-dotierten Proben sind jeweils Mittelwert und Standardabweichung der Proben mit unterschiedlichen Metallen gezeigt. Im Vergleich der Säulen waren gleiche Tendenzen wie beim UV-Signal erkennbar. Für die Säule TSK G3000 PWXL wurden die kleinsten Wiederfindungen ermittelt. Die durchschnittlich höchsten Wiederfindungen wurden wieder mit der Säule Superdex 75 HR ermittelt. Wie bei den UV-Messungen wurde auch für die Originalprobe HO16 orig eine höhere Wiederfindung v. a. bei der Trennung mit den beiden TSK-Säulen ermittelt. Die höhere DOC-Konzentration dieser Probe im Vergleich mit den metall-dotierten Proben kann hier neben dem Absättigungseffekt am Gel auch noch zu einem verstärkten *inner filter effect* führen. Eine signifikante Abhängigkeit der Wiederfindung des FD-Signals vom pH-Wert der Probe konnte nicht festgestellt werden.

Die Wiederfindungen der FD-Signale lagen generell höher als jene der UV-Signale. Der Grund für höhere Wiederfindungen im Fluoreszenzsignal und insbesondere für Werte größer als 100 %, liegt darin, dass die Fluoreszenzintensität einerseits konzentrationsabhängig ist (*inner filter effect*, d. h. es kann bei hohen Konzentrationen zur Selbstlöschung der Fluoreszenz kommen). Andererseits kann die Fluoreszenzintensität durch Anwesenheit von sogenannten fluoreszenzlöschenden Substanzen, z. B.



**Abbildung 4.3:** Wiederfindungen FD-Signal bei der SEC mit verschiedenen Trennsäulen und der AF<sup>4</sup>.

paramagnetischen Metallionen wie  $\text{Cu}^{2+}$  oder  $\text{Fe}^{3+}$ , vermindert werden. Durch die Dispersion und die Auftrennung in der SEC-Säule wird die im Detektor vorliegende Konzentration an Analyt und an Fluoreszenzlöschern gegenüber der Bypassmessung erniedrigt. Die Normierung der Gesamtintensität der SEC-Messung auf die der Bypassmessung kann somit Werte von über 100 % ergeben.

Aus den Wiederfindungen der beiden optischen Detektoren ist klar ersichtlich, dass ein beträchtlicher Teil der NOM an den Trenngelen der verschiedenen Säulen irreversibel adsorbiert. Dieser Anteil wird in der anglistischen Literatur oft als *hydrophobic organic carbon* (HOC) bezeichnet, da zu vermuten ist, dass vor allem hydrophobe Moleküle zur Adsorption an den verwendeten Festphase neigen. Inwieweit diese Substanzen für die Bindungen von Metallionen von Bedeutung sind, kann mit den zur Verfügung stehenden Ergebnissen nicht geklärt werden. Es kann lediglich über den chromatographierbaren Anteil der NOM eine Aussage getroffen werden.

Bei der  $\text{AF}^4$ -Fraktionierung ließen sich relativ kleine Wiederfindungen für das FD-Signal feststellen, die sehr gut mit den für das UV-Signal ermittelten Wiederfindungen übereinstimmen. Da die Probe bei der Injektion in den Trennkanal fokussiert wird, ergibt sich kein großer Unterschied in der Probenkonzentration im Detektor zwischen Bypass- und Kanalmessung. Des Weiteren ist die Dispersion bei der  $\text{AF}^4$ -Fraktionierung geringer als bei den SEC-Trennungen. Daraus erklärt sich die gute Übereinstimmung zwischen den Wiederfindungen der mit beiden optischen Detektoren ermittelten Wiederfindungen.

Eine exakte Bilanzierung des DOC war mithilfe dieser Versuchsanordnungen nicht möglich. Da der spezifische Absorptionskoeffizient des Substanzgemisches der NOM nicht konstant ist und die Bilanzierung des Fluoreszenzsignals mit o. g. Problemen behaftet ist, konnte nicht festgestellt werden, wie hoch der Verlust an organischer Materie bei der Auftrennung war. Es ist aber davon auszugehen, dass das UV-Signal die bessere Abschätzung des Anteils der organischen Materie widerspiegelt, der bei der Trennung verloren gegangen ist, da

1. sich der spezifische Absorptionskoeffizient der verschiedenen Größenfraktionen nicht stark ändert (s. Abbildung 4.4),
2. die Fluoreszenz auf Lichtabsorption und -emission beruht (spezifischer als das UV-Signal) und
3. die Fluoreszenz aufgrund ihrer Konzentrationsabhängigkeit und verschiedener Löschrinzipien schwer zu bilanzieren ist.

Bei der Diskussion der nun folgenden Fraktogramme und Chromatogramme muss also berücksichtigt werden, dass nur ein Teil der organischen Materie erfasst wurde. Aussagen sind nur über diesen Anteil möglich.

### 4.2.2 Fraktionierung der Probe HO12 K

Für die Fraktionierung mit dem präparativen SEC-System wurde die Probe HO12 K verwendet. Die Probe wurde durch Ultrafiltration aus der Probe HO12 orig aufkonzentriert. Die Metallkonzentrationen der Originalprobe, des Konzentrats aus der Ultrafiltration und die Konzentrationen in der Probe vor der Verwendung für die Fraktionierung sind in Tabelle 4.5 dargestellt. Die Werte für Zn lagen unter der Nachweisgrenze.

**Tabelle 4.5:** Mittlere Metallkonzentrationen der Probe HO12 K normiert auf die DOC-Konzentration in  $\mu\text{g/g}$ .

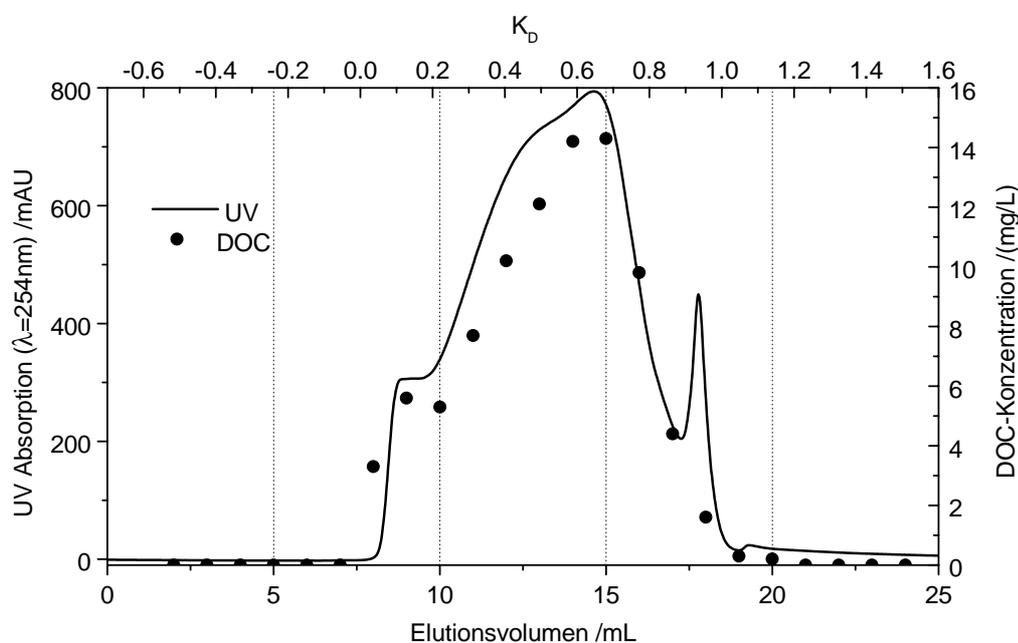
Probe	Al	Fe	Pb
HO12 orig <sup>a</sup> DOC = 22,8 mg/L (July 1996)	5040 ± 175	17600 ± 220	443 ± 61
HO12 K <sup>a</sup> DOC = 860 mg/L (Februar 1997)	4700 ± 120	16200 ± 100	243 ± 4,7
HO12 K <sup>b</sup> DOC = 630 mg/L (Dezember 1999)	3680 ± 70	6110 ± 85	281 ± 1,5

<sup>a</sup>AAS-Messungen; <sup>b</sup>ICPMS-Messungen

Bei der Ultrafiltration wurden 7 % Al, 8 % Fe und 45 % Pb aus der Probe (Konzentrat) entfernt sowie 35 % des DOC. Das zeigt, dass Fe und Al überwiegend an die hochmolekulare Fraktion der NOM gebunden sind, die die Ultrafiltrationsmembran nicht passieren können, während Pb teilweise an die niedermolekulare Fraktion gebunden oder nicht an NOM gebunden vorlag und somit die Membran passierte. Ähnliche Ergebnisse wurden von anderen Arbeitsgruppen gefunden, die festgestellt haben, dass Fe bei der Ultrafiltration fast vollständig durch die Bildung von NOM-Komplexen und Kolloiden zurückgehalten wird [198], während freie zweiwertige Ionen wie Cu und Zn die Membran passieren können [199]. Bei der Lagerung der Probe (4 °C, dunkel, 1997-1999) aggregierte ein Teil der NOM (27 %) und wurde bei der Filtration (0,45  $\mu\text{m}$ ) vor dem Gebrauch der Probe abgetrennt. Durch diese Filtration wurden ebenfalls 62 % Fe und 22 % Al der DOC-normierten Metallkonzentrationen abgetrennt. Daraus ergibt sich, dass diese Metalle an der Aggregatbildung

beteiligt waren. Im Gegensatz dazu wurde Pb relativ zur DOC-Konzentration im Filtrat aufkonzentriert (16 %). Bereits aus diesen Messungen ist erkennbar, dass unterschiedliche Metalle unterschiedlich stark und an unterschiedliche Fraktionen der NOM bevorzugt gebunden sind.

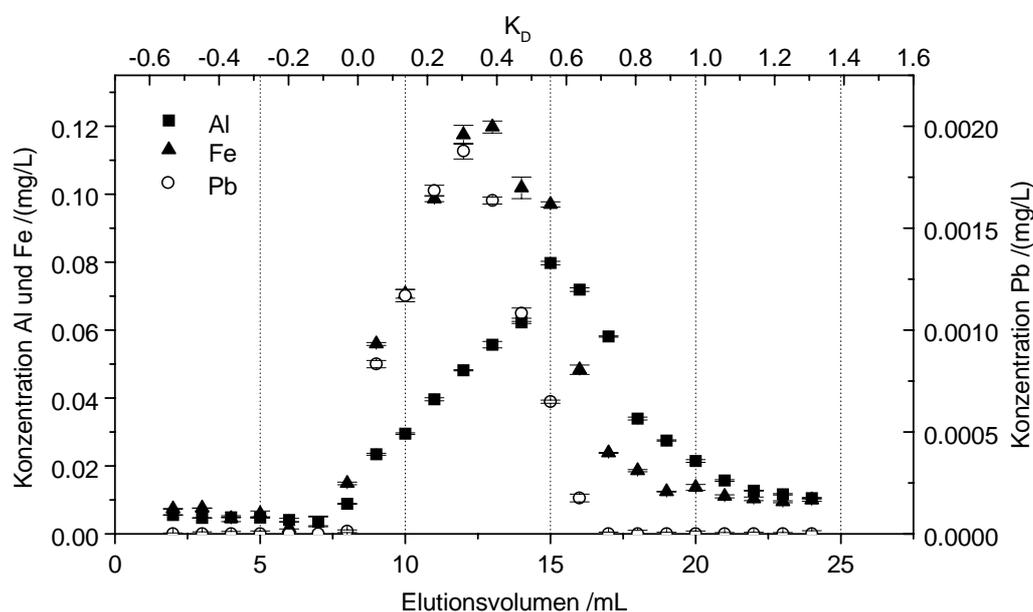
Die Bindung der Metalle an NOM wurde zusätzlich durch die Fraktionierung der NOM mit SEC und Bestimmung der Metallkonzentrationen in den Fraktionen untersucht. Abbildung 4.4 zeigt das UV-Signal des Chromatogramms und die DOC-Konzentration, die in den einzelnen Fraktionen ermittelt wurde. Als zweite x-Achse ist der  $K_D$ -Wert gegeben (s. Gleichung 2.36). Es ist klar ersichtlich, dass die injizierte Probe zwischen  $K_D = 0$  und  $K_D = 1$  eluiert. Das deutet darauf hin, dass die Trennung auf Größenausschluss und nicht auf einen der beschriebenen Nebeneffekte zurückgeht [140]. Der scharfe Peak bei  $K_D = 1$  ist der sogenannte *salt boundary peak*, der nicht auf einem Größenausschlussmechanismus sondern auf dem Unterschied in der Ionenstärke zwischen Eluent und Probenzone beruht [200]. UV-Signal und DOC-Konzentration verlaufen qualitativ gleich. Allerdings lässt sich im hohen und mittleren Molekülmassenbereich ( $K_D < 0,7$ ) erkennen, dass das UV/DOC-Verhältnis (specific UV absorbance, SUVA) höher ist als im niedermolekularen Bereich ( $K_D > 0,7$ ). Da die Absorption bei  $\lambda = 254$  nm hauptsächlich konjugierten Doppelbindungen zugeordnet wird, kann man auf einen höheren Anteil an  $\pi$ -Bindungen (evt. aromatische Systeme) im mittel- bis hochmolekularen Bereich schließen. Die



**Abbildung 4.4:** Chromatogramm aus dem präparativen SEC-System (UV und DOC-Konzentration) der Probe HO12 K.

Fraktionierung zeichnete sich durch hervorragende Reproduzierbarkeit während der 40 Läufe, die zur Gewinnung der Fraktionen durchgeführt wurden, aus.

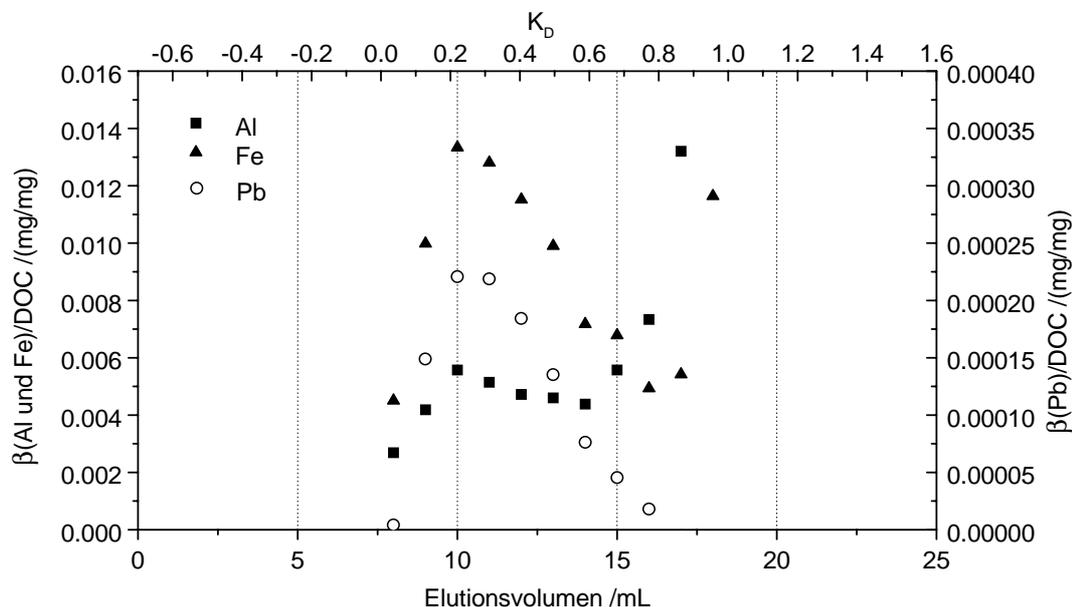
In den gesammelten Fraktionen wurden die Metallkonzentrationen bestimmt. Abbildung 4.5 zeigt die Metallkonzentrationen in den verschiedenen Größenfraktionen, die bei der Trennung erhalten wurden. Während Fe und Pb bevorzugt in der hochmolekularen Fraktion eluieren ( $K_D = 0,3-0,4$ ), ist Al über den ganzen Größenbereich verteilt und zeigt ein dem UV-Signal ähnliches Elutionsmuster mit einem Maximum bei  $K_D = 0,6$ .



**Abbildung 4.5:** Metallkonzentrationen in den Fraktionen aus der SEC-Trennung der Probe HO12 K.

Durch Normierung auf die DOC-Konzentration der jeweiligen Fraktion ergab sich das in Abbildung 4.6 gezeigte Chromatogramm. Maximale Werte für die Beladung der NOM mit Metallen wurden für alle Metalle im hochmolekularen Bereich ( $K_D = 0,2$ ) gefunden. Ein weiteres Maximum entstand im niedermolekularen Bereich, der sehr kleine DOC-Konzentrationen aufwies. Diese Werte sind deshalb mit einem hohem Fehler behaftet und sollen hier nicht weiter diskutiert werden.

Aus den in Tabelle 4.5 angegebenen und den nach der Fraktionierung ermittelten Metallkonzentrationen wurde die Wiederfindung der Metalle bei der Fraktionierung bestimmt. Die Werte sind in Tabelle 4.6 aufgelistet. Für Al und Fe ließen sich Werte größer als 100 % ermitteln, was vermutlich auf Probenkontamination bei der Probenfraktionierung zurückzuführen ist. Für Pb kam es lediglich zu einer Wiederfindung von 41 %. Dies stimmt mit den Ergebnissen aus der Probenaufkonzentrierung und



**Abbildung 4.6:** Auf die DOC-Konzentration normierte Metallkonzentrationen aus der präparativen SEC-Trennung der Probe HO12 K.

der Filtration der gelagerten Probe sehr gut überein. Aus ihnen ist bereits ersichtlich, dass Pb weniger fest an NOM gebunden ist als Al und Fe und deswegen mit der stationären Phase der SEC-Säule wechselwirken kann. Daraus ergibt sich, dass die SEC-Trennung nur geeignet ist, stabile Metall-NOM-Komplexe zu untersuchen. Es muss davon ausgegangen werden, dass sich kinetisch labile Komplexe bei der SEC-Trennung lösen.

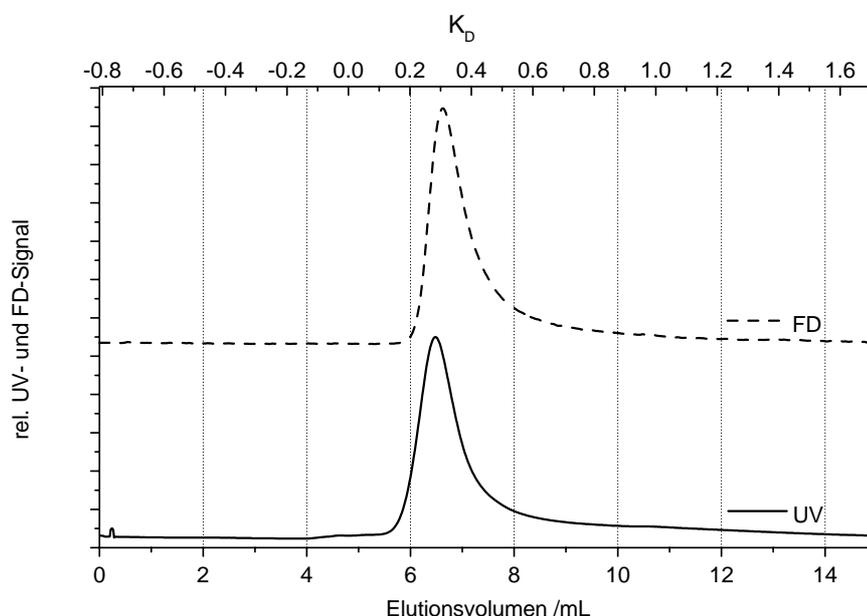
**Tabelle 4.6:** Wiederfindungen der Metalle bei der präparativen SEC-Trennung der Probe HO12 K.

	Al	Fe	Pb
Wiederfindung in %	126	124	41

### 4.2.3 Fraktionierung der Originalprobe HO16 orig

Die Probe HO16 orig wurde untersucht, um den natürlichen Bindungszustand der Metalle zu charakterisieren. Die Metallkonzentrationen in der Probe betragen nach Filtration ( $0,45 \mu\text{m}$ )  $4,3 \mu\text{M}$  (Al),  $3,9 \mu\text{M}$  (Fe),  $2,6 \mu\text{M}$  (Zn) und  $9,3 \text{ nM}$  (Pb) bei einer DOC-Konzentration von  $18,6 \text{ mg/L}$ . Die Ionenstärke betrug  $10 \text{ mM}$  ( $\text{NaClO}_4$ ) und der pH-Wert  $4,1$ .

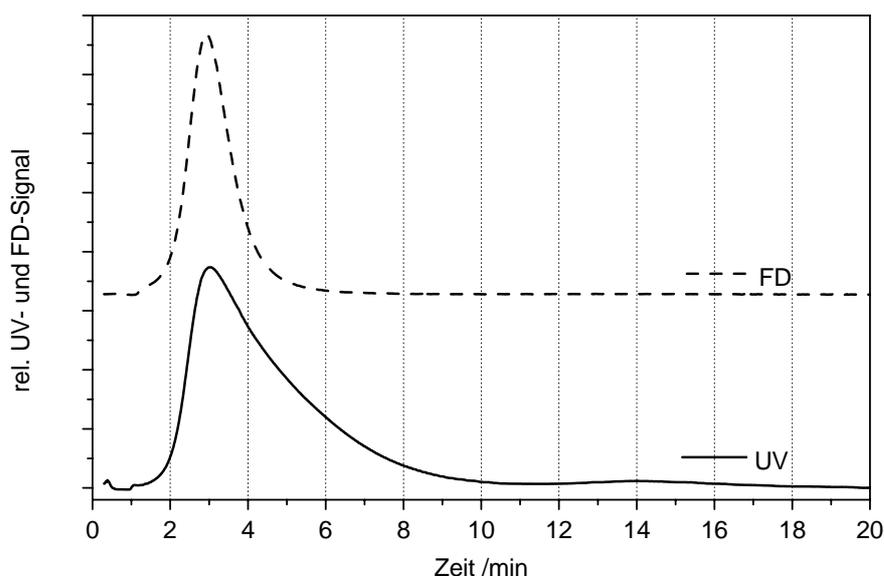
Am Säulenauslass waren drei Detektoren in Serie geschaltet: UV-Detektor, Fluoreszenzdetektor und ICPMS. Abbildung 4.7 zeigt das UV- und das FD-Signal eines mit der Trennsäule TSK G3000 PWXL erhaltenen Chromatogramms der Probe HO16 orig. Auf der x-Achse sind das Elutionsvolumen und der  $K_D$ -Wert aufgetragen. Die Probe eluierte vollständig im Bereich  $0 \leq K_D \leq 1$ . Dies deutet darauf hin, dass die Trennung auf Molekülgröße und nicht auf Nebeneffekten beruhte [140]. Das UV-Signal ist gegenüber dem Fluoreszenzsignal geringfügig zu höheren Molmassen verschoben, d. h. kleinere Moleküle zeigten eine höhere Fluoreszenzintensität als größere Moleküle. Dieser Effekt ist bereits in der Literatur beschrieben [126]. Eine mögliche Erklärung ist, dass große Moleküle absorbierte Energie leicht in strahlungslosen Prozessen, z. B. *internal conversion*, abgeben können und deshalb weniger fluoreszieren. Kleine organische Moleküle sind starrer; daher geben ihre Fluorophore die aufgenommene Energie bevorzugt in einem lumineszenten Prozess



**Abbildung 4.7:** UV- und FD-Signal eines SEC-Chromatogramms der Originalprobe HO16 orig (Trennsäule: TSK G3000 PWXL).

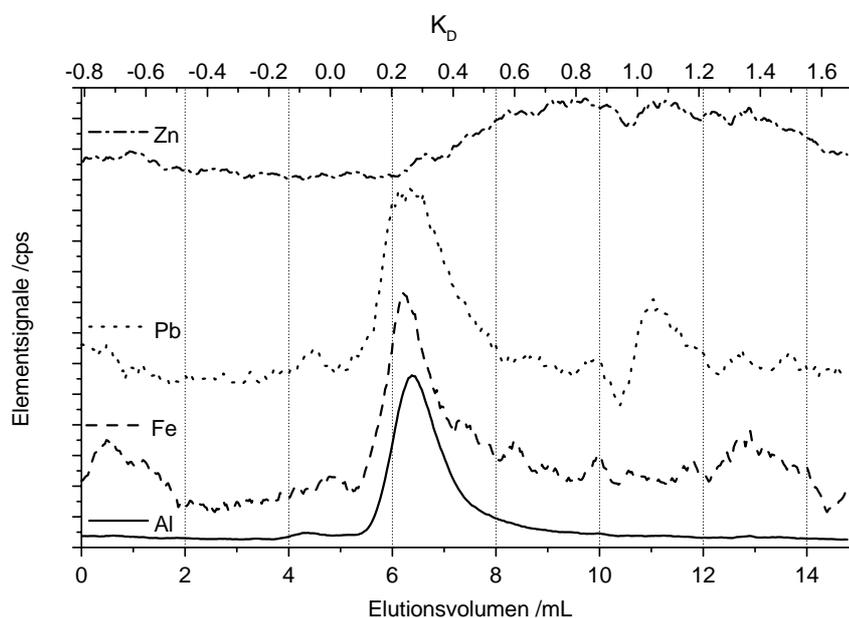
ab.

Abbildung 4.8 zeigt das UV- und das FD-Signal der Probe HO16 orig nach der Fraktionierung mittels AF<sup>4</sup>. Im Gegensatz zur SEC eluieren bei der AF<sup>4</sup> die kleineren Moleküle vor den größeren Molekülen. Der Vergleich von UV- und FD-Signal zeigt, dass auch hier hauptsächlich die kleineren Moleküle fluoreszierten. Somit erhält man qualitativ eine gute Übereinstimmung zwischen den SEC- und AF<sup>4</sup>-Messungen. Die Auflösung der AF<sup>4</sup> ist allerdings im hochmolekularen Bereich größer als die der SEC. Bei der SEC ist die Auftrennung im hochmolekularen Bereich durch das Ausschlussvolumen begrenzt. Das zeigt sich bei der Betrachtung der Molmassenkalibrierungen, die in den Abbildungen B.2 und B.4 im Anhang dargestellt sind, in denen das Abknicken der Kalibrierfunktion bei höheren Molmassen beobachtet wurde. Bei der AF<sup>4</sup> gibt es diese Beschränkung nicht (s. Abbildung B.6).



**Abbildung 4.8:** UV- und FD-Signal eines AF<sup>4</sup>-Fraktogramms der Originalprobe HO16 orig.

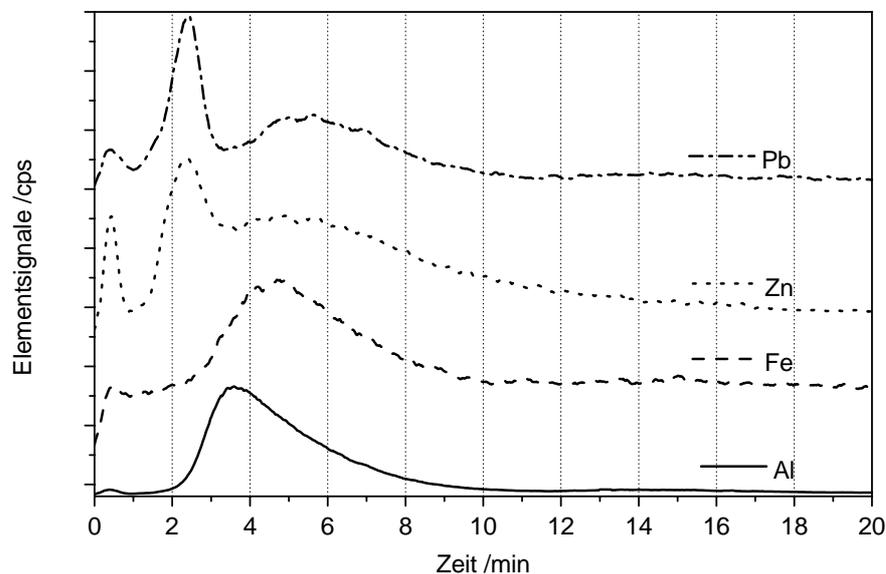
Abbildung 4.9 zeigt den Vergleich der Metall-Signale, die durch ICPMS-Detektion erhalten wurden. Aufgrund der sehr niedrigen Konzentrationen für Zn und Pb, bzw. der schlechten Empfindlichkeit der ICPMS für Fe (ArO<sup>+</sup>-Interferenz) sind die Signale verrauscht. Das Zn-Chromatogramm unterscheidet sich stark von denen der anderen Elemente. Zn eluierte retardiert gegenüber dem NOM-Peak (s. UV- und FD-Signal). Daraus kann geschlossen werden, dass Zn nicht oder so schwach komplexiert war, dass es mit der stationären Phase der Trennsäule wechselwirken konnte und somit retardiert wurde. Die Elemente Al, Fe und Pb zeigten ähnliche Chromatogramme.



**Abbildung 4.9:** Element-Signale eines SEC-Chromatogramms der Originalprobe HO16 orig (Trennsäule: TSK G3000 PWXL).

Die Maxima dieser Element-Signale liegen vor dem UV-Maximum ( $K_D < 0,3$ , s. Abbildung 4.7), d. h. diese Elemente eluierten in der hochmolekularen Fraktion der NOM. Dabei ist das Fe-Maximum gegenüber Al und Pb zu kleineren  $K_D$ -Werten verschoben, d. h. Fe bindet bevorzugt an die größeren Moleküle. Die Ergebnisse, die mit den anderen Trennsäulen erzielt wurden, stimmen qualitativ mit den hier gezeigten Chromatogrammen überein. Die Chromatogramme sind in Anhang C.2 und C.3 dargestellt.

Die Element-Signale für die  $AF_4$ -Fraktionierung der Probe HO16 orig sind in Abbildung 4.10 aufgeführt. Wieder zeigt sich, dass Al gleichmäßig über alle NOM-Größenbereiche verteilt ist. Fe bindet bevorzugt an die hochmolekulare Fraktion der NOM. Diese beiden Beobachtungen stimmen ebenfalls qualitativ gut mit den SEC-Ergebnissen überein. Für Pb und Zn ergaben sich drei Peaks. Dies weicht von den Ergebnissen der SEC-Messungen ab. Der erste Peak, der bei einer Elutionszeit von weniger als einer Minute zu sehen ist, ist auf den Injektionsvorgang zurückzuführen. Er kann nicht von der injizierten Probe herrühren, weil diese erst später eluiert. Dieser Peak soll daher nicht weiter besprochen werden. Der Peak (Zn und Pb), der zwischen zwei und drei Minuten eluiert (Totzeit des Systems), basiert auf freien Metallionen, die bei der Fokussierung der Probe im Kanal nicht durch die Membran entfernt wurden. Der sich anschließende Peak ist auf gebundenes Pb bzw. Zn zurückzuführen. Auch diese Elemente sind an die hochmolekularen Bereiche der



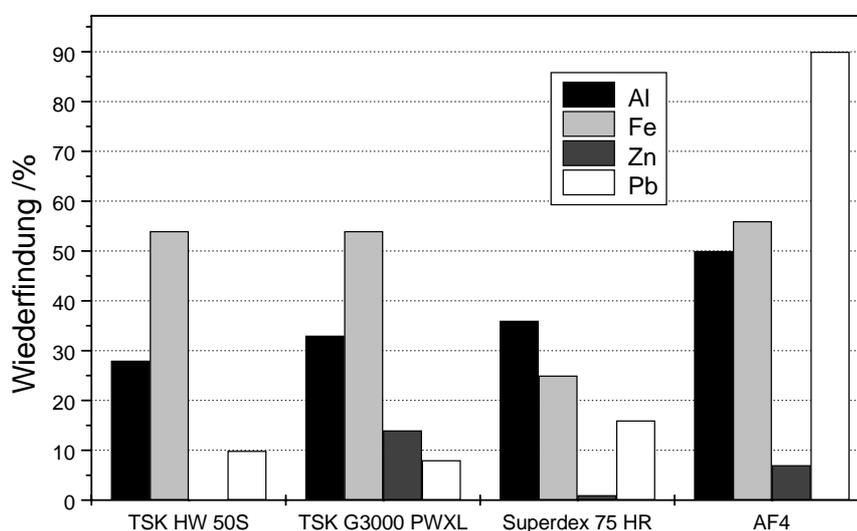
**Abbildung 4.10:** Element-Signale eines  $AF^4$ -Fraktogramms der Originalprobe HO16 orig.

NOM gebunden. Ihre Maxima sind verglichen mit dem Signal für Fe sogar noch weiter in den hochmolekularen Bereich verschoben. Die Verteilung von Metallen in unterschiedlichen Größenfraktionen von Flusswasserkolloiden wurde bereits von Hasselöv et al. [88] untersucht. Dort waren die Unterschiede wesentlich größer als in dieser Probe. Übereinstimmend ergab sich, dass Pb hauptsächlich in der Fraktion mit großen Partikeldurchmessern gebunden ist. Fe zeigte eine breite Verteilung in der genannten Arbeit. Die Möglichkeit, dass Fe-Kolloide und an NOM gebundenes Eisen parallel vorliegen können, wurde allerdings nicht diskutiert.

Dass abweichend von den SEC-Messungen mit dieser Methode eine Bindung von Zn an NOM festgestellt wurde, lässt sich auf mehrere Gründe zurückführen. Zum einen kann mit der  $AF^4$  eine Aufkonzentrierung der Probe im Kanal erfolgen (Fokussierung). Die Probe eluiert dann innerhalb einer sehr kurzen Zeit. Die Dispersion und die Verdünnung der Probe sind im Vergleich zur SEC sehr gering. Dadurch erhöht sich die Nachweisempfindlichkeit der Gesamtmethode, und kleine Mengen an gebundenem Zn können noch nachgewiesen werden. Zum anderen steht den Ionen eine geringere Anzahl von Adsorptions- oder Kationenaustauscherplätzen im Trennkanal zur Verfügung; eine konkurrierende Wechselwirkung durch das Säulenmaterial fehlt. Die Wahrscheinlichkeit, dass bestehende Metall-NOM-Komplexe bei der Trennung zerstört werden, ist deshalb geringer als bei den SEC-Trennungen.

Die Wiederfindungen der Elemente bei der SEC-Trennung und der  $AF^4$ -Frak-

tionierung sind in Abbildung 4.11 dargestellt. Bei den Metallsignalen ergaben sich generell niedrige Werte. Die Erklärung hierfür liegt in den Eigenschaften der Gelmaterialien, die schwache Kationenaustauscher sind. Dies bewirkt, dass nur Metalle die Säule passieren, die entweder sehr fest an NOM gebunden sind oder deren Komplexe mit NOM als Ligand sehr langsam dissoziieren, sodass die Bindung während der Aufenthaltszeit in der Säule nicht gelöst wird. Der Vergleich der Wiederfindungen, die mit den verschiedenen Säulen erzielt wurden, zeigt allerdings, dass kein Zusammenhang zwischen Wiederfindung und Aufenthaltszeit erkennbar ist. Es dürfte auch die Anzahl der Bindungsplätze der stationären Phasen in verschiedenen Säulen unterschiedlich sein und zu einer unterschiedlichen Austauschkinetik führen. Die Wiederfindungen waren generell für dreiwertige Ionen größer als für zweiwertige Ionen. In den TSK-Säulen war die Wiederfindung für Fe am größten (55 %). Für Al ließen sich mit diesen Säulen Wiederfindungen von etwa 30 % feststellen. Mit der Superdex-Säule wurden für Fe (25 %) kleinere Werte als für Al (36 %) ermittelt. Sehr niedrige Werte ergaben sich für Pb. Die Wiederfindung war in der Superdex-Säule mit 15 % am größten. In den TSK-Säulen wurden Werte von weniger als 10 % bestimmt. Für Zn waren die Wiederfindungen in allen Säulen annähernd Null. Lediglich mit der Trennsäule TSK G3000 PWXL kam es zu einer Wiederfindung von 13 %. Wie aus dem Vergleich der Abbildungen 4.7 und 4.9 erkennbar ist, handelte es sich dabei



**Abbildung 4.11:** Wiederfindungen der Signale der Probe HO16 orig bei der SEC-Trennung mit verschiedenen Trennsäulen und der AF<sup>4</sup>-Fraktionierung (Bei der Trennung mit der Säule TSK HW 50S eluierte Zn unterhalb der Nachweisgrenze).

aber nicht um an NOM gebundenes Zn.

Die hier beschriebenen Ergebnisse stimmen in folgenden Punkten gut mit denen der präparativen SEC und der Aufkonzentrierung der Probe HO12 K überein:

- geringere Wiederfindung von Pb im Vergleich zu Al und Fe,
- relative Abreicherung von Pb im Konzentrat der Ultrafiltration.

Daraus kann der Schluss gezogen werden, dass in der Originalprobe HO16 orig Al und Fe stärker an NOM gebunden sind als Pb und Zn. Aus diesem Grund sollten NOM für den Co-Transport von Al und Fe eine größere Rolle spielen als für Zn und Pb.

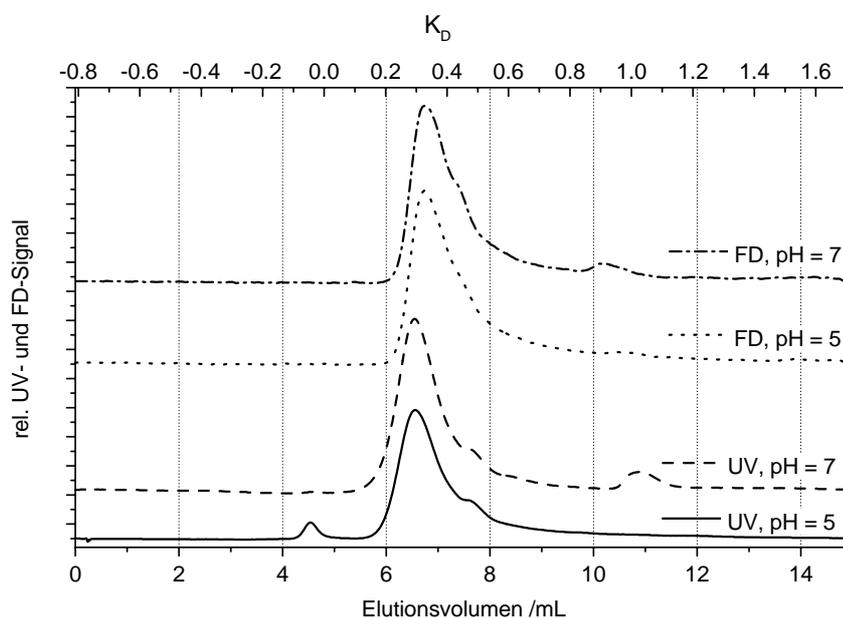
Die Wiederfindungen der Elemente bei der AF<sup>4</sup>-Fraktionierung ergaben ein uneinheitliches Bild. Während für Al (50 %), Fe (56 %) und Zn (7 %) Werte gefunden wurden, die gut mit denen der SEC-Messungen übereinstimmen, wurde für Pb mit 90 % ein ungewöhnlich hoher Wert ermittelt. Daraus lässt sich schließen, dass Pb weder an die Fraktion der NOM gebunden ist, die bei der AF<sup>4</sup>-Fraktionierung verloren ging, noch dass es selbst mit der Membran wechselwirkte und dort irreversibel adsorbierte oder die Membran passierte. Es ist allerdings auch zu berücksichtigen, dass die Pb-Konzentration in der Probe HO16 orig wesentlich geringer als die der anderen betrachteten Elemente war.

#### 4.2.4 Charakterisierung der metall-dotierten NOM-Lösungen

Um den Einfluss von NOM auf die Adsorption von Metallionen an Mineralien und auf den Transport von Metallionen im Untergrund zu bestimmen, wurden zu der Originalwasserprobe HO16 orig Metallionen in einer Konzentration von 10<sup>-5</sup> M zudosiert. Die DOC-Konzentration wurde auf 10 mg/L, die Ionenstärke auf 10 mM (NaClO<sub>4</sub>) und der pH-Wert jeweils auf pH = 5 und pH = 7 eingestellt. Diese Proben wurden ebenfalls mit der SEC- und der AF<sup>4</sup>-ICPMS-Kopplung analysiert.

##### 4.2.4.1 Dotierung mit Al

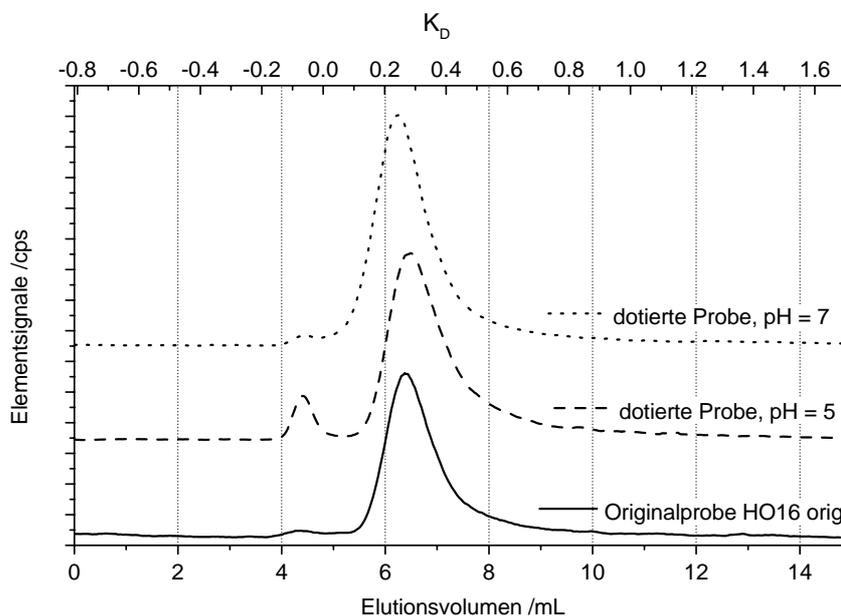
Abbildung 4.12 zeigt einen Vergleich der UV- und FD-Signale der mit Al dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7. Es ist keine signifikante Veränderung der Signalverläufe untereinander und im Vergleich mit der Originalprobe HO16 orig erkennbar (s. Abbildung 4.7). Ein Einfluss der Metalldotierung auf das Elutionsmuster der NOM konnte somit nicht festgestellt werden. Lediglich in der Probe bei pH = 5 konnte ein neu entstandener Peak bei  $K_D < 0$  beobachtet werden. Die Erklärung für diesen Peak wird bei der Diskussion der Element-Signale gegeben. Auch die UV-



**Abbildung 4.12:** Vergleich der UV und FD-Signale in den SEC-Chromatogrammen der mit Al dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7 (Trennsäule: TSK G3000 PWXL).

und FD-Signalverläufe, die bei den  $\text{AF}^4$ -Fraktionierungen der metall-dotierten Proben erhalten wurden, zeigen keine Unterschiede gegenüber den Fraktogrammen der Originalprobe. Die UV- und FD-Chromatogramme der mit anderen Metallen dotierten Proben und die der  $\text{AF}^4$ -Fraktionierungen sind in den Abbildungen in Anhang C und Anhang D dargestellt und sollen an dieser Stelle nicht weiter diskutiert werden.

Abbildung 4.13 zeigt einen Vergleich der Al-Signale in den SEC-Chromatogrammen der Originalprobe HO16 orig und den mit Al dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7, die mit der Säule TSK G3000 PWXL erhalten wurden. Für die bei pH = 5 dotierte Probe ergaben sich zwei Peaks. Der erste Peak eluierte vor  $K_D = 0$ . Dieser Peak war in der Originalprobe nur sehr schwach ausgebildet. Die Elution vor dem Ausschlussvolumen der Säule zeigt, dass dem Analyten weniger Volumen zur Verfügung stand als der Substanz, mit der das Ausschlussvolumen bestimmt wurde (Blue Dextran), d. h.: Den im ersten Peak eluierenden Substanzen stand weniger als das gesamte Zwischenkornvolumen der Säulenpackung zur Verfügung. Es handelt sich also offenbar um Al-Partikel (Kolloide), die in der Lösung gebildet wurden. Auf diese Partikel ist auch der Peak im UV-Signal zurückzuführen, da sie ein Streulichtsignal hervorrufen. Die mit dieser Säule erzielten Ergebnisse konnten durch Vergleichsmessung mit den beiden anderen Trennsäulen bestätigt werden (s. Anhang C.2 bzw. C.3). Das Al-Signal in SEC-Chromatogrammen von Tee wurde bei



**Abbildung 4.13:** Vergleich des Al-Signals in den SEC-Chromatogrammen der Originalprobe HO16 orig und den mit Al dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7 (Trennsäule: TSK G3000 PWXL).

$K_D = 0$  gefunden [201]. Das lässt ebenfalls auf die Bildung von Aggregaten schließen und stimmt mit den hier ermittelten Ergebnissen gut überein.

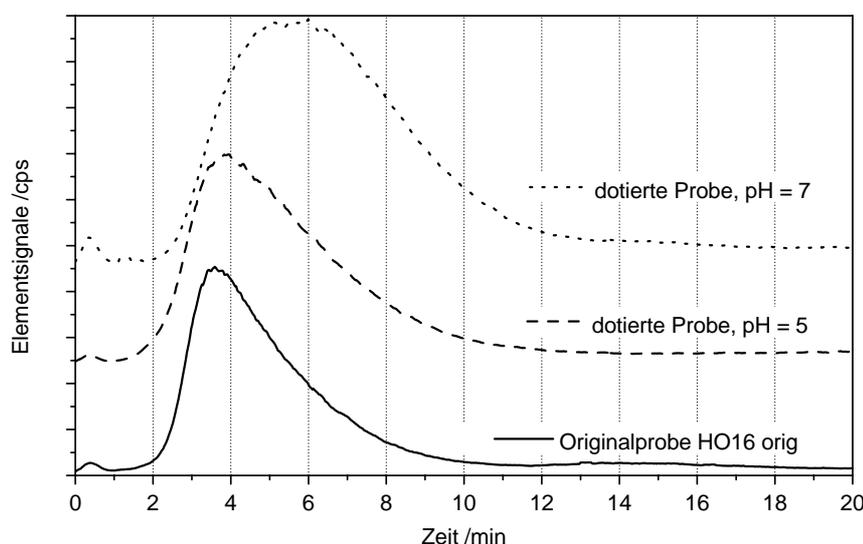
Dieser Peak wurde ebenfalls mit einem SEC-System mit einem DOC-Detektor festgestellt, der on-line an den Säulenauslass angeschlossen war. Es zeigte sich dabei, dass dieser Peak auch organischen Kohlenstoff enthält. Dies bestätigt die Metall-NOM-Aggregatbildung (unveröffentlichte Daten Christian Specht, Engler-Bunte-Institut, Bereich Wasserchemie, Universität Karlsruhe).

Der zweite Al-Peak mit einem Maximum bei etwa  $K_D = 0,25$  zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem UV-Signal der eluierenden NOM. Es handelt sich um komplexiertes Al, das sich über den gesamten Molekülgrößenbereich der NOM erstreckt. Die Gleichverteilung von Al über verschiedene Molekularmassenbereiche von NOM stimmt gut mit den Messergebnissen aus dem präparativen SEC-System und anderer Arbeitsgruppen überein [202].

Im Chromatogramm der auf pH = 7 eingestellten Probe ist eine Aggregatbildung nur in geringem Ausmaß feststellbar. Al eluiert größtenteils analog dem UV-Signal (s. Abbildung 4.12), ist allerdings gegenüber der Probe bei pH = 5 zu kleineren  $K_D$ -Werten verschoben. Bei der Messung mit anderen Trennsäulen wurden Ergebnisse erzielt, die auf eine stärkere Aggregation schließen lassen (s. Anhang C.2 bzw. C.3). Diese Chromatogramme weisen zwar keinen separierten Peak beim Ausschlussvolu-

men auf, wie das für die Probe bei  $\text{pH} = 5$  beobachtet wurde. Allerdings ergibt sich eine breite Verteilung des Al über die hochmolekulare NOM-Fraktion bis hin zum kolloidalen Al bei  $K_D = 0$ . Der Speziesrechnung zufolge müsste unkomplexiertes Al etwa zu gleichen Teilen als  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  vorliegen (s. Abbildung 2.1). Es ist also aus theoretischen Überlegungen mit einer Fällung und somit Partikelbildung zu rechnen, wenn diese nicht durch die Anwesenheit von NOM vollständig unterdrückt wird. Eine mögliche Erklärung für das geringe Signal kolloidalen Aluminiums ist die Filtration der Partikel in der Säule TSK G3000 PWXL aufgrund der im Vergleich mit den anderen Säulen kleineren Korngröße des Trenngels und des damit kleineren interpartikulären Porenraums. Eine Veränderung von UV- und FD-Signal der NOM aufgrund der Aggregation wurde nicht beobachtet. Somit war keine Aussage über die NOM-Fraktion, die in die Aggregate eingeschlossen wurde, möglich.

Die Al-Signale der  $\text{AF}^4$ -Fraktogramme der gleichen Proben sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Bei  $\text{pH} = 5$  ergab sich kein qualitativer Unterschied zu der Originalprobe HO16 orig. Eine Bildung von Kolloiden konnte im Unterschied zu den Messungen mit der SEC nicht festgestellt werden. Bei der bei  $\text{pH} = 7$  dotierten Probe ergab sich allerdings eine Veränderung des Fraktogramms. Die starke Verbreiterung des Al-Peaks und die Verschiebung seines Maximums zu höheren Partikeldurchmessern um mehr als zwei Minuten lassen auf die Bildung von Kolloiden schließen, deren Existenz bereits aufgrund der SEC-Messungen vermutet wurde. Mit beiden Methoden



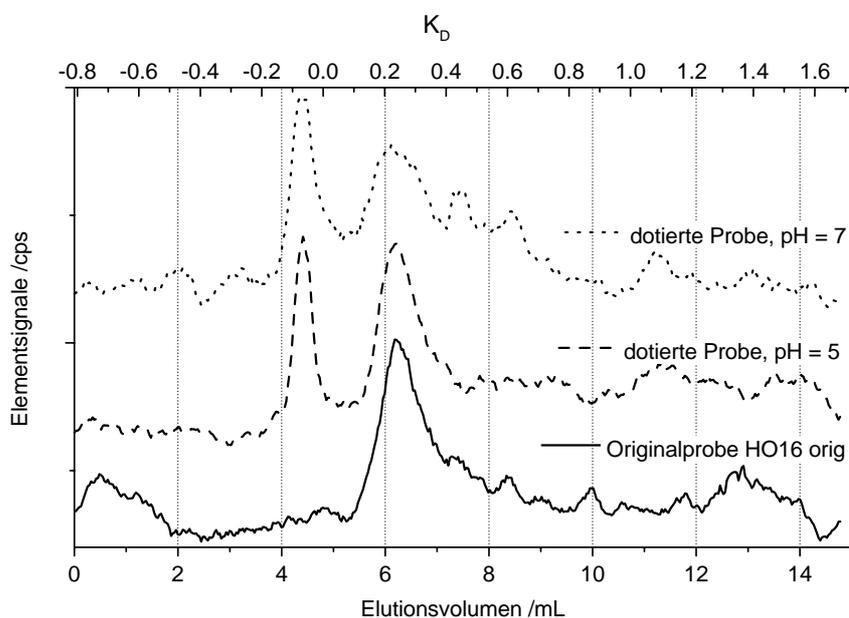
**Abbildung 4.14:** Vergleich des Al-Signals in den  $\text{AF}^4$ -Fraktogrammen der Originalprobe HO16 orig und der mit Al dotierten Proben bei  $\text{pH} = 5$  und  $\text{pH} = 7$ .

wurde die Verschiebung des Al-Signals in den hochmolekularen bzw. kolloidalen Bereich beobachtet. Das deutet auf einen fließenden Übergang der Al-NOM-Komplexe in Al-NOM-Kolloide hin.

#### 4.2.4.2 Dotierung mit Fe

Abbildung 4.15 zeigt einen Vergleich des Fe-Signals in den SEC-Chromatogrammen der Originalprobe HO16 orig und den mit Fe dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7. Wie bei der Zugabe von Al kommt es auch hier zu Aggregation (Peak bei  $K_D < 0$ ). Der für Fe stark ausgeprägte „Aggregationspeak“ ist in beiden dotierten Proben, jedoch nicht in der Originalprobe erkennbar. Ein Teil des Fe in den dotierten Proben ist aber weiterhin an die hochmolekulare Fraktion der NOM gebunden. Die bei pH = 5 bereits beobachtete Aggregation findet bei pH = 7 in verstärktem Ausmaß statt. Bei pH = 7 lag Fe überwiegend in kolloidaler Form vor. Gute qualitative Übereinstimmung wurde in den Messungen mit unterschiedlichen Trennsäulen erreicht (s. Anhang C.2 und C.3).

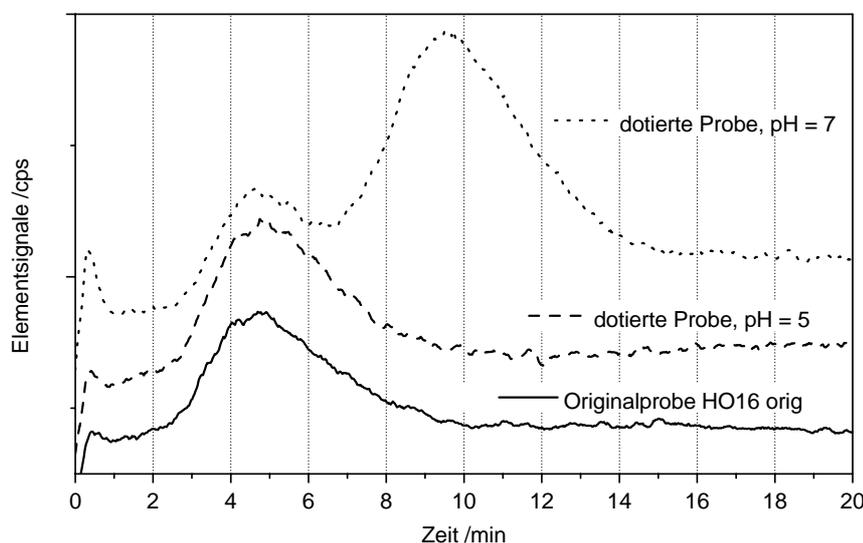
Es kann davon ausgegangen werden, dass organische Materie in die Fe-Kolloide eingeschlossen wurde. Eine Verschiebung von UV- oder FD-Signal aufgrund der Bindung einer bestimmten NOM-Fraktion an die Fe-NOM-Aggregate konnte allerdings



**Abbildung 4.15:** Vergleich des Fe-Signals in den SEC-Chromatogrammen der Originalprobe HO16 orig und den mit Fe dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7 (Trennsäule: TSK G3000 PWXL).

nicht festgestellt werden (s. Chromatogramme in Anhang C).

Mit Hilfe der AF<sup>4</sup>-ICPMS-Messungen konnte die Kolloidbildung in den mit Fe dotierten Proben bei pH = 7 bestätigt werden (s. Abbildung 4.16). Neben dem bereits bekannten Peak an NOM gebundenen Eisens (4,5 min) ist ein zweiter Peak entstanden (9,5 min). Dieser Peak besteht aus Fe-Kolloiden, die vermutlich NOM eingeschlossen haben, und enthält einen Großteil des zudotierten Eisens. Er ist wesentlich stärker ausgeprägt als der entsprechende Peak in den SEC-Messungen. Die Begründung dafür kann in der Filtration von Fe-NOM-Kolloiden bei den SEC-Messungen, welche bei den AF<sub>4</sub>-Messungen nicht zu erwarten sind, liegen. Bei pH = 5 und in der Originalprobe HO16 orig war dieser Peak nicht feststellbar. Basierend auf diesen Ergebnissen und auf den Speziationberechnungen kann davon ausgegangen werden, dass es durch die Dotierung mit Fe zu einer Bildung kleiner Fe-Kolloide kommt, die auch organisches Material eingeschlossen haben. Die Bildung dieser Kolloide ist bei pH = 7 stärker ausgeprägt als bei pH = 5. Für Fe wurde generell in der Literatur ein starke Wechselwirkung mit NOM beschrieben [102, 100]. Dabei gab es auch Hinweise auf die Bildung von Fe-Kolloiden, die durch NOM stabilisiert werden [100].

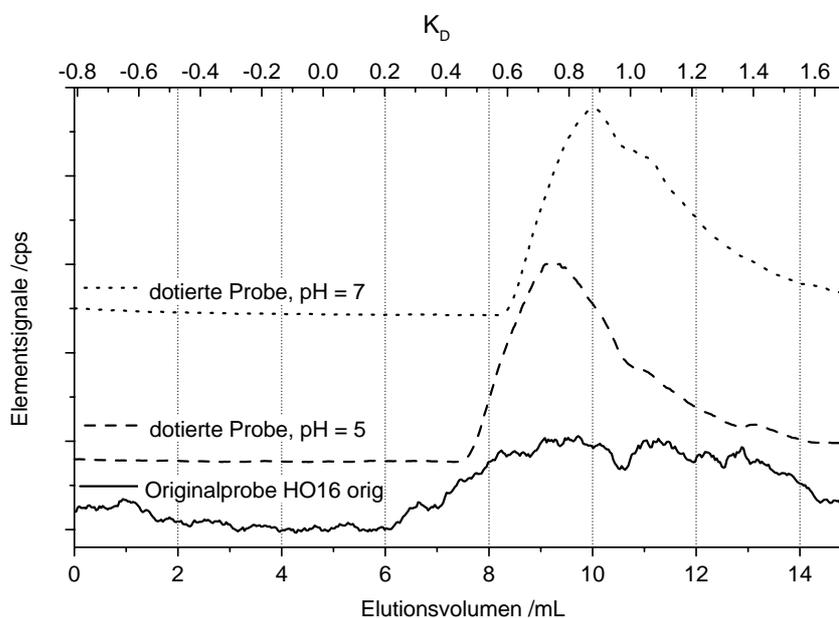


**Abbildung 4.16:** Vergleich des Fe-Signals in den AF<sup>4</sup>-Fraktogrammen der Originalprobe HO16 orig und der mit Fe dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7.

#### 4.2.4.3 Dotierung mit Zn

Die Ergebnisse der SEC-ICPMS-Messungen für die Originalprobe und die mit Zn dotierten Proben sind in Abbildung 4.17 dargestellt. Es konnte weder die Bindung an NOM noch die Bildung von Aggregaten nachgewiesen werden. Die breiten Zn-Signale in beiden Chromatogrammen sind auf Zn zurückzuführen, das am Säulenmaterial adsorbierte und retardiert wurde. Die Ergebnisse mit den anderen Trennsäulen zeigen das gleiche Verhalten von Zn (s. Anhang C). Daraus kann geschlossen werden, dass Zn in der Probe entweder unkomplexiert vorlag oder die Komplexe so labil waren, dass sie bei der chromatographischen Trennung dissoziierten. Die Untersuchung von Teeaufgüssen mittels SEC-ICPMS-Messungen ergaben ebenfalls, dass Zn nicht an die organische Materie gebunden ist und bei  $K_D > 1$  eluiert, während Pb an die hochmolekulare Fraktion gebunden ist (s. u.) [203].

Die AF<sup>4</sup>-Fraktogramme der mit Zn dotierten Proben sind in Abbildung D.4 im Anhang dargestellt. Die Fraktogramme sind z. T. schwer interpretierbar, da nicht klar ist, ob die Metallionen, welche nicht an NOM gebunden sind, vollständig durch die Membran abgetrennt wurden oder nicht. Die breiten Peaks, die in beiden Fällen erhalten wurden, können evt. auch auf die Wechselwirkung freier Metallionen mit der Membran zurückzuführen sein.



**Abbildung 4.17:** Vergleich des Zn-Signals in den SEC-Chromatogrammen der Originalprobe HO16 orig und den mit Zn dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7 (Trennsäule: TSK G3000 PWXL).

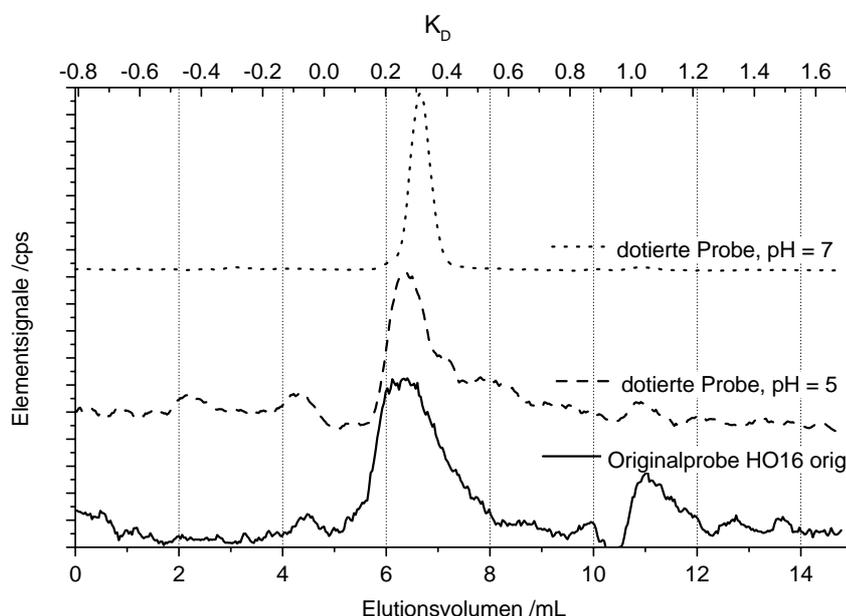
#### 4.2.4.4 Dotierung mit Pb

Die Chromatogramme der mit Pb dotierten Proben und der Originalprobe HO16 orig sind in Abbildung 4.18 gezeigt. Im Gegensatz zu Zn konnte eine Bindung von Pb an die hochmolekulare Fraktion der NOM festgestellt werden. Auch wurde eine geringe Ausbildung von Partikeln beobachtet, die allerdings nur einen kleinen Bruchteil des eluierenden Pb ausmachte und die im Vergleich mit Al und Fe gering ausfiel. Dieser Sachverhalt konnte mit allen Säulen nachgewiesen werden (s. Anhang C.2 und C.3).

Bei  $\text{pH} = 7$  kam es zu keiner Aggregation. Das Maximum des Pb-Signals liegt im hochmolekularen Bereich der NOM. Auch hier liefern die Analysen mit den beiden anderen verwendeten Trennsäulen qualitativ gleiche Ergebnisse (s. Anhang C.2 bzw. C.3).

Die  $\text{AF}^4$ -Fraktogramme der mit Pb dotierten Proben weisen die gleichen Interpretationsprobleme auf, die bereits für Zn diskutiert worden sind (s. Abbildung D.6 im Anhang). Es ist unklar, ob die erhaltenen Signale auf die Wechselwirkung von Pb mit NOM oder mit der Membran zurückzuführen sind. Im Falle von Pb ist auch die nach der Speziesrechnung (s. Abbildung 2.4) zu erwartende Bildung von  $\text{PbCO}_3$  nicht auszuschließen.

Im Gegensatz zu den hier gezeigten Ergebnissen hat eine Untersuchung der Ele-

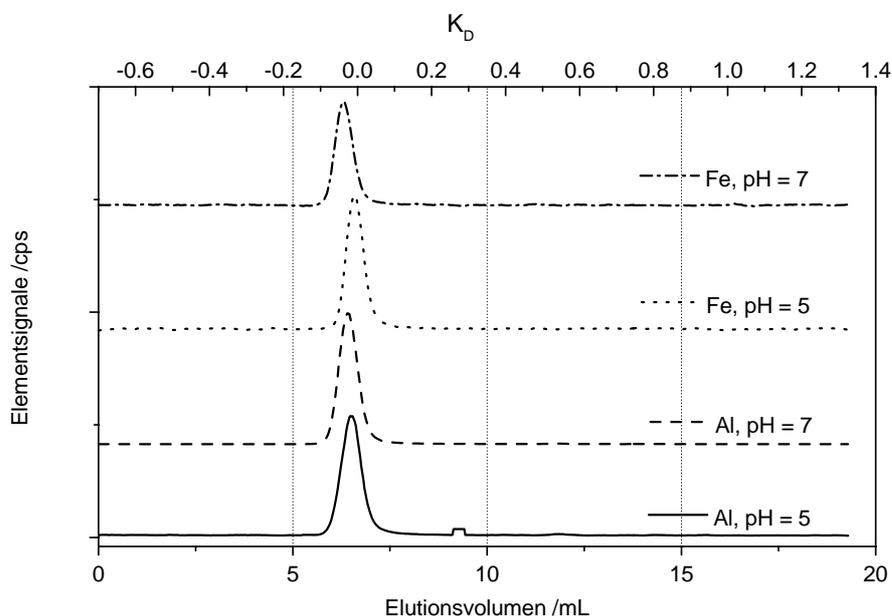


**Abbildung 4.18:** Vergleich des Pb-Signals in den SEC-Chromatogrammen der Originalprobe HO16 orig und den mit Pb dotierten Proben bei  $\text{pH} = 5$  und  $\text{pH} = 7$  (Trennsäule: TSK G3000 PWXL).

mentverteilung in Bodensickerwasser festgestellt, dass alle betrachteten Elemente (Cu, Co, Ni, weitere Elemente wurden untersucht, sind aber in der graphischen Darstellung schlecht erkennbar) tendenziell gleiche Verläufe zeigen [89]. Ein direkter Vergleich mit den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen ist allerdings nicht zulässig, da es sich sowohl um NOM eines anderen Ursprungs handelt, als auch andere Metalle betrachtet worden waren.

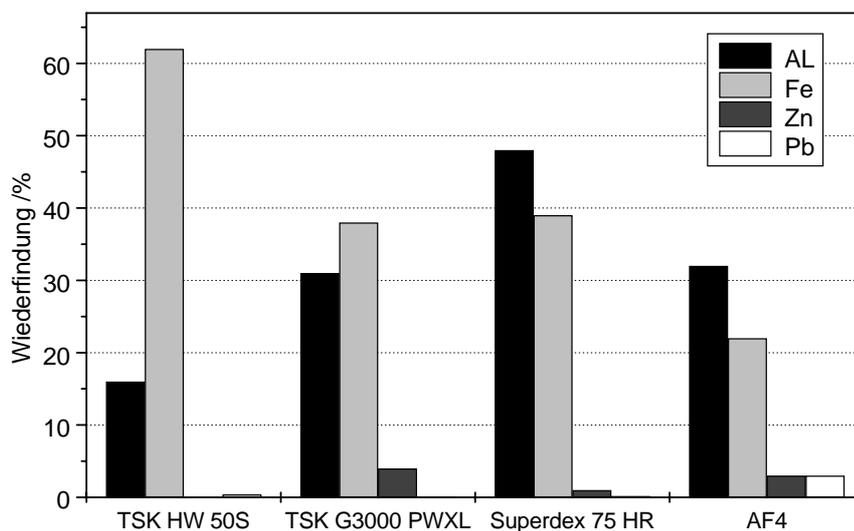
#### 4.2.4.5 Kolloidbildung in Al- und Fe-Lösungen ohne NOM

Da bereits in den Proben mit zudosiertem Al und Fe das Auftreten von Fe- bzw. Al-Kolloiden beobachtet wurde, wurden auch die Proben, die keine NOM, aber die Metalle Al und Fe in der gleichen Konzentration enthielten, auf Kolloidbildung untersucht. Diese Untersuchungen sollten helfen, die Ergebnisse aus den Adsorptions- und Säulenversuchen stichhaltiger interpretieren zu können. Die Chromatogramme der Proben bei jeweils zwei pH-Werten sind in Abbildung 4.19 dargestellt. In allen Proben traten Kolloide auf. Eine quantitative Aussage zum Ausmaß der Kolloidbildung ist nicht möglich, da nicht bekannt ist, inwieweit die gebildeten Kolloide auf der Säule verblieben. Als gesichert kann jedoch angesehen werden, dass die Metalle Al und Fe auch in Abwesenheit von NOM kleine, in stabiler kolloidaler Suspension verbleibende Partikel ausbilden.



**Abbildung 4.19:** SEC-ICPMS-Chromatogramme von Fe- und Al-Lösungen einer Konzentration von  $10^{-5}$  M bei pH = 5 und pH = 7 (Trennsäule: Superdex 75 HR).

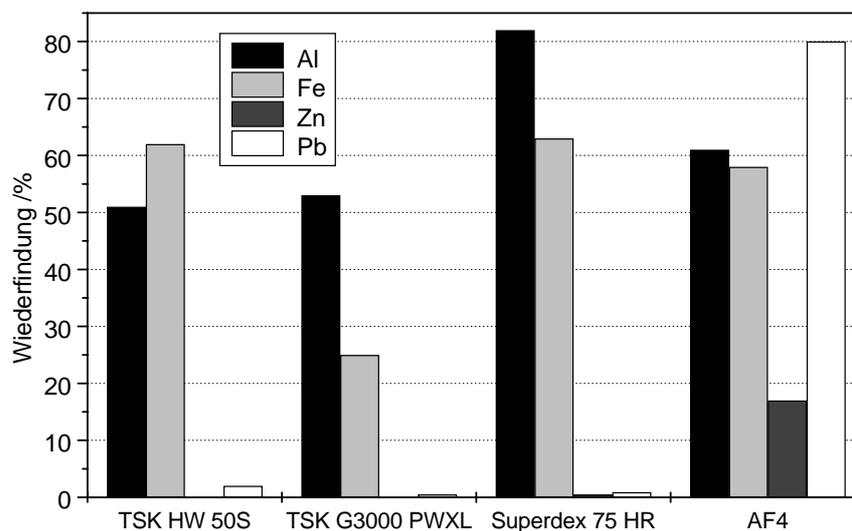
**Wiederfindungen der Element-Signale in den dotierten Proben** Zur vollständigen Beurteilung der Ergebnisse der SEC- und AF<sup>4</sup>-ICPMS-Messungen wurden die Wiederfindungen der Elemente bei der Fraktionierung bestimmt. Abbildung 4.20 zeigt die Wiederfindungen der dotierten Proben bei pH = 5. Während für die optischen Signale die Unterschiede in den Wiederfindungen zwischen den Säulen größer waren als zwischen den einzelnen Proben, so verhält es sich mit den Wiederfindungen der Elemente anders. Die Wiederfindungen der dreiwertigen Elemente war sowohl bei der SEC-Trennung als auch bei der AF<sup>4</sup>-Fraktionierung größer als die der zweiwertigen Elemente. Der Grund für die niedrigen Wiederfindungen kann einerseits darin liegen, dass diese Elemente nur zu einem geringen Anteil an NOM gebunden waren. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass sich die Komplexe während der chromatographischen Auftrennung veränderten. Es ist also davon auszugehen, dass die mittels SEC-ICPMS erzielten Ergebnisse nicht den Ausgangszustand der Metall-NOM-Komplexe wiedergeben. Lediglich die Metall-NOM-Komplexe, die eine sehr hohe Stabilität besitzen, werden mit dem System unverändert detektiert (s. a. Kapitel 4.2.5 und Kapitel 4.2.6). Bei der AF<sup>4</sup>-Fraktionierung kann es zu einer Adsorption der Metallionen an der Membran bzw. zu einer Abtrennung durch die Membran kommen. Daher werden weniger die Ausgangszustände in der Lösung charakterisiert als vielmehr diejenigen Komplexe, die eine genügend hohe Stabilität besitzen, um für Transportprozesse in der Umwelt relevant zu sein.



**Abbildung 4.20:** Wiederfindungen der Element-Signale in den metall-dotierten Proben bei pH = 5.

Dass die Verwendung unterschiedlicher Trennsäulen zu quantitativ unterschiedlichen Ergebnissen führte, ist ein weiteres Indiz dafür, dass mit dieser Methode nicht der ursprüngliche Bindungszustand der Metalle in der Probe erfasst werden konnte. Unterschiedliche Wiederfindungen mit verschiedenen Trennsäulen können evt. auf die unterschiedliche Anzahl der Bindungsplätze für ein bestimmtes Metallion am Trenngel zurückzuführen sein. Bei  $\text{pH} = 5$  wurden für Al Wiederfindungen von etwa 15 bis 50% und für Fe von 40 bis 60 % ermittelt. Dabei ist zu beachten, dass ein großer Teil des Eisens und ein kleiner Teil des Aluminiums als Kolloide vorlagen. Es ist davon auszugehen, dass diese Kolloide eine wesentlich höhere Stabilität aufwiesen als Metall-NOM-Komplexe, sodass eine Auflösung der Kolloide und nachfolgende Wechselwirkung der Ionen mit dem Gel der Trennsäule unwahrscheinlich ist [102].

Die Wiederfindungen der auf  $\text{pH} = 7$  eingestellten Proben sind in Abbildung 4.21 gezeigt. Die Wiederfindungen zeigen die gleichen Tendenzen bezüglich zwei- und dreiwertiger Ionen wie bei  $\text{pH} = 5$  mit Ausnahme von Pb bei der  $\text{AF}^4$ -Fraktionierung. Die ermittelten Wiederfindungen bei  $\text{pH} = 7$  lagen tendenziell höher als bei  $\text{pH} = 5$ . Bei Al kann das auf verstärkte Kolloidbildung, auf gebildete  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -Ionen, die als Anionen weniger am Gel adsorbierten oder auf eine stärkere Wechselwirkung zwischen Metall und NOM zurückgeführt werden. Für Fe wurden ebenfalls tendenziell höhere Werte (mit Ausnahme der Messung mit der Säule TSK G3000 PWXL) ge-



**Abbildung 4.21:** Wiederfindungen der Element-Signale in den metall-dotierten Proben bei  $\text{pH} = 7$ .

funden. Auch hier wurde in den Chromatogrammen und Fraktogrammen ein höherer Anteil von Kolloiden im Vergleich zu den Proben bei  $\text{pH} = 5$  ermittelt. Der kleine Wert, der mit der Säule TSK G3000 PWXL ermittelt wurde, könnte auf Filtration der Kolloide zurückzuführen sein, da diese Säule die kleinsten Gelpartikel enthielt und somit den kleinsten interpartikulären Zwischenraum aufwies. Für Zn wurde keine Kolloidbildung beobachtet. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Bindung zwischen Metall und NOM bei  $\text{pH} = 7$  stärker als bei  $\text{pH} = 5$  war. Die hohe Wiederfindung für Pb bei der  $\text{AF}^4$ -Fraktionierung ist schwer interpretierbar. Der breite verschmierte Peak im Fraktogramm deutet darauf hin, dass Pb mit der Membran sorptive Wechselwirkungen eingegangen ist, aber nicht durch die Membran abgetrennt wurde. Es kann in diesem Fall nicht geschlossen werden, dass die wiedergefundene Metallmenge dem an NOM gebundenen Pb entspricht. In anderen Arbeiten wurden kolloidal gebundene Anteile von 89 % für Fe und 83 % für Pb [88] und 4 % für Zn [89] gefunden. Diese Werte stimmen mit hier präsentierten Werten in zufriedenstellender Weise überein.

Ein Vergleich der Wiederfindungen der Originalprobe mit den metall-dotierten Proben bei  $\text{pH} = 5$  (kommt dem  $\text{pH}$ -Wert der Originalwasserprobe näher als  $\text{pH} = 7$ ) zeigt gute qualitative Übereinstimmung. Für die zweiwertigen Ionen wurde i. a. in der Probe HO16 orig eine höhere Wiederfindung erzielt. Das spricht dafür, dass die Metalle bei geringeren Konzentrationen fester an die NOM gebunden sind. Zudotierte Metallionen wurden nicht oder nur schwach komplexiert. Der Vergleich von Al und Fe zeigt qualitativ die gleichen Ergebnisse. Für Al wurden niedrigere Werte als für Fe mit den TSK-Säulen und ein höherer Wert mit der Superdex-Säule erzielt. Ein quantitativer Vergleich der für Al und Fe in beiden Proben erhaltenen Wiederfindungen ergibt ein uneinheitliches Bild. Es wurden sowohl höhere als auch niedrigere Wiederfindungen in den metall-dotierten Proben im Vergleich zur Originalprobe ermittelt. Insgesamt wurden ähnliche Wiederfindungen für die Originalprobe und die metall-dotierten Proben berechnet.

#### 4.2.4.6 Vergleichende Zusammenfassung der SEC- und $\text{AF}^4$ -Messungen

Fasst man die Messungen mit dem präparativen SEC-System, mit der SEC-ICPMS-Kopplung mit verschiedenen Trennsäulen und die  $\text{AF}^4$ -ICPMS-Messungen zusammen, so ergibt sich qualitativ ein ähnliches Bild. Generell ist ersichtlich, dass zweiwertige Ionen weniger stark an NOM gebunden sind als dreiwertige Ionen. Des Weiteren wurde festgestellt, dass die betrachteten Elemente bevorzugt an die hochmolekulare Fraktion der NOM gebunden waren. Eine Ausnahme hierbei bildete Al, welches in vielen Experimenten über alle Größenbereiche der NOM gleichverteilt war. Die Zudotierung von Metallionen führte im Falle von Al und Fe zu Kolloidbildung. Diese Kolloide setzen sich vermutlich aus dem Metall und NOM zusammen. Bei Zugabe von Zn und Pb zur NOM-Lösung konnte eine solche Kolloidbildung nicht

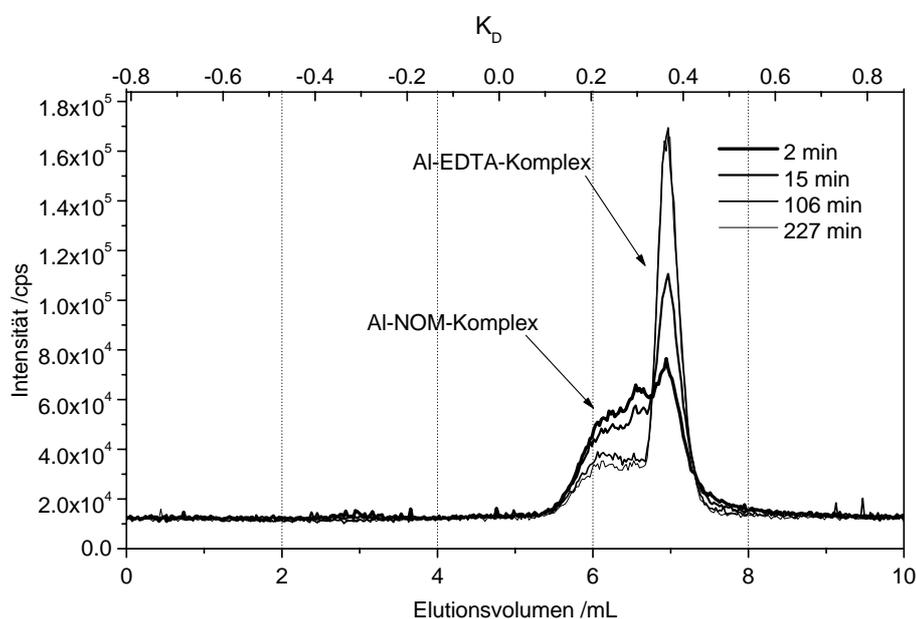
festgestellt werden. Allerdings schien auch nur ein geringer Teil der zugegebenen Metallionen an die NOM gebunden worden zu sein. Die quantitative Auswertung der Chromatogramme, die die Wiederfindung der Elemente und der organischen Materie (als UV- und FD-Signal) lieferte, ergab allerdings beträchtliche Unterschiede zwischen den eingesetzten Methoden und Trennsäulen. Eine quantitative Erfassung der Metall-NOM-Komplexe scheint nicht möglich zu sein.

Die SEC-Trennungen und AF<sup>4</sup>-Fraktionierungen wurden durchgeführt, um die Metall-NOM-Komplexe in den eingesetzten Lösungen zu charakterisieren. Die Wiederfindungen der Signale der optischen Detektoren zeigten allerdings, dass nur ein Teil der organischen Materie mit den Methoden erfasst wurde. Des Weiteren kommt es bei der Trennung vermutlich zu einer Veränderung der ursprünglich in der Lösung vorhandenen Komplexe. Diese können bei der Trennung dissoziieren und die freigesetzten Metallionen können an den Trenngelen, welche schwache Kationenaustauscher sind, oder an der Membran adsorbieren. Diese Vermutung wird insbesondere dadurch gestützt, dass mit anderen Methoden eine starke Komplexierung von Zn [68, 103] und Pb [104, 105] an NOM gefunden wurde. Diese Komplexe sind kinetisch offenbar so labil, dass sie schnell zerfallen (s. a. die folgenden beiden Kapitel). Daraus lässt sich schließen, dass die hier verwendeten Methoden nur dann geeignet sind, den ursprünglichen Bindungszustand von Metall-NOM-Komplexen zu untersuchen, wenn die Komplexe kinetisch stabil sind. Das bedeutet aber auch, dass die Methoden umso besser geeignet sind, den Anteil der Metall-NOM-Komplexe zu erfassen, welcher für Transportprozesse in aquatischen Systemen von Bedeutung ist, da Metalle nur dann von NOM verlagert werden können, wenn sie langsam aus ihren NOM-Komplexen dissoziieren. Auf diesen Punkt wird in den folgenden Kapiteln noch genauer eingegangen.

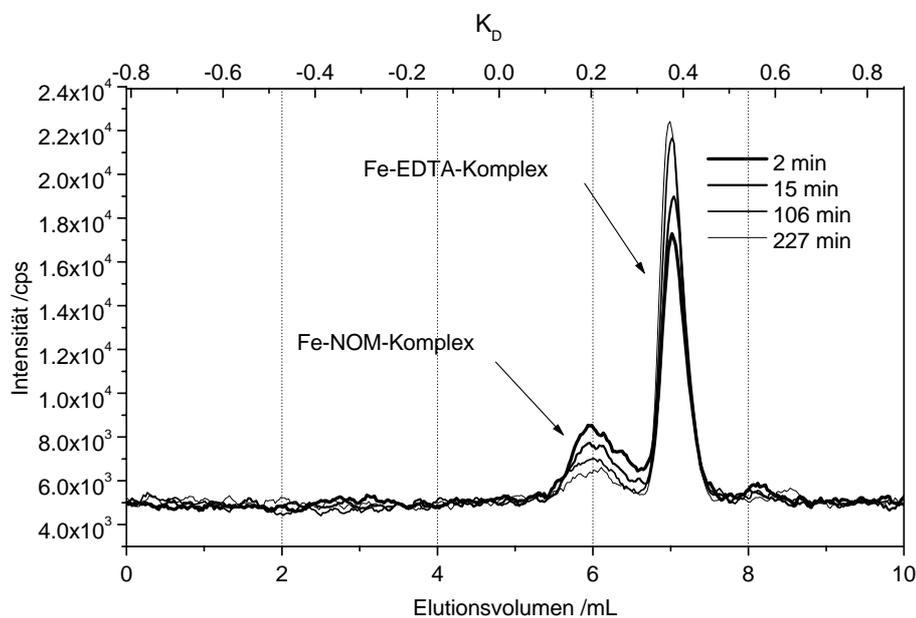
#### 4.2.5 Umkomplexierungskinetik für Metall-NOM-Komplexe in der Originalprobe HO16 orig bei der Reaktion mit EDTA

Durch die Zugabe von EDTA als starkem Liganden für die Komplexierung von Metallionen können Metalle aus ihrer Bindung an NOM gelöst werden und gehen eine Bindung mit EDTA ein. Die Kinetik dieser Umkomplexierung wurde mithilfe der SEC-ICPMS-Kopplung bestimmt. Durch die chromatographische Auftrennung von Metall-NOM- und Metall-EDTA-Komplex konnte in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt werden, wieviel Metall jeweils von beiden Liganden komplexiert war. Abbildung 4.22 zeigt die Abnahme der Aluminiumkonzentration im NOM-Peak der Probe HO16 orig und die Zunahme des an EDTA gebundenen Al. Jedes Chromatogramm entspricht einer anderen Injektionszeit in das chromatographische System.

Mit dieser Methode wurde ebenfalls die Umkomplexierung von Fe bestimmt. Die



**Abbildung 4.22:** SEC-Chromatogramme zur Umkomplexierung von Al durch EDTA (Die Legende gibt die Zeiten der Probeninjektionen nach Zugabe von EDTA zur NOM-Lösung an).



**Abbildung 4.23:** SEC-Chromatogramme zur Umkomplexierung von Fe durch EDTA (Die Legende gibt die Zeiten der Probeninjektionen nach Zugabe von EDTA zur NOM-Lösung an).

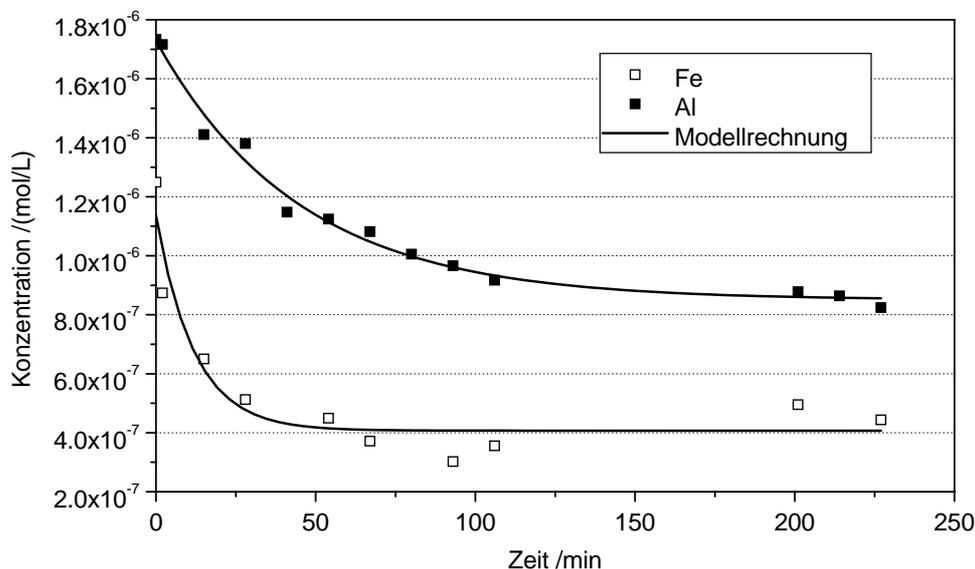
Chromatogramme sind in Abbildung 4.23 dargestellt. Auch hier ist die Abnahme des an NOM gebundenen Fe mit der Zeit feststellbar. Aus den Chromatogrammen mit beiden Elementen ist ersichtlich, dass ein Teil der Metalle bei der ersten Injektion bereits im EDTA-Peak eluiert. Es muss sich dabei um Metallionen handeln, die entweder nicht an NOM gebunden waren oder die sehr labil gebunden waren und sehr schnell umkomplexiert werden konnten. Die Kinetik dieses Prozesses konnte nicht erfasst werden. Ebenso war die Bestimmung der Umkomplexierungskinetik für Zn und Pb mit dieser Methode nicht möglich, da die Umkomplexierung bereits bei der ersten Injektion vollständig abgelaufen war.

Die quantitative Auswertung der Chromatogramme erfolgte durch partielle Integration der beiden Peaks. Durch Normierung der Flächenanteile auf die Gesamtfläche des Chromatogramms wurden die Fraktionen der Metalle, welche an NOM bzw. an EDTA gebunden waren, bestimmt. Daraus konnte die an NOM gebundene Metallkonzentration folgendermaßen bestimmt werden:

$$[MeNOM] = [Me]_{tot,aq} \cdot W \cdot X_{NOM} \quad (4.1)$$

Dabei ist  $W$  die Wiederfindung an Metall bei der chromatographischen Trennung, und  $X_{NOM}$  ist der Anteil der an NOM gebundenen Metalle. Die Wiederfindung betrug für Al 74 % und für Fe 76 %, die Gesamtkonzentration  $2,8 \pm 0,2 \mu\text{mol/L}$  für Al und  $3,7 \pm 0,6 \mu\text{mol/L}$  für Fe. Für den Anteil der Metalle, der bei der Trennung verloren ging, lässt sich über die Umkomplexierungskinetik keine Aussage machen. Die Wiederfindungen für das UV-Signal betrug 82 % und für das FD-Signal 100 %.

Abbildung 4.24 zeigt die durch NOM komplexierten Metallkonzentrationen als Funktion der Zeit. Zusätzlich wurde eine inverse Parameteranpassung für das in Kapitel 2.7.2 beschriebene Modell durchgeführt. Mit Hilfe dieses Modells konnte die Umkomplexierungskinetik gut beschrieben werden. Die so bestimmten Parameterwerte sind in Tabelle 4.7 angegeben. Ein Vergleich der beiden Metalle zeigt, dass bei Fe der relative Anteil freier oder labil gebundener Metallionen (64 %) höher war als bei Al (50 %). Außerdem wurde für Fe eine im Vergleich zu Al kleinere Geschwindigkeitskonstante, d. h. eine schnellere Dissoziation der Komplexe gefunden. Das stimmt qualitativ gut mit der Geschwindigkeit des Austauschs von Wassermolekülen aus der Ligandensphäre der Metallionen überein, die als Maß für die Geschwindigkeit von Komplexbildungsreaktionen eines Metalles gilt [50]. Die Geschwindigkeit des Wasseraustauschs aus der Ligandensphäre sinkt in der Reihenfolge:  $\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+}$ . Diese Reihenfolge spiegelt sich in den hier gefundenen Ergebnissen wider. Ein Vergleich zwischen Pb und Zn ist mit der hier angewandten Methode nicht möglich, weil die Dissoziation der Komplexe zu schnell verlief. Dies stimmt mit Ergebnissen aus der Literatur überein, bei denen für ein anderes zweiwertiges Ion (Cu) eine Umkomplexierungszeit von NOM-Komplexen mit EDTA von wenigen Sekunden bestimmt worden war [93].



**Abbildung 4.24:** Kinetik der Konzentrationsabnahme von Metall-NOM-Komplexen bei Zugabe von EDTA zu HO16 orig.

**Tabelle 4.7:** Parameter der Umkomplexierung von Al und Fe durch EDTA.

	$[MeNOM]_0$ $\mu\text{mol/L}$	$[MeNOM]_{stat}$ $\mu\text{mol/L}$	$t_0$ min
Al	$0,85 \pm 0,03$	$0,88 \pm 0,03$	$45 \pm 4$
Fe	$0,73 \pm 0,08$	$0,41 \pm 0,04$	$12 \pm 4$

Wie bereits erwähnt, wurde ein beträchtlicher Teil der Metalle bereits nach sehr kurzer Zeit an EDTA gebunden. Ob diese Metalle nicht an NOM gebunden waren oder nur sehr schnell ausgetauscht werden konnten, war mit dieser Methode nicht feststellbar. Die in Tabelle 4.7 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten beziehen sich nur auf den Anteil der Metalle  $[MeNOM]_0$ , der so langsam umkomplexiert wurde, dass er mit der Methode erfasst werden konnte.

Bei der Diskussion der Werte muss darüber hinaus berücksichtigt werden, dass es sich bei NOM um ein sehr heterogenes Substanzgemisch handelt. Es ist davon auszugehen, dass unterschiedliche Bindungsstellen für Metallionen vorhanden sind, für die

unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten gelten. Es ist daher nicht auszuschließen, dass die hier als Konzentration an freien Metallionen errechneten Werte auch Metallionen enthalten, die sehr schnell aus ihren Komplexen dissoziieren und mit der hier verwendeten Methode zeitlich nicht aufgelöst werden können. Das gleiche gilt für den Anteil der Metallionen, für die ein stationärer Zustand mit dem Konkurrenzliganden EDTA angenommen wurde. Es ist möglich, dass diese Metallionen in einem sehr langsamen Prozess aus ihren NOM-Komplexen dissoziieren.

## 4.2.6 Dissoziationskinetik der Metall-NOM-Komplexe

### 4.2.6.1 Dissoziationskinetik der Metall-NOM-Komplexe in den metall-dotierten Proben

Die Dissoziationskinetik der Metall-NOM-Komplexe wurde durch Kationenaustausch bestimmt. In Vorversuchen wurde festgestellt, dass keine Adsorption von NOM an dem Kationenaustauschergel Chelex-100 stattfindet. Des Weiteren wurde untersucht, ob der Kationenaustausch der freien Metallionen am Gel oder die Dissoziation der Metall-NOM-Komplexe der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Gesamtreaktion ist. Dazu wurden die Austauschgeschwindigkeiten der freien Metallionen und der durch NOM komplexierten Metallionen an Chelex-100 gemessen. In Abbildung 4.25 sind die Austauschkinetiken von Al bei zwei verschiedenen pH-Werten dargestellt. Es besteht ein deutlicher Unterschied zwischen den Versuchen mit und ohne NOM. In der Probe ohne NOM bei  $\text{pH} = 7,0$  lässt sich bereits in der Ausgangsprobe die zugesetzte Menge an Al nicht mehr nachweisen. Hier kam es zu einer Ausfällung des Al. In den Versuchen mit NOM wurde bei  $\text{pH} = 5,7$  ein schnellerer Kationenaustausch festgestellt als bei  $\text{pH} = 6,8$ . Dies kann auf eine stärkere Wechselwirkung von Al mit NOM bei höheren pH-Werten hindeuten. Allerdings ließen die SEC-ICPMS- und  $\text{AF}^4$ -ICPMS-Messungen darauf schließen, dass das Ausmaß der Kolloidbildung mit steigendem pH-Wert zunimmt. Diese Kolloide sind weniger labil als die Al-NOM-Komplexe, sodass dies auch ein Grund für die langsamere Austauschgeschwindigkeit sein kann. Diese Möglichkeit wird insbesondere dadurch gestützt, dass in der Probe ohne NOM, in welcher ebenfalls Kolloidbildung festgestellt wurde, auch eine wesentlich kleinere Austauschgeschwindigkeit bei höherem pH-Wert gemessen wurde. Die Ergebnisse aus den SEC-ICPMS-Messungen zur Bildung von Al-Kolloiden waren allerdings weniger eindeutig als für Fe. Aus der Berechnung der Speziesverteilung für Al ergibt sich, dass neben der Bildung von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  auch  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  vorliegt, welches nicht mit dem Kationenaustauschergel wechselwirken kann. Der Kationenaustausch der positiv geladenen Al-Spezies führt zu einer Verschiebung des Speziesgleichgewichts und somit zu einer Reaktion von  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  zu den ausgetauschten kationischen Spezies. Diese Reaktion kann ebenfalls

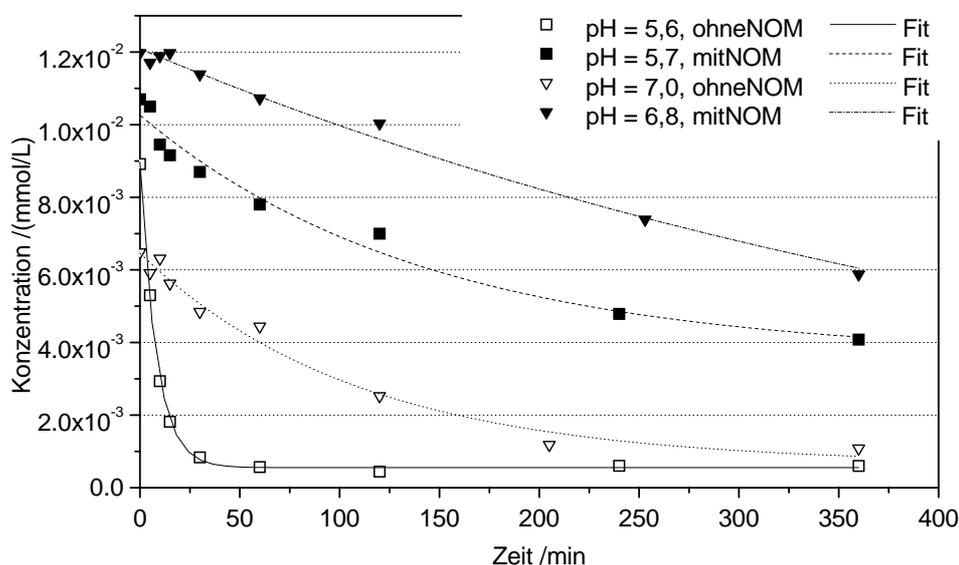


Abbildung 4.25: Kinetik des Kationenaustauschs von Al an Chelex-100.

zu einer verminderten Austauschgeschwindigkeit von Al bei  $\text{pH} = 7$  beitragen.

Die Linien in Abbildung 4.25 basieren auf berechneten Werten, die durch inverse Parameteranpassung der in den Gleichungen 2.70 und 2.73 beschriebenen Modelle ermittelt wurden. Das Modell erwies sich als geeignet für die Beschreibung der Messdaten.

Abbildung 4.26 zeigt die Austauschkinetiken von Fe. Auch hier ließ sich ein deutlicher Unterschied zwischen den Austauschgeschwindigkeiten der freien Ionen und der komplexierten Fe-Ionen beobachten. Für Fe bestätigte sich die bereits für Al beobachtete Tendenz, dass die Austauschgeschwindigkeit mit steigendem pH-Wert abnimmt. Auch im Falle von Fe belegten SEC-ICPMS- und  $\text{AF}^4$ -ICPMS-Messungen die Bildung von Fe-Kolloiden. Diese Kolloide können wie auch im Falle von Al zu einer langsameren Austauschgeschwindigkeit führen. Die gemessenen und berechneten Werte zeigen gute Übereinstimmung.

Die Austauschkinetiken für Zn sind in Abbildung 4.27 dargestellt. Die Kationenaustauschgeschwindigkeit war in allen Fällen sehr hoch. Es konnte kein Unterschied zwischen den Proben mit und ohne NOM beobachtet werden. Dieses Ergebnis war aufgrund der geringen Wechselwirkung von Zn mit NOM, die in den SEC-ICPMS-Messungen gefunden wurde, zu erwarten gewesen. Insbesondere wird die geringe Wiederfindung von Zn in den SEC-Messungen verständlich, da durch die schnelle Dissoziation evt. bestehender Zn-NOM-Komplexe das Zn mit der stationären Phase in der Trennsäule wechselwirken konnte und retardiert wurde.

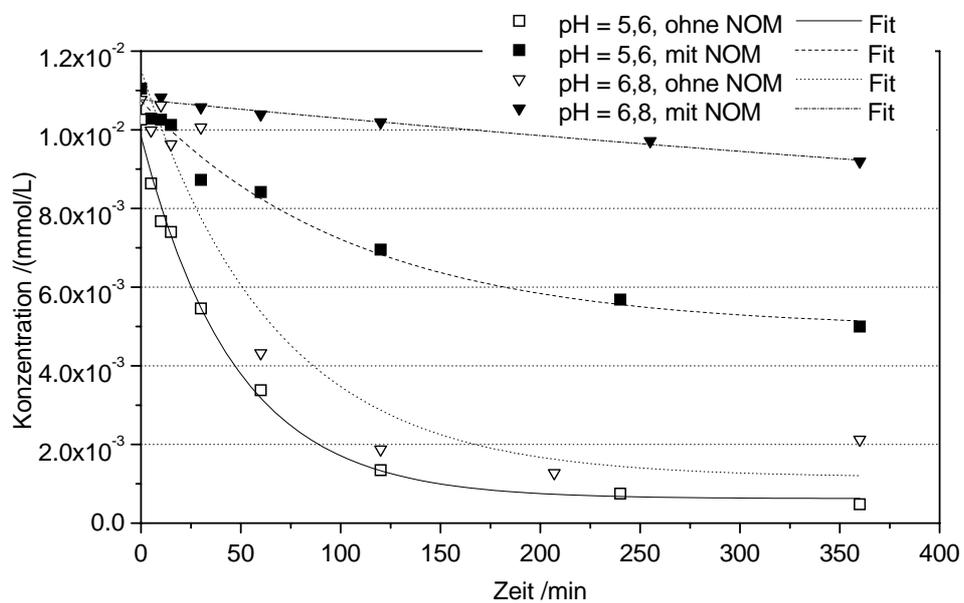


Abbildung 4.26: Kinetik des Kationenaustauschs von Fe an Chelex-100.

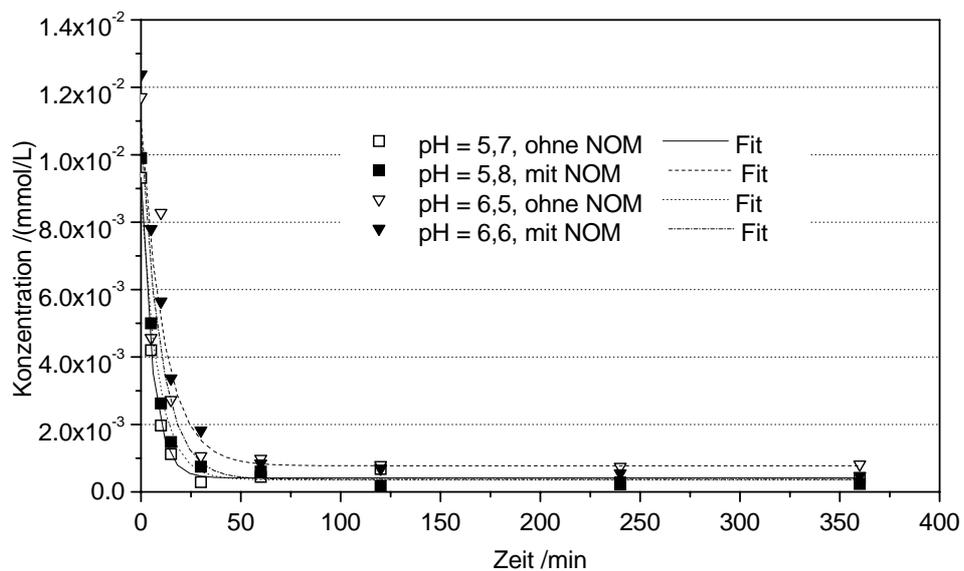
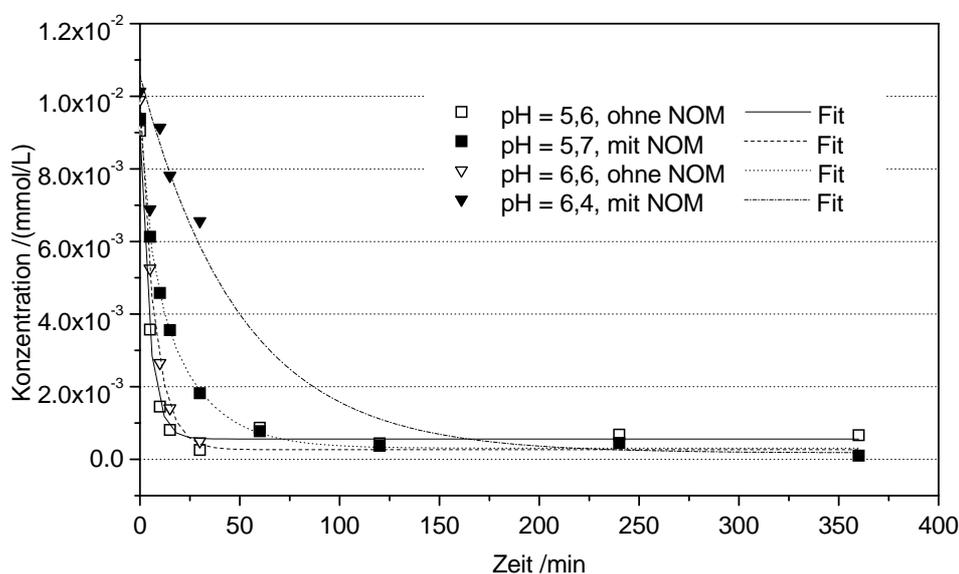


Abbildung 4.27: Kinetik des Kationenaustauschs von Zn an Chelex-100.

In Abbildung 4.28 sind die Austauschkinetiken von Pb dargestellt. Durch die Dissoziation von Pb-NOM-Komplexen bedingt wurde eine langsamere Austauschgeschwindigkeit für die Proben mit NOM beobachtet. Die Verlangsamung der Austauschgeschwindigkeit mit steigendem pH-Wert stimmt mit den Ergebnissen für Al und Fe überein. Für Pb konnte mit den SEC-ICPMS-Messungen keine Kolloidbildung festgestellt werden. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die mit steigendem pH-Wert sich verstärkende Wechselwirkung von Pb mit NOM den langsameren Austausch verursachte.



**Abbildung 4.28:** Kinetik des Kationenaustauschs von Pb an Chelex-100.

Die mathematische Beschreibung der Geschwindigkeit des Kationenaustauschs in den Proben ohne NOM erfolgte durch Gleichung 2.70. Die Parameter des Modells wurden durch inverse Anpassung an die Messwerte bestimmt und sind in Tabelle 4.8 aufgelistet.

Die Parameter  $[Me]_0$  und  $[Me]_{stat}$  geben die zu Anfang des Experiments gelöste austauschbare Metallkonzentration und die nach Abschluss des Kationenaustauschs in Lösung verbleibende Metallkonzentration an. Der wichtigste Parameter ist die Zeitkonstante  $t_3$ , die ein Maß für die Geschwindigkeit des Kationenaustauschs des jeweiligen Metallions an Chelex-100 ist. Für die zweiwertigen Ionen wurden i. a. kleinere Zeitkonstanten ermittelt als für die dreiwertigen Ionen. Dies entspricht einem schnelleren Kationenaustausch der zweiwertigen Ionen. Der langsamere Kationenaustausch der dreiwertigen Ionen kann z. T. auf die Bildung von Kolloiden zurückgeführt werden, deren Auflösung Voraussetzung für den Kationenaustausch

**Tabelle 4.8:** Parameter der Kationenaustauschkinetik von Metallionen an Chelex-100.

	pH-Wert	$[Me]_0$ $\mu\text{mol/L}$	$[Me]_{stat}$ $\mu\text{mol/L}$	$t_3$ min
Al	5,6	$8,4 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$	$8,2 \pm 0,2$
	7,0	$5,8 \pm 0,4$	$0,7 \pm 0,4$	$110 \pm 2$
Fe	5,6	$9,2 \pm 0,3$	$0,6 \pm 0,2$	$47 \pm 4$
	6,8	$10,4 \pm 1,2$	$1,2 \pm 1,1$	$67 \pm 24$
Zn	5,7	$8,9 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,1$	$5,8 \pm 0,2$
	6,5	$10,2 \pm 1,6$	$0,8 \pm 0,9$	$11,5 \pm 4,6$
Pb	5,6	$8,2 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,3$
	6,6	$9,7 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,1$	$7,3 \pm 0,3$

der Metalle am Gel ist. Die Bildung von Kolloiden konnte mithilfe der SEC-ICPMS-Kopplung nachgewiesen werden (s. Abbildung 4.19). Außerdem bildeten Al und Fe der Speziationsrechnung zufolge bei den untersuchten pH-Werten Hydrolysespezies aus, sodass sie nicht mehr als dreiwertige Ionen vorlagen, wodurch die Austauschkinetik beeinflusst wurde. Daraus erklärt sich, dass generell höhere Zeitkonstanten, d. h. langsamere Austauschgeschwindigkeiten bei höheren pH-Werten gefunden wurden. Für Al wurde zudem festgestellt, dass die Ausgangskonzentration bei  $\text{pH} = 7,0$  durch Ausfällung von Aluminiumhydroxid geringer als die eingestellte Konzentration war.

Tabelle 4.9 zeigt die berechneten Parameter der Kationenaustauschkinetik der Metallionen an Chelex-100 in Anwesenheit von NOM. In den Fällen, in denen ein wesentlich langsamerer Kationenaustausch im Vergleich zum Experiment ohne NOM gefunden wurde, ist der Kationenaustausch durch die Dissoziation der Metall-NOM-Komplexe bestimmt. Dies war für die Metalle Al, Fe und Pb der Fall. Für Zn konnte kein signifikanter Unterschied zwischen den Experimenten mit und ohne NOM festgestellt werden. Die Dissoziation der Zn-NOM-Komplexe, sofern sich solche Komplexe gebildet hatten, verlief zu schnell, um mit dieser Methode zeitlich aufgelöst zu werden. Die mit Abstand größten Zeitkonstanten wurden für Al ( $\text{pH} = 6,8$ ) und Fe ( $\text{pH} = 6,8$ ) bestimmt. Hier wurde auch das größte Ausmaß der Bildung von Al- bzw. Fe-Kolloiden gefunden. Das lässt darauf schließen, dass die langsame Austauschgeschwindigkeit auf die teilweise Auflösung der Kolloide zurückgeht. Bei  $\text{pH} = 5,6$  bzw.  $\text{pH} = 5,7$  wurde Al langsamer ausgetauscht als Fe. Das entspricht den in Kapitel 4.2.5 für die Umkomplexierungskinetik der Al- und Fe-NOM-Komplexe mit EDTA

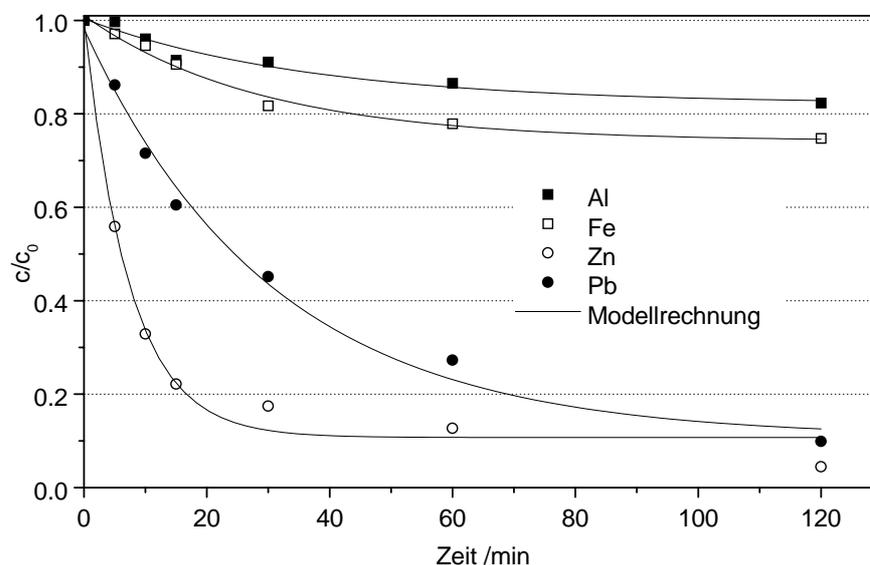
**Tabelle 4.9:** Parameter der Kationenaustauschkinetik von Metallionen aus Metall-NOM-Komplexen an Chelex-100.

	pH-Wert	$[MeNOM]_0$ $\mu\text{mol/L}$	$[MeNOM]_{stat}$ $\mu\text{mol/L}$	$t_1$ min
Al	5,7	$6,6 \pm 0,7$	$3,6 \pm 0,7$	$140 \pm 40$
	6,8	$12,1 \pm 0,1$	0	$520 \pm 30$
Fe	5,6	$5,8 \pm 0,4$	$4,9 \pm 0,4$	$110 \pm 20$
	6,8	$6 \pm 10$	$5 \pm 10$	$1100 \pm 2300$
Zn	5,8	$9,5 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,1$	$7,0 \pm 0,3$
	6,6	$11,6 \pm 0,3$	$0,7 \pm 0,1$	$11,0 \pm 0,6$
Pb	5,7	$8,7 \pm 0,3$	$0,4 \pm 0,2$	$14,1 \pm 1,1$
	6,4	$10,4 \pm 0,5$	$0,2 \pm 0,4$	$50 \pm 7$

gefundenen Werten. Für  $\text{pH} = 6,8$  drehte sich die Reihenfolge um. Allerdings ist die Zeitkonstante für Fe wegen der mangelnden Präzision mit Vorsicht zu bewerten. Wie bereits diskutiert ist auch die stabilere Bindung der Metallionen an NOM bei höheren pH-Werten dafür verantwortlich, dass in allen Fällen die Austauschgeschwindigkeit mit steigendem pH-Wert abnahm. Für die dreiwertigen Ionen wurden mit Ausnahme von Al bei  $\text{pH} = 6,8$  hohe Konzentrationen an NOM-gebundenem Metall im stationären Zustand bestimmt ( $3,6 - 5,1 \mu\text{mol/L}$ ). Es kann daher auf eine im thermodynamischen Sinn feste Bindung dieser Metalle an NOM geschlossen werden. Diese Ergebnisse entsprechen den höheren Wiederfindungen der dreiwertigen Metalle in den SEC-ICPMS-Messungen.

#### 4.2.6.2 Dissoziationskinetik der Metall-NOM-Komplexe in der Originalprobe HO16 orig

Abbildung 4.29 zeigt die Dissoziationskinetik der Metall-NOM-Komplexe an Chelex-100 in der undotierten Originalprobe HO16 orig. Da die Elemente in sehr unterschiedlichen Konzentrationen in der Probe vorlagen, wurden die Konzentrationen auf die Originalkonzentrationen der jeweiligen Elemente normiert. Der Kationenaustausch verlief für Zn am schnellsten. Langsamere Kationenaustausch wurde für Pb beobachtet. Es ist aber ersichtlich, dass in beiden Fällen etwa 90 % der Metallionen am Gel gebunden wurden. Für Al und Fe wurde festgestellt, dass ein großer Teil der Metalle so stark an die NOM gebunden ist, dass er nicht mit Chelex-100 wechselwirken konnte.



**Abbildung 4.29:** Kinetik der Dissoziation der Metall-NOM-Komplexe in der Probe HO16 orig durch Kationenaustausch an Chelex-100.

Die Parameter der Kationenaustauschkinetik sind in Tabelle 4.10 aufgelistet. Es bestätigte sich aufgrund der hohen Konzentrationen an Al- und Fe-NOM-Komplexen im stationären Zustand, dass diese Elemente eine starke Bindung zu NOM ausbilden. Für Pb und Zn war das nicht der Fall. Die Zeitkonstante des Kationenaustauschs von Zn lag in der Größenordnung des Austausches freier Zn-Ionen. Es kann also wie

**Tabelle 4.10:** Parameter der Dissoziationskinetik von Metall-NOM-Komplexen in der Probe HO16 orig durch Kationenaustausch an Chelex-100 bei pH = 5,8.

	$[MeNOM]_0$ $\mu\text{mol/L}$	$[MeNOM]_{stat}$ $\mu\text{mol/L}$	$t_1$ min
Al	$0,7 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,1$	$37 \pm 13$
Fe	$1,4 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,1$	$29 \pm 5$
Zn	$1,2 \pm 0,1$	$0,10 \pm 0,03$	$7,4 \pm 0,9$
Pb	$0,010 \pm 0,001$	$0,0016 \pm 0,0006$	$31 \pm 4$

in den dotierten Proben davon ausgegangen werden, dass Zn entweder nicht oder kinetisch sehr labil an NOM gebunden war. Die Zeitkonstante des Kationenaustauschs von Pb lag über den Werten, die für freie Kationen gefunden wurden. Im Vergleich mit den Zeitkonstanten der dotierten Proben zeigt sich, dass diejenige der Originalprobe (pH = 5,8) zwischen jenen der dotierten Proben bei pH = 5,7 und pH = 6,4 lag. Daraus ergibt sich, dass das Pb der Originalprobe bei gleichem pH-Wert kinetisch stabiler an die NOM gebunden war als das Pb in den dotierten Proben. Dies ist auf die sehr unterschiedlichen Pb-Konzentrationen zurückzuführen, die in beiden Proben vorlagen. Bei niedrigen Pb-Konzentrationen, wie sie in der Originalprobe vorlagen, wurden nur bevorzugte Bindungsplätze genutzt. Durch die Dotierung mit Pb in wesentlich höherer Konzentration wurden die Pb-Ionen entweder gar nicht oder an ungünstigen Bindungsplätzen gebunden und konnten entsprechend leicht ausgetauscht werden.

Wie bereits die Umkomplexierungsexperimente mit EDTA zeigten, die mithilfe der SEC-ICPMS-Kopplung durchgeführt wurden, wurde Fe schneller ausgetauscht als Al (s. Kapitel 4.2.5). Quantitative Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der beiden Methoden konnte allerdings nicht erzielt werden. Insbesondere wurden in den Umkomplexierungsexperimenten mit EDTA wesentlich kleinere Konzentrationen an Metall-NOM-Komplexen im stationären Zustand bestimmt als mit der Kationenaustauschmethode. Dies liegt darin begründet, dass EDTA eine größere Bindungskonstante zu den Metallionen aufweist als Chelex-100. Es ist also davon auszugehen, dass es sich bei den im stationären Zustand in NOM-Komplexe gebundenen Metallen nicht um irreversibel gebundene Metalle handelt. Des Weiteren wurden für die Umkomplexierung von Fe mit der Kationenaustauschmethode größere Zeitkonstanten bestimmt. Der Grund hierfür kann darin liegen, dass der Kationenaustausch freier Fe-Ionen bereits langsam verlief und das Ergebnis beeinflussen konnte. Im Gegensatz zu den Experimenten mit EDTA ist der Kationenaustausch mit einem Phasenübergang verbunden, welcher vermutlich langsamer verläuft als die Komplexierung freier Metallionen durch EDTA. Für die Zeitkonstante von Al wurde kein signifikanter Unterschied zwischen den Ergebnissen beider Methoden festgestellt. Das hängt allerdings auch damit zusammen, dass bei der Kationenaustauschmethode die Zeitkonstante von Al nur mit schlechter Präzision ermittelt werden konnte.

### 4.3 Adsorption von Metallionen an mineralischen Kolloiden

Ziel der Adsorptionsversuche war es, den Einfluss von NOM auf die Adsorption von Metallionen an Tonmineralen in Suspension zu quantifizieren. Dies erfolgte

durch zweifachen Ansatz der Metall-Mineral-Suspensionen: Ein Ansatz enthielt keine NOM, der andere wurde unter Zugabe von NOM in einer bestimmten DOC-Konzentration unter sonst gleichen Bedingungen erstellt. In einem ersten Schritt wurde die Kinetik der Adsorption unter den gegebenen experimentellen Bedingungen ermittelt, um später die Dauer der nachfolgenden Schüttelversuche zur Ermittlung der Adsorptionsisothermen festlegen zu können. Des Weiteren wurde die Veränderung des pH-Wertes während der Adsorption durch eine zweite Messung nach Abschluss des jeweiligen Experiments bestimmt. Die Adsorption der NOM wurde durch Messung der DOC-Konzentration am Ende der Experimente erfasst.

### 4.3.1 Adsorptionskinetik

Die Adsorptionskinetik wurde für die Elemente Al, Zn und Pb mit und ohne NOM bestimmt, um die Dauer der Schüttelversuche für die Isothermenermittlung festzulegen. Beispielhaft sind in Abbildung 4.30 die Ergebnisse für die Experimente von Pb bei  $\text{pH} = 7$  dargestellt. Es ist erkennbar, dass der Adsorptionsvorgang bereits nach einem Tag abgeschlossen ist. Weiterhin ist schon aus diesen Experimenten ersichtlich, dass es zu Ausfällungen bzw. Wandadsorption in den Blank-Lösungen (ohne Tonminerale) kommt. Diese unerwünschten Effekte wurden durch die Anwesenheit von NOM abgeschwächt. Erkennbar ist auch, dass NOM generell die Adsorption von Pb herabsetzten. Dieser Effekt ist für MM deutlicher ausgeprägt als für KAO. Eine detaillierte Diskussion dieser Ergebnisse soll in Kapitel 4.3.2.3 erfolgen. Die restlichen Adsorptionskinetiken sind in den Abbildungen F.1 bis F.5 in Anhang F.2 zu sehen.

### 4.3.2 Adsorptionsisothermen

#### 4.3.2.1 Veränderung des pH-Wertes während der Adsorption

Die pH-Werte der Suspensionen wurden zu Beginn der Schüttelversuche auf den gewünschten Wert eingestellt. Am Ende der Versuche wurden die pH-Werte erneut gemessen, um die Veränderung während der Adsorption zu erfassen. Beispielhaft ist in Abbildung 4.31 die Veränderung der pH-Werte für die Isothermen von Pb an MM bei einem anfänglichen pH-Wert von sieben in An- und Abwesenheit von NOM dargestellt. Klar erkennbar sinkt der pH-Wert im Verlauf der Adsorption. Dieser Vorgang wurde allerdings auch in der Blank-Lösung festgestellt und kann daher nicht auf die Wechselwirkung der Metallionen mit den Adsorbentien zurückgeführt werden. Es ließ sich auch keine Abhängigkeit der pH-Wert-Veränderung von der zugegebenen Adsorbensmasse erkennen. Der wahrscheinliche Grund für die Abnahme des pH-Wertes ist die Ausbildung von Hydrolysespezies. Die Veränderung des pH-Wertes fiel bei Anwesenheit von NOM in den Suspensionen geringer aus

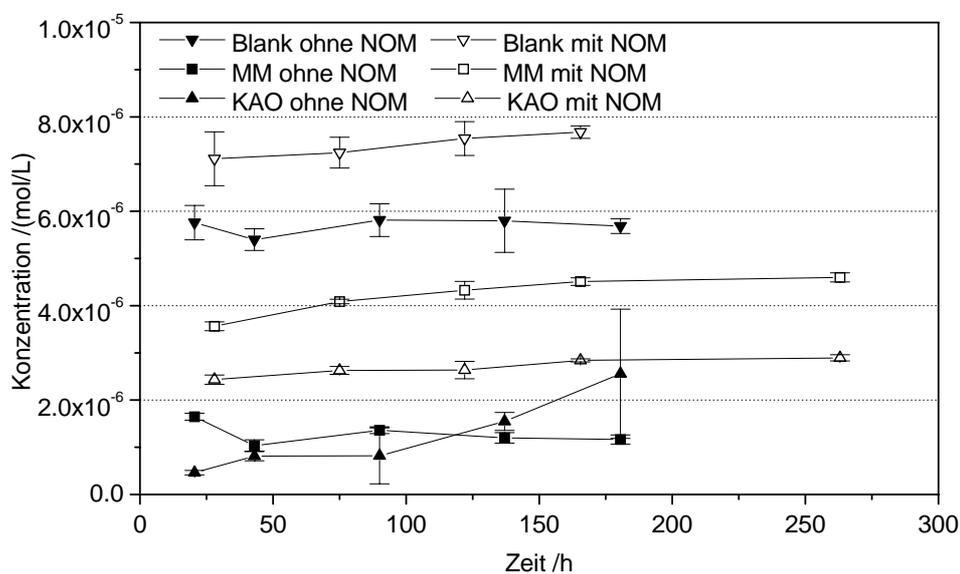


Abbildung 4.30: Adsorptionskinetik von Pb an MM und KAO und Blank-Lösungen bei pH = 7 in An- und Abwesenheit von NOM.

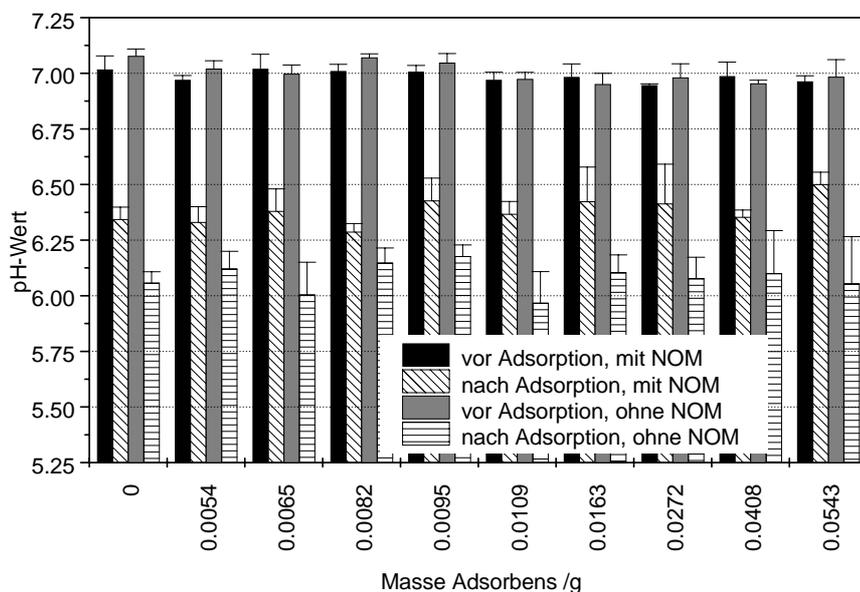


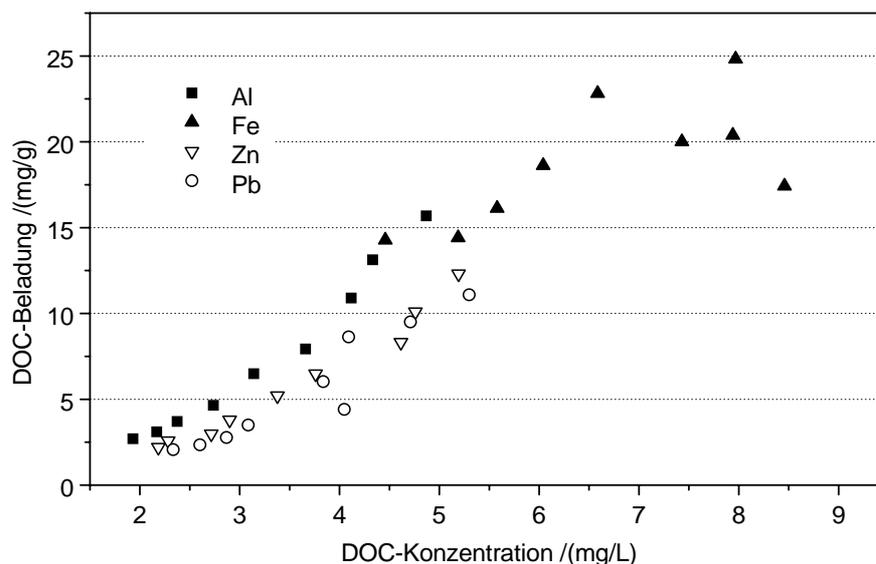
Abbildung 4.31: pH-Werte vor und nach Adsorption von Pb an MM bei pH = 7 in An- und Abwesenheit von NOM.

als in jenen ohne NOM. Dies deutet auf die Pufferwirkung der NOM hin. Gleiche Tendenzen wurden für die Adsorption aller Metallionen an MM (pH = 5 und pH = 7) und KAO (pH = 7) gefunden. Eine Ausnahme bildete die Adsorption an KAO bei pH = 5 in Anwesenheit von NOM. Aufgrund der stark ausgeprägten NOM-Adsorption, wodurch organische Säuren aus der Lösung entfernt wurden, kam es hier zu einer Erhöhung des pH-Wertes. Die restlichen pH-Wert-Diagramme sind in den Abbildungen F.6 bis F.20 in Anhang F.6 dargestellt.

#### 4.3.2.2 NOM-Adsorption an den Tonmineralen

Um ein vollständiges Bild von den Adsorptionsvorgängen im Dreikomponentensystem Metall-NOM-Tonmineral zu erhalten, wurden die DOC-Konzentrationen nach Ende der Schüttelversuche bestimmt. Insbesondere ist von Interesse, inwiefern verschiedene Metallionen auch einen Einfluss auf die NOM-Adsorption haben. Die Adsorption von NOM an Montmorillonit steigt durch Zugabe von Metallionen in folgender Reihenfolge, wie frühere Arbeiten zeigen [204]: Zn < Al < Fe.

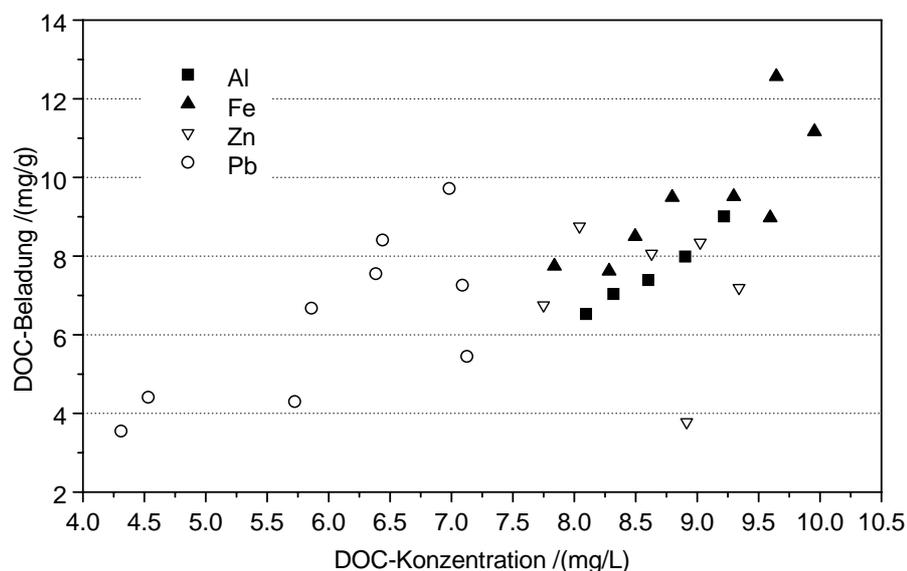
Die Adsorption war unterschiedlich stark ausgeprägt an den beiden Tonmineralen. Abbildung 4.32 zeigt die DOC-Adsorption an KAO bei pH = 5. Die Darstellung umfasst die DOC-Adsorption aus den Experimenten mit allen Metallionen. Dabei ist zu beachten, dass die eingesetzten Tonkonzentrationen in den Experimenten un-



**Abbildung 4.32:** Adsorption von NOM an KAO bei pH = 5. Die Fehlerbalken wurden aus Übersichtsgründen nicht dargestellt (s. Anhang F.5).

terschiedlich waren (s. Tabelle 3.8). Für die Adsorption an KAO bei  $\text{pH} = 5$  wurden für die Elemente Al, Zn und Pb gleiche Tonkonzentrationen eingesetzt, für Fe dagegen niedrigere Konzentrationen. Deshalb ergaben auch die Versuche mit Fe höhere Beladungen. Die Absättigung der Oberfläche mit NOM ist bereits feststellbar. Die Ergebnisse in den Versuchen mit Al, Zn und Pb sind direkt miteinander vergleichbar. Es ist erkennbar, dass die Adsorption von NOM in der Suspension mit Al stärker ist als in den Experimenten mit Zn und Pb. Al scheint also die Adsorption von NOM an den Festphasen zu begünstigen. Aus den SEC- und  $\text{AF}^4$ -Messungen ist aber auch bekannt, dass Al Kolloide ausbildet, die NOM enthalten können und somit auch eine Senke für DOC darstellen.

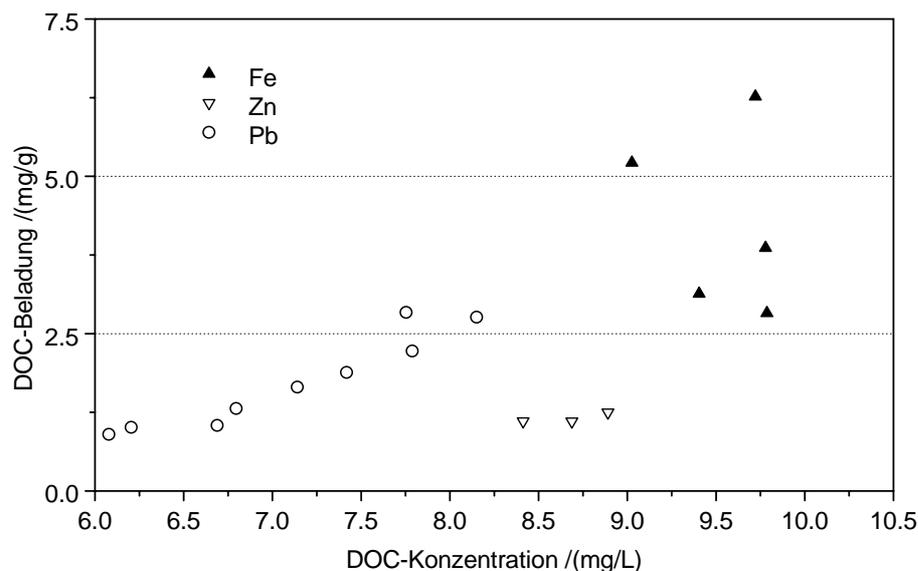
Die NOM-Adsorption an KAO bei  $\text{pH} = 7$  ist in Abbildung 4.33 gezeigt. In diesem Fall sind die Tonkonzentrationen in den Suspensionen mit Pb höher als in denen mit den anderen Elementen, die gleiche Tonkonzentrationen enthalten. Die DOC-Adsorption fällt im Vergleich zu den Experimenten bei  $\text{pH} = 5$  wesentlich niedriger aus. Dies entspricht den Erwartungen, da die Abstoßung von negativ geladener Adsorbensoberfläche und vorwiegend anionischen NOM mit steigendem pH-Wert zunimmt [50]. Die DOC-Adsorption ist in den Experimenten mit Pb noch klar erkennbar. In den Versuchen mit den anderen Elementen war die Tonkonzentration so klein, dass kaum noch Adsorption stattfand. Die ermittelten Beladungen sind mit einem entsprechend hohen Fehler versehen. Ein Vergleich des Einflusses der



**Abbildung 4.33:** Adsorption von NOM an KAO bei  $\text{pH} = 7$ . Die Fehlerbalken wurden aus Übersichtsgründen nicht dargestellt (s. Anhang F.5).

verschiedenen Metallionen auf die Adsorption der NOM ist nicht mehr möglich.

Ein ähnliches Bild ergibt sich für die DOC-Adsorption an MM bei  $\text{pH} = 5$ , dargestellt in Abbildung 4.34. In den Experimenten mit Pb wurden wieder die höchsten



**Abbildung 4.34:** Adsorption von NOM an MM bei  $\text{pH} = 5$ . Die Fehlerbalken wurden aus Übersichtsgründen nicht dargestellt (s. Anhang F.5).

Tonkonzentrationen eingesetzt, gefolgt von Zn und den beiden Elementen Al und Fe, die gleiche Tonkonzentrationen enthielten. Bei hohen DOC-Lösungsrestkonzentrationen ließ sich wieder eine starke Streuung der Werte beobachten. Diese Werte sind mit einem hohen Fehler behaftet und sollen nicht weiter diskutiert werden. Es zeigte sich allerdings generell, dass an KAO höhere Gleichgewichtsbeladungen erreicht werden als an MM. Das erklärt sich aus der unterschiedlichen Struktur der beiden Tonminerale. Die Adsorption der NOM findet bevorzugt an den positiv geladenen Kanten der Tonpartikel statt. Quellfähige Dreischichtminerale besitzen einen relativ geringen Anteil an positiv geladenen Kanten, da sich ihre Schichten in sehr dünne Blättchen aufspalten, deren Flächen eine negative Ladung tragen.

In den Adsorptionsexperimenten an MM bei  $\text{pH} = 7$  wurde lediglich für die Experimente mit Pb eine Adsorption der NOM festgestellt (s. Tabelle F.15 im Anhang). Auch an MM adsorbierten weniger NOM mit steigendem  $\text{pH}$ -Wert. Die in den Experimenten mit den anderen Metallionen eingesetzten geringen Tonkonzentrationen ließen keine DOC-Adsorption mehr erkennen. Ein Vergleich der Metalle ist hier nicht mehr möglich.

Die erhaltenen Adsorptionsisothermen wurden nach dem Modell von Freundlich ausgewertet. Die berechneten Freundlich-Parameter sind in Tabelle 4.11 angegeben. Es wurden nur die Isothermen ausgewertet, in denen eine ausreichend hohe Beladung feststellbar war. An den  $K_F$ -Werten ist klar erkennbar, dass die Adsorption an KAO größer ist als an MM. Des Weiteren zeigt sich, dass die DOC-Adsorption mit steigendem pH-Wert sinkt. Ein deutlicher Einfluss der verschiedenen Metalle auf die DOC-Adsorption ist nicht erkennbar. Die beobachteten Unterschiede sind vielmehr auf unterschiedliche Tonkonzentrationen in den einzelnen Versuchen zurückführbar. Die  $n$ -Werte zeigen keine einheitliche Tendenz. Lediglich für die Adsorption an MM bei  $\text{pH} = 5$  wurden hohe  $n$ -Werte gefunden, was einem ungünstigen Adsorptionsverhalten entspricht.

**Tabelle 4.11:** Freundlich-Parameter für die NOM-Adsorption.

Isotherme	pH-Wert	$K_F$ (mg/g)/(mg/L) <sup>n</sup>	n -
KAO (Al)	5	0,60 ± 0,08	2,1 ± 0,1
KAO (Fe)	5	6 ± 3	0,60 ± 0,25
KAO (Zn)	5	0,45 ± 0,08	2,0 ± 0,1
KAO (Pb)	5	0,32 ± 0,15	2,2 ± 0,3
KAO (Al)	7	0,04 ± 0,02	2,4 ± 0,2
KAO (Fe)	7	0,2 ± 0,3	1,8 ± 0,7
KAO (Pb)	7	0,5 ± 0,6	1,4 ± 0,6
MM (Zn)	5	0,0016 ± 0,006	3 ± 2
MM (Pb)	5	0,0004 ± 0,0004	4,2 ± 0,5

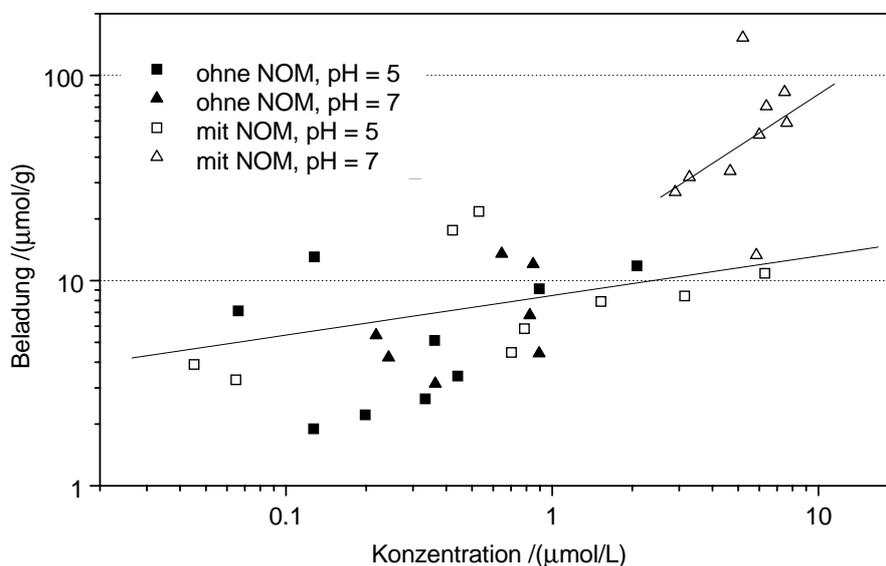
#### 4.3.2.3 Adsorption von Metallionen an Tonmineralen

Hauptziel der Adsorptionsversuche war es, den Einfluss, den NOM auf die Adsorption von Metallionen an Tonmineralen haben können, quantitativ zu erfassen. Aus diesen Ergebnissen lassen sich erste Abschätzungen über den Einfluss von Tonmineral-Kolloiden auf den Transport der Metalle in einem Aquifer treffen.

**Einfluss von NOM auf die Adsorption der Metallionen an Tonmineralen** Im Folgenden werden die Ergebnisse so dargestellt, dass der direkte Vergleich der Adsorption der Metallionen in An- und Abwesenheit von NOM gegeben ist.

Später wird dann das unterschiedliche Adsorptionsverhalten der Metalle verglichen. Die dargestellten Messpunkte sind Mittelwerte aus einem dreifachen Ansatz der Proben. Die Standardabweichungen sind aus Übersichtsgründen nicht gezeigt. Die Adsorptionsisothermen sind im einzelnen in Anhang F.3 und F.4 tabellarisch aufgeführt.

**Aluminium** Die Adsorption von Al an KAO ist in Abbildung 4.35 zu sehen. Für die Experimente ohne NOM konnten keine Isothermen ermittelt werden, da



**Abbildung 4.35:** Einfluss von NOM auf die Adsorptionsisothermen von Al an KAO bei pH = 5 und pH = 7 (Punkte: Messwerte, Linien: Isothermen nach Freundlich).

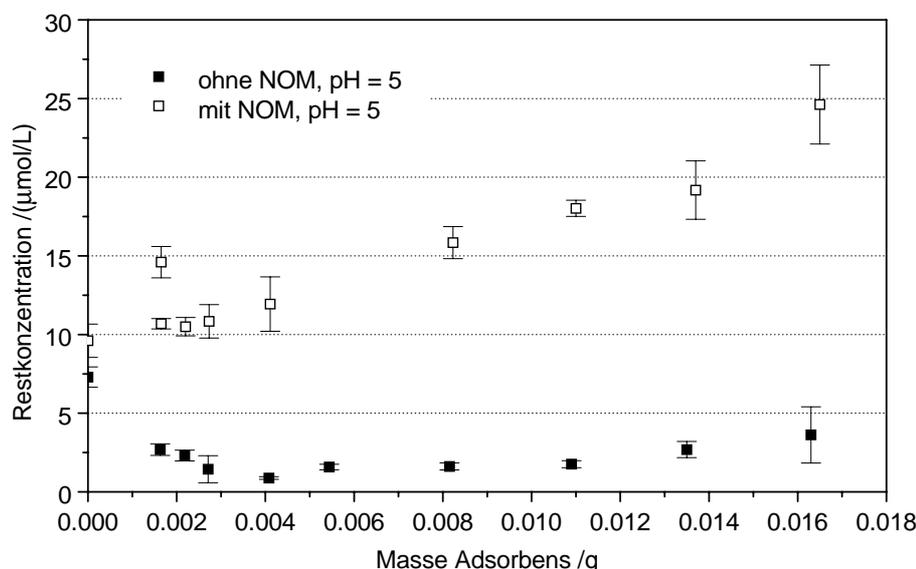
die Werte stark streuten. Dies ist insbesondere darauf zurückzuführen, dass auch in den Blank-Lösungen bereits ein Teil des Al durch Wandadsorption und Hydroxidbildung, die, wie aus der Speziesrechnung erkennbar ist (Abbildung 2.1), ab pH = 5 einsetzt und bei pH = 6,5 ein Maximum durchläuft, aus der Lösung entfernt wurde. Hydroxidbildung und Wandadsorption verhinderten einen Zusammenhang zwischen Adsorbensmasse und Lösungsrestkonzentration. Somit ist verständlich, dass kein typischer Isothermenverlauf gefunden werden konnte.

Im Gegensatz dazu wiesen die Werte aus den Versuchen mit NOM geringere Schwankungen auf. Die Blank-Lösungen zeigten gute Wiederfindungen der zudosierten Al-Konzentrationen. Daraus kann geschlossen werden, dass NOM das Al in Lösung stabilisierten. Wie aus den SEC- und AF<sup>4</sup>-Messungen bekannt ist, kam es zur

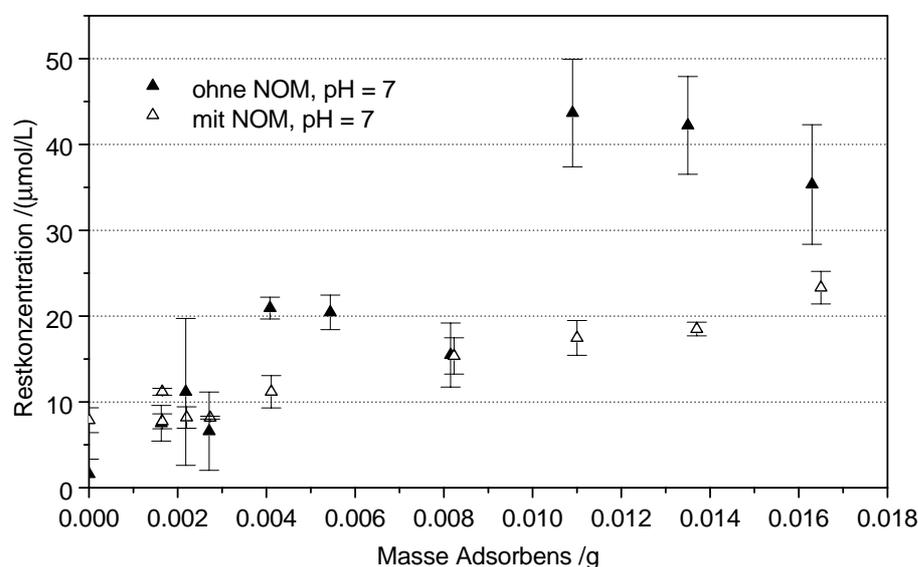
Ausbildung stabiler Kolloide. Der Vergleich der Isothermen mit NOM bei verschiedenen pH-Werten verdeutlicht, dass die Adsorption der Metallionen mit steigendem pH-Wert zunahm. Das entspricht dem für Metallionen zu erwartenden Verhalten [50].

Bei den Experimenten mit MM kam es sowohl bei  $\text{pH} = 5$  (s. Abbildung 4.36) als auch bei  $\text{pH} = 7$  (s. Abbildung 4.37) zur Rücklösung von Al aus dem Mineral. Klar ersichtlich ist in allen Fällen, dass die Konzentration an Al in der Lösung mit steigender Adsorbensmasse zunahm. Dabei ist der Verlauf in den Experimenten mit NOM bei beiden pH-Werten sehr ähnlich. Die Versuche ohne NOM ergaben bei  $\text{pH} = 5$  bei kleinen Tonkonzentrationen eine Adsorption und erst bei höheren Tonkonzentrationen eine Rücklösung. Bei  $\text{pH} = 7$  wurde eine sehr starke Rücklösung von Al festgestellt. Bemerkenswert ist, dass NOM einen ausgleichenden Einfluss auf die Rücklösung zeigten. Dieser Effekt kann evt. auch auf eine Stabilisierung des pH-Wertes zurückgeführt werden, da die Löslichkeit von Al in diesem Bereich sehr empfindlich vom pH-Wert abhängig ist.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Adsorption von Al an KAO nachweisbar war, während es bei MM zur Rücklösung von Al aus den Tonschichten gekommen ist. Ein deutlicher Einfluss von NOM auf die Adsorption von Al an KAO ließ sich aufgrund der schwankenden Messwerte nicht feststellen.



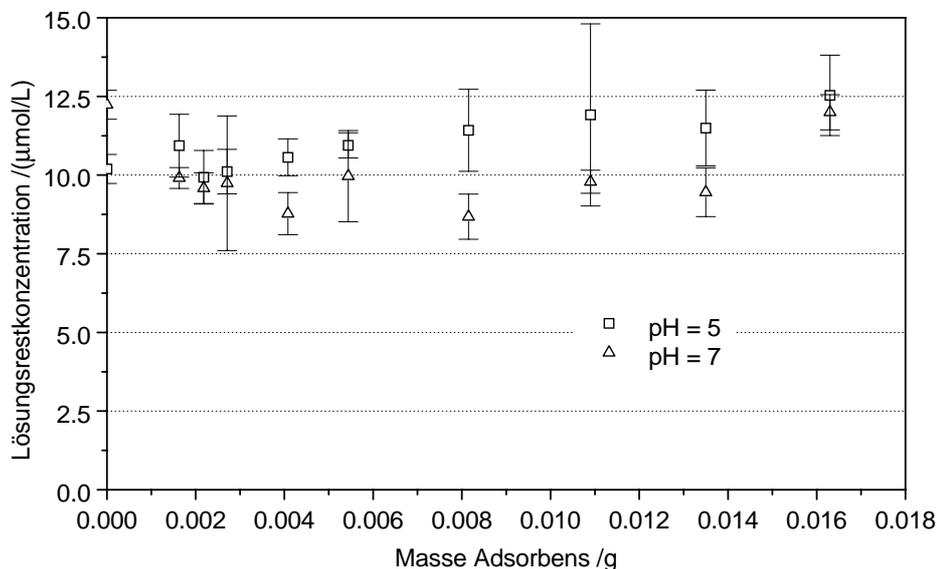
**Abbildung 4.36:** Lösungsrestkonzentrationen von Al nach Adsorption an MM als Funktion der Adsorbensmasse bei  $\text{pH} = 5$ .



**Abbildung 4.37:** Lösungsrestkonzentrationen von Al nach Adsorption an MM als Funktion der Adsorbensmasse bei pH = 7.

**Eisen** Für Fe können nur die Experimente mit NOM besprochen werden. Bei den Experimenten ohne NOM kam es, wie aus der Speziesrechnung (s. Abbildung 2.2) zu erwarten war, zu einer vollständigen Ausfällung des zugegebenen Fe. Die Lösungsrestkonzentrationen waren alle unter der Nachweisgrenze von  $10 \mu\text{g/L}$ . Wie mit den SEC-ICPMS-Messungen nachgewiesen wurde, bildeten sich kleine Fe-Kolloide. Dass diese Kolloide in den hier beschriebenen Lösungen nicht mehr nachweisbar waren, ist auf die Zentrifugation der Proben vor der Analyse zurückzuführen. Aus der bekannten Zentrifugalbeschleunigung und der Zentrifugierzeit lässt sich der minimale Durchmesser der Partikel, die unter diesen Bedingungen noch abgetrennt werden, mithilfe von Gleichung 2.42 berechnen. Unter Annahme einer Dichtedifferenz zwischen den mineralischen Partikeln und dem Lösemittel Wasser von  $1,5 \text{ g/mL}$ , wurde der Mindestdurchmesser der Kolloide zu  $40 \text{ nm}$  berechnet. Es kann in den Tonsuspensionen trotz Hydroxidbildung von einer Adsorption der Fe-Ionen ausgegangen werden, da aus der Literatur bekannt ist, dass die Adsorption von Fe(III) an  $\text{SiO}_2$ , das ein wesentlich schlechteres Adsorbens als die hier verwendeten Tonminerale darstellt, bereits ab  $\text{pH} = 3$  vollständig verläuft [205].

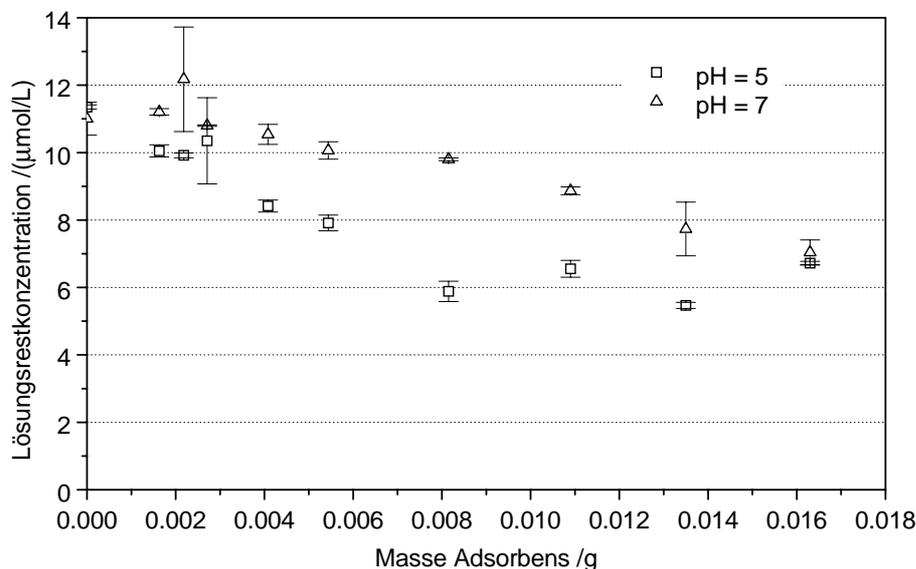
Abbildung 4.38 zeigt die Lösungsrestkonzentrationen von Fe nach Adsorption an MM als Funktion der Adsorbensmasse. Fe wurde durch die Zugabe von NOM vollständig in Lösung stabilisiert. Des Weiteren konnte im Rahmen der Messgenauigkeit keine Adsorption von Fe an MM festgestellt werden.



**Abbildung 4.38:** Lösungsrestkonzentrationen von Fe als Funktion der Adsorbensmasse nach Adsorption an MM.

Die Lösungsrestkonzentrationen von Fe nach Adsorption an KAO in Gegenwart von NOM sind in Abbildung 4.39 dargestellt. Im Gegensatz zu den Experimenten mit MM wurde hier eine Adsorption festgestellt. Dies ist umso erstaunlicher, als MM die im Vergleich zu KAO höhere KAK aufwies. Ebenso unerwartet war, dass die Adsorption mit steigendem pH-Wert abnahm. Diese Ergebnisse lassen sich nur verstehen, wenn die Adsorption der NOM an den Tonmineralen mit berücksichtigt wird. Die NOM-Adsorption war stärker an KAO als an MM, und sie sank mit steigendem pH-Wert. Daraus und aus der zuvor besprochenen Stabilisierung von Fe durch NOM kann geschlossen werden, dass Fe sehr stark an NOM gebunden ist und sich deshalb nicht mehr wie ein freies Metallkation, sondern ein anionischer NOM-Komplex verhält. Die feste Bindung von Fe an NOM wurde bereits mehrfach in der Literatur beschrieben [206, 53, 74]. Insbesondere stellten Pettersson et al. fest, dass Fe in natürlichen NOM-haltigen Wässern entweder partikulär oder anionisch, d. h. an NOM gebunden vorliegt [98].

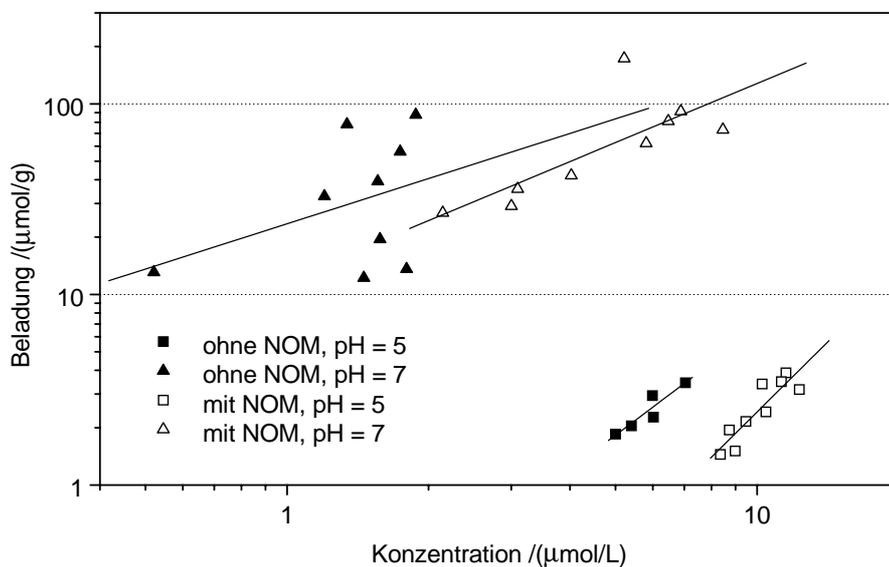
NOM zeigen einen starken Einfluss auf die Adsorption von Fe an Tonmineralen. Im Falle von MM wurde die Adsorption vollständig unterdrückt. Im Falle von KAO erfolgte die Fe-Adsorption analog der NOM-Adsorption, was ein klares Indiz für die feste Bindung des Fe an NOM zu werten ist. Diese feste Bindung ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den SEC- und AF<sup>4</sup>-ICPMS-Messungen.



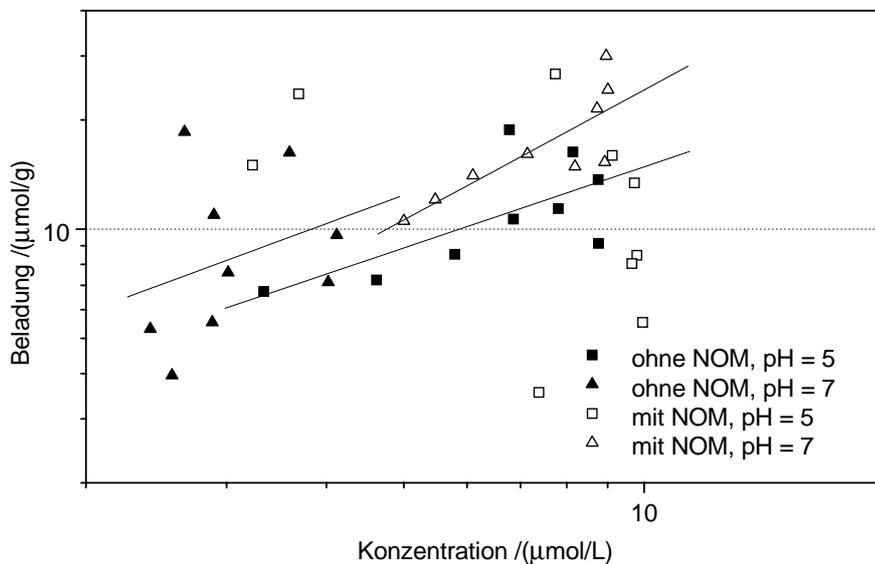
**Abbildung 4.39:** Lösungsrestkonzentrationen von Fe als Funktion der Adsorbensmasse nach Adsorption an KAO.

**Zink** Der Einfluss von pH-Wert und NOM auf die Adsorption von Zn an KAO ist in Abbildung 4.40 dargestellt. Deutlich erkennbar ist, dass die Adsorption mit steigendem pH-Wert zunahm. Eine geringe Abschwächung der Adsorption durch die Anwesenheit von NOM wurde ebenfalls festgestellt. Diese beruht auf der Konkurrenz zwischen NOM und den Bindungsplätzen auf der Tonoberfläche um die Zn-Ionen. Allerdings ist ersichtlich, dass der pH-Wert die entscheidende Rolle für die Adsorption von Zn an KAO spielte. Des Weiteren ist erkennbar, dass NOM bei pH = 5 einen größeren Einfluss auf die Adsorption von Zn an MM hatten als bei pH = 7. Unter Berücksichtigung der *pH edge*, die für Zn im Bereich von pH = 5 - 8 liegt, kann geschlossen werden, dass sich bei geringer Bindungsstärke von Zn zur Festphase die Anwesenheit von NOM als konkurrierendem Bindungspartner stärker bemerkbar machte.

Die Adsorption von Zn an MM ist in Abbildung 4.41 dargestellt. Die geringste Adsorption wurde bei einem pH-Wert von fünf im Versuch ohne NOM festgestellt. Für den Vergleichsversuch mit NOM können keine Aussagen gemacht werden, da die Ergebnisse mit hohen momentan noch nicht erklärbaren Schwankungen behaftet sind. Wie erwartet verstärkte sich die Adsorption mit steigendem pH-Wert. Durch die Zugabe von NOM konnte die Adsorption bei pH = 7 abgeschwächt werden. Dies ist wie bereits bei der Adsorption von Zn an KAO auf konkurrierende Komplexbildung zurückzuführen.



**Abbildung 4.40:** Einfluss von NOM auf die Adsorptionsisothermen von Zn an KAO bei pH = 5 und pH = 7 (Punkte: Messwerte, Linien: Isothermen nach Freundlich).



**Abbildung 4.41:** Einfluss von NOM auf die Adsorptionsisothermen von Zn an MM bei pH = 5 und pH = 7 (Punkte: Messwerte, Linien: Isothermen nach Freundlich).

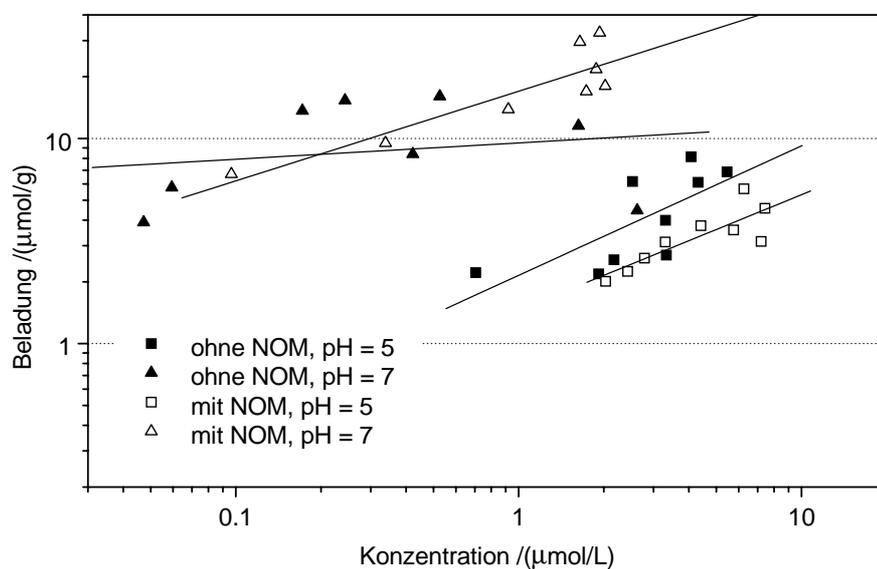
Während die Adsorption von Zn an KAO durch NOM abgeschwächt wurde, bestätigte sich dieser Effekt für die Adsorption an MM nicht. Aus den SEC- und AF<sup>4</sup>-Experimenten war bereits ersichtlich, dass es zu keiner festen Bindung von Zn an NOM kam. Somit ist die geringe Auswirkung von NOM auf die Adsorption von Zn an den Tonmineralen verständlich. An dieser Stelle muss berücksichtigt werden, dass im Schüttelversuch die Bindungskonstanten der Metall-NOM-Komplexe die entscheidende Rolle spielen, während bei den SEC-Trennungen die Kinetik der Dissoziation der Metall-NOM-Komplexe von großer Bedeutung ist, da immer neue unbeladene Adsorbensoberfläche zur Verfügung gestellt wird. Bei hoher Bindungskonstante, aber schneller Dissoziation der Metall-NOM-Komplexe kann ein Einfluss von NOM auf die Adsorption von Metallionen an einem Adsorbens beobachtet werden, während in den SEC-Messungen eine geringe Wechselwirkung des Metallions mit NOM ermittelt wird.

Ein Vergleich der hier erhaltenen Ergebnisse mit Literaturwerten zeigt teilweise eine gute Übereinstimmung. So wurde bereits gefunden, dass NOM die Adsorption von Zn an Quarz herabsenken können. An Metalloxiden (Hydrargillit, Goethit) wurde bei niedrigen pH-Werten eine Verstärkung der Adsorption und bei hohen pH-Werten eine Erniedrigung derselben gefunden [122]. Der Einfluss war somit abhängig von der Adsorption der NOM, die mit steigendem pH-Wert abnahm und an Quarz generell sehr gering ausfiel. Andere Arbeitsgruppen berichteten, dass ein Einfluss von NOM auf die Zn-Adsorption an mineralischen Festphasen erst bei pH-Werten von größer als acht und DOC-Konzentrationen von über 20 mg/L feststellbar ist [207].

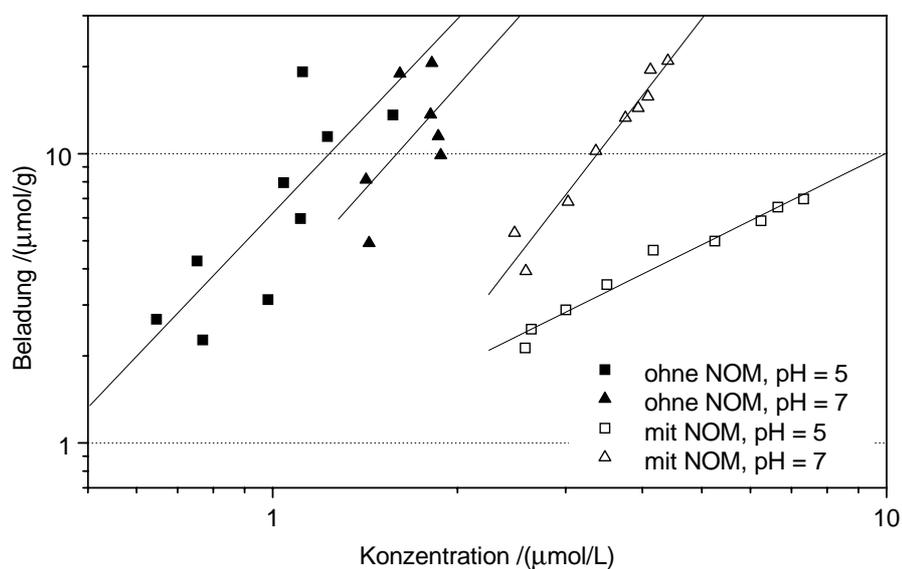
**Blei** Abbildung 4.42 zeigt die Adsorption von Pb an KAO. Wie schon bei Zn erkennbar war, fiel auch bei Pb die Adsorption bei pH = 7 stärker aus als bei pH = 5. Ein Einfluss von NOM war nur bei pH = 5 erkennbar, wo die Adsorption durch die Anwesenheit von NOM abgeschwächt wurde (konkurrierende Komplexbildung). Bei pH = 7 schien der Einfluss des pH-Wertes zu überwiegen. Durch die gute Adsorption von Pb bei pH = 7 war kein Einfluss von NOM mehr erkennbar. Durch Adsorption von NOM an KAO kann auch komplexiertes Pb mit adsorbiert worden sein. Aus den SEC-Messungen war ersichtlich, dass Pb vor allem an die hochmolekulare Fraktion gebunden, die wiederum bevorzugt an den Tonmineralen adsorbierte [126].

Die Adsorption von Pb an MM ist in Abbildung 4.43 gezeigt. Hier war ein klarer Unterschied zwischen den Ergebnissen mit und ohne NOM zu erkennen. In den Versuchen ohne NOM wurden generell höhere Beladungen erzielt als in den Versuchen mit NOM. Der unterschiedliche pH-Wert führte in den Versuchen ohne NOM zu keinen nennenswerten Unterschieden in der Beladung. Anders verhielt es sich bei den Versuchen mit NOM. Hier stieg die Adsorption klar erkennbar mit dem pH-Wert.

Es liegt also ein geringer Einfluss von NOM auf die Adsorption von Pb an Ton-



**Abbildung 4.42:** Einfluss von NOM auf die Adsorptionsisothermen von Pb an KAO bei pH = 5 und pH = 7 (Punkte: Messwerte, Linien: Isothermen nach Freundlich).



**Abbildung 4.43:** Einfluss von NOM auf die Adsorptionsisothermen von Pb an MM bei pH = 5 und pH = 7 (Punkte: Messwerte, Linien: Isothermen nach Freundlich).

mineralen vor. Dieser Einfluss fiel an MM stärker aus als an KAO. Abschwächender Einfluss von NOM auf die Adsorption von Pb an mineralischen Festphasen wurde bereits in der Literatur erwähnt [7]. Eine schwache Bindung von Pb an NOM konnte bereits mit der SEC- und der AF<sup>4</sup>-Kopplung nachgewiesen werden. Ein geringer Einfluss von NOM auf die Adsorption von Pb an den Mineralen war somit zu erwarten gewesen. Allerdings muss auch hier berücksichtigt werden, dass in den SEC-Messungen nur kinetisch stabile Komplexe detektiert werden, während in den Adsorptionsexperimenten die Bindungsstärke der Metall-NOM-Komplexe von entscheidender Bedeutung ist.

#### **Vergleich des unterschiedlichen Adsorptionsverhaltens der Metallionen**

Es hat sich herausgestellt, dass verschiedene Metallionen unterschiedlich stark mit NOM wechselwirkten und somit ihr Adsorptionsverhalten an Tonmineralen unterschiedlich stark von NOM beeinflusst wurde. Die zuvor besprochenen Isothermen ließen sich teilweise mit der Freundlich-Gleichung beschreiben. Die bestimmten Parameter für die Freundlich-Konstante  $K_F$  und den Freundlich-Exponenten  $n$  sind in den Tabellen 4.12 und 4.13 aufgelistet. Es lässt sich auch in fast allen Fällen erkennen, dass die Freundlich-Konstante in den Experimenten mit NOM kleiner ausfällt als in den Experimenten ohne NOM, d. h. die Anwesenheit von NOM hat zu einer verminderten Adsorption der Metallionen geführt. Weniger deutlich verhält es sich mit dem Freundlich-Exponenten. Der Parameter  $n$  bestimmt den Kurvenverlauf der Isotherme. Werte kleiner als eins zeigen einen günstigen Verlauf an, Werte größer als eins stehen für einen ungünstigen Isothermenverlauf. Eine signifikante Änderung von  $n$  aufgrund der Zugabe von NOM war nicht zu beobachten. Grund dafür war auch der z. T. hohe Fehlerbereich, der für die Werte ermittelt wurde. Die hohen Fehler resultieren aus einer schlechten Übereinstimmung von Messwerten und Modell. Das bedeutet, dass in einigen Fällen die Freundlich-Isotherme nicht das geeignete Isothermenmodell zur Beschreibung der Adsorption der Metallionen an Tonmineralen war. Effekte wie Oberflächenfällung, Kolloidbildung der zudosierten Metalle (Al, Fe) oder Aggregation der Tonpartikel bei Zugabe von Metallionen können verantwortlich dafür sein, dass einfache Isothermengleichungen nicht ausreichen, um die ablaufenden Prozesse abzubilden.

Ein Vergleich des Adsorptionsverhaltens unterschiedlicher Metallionen aufgrund der Freundlich-Parameter ist schwierig, da für verschiedene Metalle unterschiedliche Tonkonzentrationen eingesetzt wurden. Zudem hängt die Adsorption von beiden Freundlich-Parametern ab, sodass nicht auf den ersten Blick ersichtlich ist, in welcher Reihenfolge die Metalle adsorbiert werden. Der direkte Vergleich der Lösungsrestkonzentrationen der Metalle bei einer bestimmten Adsorbensmasse ist hier aufschlussreicher.

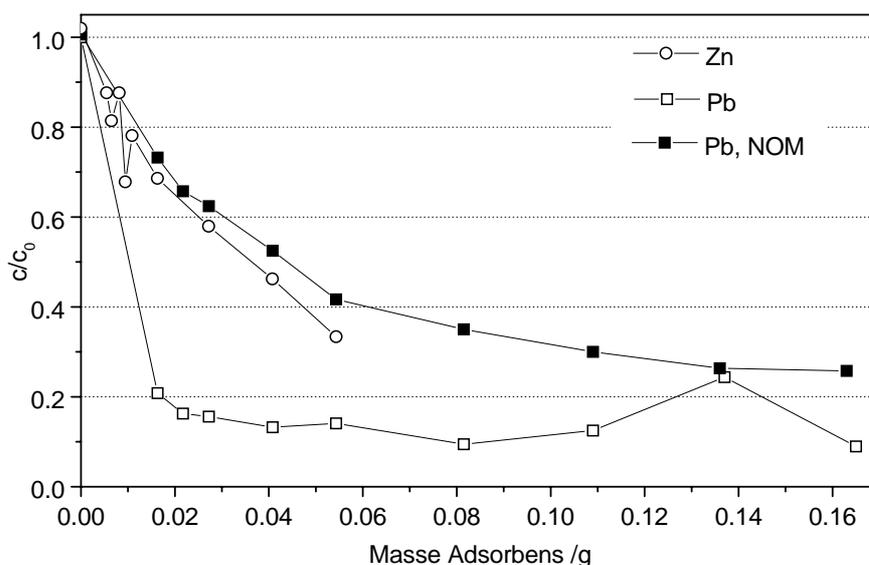
**Tabelle 4.12:** Freundlich-Koeffizienten  $K_F$  für die Metall-Adsorption.

Element	Mineral	pH-Wert	$K_F$ ohne NOM ( $\mu\text{mol/g}$ )/( $\mu\text{mol/L}$ ) <sup>n</sup>	$K_F$ mit NOM ( $\mu\text{mol/g}$ )/( $\mu\text{mol/L}$ ) <sup>n</sup>
Al	KAO	5	-	$6,5 \pm 0,4$
		7	-	$8 \pm 4$
Fe	KAO	5	-	$5 \pm 5$
Zn	KAO	5	$0,09 \pm 0,07$	$0,02 \pm 0,02$
		7	$27 \pm 17$	$14 \pm 5$
Pb	MM	5	$3,0 \pm 1,3$	-
		7	$2,8 \pm 1,6$	$4,9 \pm 1,8$
	KAO	5	$1,8 \pm 0,8$	$1,6 \pm 0,5$
		7	$19 \pm 6$	$17 \pm 3$
	MM	5	$7,4 \pm 1,7$	$1,0 \pm 0,1$
		7	$5 \pm 5$	$0,3 \pm 0,1$

**Tabelle 4.13:** Freundlich-Exponenten  $n$  für die Metall-Adsorption.

Element	Mineral	pH-Wert	$n$ ohne NOM	$n$ mit NOM
Al	KAO	5	-	$0,26 \pm 0,04$
		7	-	$1,1 \pm 0,3$
Fe	KAO	5	-	$0,9 \pm 0,4$
Zn	KAO	5	$1,9 \pm 0,4$	$2,1 \pm 0,5$
		7	$1 \pm 1$	$0,9 \pm 0,2$
Pb	MM	5	$0,6 \pm 0,2$	-
		7	$1,0 \pm 0,5$	$0,6 \pm 0,2$
	KAO	5	$0,8 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,2$
		7	$0,3 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,2$
	MM	5	$1,7 \pm 0,8$	$0,99 \pm 0,06$
		7	$1,6 \pm 1,7$	$2,8 \pm 0,3$

**Adsorption an MM bei pH = 5** Abbildung 4.44 zeigt den Vergleich von Zn und Pb nach Adsorption an MM bei pH = 5. Es wurden nur Kurven dargestellt, die eine eindeutige Interpretation zulassen und die nicht bereits an anderer Stelle gezeigt wurden (für Fe s. Abbildung 4.38, für Al s. Abbildung 4.36). Pb adsorbierte besser



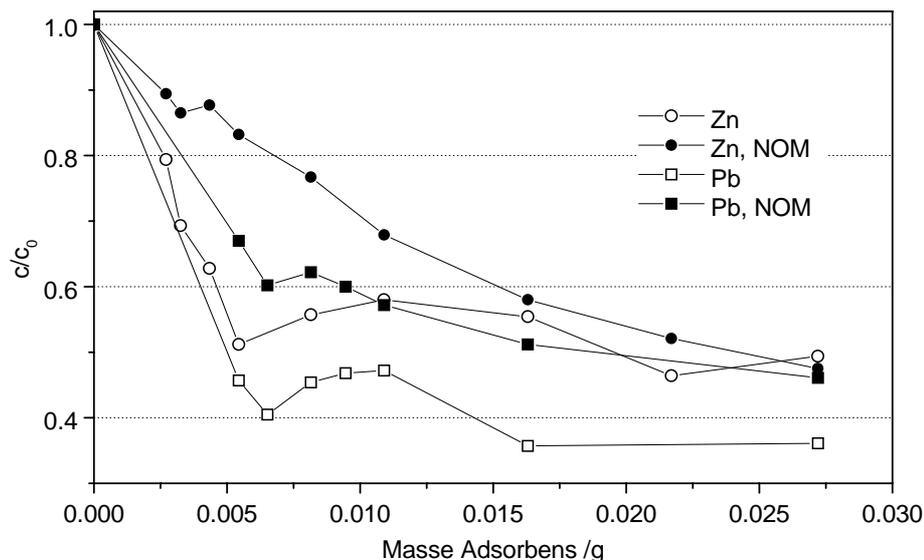
**Abbildung 4.44:** Lösungsrestkonzentrationen verschiedener Metallionen als Funktion der eingesetzten Adsorbensmasse nach Adsorption an MM bei pH = 5.

als Zn an MM bei pH = 5. Durch die Zugabe von NOM wurde die Adsorption von Pb derart abgeschwächt, dass sie etwa der Adsorption von Zn ohne NOM entsprach. Es ergibt sich somit folgende Reihenfolge bezüglich der Adsorption der Metalle an MM bei pH = 5:

- Adsorption ohne NOM: (Fe) > (Al) > Pb > Zn
- Adsorption mit NOM: Pb > Fe

Diese Reihenfolge ist mit Vorsicht zu bewerten, da die Adsorption von Fe nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden konnte. Oberflächenfällung und Hydroxidbildung (Kolloide) sind wahrscheinliche Prozesse, die ebenfalls abgelaufen sind. Für Al konnte nur bei kleinen Adsorbensmassen Adsorption nachgewiesen werden. Bei höheren MM-Konzentrationen kam es dann zur Rücklösung von Al aus dem Tonmineral.

**Adsorption an MM bei pH = 7** Abbildung 4.45 zeigt einen Vergleich der Adsorption der Elemente Zn und Pb an MM bei pH = 7 (für Al und Fe s. Abbildungen 4.38 und 4.37). Wie schon bei pH = 5 konnte auch bei pH = 7 eine höhere



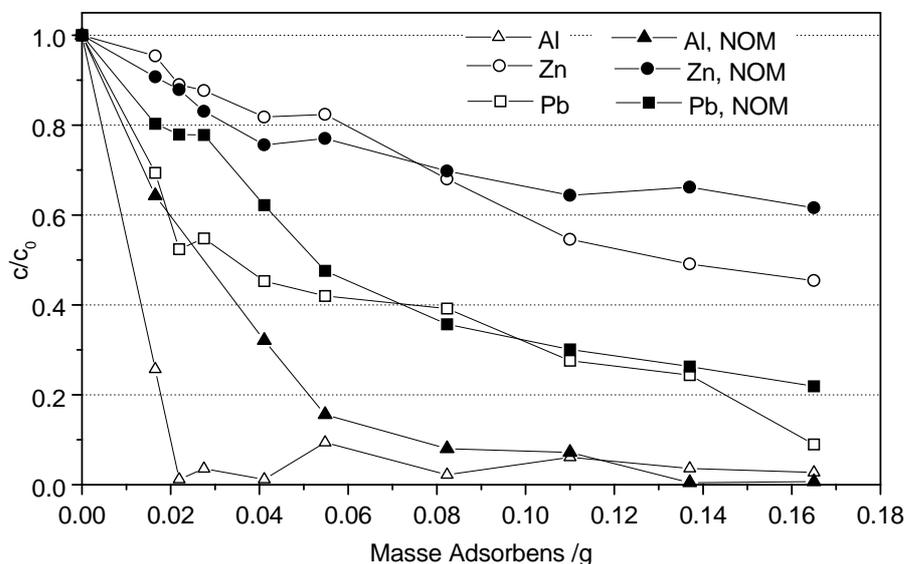
**Abbildung 4.45:** Lösungsrestkonzentrationen verschiedener Metallionen als Funktion der eingesetzten Adsorbensmasse nach Adsorption an MM bei pH = 7.

Adsorption von Pb im Vergleich zu Zn gefunden werden. Bei beiden Elementen führte die Anwesenheit von NOM zu einer Abschwächung der Adsorption. Da für Al Rücklösung aus den Tonmineralschichten festgestellt wurde, ergibt sich bezüglich des Adsorptionsverhaltens der Metalle folgende Reihenfolge:

- Adsorption ohne NOM: (Fe) > Pb > Zn
- Adsorption mit NOM: Pb > Zn > Fe

Aus diesem Vergleich wird insbesondere der starke Einfluss, den NOM auf das Adsorptionsverhalten von Fe haben, deutlich.

**Adsorption an KAO bei pH = 5** Ein Vergleich der Adsorption an KAO bei pH = 5 ist in Abbildung 4.46 gegeben. Für Al und Pb ließ sich ein abschwächender Einfluss der NOM auf die Adsorption erkennen. Bei Zn konnte kein Einfluss festgestellt werden. Der Einfluss von NOM machte sich nur bei kleinen eingesetzten Adsorbensmassen bemerkbar. Bei höheren Adsorbenskonzentrationen war kein Unterschied mehr erkennbar, da es ein Überangebot an Bindungsplätzen am Adsorbens



**Abbildung 4.46:** Lösungsrestkonzentrationen verschiedener Metallionen als Funktion der eingesetzten Adsorbensmasse nach Adsorption an KAO bei pH = 5.

gab und somit die Konkurrenz durch die Bindungsplätze der NOM unbedeutend wurde. Zudem kam es an KAO bei pH = 5 zu einer starken Adsorption der NOM selbst. Metall-NOM-Komplexe könnten also ebenfalls adsorbiert worden sein. Die Adsorptions-Reihenfolge der Metalle ergibt sich unter Einbeziehung der Abbildung 4.39 zu:

- Adsorption ohne NOM: (Fe) > Al > Pb > Zn
- Adsorption mit NOM: Fe  $\approx$  Al > Pb > Zn

**Adsorption an KAO bei pH = 7** Die Adsorption der Metallionen an KAO bei pH = 7 ist vergleichend in Abbildung 4.47 dargestellt. Kein signifikanter Unterschied zwischen den Isothermen von Al, Zn und Pb jeweils in Anwesenheit von NOM war erkennbar. Für Zn wurde allerdings eine Abschwächung der Adsorption durch NOM bei niedrigen Adsorbenskonzentrationen gefunden. Für Pb wurde bei niedriger Adsorbenskonzentration eine schwächere Adsorption in Abwesenheit von NOM festgestellt. Diese Werte sind bisher nicht erklärbar, sie sind allerdings auch mit einer hohen experimentellen Unsicherheit behaftet (Der Blindwert ohne NOM wies nur eine Konzentration von 3,1  $\mu\text{mol/L}$  auf)). Bei höheren Adsorbenskonzentrationen ergab sich wieder eine durch NOM verminderte Adsorption von Pb. Ein Vergleich

der Metalle untereinander ist hier schwierig. Für Al und Fe ergab sich ohne NOM eine vollständige Adsorption/Präzipitation der Metallionen. Pb adsorbierte schlechter an KAO als Zn bei niedrigen Tonkonzentrationen. Diese Reihenfolge kehrte sich bei höheren Tonkonzentrationen wieder um. In den Versuchen mit NOM wurde die geringste Adsorption für Fe gefunden. Die übrigen Metallionen adsorbierten ungefähr gleich gut an KAO.

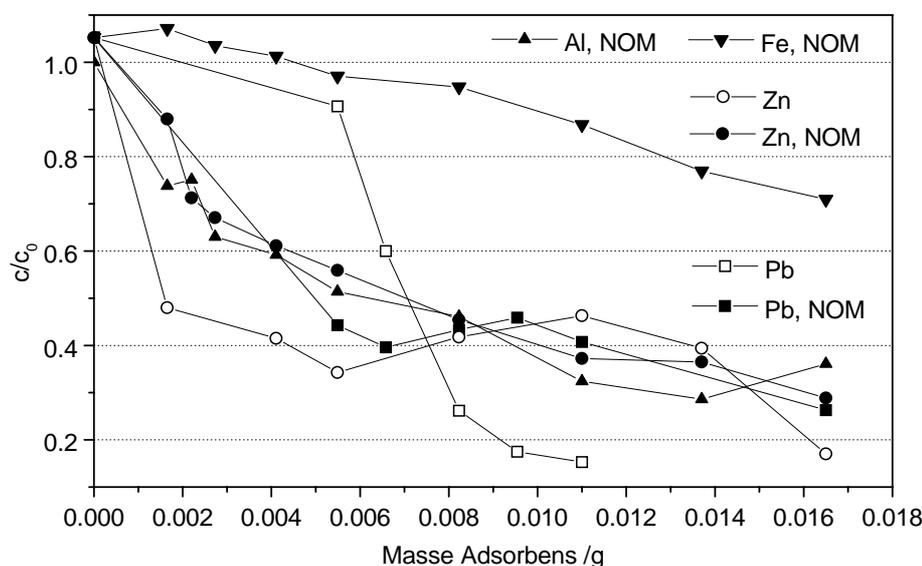


Abbildung 4.47: Lösungsrestkonzentrationen verschiedener Metallionen als Funktion der eingesetzten Adsorbensmasse nach Adsorption an KAO bei  $\text{pH} = 7$ .

## 4.4 Adsorption von Metallionen an der Festphase Quarz

Zur Abschätzung der Retardation von Metallionen in Quarzsandsäulen wurde der Verteilungskoeffizient  $K_{D,ads}$  in An- und Abwesenheit von NOM bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.14 zusammengefasst.

Für alle Metalle ist erkennbar, dass in Abwesenheit von NOM der  $K_{D,ads}$ -Werten mit steigendem pH-Wert zunahm. Für Fe konnten keine Werte ermittelt werden, da es unter den gegebenen experimentellen Bedingungen zur Ausfällung kam. Für Pb ergab sich der größte  $K_{D,ads}$ -Wert, gefolgt von Al und Zn. In Anwesenheit von NOM wurde die Adsorption von Al vollständig unterdrückt. Für Fe fiel der  $K_{D,ads}$ -Wert

**Tabelle 4.14:** Verteilungskoeffizienten  $K_{D,ads}$  aus der Adsorption der Metallionen an Quarz.

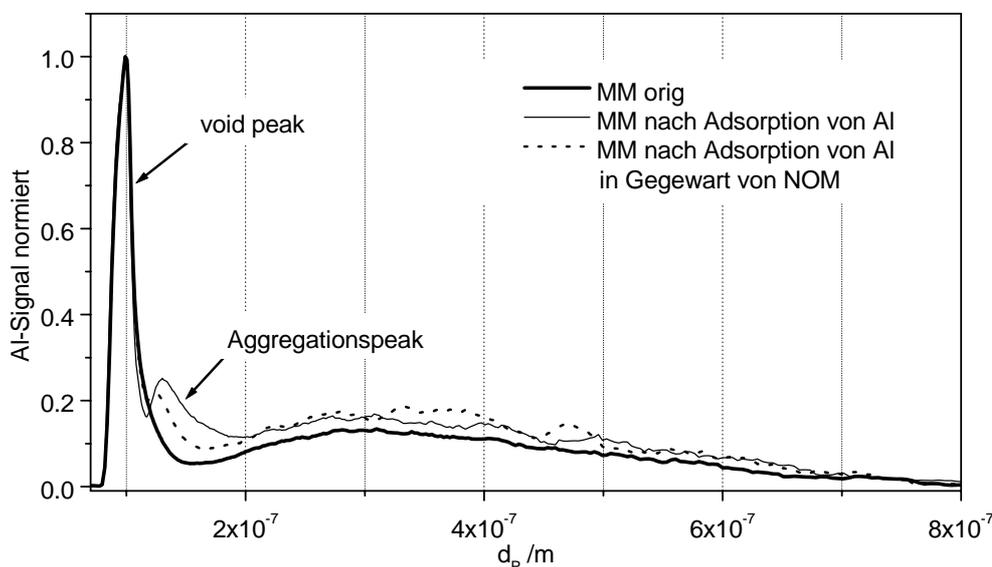
	pH-Wert	$K_{D,ads}$ ohne NOM mL/g	$K_{D,ads}$ mit NOM mL/g
Al	5	$0,9 \pm 0,5$	0
	7	$34 \pm 8$	0
Fe	5	n.b.	$2,5 \pm 0,3$
	7	n.b.	$0,6 \pm 0,2$
Zn	5	$0,4 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,1$
	7	$4,4 \pm 0,4$	$2,1 \pm 0,4$
Pb	5	$4,7 \pm 0,9$	$5,8 \pm 0,9$
	7	$144 \pm 14$	$16,4 \pm 1,6$

mit steigendem pH-Wert. Dies entspricht den Ergebnissen aus der Adsorption von Fe an KAO in Gegenwart von NOM und bestätigt die starke Fe-NOM-Bindung. Keine wesentliche Veränderung des  $K_{D,ads}$ -Wertes konnte für die Adsorption von Zn und die Adsorption von Pb bei pH = 5 festgestellt werden. Bei pH = 7 konnte allerdings eine starke Verminderung der Pb-Adsorption durch NOM beobachtet werden. Das deutet darauf hin, dass die Bindung von Pb an NOM mit steigendem pH-Wert zunahm.

## 4.5 Charakterisierung der Wechselwirkungen im ternären System Metall-NOM-Tonmineral

Die Untersuchung der Tonmineralsuspensionen mittels SdFFF-ICPMS nach der Adsorption von Metallionen an die Tonpartikel war nur noch für MM möglich. Bei KAO kam es zur Aggregation der Partikel durch die erhöhte Ionenstärke und durch die zugegebenen Metallionen, die zu einer irreversiblen Rückhaltung der Partikel im Trennkanal führte, sodass eine Trennung mittels der SdFFF nicht mehr möglich war. Im Folgenden werden nur die Ergebnisse, die mit MM erzielt wurden, diskutiert. Die Lösungsrestkonzentrationen der eingesetzten Proben und deren pH-Werte sind in Anhang G angegeben.

Abbildung 4.48 zeigt das Fraktogramm der originalen MM-Suspension und die Fraktogramme von MM-Suspensionen nach der Adsorption von Al an die Partikel.



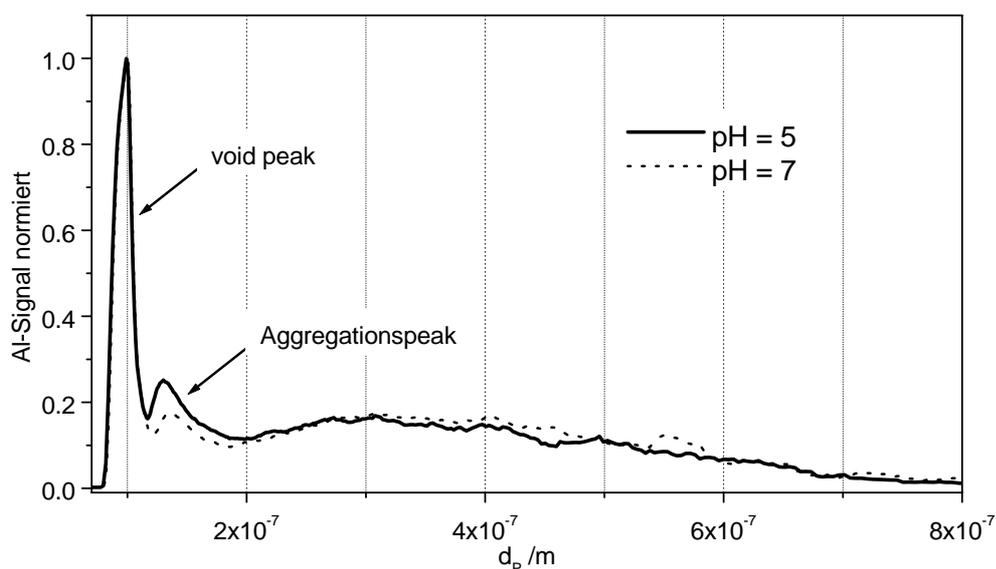
**Abbildung 4.48:** Auf das jeweilige Maximum normierte Al-Signal aus der SdFFF-ICPMS-Fraktionierung der originalen MM-Probe und von Suspensionen nach Adsorption von Al in An- und Abwesenheit von NOM.

Dargestellt ist das Al-Signal vom ICPMS-Detektor nach Normierung auf das Maximum des void peaks. Es ist bei allen dargestellten Fraktogrammen zu beachten, dass die angegebene Größenachse für den void peak nicht gültig ist. Eine einfache Abschätzung belegt, dass das Al nicht aus dem zur Adsorption zugegebenen Al stammte, sondern den Al-Gehalt der Partikel widerspiegelte. Aus der chemischen Zusammensetzung der Minerale, der Mineralkonzentration und der Metallkonzentration, die in den Suspensionen eingestellt wurden ( $10^{-5}$  M), ergibt sich, dass 99 % Al, 93 % Fe, 1,3 % Zn und 0,1 % Pb in den Suspensionen aus den Tonpartikeln stammen. Da die Atomisierung der Partikel im Plasma gewährleistet ist (s. Kapitel 4.1.2.1), ist im Falle von Al davon auszugehen, dass das Al-Signal von Al aus den Tonmineralschichten stammte. Al konnte somit als Tracer für die Tonminerale bei der SdFFF-Fraktionierung verwendet werden. Es ist ersichtlich, dass ein großer Teil des Al in sehr kleinen Partikeln gebunden war, welche durch das angelegte Zentrifugalfeld nicht retardiert wurden und im void peak eluierten. Aufgrund der geringen Größe dieser Partikel ist davon auszugehen, dass sie sehr mobil sind und für den Metall-Co-Transport eine bedeutende Rolle spielen können.

Durch die Adsorption von Al an MM kam es im Fraktogramm neben dem void peak und dem breiten Peak der Größenverteilung zur Ausbildung eines weiteren Peaks, der zwischen  $10^{-7}$  und  $2 \cdot 10^{-7}$  m eluierte. Dieser Peak war in der origina-

len MM-Suspension nicht vorhanden. Daraus kann geschlossen werden, dass durch die Adsorption von Al an MM eine Aggregation der Tonpartikel ausgelöst wurde. Interessanterweise fiel die Aggregation geringer aus, wenn NOM ebenfalls in der Suspension waren. Es erfolgte also eine Stabilisierung der kolloidalen Suspension durch NOM. Ähnliche Effekte wurden bereits in der Literatur beschrieben. So wurde festgestellt, dass NOM Tonpartikel in Suspensionen stabilisieren und zur Flockung der Partikel eine größere Menge an Flockungsmittel zugesetzt werden muss [208, 209]. Der Effekt wurde vor allem auf die Adsorption der NOM an den positiv geladenen Kanten der Tonmineralpartikel zurückgeführt, welche eine Ladungsumkehr der Kanten bewirkte und die Kante-Fläche-Wechselwirkung der Tonpartikel unterdrückte. Darüber hinaus wurde nachgewiesen, dass NOM die Aggregation von Zinnoberpartikeln - vermutlich durch Adsorption von NOM und negativer Abstoßung der Partikel - verhinderten [210]. Die in dieser Arbeit beschriebene Verminderung der Aggregation durch Metallionen aufgrund von NOM kann aber ebenso daraus erklärt werden, dass die Metallionen durch NOM komplexiert wurden und dann nicht mehr mit den Tonpartikeln wechselwirken konnten. Dies ist umso wahrscheinlicher, als für MM kaum Adsorption von NOM feststellbar war (s. Abbildung G.1 im Anhang).

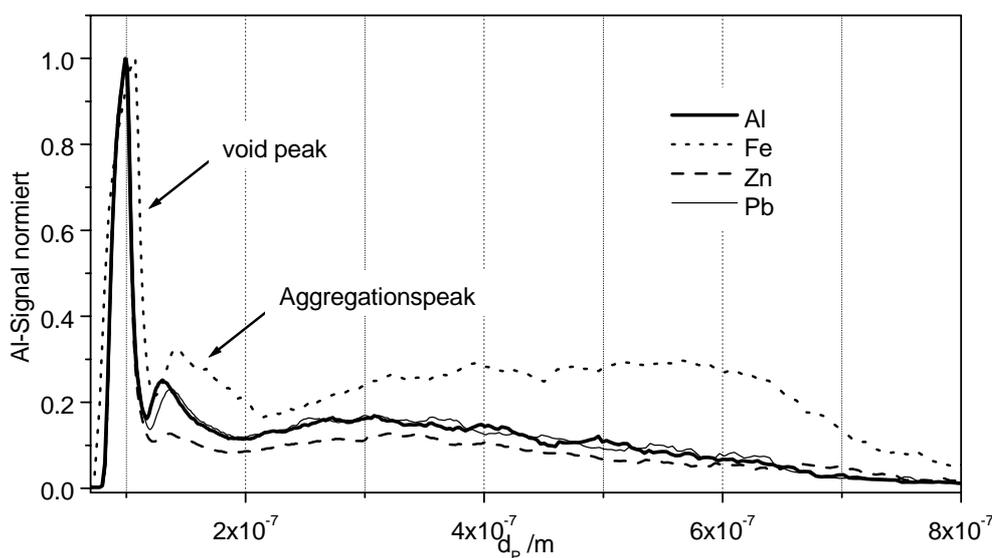
Der Einfluss des pH-Wertes auf die Aggregation der Partikel ist in Abbildung 4.49 dargestellt. Bei  $\text{pH} = 5$  war der Aggregationspeak stärker ausgeprägt als bei



**Abbildung 4.49:** Auf das jeweilige Maximum normierte Al-Signal aus der SdFFF-ICPMS-Fraktionierung von MM-Suspensionen nach Adsorption von Al bei verschiedenen pH-Werten in Abwesenheit von NOM.

pH = 7, obwohl die Adsorption der Metallionen mit steigendem pH-Wert zunahm (s. Abbildungen G.2 und G.3 im Anhang). Allerdings stieg die negative Oberflächenladung der Tonpartikel mit steigendem pH-Wert und führte zu einer verminderten Aggregation der Partikel aufgrund höherer abstoßender Kräfte. Dieser Effekt scheint den Effekt der verstärkten Metalladsorption zu überwiegen.

Abbildung 4.50 zeigt das Al-Signal der Fraktogramme von MM nach Adsorption verschiedener Metallionen bei pH = 5 ohne NOM. Das Ausmaß der Aggregation war abhängig vom adsorbierten Metallion. Dreiwertige Metallionen zeigten einen deutlicheren Effekt als zweiwertige. Eine Abnahme der Aggregation wurde in der Reihenfolge Fe > Al > Pb > Zn festgestellt. Diese Reihenfolge stimmt gut mit dem Ausmaß der Adsorption dieser Metallionen an MM überein. Darüber hinaus kommt es zu einer stärkeren Komprimierung der elektrischen Doppelschicht der Tonmineralpartikel durch höher geladene Ionen. Starke Wechselwirkung mit den Tonpartikeln führte also zu einer verstärkten Aggregation der Teilchen. Diese Messungen belegen, dass die Wechselwirkung von Metallionen mit Tonmineralen nicht nur auf reiner Adsorption beruhen, sondern dass auch Prozesse stattfinden, die die für Metallionen zugängliche Oberfläche des Adsorbens durch Aggregation verändern. Vermutlich war dieser Prozess ein Grund dafür, dass die Aufnahme der Adsorptionsisothermen zu Ergebnissen führte, die nicht mit dem einfachen Modell der Freundlich-Isotherme



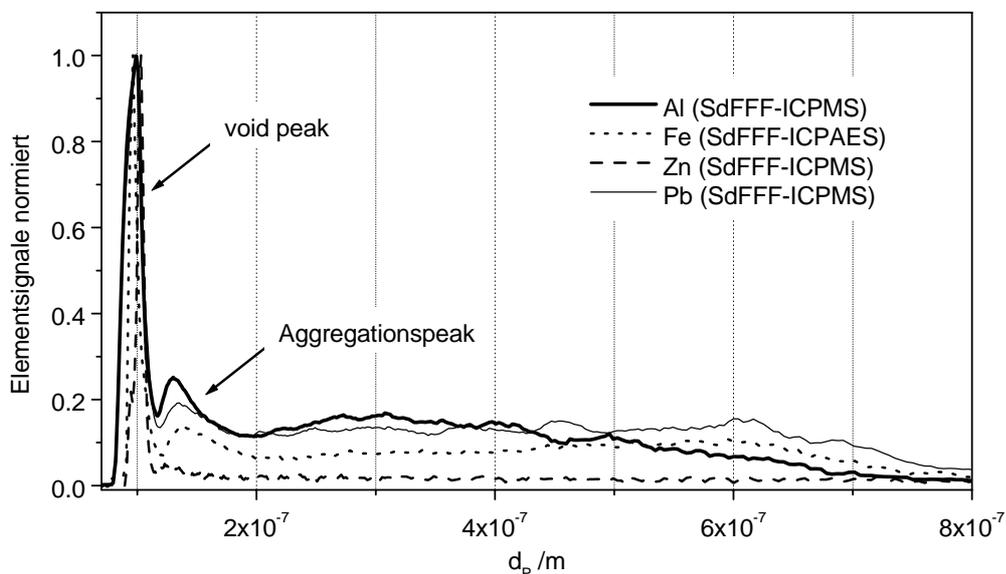
**Abbildung 4.50:** Auf das jeweilige Maximum normierte Al-Signal aus der SdFFF-ICPMS-Fraktionierung der originalen MM-Suspensionen nach Adsorption verschiedener Metallionen bei pH = 5 ohne NOM.

beschrieben werden konnten.

In Abbildung 4.51 sind die Metall-Signale der verschiedenen adsorbierten Elemente nach ihrer Adsorption an MM bei  $\text{pH} = 5$  ohne NOM dargestellt. Ein großer Teil der Elemente eluierte im void peak. Dabei handelte es sich sowohl um gelöste Metallspezies als auch um Metalle, welche an sehr kleine Partikel gebunden waren oder solche kleinen Partikel ausbildeten, die nicht im Trennkanal retardiert wurden.

Es ist ersichtlich, dass sich die chemische Zusammensetzung von MM mit der Korngröße der Partikel ändert. So wurden für Al drei Maxima gefunden: der void peak, der Aggregationspeak bei  $1,5 \cdot 10^{-7}$  m und das Maximum bei  $3 \cdot 10^{-7}$  m. Das letzte Maximum lag vor dem UV-Maximum ( $5 \cdot 10^{-7}$  m), welches in Abbildung 4.1 dargestellt ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das UV-Signal proportional zur Anzahl der Partikel ist, während das Al-Signal proportional zum Massenfluss an Al ist. Offensichtlich enthalten kleine Partikel relativ zur Partikelanzahl einen hohen Gehalt an Al. Im Gegensatz dazu eluierten die Maxima von Fe und Pb ( $6 \cdot 10^{-7}$  m) nach dem UV-Maximum. Daraus lässt sich schließen, dass große Partikel reich an Fe und Pb sind. Zn eluierte fast ausschließlich im void peak. Es war also entweder nicht an MM gebunden, oder es war an sehr kleine Partikel gebunden, die nicht durch die eingestellten Fraktionierungsbedingungen retardiert wurden.

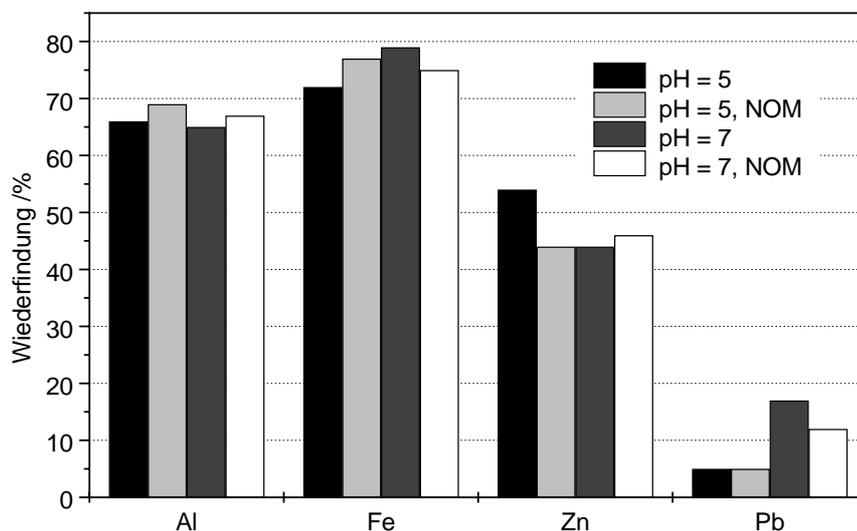
Ein wichtiger Punkt bei der Fraktionierung von Metall-Tonmineral-Suspensionen



**Abbildung 4.51:** Auf die jeweiligen Maxima normierten Element-Signale aus der SdFFF-ICPMS-Fraktionierung von Suspensionen nach Adsorption der jeweiligen Elemente.

ist die Wiederfindung der aufgegebenen Metallmenge. Die Wiederfindungen sind in Abbildung 4.52 dargestellt. Die Wiederfindungen wurden durch Normierung der am Auslass des Trennkanals erhaltenen Elementmenge auf die berechnete injizierte Elementmenge ermittelt. Die injizierte Elementmenge wurde durch Multiplikation der Tonkonzentration mit dem Elementgehalt aus dem Säureaufschluss und Addition der zusätzlich zugegebenen Metallmenge bestimmt. Die so erhaltenen Wiederfindungen für Al lagen zwischen 65 und 70 %. Dies entspricht auch etwa der Wiederfindung der Tonpartikel. Für Fe ergaben sich Wiederfindungen von 70 bis 80 %. Wesentlich geringer waren die Wiederfindungen der zweiwertigen Ionen. Für Zn wurden Werte zwischen 45 und 55 % und für Pb lediglich Werte zwischen 5 und 18 % errechnet. Da ein großer Teil von MM den Trennkanal passieren konnte (s. Al-Wiederfindung), ist die geringe Wiederfindung der zweiwertigen Ionen auf die Adsorption dieser Ionen im Trennkanal zurückzuführen. Nach der Durchführung der Messreihe wurde der Trennkanal zerlegt und durch visuelle Prüfung konnte eine irreversible Adsorption von Tonpartikeln an der Akkumulationswand festgestellt werden.

Mit Hilfe der SdFFF-ICPMS konnte das Aggregationsverhalten von MM bei Zugabe von Metallionen zu Tonmineralsuspensionen bei verschiedenen pH-Werten und bei An- und Abwesenheit von NOM untersucht werden. Die Methode scheint allerdings zur Quantifizierung der Adsorption von Metallionen an mineralische Kolloide aufgrund der Verluste im Trennkanal nur begrenzt geeignet zu sein.



**Abbildung 4.52:** Wiederfindungen der Elemente bei der Fraktionierung der Tonmineralsuspensionen mittels SdFFF.

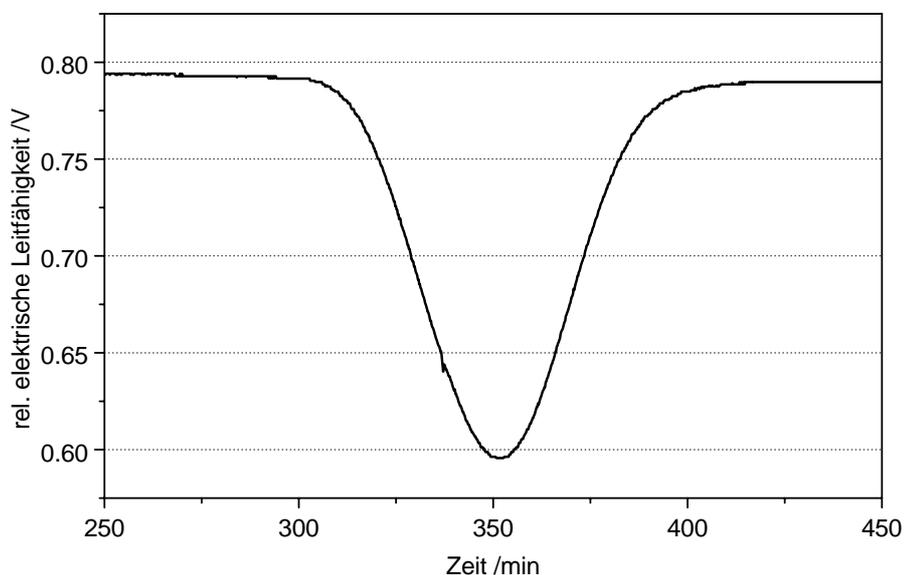
## 4.6 NOM-getragener und kolloidaler Metalltransport

In den Säulenversuchen wurde untersucht, inwieweit Metalle durch mobile organische und anorganische Kolloide transportiert werden können. Es wurden vier Säulen betrieben, die sich durch den eingestellten pH-Wert und die DOC-Konzentration im Eluent unterschieden (DOC < Nachweisgrenze (demineralisiertes Wasser) und DOC = 10 mg/L). In diese Eluenten wurden jeweils Lösungen und Suspensionen, die entweder KAO oder MM als Tonminerale enthielten, injiziert. Dabei entsprachen sowohl der pH-Wert als auch die DOC-Konzentration der Proben den Werten des Eluenten, d. h. es wurden folgende Proben injiziert:

1. Metall-Lösung ohne NOM ohne Tonminerale
2. Metall-Lösung ohne NOM mit Tonmineralen
3. Metall-Lösung mit NOM ohne Tonminerale
4. Metall-Lösung mit NOM mit Tonmineralen

### 4.6.1 Bestimmung der hydraulischen Kenngrößen der Versuchssäulen

Bevor die eigentlichen Stofftransportversuche durchgeführt werden konnten, wurde die Säulenpackung mithilfe von Tracerversuchen charakterisiert. Insbesondere konnten aus diesen Versuchen die Abstandsgeschwindigkeit, die effektive Porosität und der longitudinale Dispersionskoeffizient ermittelt werden. Abbildung 4.53 zeigt einen typischen Tracerversuch, bei welchem die elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Zeit am Säulenauslass aufgezeichnet wurde. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  wurde eine Impulsinjektion von demineralisiertem Wasser als idealem Tracer durchgeführt. Somit ergab sich gegenüber der elektrischen Leitfähigkeit des Eluenten ein Minimum, welches dann ausgewertet wurde. Die wichtigsten Parameter zur Charakterisierung der Versuchssäulen sind in Tabelle 4.15 angegeben.



**Abbildung 4.53:** Zeitlicher Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit bei einem Tracerversuch mit demineralisiertem Wasser in der Säule ohne NOM bei pH = 5.

**Tabelle 4.15:** Charakteristische Angaben zu den eingesetzten Quarzsandsäulen.

Parameter	ohne NOM		mit NOM	
	pH = 5	pH = 7	pH = 5	pH = 7
Länge /cm	23,5	22,5	23	23,5
Durchmesser /cm	2,05	2,05	2,05	2,05
Masse Quarz /g	122	113	120	118
Durchfluss /(mL/min)	0,094	0,094	0,095	0,094
Abstandsgeschwindigkeit /(m/d)	0,95	0,93	0,99	0,98
effektive Porosität	0,43	0,44	0,42	0,42
longitudinaler Dispersionskoeffizient /(cm <sup>2</sup> /min)	0,0021	0,0023	0,0025	0,0054

### 4.6.2 Abschätzung des Retardationsfaktors unter Gleichgewichtsbedingungen

Für den Transport der Metalle unter Gleichgewichtsbedingungen lässt sich der Retardationsfaktor aus den Verteilungskoeffizienten und einer mittleren Porosität von 0,43 nach Gleichung 2.16 in An- und Abwesenheit von NOM abschätzen. Die so berechneten Retardationsfaktoren sind in Tabelle 4.16 zusammengefasst. Daraus ergibt sich, dass nur für Al in Anwesenheit von NOM ein Durchbruch nach einem Bettvolumen zu erwarten ist. Für alle anderen Elemente, insbesondere für Fe ohne NOM und Pb wird eine starke Retardation erwartet. Eine Abschätzung des durch Tonmineral-Kolloide verursachten Transports ist nicht möglich, da der Transport der Partikel durch die Säule nicht abgeschätzt werden kann.

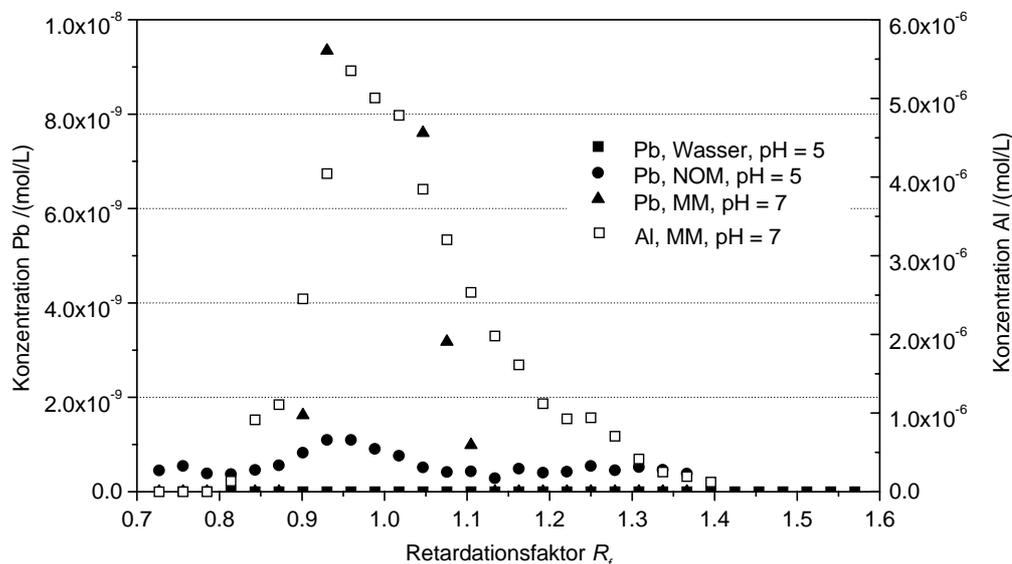
**Tabelle 4.16:** Aus dem Verteilungskoeffizienten  $K_{D,ads}$  abgeschätzte Retardationsfaktoren  $R_f$  für den Metalltransport durch eine Quarzsandsäule.

Element	ohne NOM		mit NOM	
	pH = 5	pH = 7	pH = 5	pH = 7
Al	6,5	211	1	1
Fe	n.b.	n.b.	16	4,7
Zn	3,2	28	4,4	28
Pb	30	888	36	102

### 4.6.3 Säulenversuche

Wie aus Abbildung 4.54 ersichtlich ist, kann es bei Anwesenheit von NOM oder anorganischer Kolloide zu einem Durchbruch von Metallen bei einem Retardationsfaktor von eins, d. h. nach einem ausgetauschten Bettvolumen, kommen. Der Beweis für den kolloid- bzw. NOM-getragenen Transport ergibt sich aus einer Vergleichsmessung ohne NOM/Kolloide, in der kein Durchbruch von Metall festgestellt wurde. Der ebenfalls gezeigte Durchbruch von Al als Tracerelement für Tonminerale bestätigt den Durchbruch von MM als anorganisches Kolloid.

Einen Überblick über die in den Säulenversuchen ermittelten Wiederfindungen nach einem Bettvolumen gibt Tabelle 4.17. Die Retardationsfaktoren lagen in allen Versuchen, in denen ein Durchbruch von Metallen festgestellt wurde, im Bereich von



**Abbildung 4.54:** Durchbruchkurven einer Pb-Lösung in Wasser bei  $\text{pH} = 5$ , einer Pb-NOM-Lösung bei  $\text{pH} = 5$  und einer Pb-MM-Suspension in Wasser bei  $\text{pH} = 7$ .

0,98 bis 1,08. Dies bedeutet, dass der Durchbruch nach einem Bettvolumen erfolgte und somit durch mobile Kolloide verursacht worden sein muss. Kleinere Retardationsfaktoren als eins wurden bereits in der Literatur für Kolloide angegeben, da den Partikeln im Unterschied zu idealen gelösten Tracern nicht der gesamte interpartikuläre Porenraum in der Säule zur Verfügung steht [211]. Der Anteil der Metalle, der nicht nach einem Bettvolumen eluierte, wurde durch die Wechselwirkung mit dem Quarzsand retardiert. Für diesen Anteil gelten die in Tabelle 2.16 angegebenen Retardationsfaktoren als Abschätzung für den Elutionszeitpunkt in den Versuchen ohne Tonmineral-Kolloide.

Für Al wurde in den Versuchen mit Wasser als Eluent bei  $\text{pH} = 7$  und in den Versuchen mit NOM-Lösung als Eluent bei beiden  $\text{pH}$ -Werten ein direkter Durchbruch eines Anteils des injizierten Al gefunden. In den Versuchen ohne NOM war ein Durchbruch aufgrund der berechneten Retardationsfaktoren nicht erwartet worden. Aus den SEC-ICPMS-Messungen (s. Abbildung 4.19) ging aber bereits hervor, dass sich unter den experimentellen Bedingungen Al-Kolloide ausbildeten. Diese Kolloide wurden bei  $\text{pH} = 7$  durch die Säule transportiert, während sie bei  $\text{pH} = 5$  offenbar ausfiltriert wurden. Die mit dem  $\text{pH}$ -Wert steigende negative Oberflächenladung der Kolloide und des Quarzes und die daraus resultierende höhere Abstoßung zwischen den Kolloiden und der stationären Phase war verantwortlich für diesen Effekt. In den Versuchen mit NOM-Lösung als Eluent sollte basierend auf den Verteilungskoeffizienten

**Tabelle 4.17:** Wiederfindungen der injizierten Elemente in den Säulenversuchen (Angaben in %, n.d.: nicht detektierbar).

Element	Mineral	ohne NOM		mit NOM	
		pH = 5	pH = 7	pH = 5	pH = 7
Al	n.d.	n.d.	27	19	23
	MM	n.d.	1,1	n.d.	2,2
	KAO	n.d.	n.d.	n.d.	0,35
Fe	n.d.	n.d.	84	17	55
	MM	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	KAO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Zn	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	MM	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	KAO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pb	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	0,1
	MM	n.d.	0,75	0,08	0,25
	KAO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

effizienten ein vollständiger Durchbruch des Al bei  $R_f = 1$  erfolgen. Dass dies nicht der Fall war, kann darin begründet liegen, dass das Lösemittel-Adsorbensmasse-Verhältnis im Säulenversuch wesentlich kleiner als im Schüttelversuch war, sodass im Säulenversuch eine Adsorption des Al stattgefunden hat, die im Schüttelversuch nicht feststellbar war. Ein weiterer Grund kann sein, dass ein Teil der in den SEC-ICPMS-Messungen detektierten Kolloide bei der Passage durch die Säule ausfiltriert worden ist. Bei Injektion von MM-Suspensionen wurde lediglich bei pH = 7 ein Durchbruch festgestellt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Oberflächenladung der Partikel mit steigendem pH-Wert zunahm und somit ihre Mobilität erhöht wurde. Die Wiederfindung war im Versuch mit NOM größer als ohne NOM, was für eine Stabilisierung der Kolloide durch NOM spricht. Die Verminderung der durch Metallzugabe verursachten Aggregation der Tonpartikel durch die Anwesenheit von NOM, die in den SdFFF-ICPMS-Messungen gefunden wurde, bestätigt diese Vermutung. Für KAO wurde lediglich in den Versuchen mit NOM bei pH = 7 ein Durchbruch von Al festgestellt. Diese Partikel waren offenbar nur bei hohen pH-Werten und einer Stabilisierung durch NOM mobil. Der vollständige Rückhalt von KAO im SdFFF-Kanal nach Zugabe von Metallionen ließ bereits auf eine geringe

Mobilität dieser Kolloide schließen.

Ebenso wie in den Experimenten mit Al wurden in den Versuchen mit Fe direkte Durchbrüche festgestellt. Mit Wasser als Eluent und  $\text{pH} = 7$  wurden sogar 84 % des injizierten Fe wiedergefunden. Diese hohe Wiederfindung ist auf die bereits beschriebene Kolloidbildung und die Stabilisierung dieser Kolloide bei  $\text{pH} = 7$  im Vergleich zu  $\text{pH} = 5$  zurückzuführen. Die genaue Größe dieser Kolloide ist nicht bekannt. Wie bereits bei den Adsorptionsversuchen diskutiert worden war, ergab sich aber aus der Zentrifugation der Kolloide ein Mindestpartikeldurchmesser von 40 nm. Auch in den Proben mit NOM wurde bereits die Kolloidbildung von Fe festgestellt. Allerdings schien die Anwesenheit von NOM zu einer Abschwächung der Kolloidbildung durch Komplexierung des Fe zu führen. Das komplexierte Fe war labiler gebunden als kolloidales Fe und konnte deshalb mit der Festphase wechselwirken [102]. Allerdings wurde in den Versuchen mit NOM bei  $\text{pH} = 5$  ein Durchbruch von Fe festgestellt. Dies ist entweder auf eine Stabilisierung der Fe-Kolloide durch NOM oder auf Komplexierung zurückzuführen. Die Wiederfindung in den Versuchen mit NOM stieg wie auch in den Versuchen ohne NOM mit steigendem pH-Wert. Der hier gefundene beschleunigende Einfluss von NOM auf den Transport von gelöstem Fe stimmt mit Literaturangaben überein [212].

Ein Transport von Fe durch MM oder KAO konnte allerdings nicht festgestellt werden. Wie aus den SdFFF-ICPAES-Messungen ersichtlich war, kam es durch die Adsorption von Fe zu einer Aggregation der Tonpartikel, welche bei der Säulenpassage offensichtlich ausfiltriert wurden. Die verstärkte Rückhaltung von Partikeln in Bodensäulen durch die Anwesenheit zweiwertiger Ionen wurde bereits in der Literatur beschrieben [211] und sollte auf dreiwertige Ionen in verstärktem Maße übertragbar sein. Die Bildung kleiner Fe-Kolloide, die in der Säule transportiert werden könnten, wurde durch die Adsorption von Fe an den Tonpartikeln offenbar unterdrückt.

In den Versuchen mit Zn wurde in keinem Fall ein Durchbruch festgestellt. Wie aus den SEC-ICPMS-Messungen ersichtlich war, fällt die Wechselwirkung zwischen NOM und Zn schwach aus. Zudem wurde in den Versuchen mit dem Kationenaustauschergel festgestellt, dass, falls es überhaupt zu einer Komplexierung von Zn durch NOM kommt, diese Komplexe sehr schnell zerfallen. Bei der Passage durch die Säule konnten somit gebildete Zn-NOM-Komplexe dissoziieren, und das freie Zn konnte am Quarz adsorbieren. Diese Beobachtungen stimmen mit anderen Studien überein, in denen kein Einfluss von NOM auf den Transport von Zn durch Sandsäulen feststellbar war [129, 212].

Ein Co-Transport von Zn durch mineralische Partikel fand nicht statt. Wie aus den Adsorptionsexperimenten ersichtlich war, fiel die Adsorption von Zn an den Tonmineralen schwach aus. Da nur ein geringer Teil der injizierten Minerale (1-2 %) die Säule passierten, ist davon auszugehen, dass so wenig Zn transportiert wurde, dass die Konzentrationen selbst mit den verwendeten empfindlichen Geräten analytisch nicht mehr zu erfassen waren. Dies bedeutet aber auch, dass dem kolloidalen

Zn-Transport keine Bedeutung zukommt.

In den Pb-Versuchen mit Wasser als Eluent wurde kein Durchbruch festgestellt. Wurde NOM-Lösung als Eluent benutzt, so ließ sich bei  $\text{pH} = 5$  ein geringer Durchbruch der injizierten Pb-Menge beobachten. Bei  $\text{pH} = 7$  wurde ein etwas höherer Anteil des Pb durch NOM transportiert. Dies ist auf die mit dem pH-Wert steigende Bindung von Pb an NOM und die langsamere Dissoziationskinetik der Pb-NOM-Komplexe bei höherem pH-Wert zurückzuführen.

Zu einem Transport von Pb durch mineralische Partikel kam es im Falle von MM mit Wasser als Eluent bei  $\text{pH} = 7$  und mit NOM-Lösung als Eluent bei beiden pH-Werten. Ein Transport von KAO-Partikeln durch die Säule wurde nicht festgestellt. Somit erfolgte auch kein Co-Transport adsorbierter Metallionen. In den Versuchen mit MM wurden Al-Wiederfindungen (als Tracer für MM) bei  $\text{pH} = 7$  von 2,2 % mit Wasser als Eluent und von 1,0 % mit NOM-Lösung als Eluent ermittelt. Entsprechend fiel die Wiederfindung von Pb in den Versuchen mit Wasser höher aus als in den Versuchen mit NOM. Der Anteil der mobilen Kolloide bestimmt also den Anteil des direkt transportierten Metalls. Auch bei  $\text{pH} = 5$  wurde ein direkter Durchbruch bei Injektion der Pb-haltigen MM-Suspension auf die mit NOM-Lösung durchströmte Säule gefunden. Da in diesem Fall kein Al am Säulenauslass detektiert wurde, ist davon auszugehen, dass das Pb durch NOM transportiert wurde. Die Bedeutung des kolloidalen bzw. NOM-getragenen Metalltransports wird ersichtlich, wenn man die hier erhaltenen Ergebnisse mit denjenigen einer Arbeit vergleicht, in der der Durchbruch von Pb in Abwesenheit von Kolloiden bei einem Retardationsfaktor von 100 erfolgte [213].

Insgesamt lässt sich ein größerer Einfluss von NOM auf die Mobilität von dreiwertigen Ionen als auf jene zweiwertiger Ionen feststellen. Dies stimmt mit Ergebnissen aus der Literatur gut überein [212]. Im Falle von Al und Fe kommt noch hinzu, dass diese Elemente selbst Kolloide durch Hydroxidbildung ausbilden, die je nach pH-Wert mobil sind. Ein Vergleich der mineralischen Kolloide MM und KAO zeigt, dass MM erwartungsgemäß mobiler ist als KAO. Das ist auf die höhere Oberflächenladung (Abstoßung) und die kleinere Partikelgröße, die aus SdFFF-Messungen ersichtlich war, zurückzuführen. Steigende Wiederfindungen an MM wurden mit steigendem pH-Wert aufgrund der höheren Oberflächenladung beobachtet.

## 4.7 Modellierung des NOM-getragenen Stofftransports

Der durch NOM verursachte Metalltransport wurde durch das in Kapitel 2.7.4 aufgestellte Modell beschrieben. Zur Berechnung wurde das Computerprogramm K1D benutzt. Die Eingangsparameter für die Berechnung des Anteils der Metalle, der

durch die NOM transportiert wird und somit nach einem ausgetauschten Bettvolumen die Quarzsandsäule verlässt, sind in externen Versuchen bestimmt worden. Das Modell beruht darauf, dass der Anteil eines Metalles, der bei der Säulenpassage aus seinem NOM-Komplex dissoziieren kann, zurückgehalten wird und nicht nach einem Bettvolumen eluiert.

Die Eingangsparameter für die Stofftransportmodellierung sind in Tabelle 4.18 aufgelistet. Der Parameter  $k_{diss}$  ist die Geschwindigkeitskonstante der Dissozia-

**Tabelle 4.18:** Eingangsparameter für die Stofftransportmodellierung.

	pH-Wert	$[MeNOM]_0$ $\mu\text{mol/L}$	$k_{diss}$ 1/s	$k_{ass}$ 1/s	$k_{ads}$ 1/s	$k_{des}$ 1/s
Al	5	10,0	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$10^{-10}$
	7	12,1	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$10^{-10}$
Fe	5	10,6	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$10^{-10}$
	7	10,8	$7,2 \cdot 10^{-6}$	$10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$10^{-10}$
Zn	5	9,8	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$10^{-10}$
	7	12,1	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$10^{-10}$
Pb	5	9,0	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$10^{-10}$
	7	10,6	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$10^{-10}$

tion der Metall-NOM-Komplexe. Er wurde aus den Kationenaustauschversuchen bestimmt. Es handelt sich dabei um den reziproken Wert der Zeitkonstanten  $t_1$ . In der Säule kann kein stationärer Zustand zwischen am Quarzsand adsorbierter Metallmenge und in Lösung verbleibender Metallkonzentration erreicht werden, da im Laufe der Transportstrecke immer neue reaktive Oberflächenbindungsplätze zur Verfügung gestellt werden. Deshalb wurde der Term  $[MeNOM]_{stat}$  in Gleichung 2.73 vernachlässigt und die Parameter für dieses Modell durch Anpassung an die Ergebnisse aus den Kationenaustauschversuchen neu berechnet. Der Parameter  $[MeNOM]_0$  ist ebenfalls neu berechnet worden. Er entspricht in etwa der Summe der Parameter  $[MeNOM]_0$  und  $[MeNOM]_{stat}$  in Tabelle 4.9, da hier davon ausgegangen wird, dass die gesamte gebundene Metallmenge ausgetauscht werden kann. Der Parameter  $k_{ass}$  ist die Geschwindigkeitskonstante der Bildung der Metall-NOM-Komplexe. Diese Konstante wurde willkürlich auf einen sehr kleinen Wert gesetzt, um diese Reaktion während des Transports durch die Säule bei der Modellierung zu vernachlässigen. Die injizierten Proben wurden vor ihrer Injektion mindestens zwei Wochen äquilibriert, damit die Bildung der Metall-NOM-Komplexe abgeschlossen

war. Die Konstante  $k_{ass}$  ist vor allem von Bedeutung, wenn der Einfluss der Äquilibrierungszeit auf den Wiedererhalt im Säulenversuch untersucht werden soll [184].

Für die Reaktion der Metallionen mit der Festphase wurde die Annahme getroffen, dass die Adsorption an der Festphase schneller als die Dissoziation der Metall-NOM-Komplexe erfolgt. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da sonst kein direkter Durchbruch der Metalle in den Säulenversuchen gefunden worden wäre. Weiterhin wurde angenommen, dass die Desorptionskinetik sehr langsam ist. Eine relativ zum Wassertransport in der Säule schnelle Desorptionskinetik hätte zu einem ausgeprägten Tailing der bei  $R_f = 1$  eluierenden Peaks geführt, da retardierte Metallionen gleich wieder desorbiert und somit nur gering retardiert worden wären. In den Säulenversuchen konnte ein solcher Kurvenverlauf nicht festgestellt werden. Somit ist auch diese Annahme gerechtfertigt. Damit wurde die Dissoziationskinetik der Metall-NOM-Komplexe als geschwindigkeitsbestimmender Schritt festgelegt. Aus diesen Überlegungen resultieren die Annahmen für die in Tabelle 4.18 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten für die Adsorption  $k_{ads}$  und die Desorption  $k_{des}$ .

Der Vergleich der Wiederfindungen aus den Experimenten und den Modellberechnungen ist in Tabelle 4.19 aufgeführt. Die Ergebnisse aus Experiment und Mo-

**Tabelle 4.19:** Vergleich der Wiederfindungen in % aus Experiment und Modellierung in den Säulenversuchen (n.d.: nicht detektierbar).

Element	experimentell		berechnet	
	pH = 5	pH = 7	pH = 5	pH = 7
Al	19	23	35	58
Fe	17	55	27	86
Zn	n.d.	n.d.	-	-
Pb	0,02	0,1	-	0,1

dellberechnung stimmen qualitativ überein. Aufgrund der vereinfachenden Annahmen und der zusätzlichen Prozesse, wie der Bildung von Al- und Fe-Kolloiden, die im Modell nicht berücksichtigt wurden, war eine bessere Übereinstimmung nicht zu erwarten. Allerdings konnten die Tendenzen, die in den Säulenversuchen ermittelt wurden, durch Modellrechnungen mit Parametern, die in Schüttelversuchen bestimmt wurden, gut abgebildet werden. Ein deutlicher Unterschied zwischen den zwei- und dreiwertigen Ionen wurde sowohl in den Versuchen als auch in den Berechnungen gefunden. Dadurch wird die Bedeutung der Dissoziationskinetik, die für

die dreiwertigen Ionen wesentlich langsamer verlief als für die zweiwertigen Ionen, untermauert. Der Anstieg der Wiederfindung, der für die dreiwertigen Ionen mit steigendem pH-Wert festgestellt wurde, konnte durch die Modellberechnungen qualitativ beschrieben werden. Auch die höhere Wiederfindung von Fe im Vergleich zu Al bei  $\text{pH} = 7$  wurde durch das Modell vorausgesagt.

Die berechneten Werte für die Wiederfindungen waren in allen Fällen höher als die gemessenen Werte. Der Grund dafür kann in der Hydroxidbildung von Al und Fe gesehen werden. Wie in den SEC-ICPMS-Messungen gezeigt werden konnte, wurden bei höheren pH-Werten sowohl in den Lösungen ohne NOM als auch in den NOM-haltigen Lösungen verstärkt Kolloide gebildet. Aus den Säulenversuchen ohne NOM ist ersichtlich, dass diese Kolloide bei  $\text{pH} = 7$  auch mobil waren. Diese Kolloide wurden bei Anwesenheit von NOM in verringertem Maße ausgebildet, sodass die Wiederfindungen in den Experimenten mit NOM sanken. Zudem wird in der Literatur angegeben, dass die Partikelgröße von Fe-Kolloiden kleiner ist als jene von Fe-NOM-Aggregaten [214, 102]. Daraus kann geschlossen werden, dass die Aggregate bei der Säulenpassage ausfiltriert wurden. Bei der Bestimmung der Dissoziationskinetik lagen die Al- und Fe-NOM-Kolloide auch vor, sodass eine langsame Dissoziationsgeschwindigkeit ermittelt wurde. Diese war bei der Berechnung des Stofftransports für zu hohe berechnete Wiederfindungen verantwortlich.

Für Zn konnte die Dissoziationskinetik seiner NOM-Komplexe mit der Kationenaustauschmethode nicht bestimmt werden, da die Geschwindigkeitskonstanten des Kationenaustauschs aus der Lösung für die Lösungen mit und ohne NOM gleich groß waren. Somit stellt die Geschwindigkeitskonstante des Kationenaustauschs die Untergrenze für die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation dar. Diese Konstante wurde für die Stofftransportmodellierung verwendet. Es ergab sich keine Wiederfindung in Experiment und Modellberechnung.

Im Falle von Pb wurde experimentell ein Durchbruch von 0,02 % bei  $\text{pH} = 5$  festgestellt, der sich durch die Modellierung nicht abbilden ließ. Dafür wurden für die Versuche bei  $\text{pH} = 7$  identische Werte für Experiment und Modellberechnung erzielt. Allerdings muss in diesem Zusammenhang berücksichtigt werden, dass die ermittelten Werte für die Wiederfindungen von Pb wegen der sehr geringen Konzentrationen mit einer gewissen experimentellen Unsicherheit belastet sind.

Ein Experte ist ein Mann, der hinterher genau sagen kann, warum seine Prognose nicht gestimmt hat.

Winston Spencer Churchill

## 5 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, durch Kombination verschiedener experimenteller Methoden und Analysetechniken einen Einblick in den kolloidgetragenen Metalltransport zu gewinnen. Außerdem sollte der Einfluss natürlicher organischer Substanzen (NOM) auf die Adsorption von Metallionen an mineralischen Kolloiden und Festphasen untersucht werden. Säulen- und Schüttelversuche dienten zur Untersuchung von Metalltransport bzw. Metalladsorption an mineralischen Festphasen. Doppelter Ansatz der Proben, einmal in demineralisiertem Wasser und einmal in einer Lösung, die NOM in einer definierten DOC-Konzentration enthielt, ermöglichte es, den Einfluss der organischen Liganden auf diese Prozesse zu quantifizieren. Zum besseren Verständnis der beobachteten Effekte wurde die Wechselwirkung von Metallionen mit NOM mithilfe spezieller analytischer Verfahren weiter charakterisiert. Ziel war es insbesondere, die Größenfraktionen der NOM zu identifizieren, die für die Bindung von Metallionen von Bedeutung sind. Zur Auftrennung der NOM wurden analytische Techniken wie die Größenausschlusschromatographie (SEC) und die Asymmetrische Fluss Feld-Fluss Fraktionierung AF<sup>4</sup> genutzt. Die elementspezifische Detektion erfolgte durch Kopplung eines Massenspektrometers mit induktiv gekoppeltem Plasma an die genannten Trenntechniken. Die Dissoziationskinetik der Metall-NOM-Komplexe konnte mit einer Kationenaustauschmethode bestimmt werden. Die Charakterisierung des Dreikomponentensystems Metallion-NOM-Tonmineralpartikel erfolgte ebenfalls mit einer Kopplungstechnik. Zur Auftrennung der Tonmineralpartikel nach Größe wurde die Sedimentations Feld-Fluss Fraktionierung, zur elementspezifischen Detektion die ICPMS oder die ICPAES eingesetzt.

**NOM-Metall-Bindungsstärke** Anhand der SEC-ICPMS- und der AF<sup>4</sup>-ICPMS-Messungen konnte ermittelt werden, wie stabil die Bindung zwischen Metallionen und NOM ausgebildet war. Bei der Trennung verblieben unterschiedliche Mengen an Metall auf der Trennsäule bzw. wurden durch die Membran abgetrennt. Je stabiler die Bindung der Metalle an die NOM war, umso höher fiel die erzielte Wiederfindung

aus. Es zeigte sich dabei, dass Zn nur sehr labil an NOM gebunden ist. Für Pb wurde eine stärkere Bindung festgestellt. Am stärksten war die Wechselwirkung zwischen den dreiwertigen Metallionen Al und Fe und den NOM. Die SEC-ICPMS-Ergebnisse zeigten ferner, dass die Metalle bevorzugt an die hochmolekulare Fraktion der NOM gebunden sind. Lediglich für Al wurde eine relativ homogene Verteilung über alle Größenbereiche gefunden. Bei Zugabe von Al und Fe zu der originalen NOM-Lösung entstanden Kolloide durch die Bildung von Aluminium- bzw. Eisenhydroxid. Diese Kolloide enthielten auch organisches Material. Die Hydroxidbildung von Al und Fe wurde mittels SEC-ICPMS auch für Proben, die keine NOM enthielten, bestätigt. Diese Ergebnisse ermöglichten die genauere Interpretation der Ergebnisse aus den Säulenversuchen.

**Trenneigenschaften der Säulen** Die SEC-ICPMS-Messungen wurden mit denselben Proben, aber unterschiedlichen Trennsäulen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Säulen unterschiedlich gut geeignet sind, um Metall-NOM-Komplexe zu untersuchen. Als gut geeignet erwies sich die Säule Superdex 75 HR. Diese Säule zeigte relativ geringe spezifische Wechselwirkungen mit der organischen Materie und den Metallionen. Des Weiteren konnte bei dieser Säule eine relativ geringe Ionenstärke im Eluent eingesetzt werden, um eine gute Trennung der NOM zu erreichen. Wichtig sind auch die im Vergleich zur Säule TSK HW50 S kürzere Analysezeit von etwa 30 min und die geringere Dispersion. Die kurze Analysezeit ist insbesondere wichtig, da die ICPMS eine instrumentell bedingte Drift aufweist, die nicht vollständig durch die Verwendung eines internen Standards ausgeglichen werden kann. Die geringe Dispersion führt zu einer geringen Verdünnung der injizierten Probe bei der Trennung und ermöglicht so die Erfassung kleiner Elementkonzentrationen. Durch kurze Analysezeiten zeichnete sich auch die Säule TSK G3000 PWXL aus. Mit dieser Säule wurden besonders niedrige Wiederfindungen an Metallionen ermittelt. Daraus kann geschlossen werden, dass diese Säule eine große Anzahl an Bindungsstellen für Metallionen besitzt. Freie und labil gebundene Metallionen wurden bei der Trennung ausgetauscht, sodass eine eindeutige Interpretation der Chromatogramme möglich war. Wenngleich die mit den verschiedenen Säulen erzielten Werte quantitativ nicht übereinstimmten, so wurde doch auf qualitativer Basis eine gute Übereinstimmung untereinander und mit den Ergebnissen aus den AF<sup>4</sup>-ICPMS-Messungen erzielt.

**Liganden-Austausch-Kinetik** Mithilfe der SEC-ICPMS-Kopplung wurde darüber hinaus die Umkomplexierungskinetik von Metall-NOM-Komplexen bestimmt. Nach Zugabe des starken Komplexbildners EDTA zu der Lösung mit Metall-NOM-Komplexen konnte die zeitliche Zunahme der Metall-EDTA- und die Abnahme der Metall-NOM-Komplexe durch Auftrennung der beiden Komplexe mit dem chromatographischen System quantifiziert werden. Die Ermittlung von Geschwindigkeits-

konstanten gelang für die Elemente Al und Fe. Die Umkomplexierung der Elemente Pb und Zn verlief so schnell, dass sie mit diesem System nicht erfassbar war, diejenige von Fe schneller als die von Al. Das stimmt mit der Austauschgeschwindigkeit von Wassermolekülen aus der Ligandensphäre der Metallionen gut überein. Diese Geschwindigkeit ist für jedes Metall unterschiedlich und ein Maß dafür, wie schnell Metalle Komplexe bilden können. Die mathematische Beschreibung der Daten gelang mit einem Modell, welches berücksichtigt, dass sich ein stationärer Zustand zwischen den durch beide Liganden (NOM und EDTA) komplexierten Metallkonzentrationen einstellen kann. Diese Anteile wurden mithilfe der Modellrechnung für die dreiwertigen Metallionen ermittelt. Daraus lässt sich schließen, dass die Bindungsstärke der Metall-NOM-Komplexe in kinetischer und thermodynamischer Hinsicht für dreiwertige Ionen höher ist als für zweiwertige Ionen.

Die Dissoziationskinetik der Metall-NOM-Komplexe wurde außerdem in Kationenaustauschexperimenten mit einem Gel, an welchem NOM nicht adsorbieren, ermittelt. Es stellte sich heraus, dass für Zn die Dissoziationskinetik so schnell verlief, dass sie weder in der Originalprobe HO16 orig noch in den metall-dotierten Proben von der Austauschkinetik von Zn am Gel unterschieden werden konnte. Für Pb wurde ebenfalls eine sehr schnelle Dissoziation der NOM-Komplexe festgestellt, die sich allerdings von der Austauschkinetik „freier“ Pb-Ionen am Gel deutlich unterschied. Für die Probe HO16 orig ergab sich eine langsamere Dissoziation der NOM-Komplexe als für die metall-dotierten Proben. Daraus kann geschlossen werden, dass sich bei geringer Metallkonzentration kinetisch stabilere Komplexe ausbilden. Langsamer lief die Dissoziation der Fe- und Al-NOM-Komplexe ab. In der Originalprobe HO16 orig erfolgte die Dissoziation der Fe-NOM-Komplexe schneller als die der Al-Komplexe. Das stimmt mit den Ergebnissen aus den Umkomplexierungsexperimenten mit EDTA überein. In den mit Al und Fe dotierten Proben wurde bei  $\text{pH} = 7$  eine umgekehrte Reihenfolge festgestellt. Das ist auf die starke Hydroxidbildung von Fe bei diesem pH-Wert zurückzuführen. Die Ermittlung der Dissoziationskinetik der Metall-NOM-Komplexe lieferte zwei wichtige Ergebnisse: Zum einen konnte gezeigt werden, dass bei der Charakterisierung der Metall-NOM-Komplexe mittels SEC- oder  $\text{AF}_4$ -ICPMS-Kopplung aufgrund ihrer schnellen Dissoziation mit einer Veränderung der Komplexe während der Trennung zu rechnen ist. Zum anderen wurden Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziation für die Vorausberechnung des durch NOM transportierten Metallanteils in Säulenversuchen bestimmt.

**Adsorptionsgleichgewicht** In Schüttelversuchen wurde der Einfluss von NOM auf die Adsorption der Metallionen an mineralischen Kolloiden und Quarz untersucht. Dazu wurden Adsorptionsisothermen von Metallionen in An- und Abwesenheit von NOM aufgenommen und die Ergebnisse verglichen. Es zeigte sich, dass in Abwesenheit von NOM an Montmorillonit höhere Metall-Beladungen als an Kao-

linit erreicht wurden. Da Montmorillonit eine höhere negative Überschussladung, spezifische Oberfläche und Kationenaustauschkapazität besitzt, entspricht dies den Erwartungen. Weiterhin wurde in An- und Abwesenheit von NOM bei  $\text{pH} = 7$  erwartungsgemäß eine höhere Adsorption der Metalle Aluminium, Zink und Blei festgestellt als bei  $\text{pH} = 5$ . Eine Ausnahme hiervon stellte die Adsorption von Fe an Kaolinit in Anwesenheit von NOM dar. Durch die feste Bindung von Fe an NOM und die mit steigendem pH-Wert fallende NOM-Adsorption kam es zu einer geringeren Fe-Adsorption bei  $\text{pH} = 7$  als bei  $\text{pH} = 5$ . In diesem Fall wurde die Adsorption von Fe durch die Adsorption von NOM bestimmt, an die Fe gebunden war.

Bei Zugabe von NOM schwächte sich die Adsorption aller Metalle ab, da durch die Komplexbildung der Metallionen mit NOM die Adsorption der Metalle herabgesetzt wurde (konkurrierende Komplexbildung). Eine Abschwächung der Adsorption durch NOM wurde insbesondere auch für die Metalle Zn und Pb festgestellt, obwohl in den SEC-ICPMS-Messungen nur eine geringe Bindung dieser Metalle an NOM gefunden wurde. In diesem Zusammenhang ist zu berücksichtigen, dass es sich um unterschiedliche Versuchsanordnungen handelt, die unterschiedliche Aussagen liefern: Während im Schüttelversuch die konditionelle Bindungskonstante der Metall-NOM-Komplexe von entscheidender Bedeutung ist, so ist es bei den SEC-Messungen die Kinetik der Dissoziation der Metall-NOM-Komplexe. Für Metall-NOM-Komplexe mit hoher Bindungsstärke, aber schneller Dissoziationskinetik wäre in den SEC-ICPMS-Messungen keine Bindung des Metalls an NOM nachweisbar, da beim fortschreitenden Transport in der Trennphase immer neue Adsorbensoberfläche für Metallionen angeboten wird, während in den Schüttelversuchen ein deutlicher Einfluss von NOM auf die Adsorption der Metalle festgestellt werden könnte.

Es hat sich gezeigt, dass der Einfluss von NOM auf die Adsorption der verschiedenen Metalle für Eisen am größten war. Außerdem wurde ein stärkerer Einfluss von NOM auf die Metalladsorption an Montmorillonit als an Kaolinit festgestellt. Der Grund dafür ist, dass im Falle von Montmorillonit als Adsorbens die Bildung ternärer Komplexe aufgrund der geringen NOM-Adsorption zu vernachlässigen war. An Kaolinit fand eine starke NOM-Adsorption statt. Somit kann es sowohl zur konkurrierenden Komplexbildung als auch zur Bildung ternärer Komplexe kommen. Diese beiden gegenläufigen Prozesse führten letztlich zu einem geringeren Einfluss von NOM auf die Metalladsorption an Kaolinit verglichen mit Montmorillonit.

**Partikelgrößen-Charakterisierung** Die Tonmineralsuspensionen wurden vor und nach Adsorption von Metallionen mithilfe der Sedimentations Feld-Fluss Fraktionierung (SdFFF) als Methode zur Größenfraktionierung von Partikeln charakterisiert. Diese Methode ist insbesondere gut für die Trennung von mineralischen Partikeln mit einer großen Dichtedifferenz zu Wasser geeignet. Durch die Aufzeichnung eines UV-Streulichtsignals am Auslass des Trennkanals konnte die Größenver-

teilung der Tonminerale ermittelt werden. Es wurden für beide Tonminerale Partikeldurchmesser von weniger als  $1\ \mu\text{m}$  gemessen, wobei Kaolinit größere Partikel als Montmorillonit ausbildete. Da es sich bei Montmorillonit im Gegensatz zu Kaolinit um ein quellfähiges Mineral handelt, welches sich in Wasser in Elementarschichten aufspalten kann, stimmt dies gut mit den Erwartungen überein. Vergleichende Messungen mit einer zweiten Methode zur Partikelgrößenbestimmung, der Photonenkorrelationsspektroskopie, ergaben Partikelgrößenverteilungen, die in derselben Größenordnung lagen wie jene, die mit der SdFFF ermittelt wurden.

Durch Kopplung der SdFFF mit ICPMS bzw. ICPAES konnte die elementare Zusammensetzung der Partikel bestimmt werden. Dazu wurde in Vorversuchen nachgewiesen, dass Partikel im Plasma der Analysengeräte vollständig atomisiert und ionisiert werden. Dies geschah durch Vergleich der ermittelten chemischen Zusammensetzung der Tonminerale mit zwei verschiedenen Methoden. Zum einen wurde der klassische Säuredruckaufschluss durchgeführt, zum anderen wurden die Suspensionen in einer Fließinjektionsanalyse direkt ins Plasma injiziert, nachdem mit Flüssigstandards kalibriert worden war. Die Ergebnisse ergaben für die meisten Elemente gute Übereinstimmung. Somit war die quantitative Erfassung der Elementzusammensetzung der Tonminerale gewährleistet.

Die Untersuchung der Suspensionen nach Adsorption von Metallionen an deren Oberfläche war nur für das verwendete Dreischichtmineral Montmorillonit möglich. Bei dem Zweischichtmineral Kaolinit wurde die Partikelgrößenverteilung vermutlich durch Aggregation derart stark verändert, dass die Partikel irreversibel im Kanal zurückgehalten wurden. Mit Hilfe der SdFFF-ICPMS konnte nachgewiesen werden, dass die Tonpartikel des Dreischichtminerals bei Adsorption von Metallionen aggregierten. Die Anwesenheit von NOM in der Suspension verringerte diese Aggregation aufgrund der Komplexbildung der Metallionen, welche die Adsorption der Metallionen an den Tonmineralen herabsenkte. Es konnte nachgewiesen werden, dass das Ausmaß der Aggregation vom adsorbierten Metall abhängig ist. Es wurde eine Zunahme der Aggregation von Zn über Pb und Al bis hin zu Fe festgestellt. Wie zu erwarten war, stieg die Aggregation der Tonmineralpartikel mit fallendem pH-Wert.

**Metalltransport** Zur Abschätzung des Transports von Metallionen in Quarzsandsäulen wurden Verteilungskoeffizienten zwischen den Metall-Lösungen und der Quarzphase ermittelt. Für die Elemente Al und Fe wurde eine deutliche Verringerung der Verteilungskoeffizienten durch die Anwesenheit von NOM gefunden. Für Pb war dies lediglich bei  $\text{pH} = 7$  der Fall, für Zn konnte kein Einfluss von NOM festgestellt werden. Die aus den Verteilungskoeffizienten abgeleiteten Retardationsfaktoren zeigen, dass mit Ausnahme von Al mit NOM kein Durchbruch der Metalle nach einem Bettvolumen zu erwarten ist, wenn Gleichgewichtsbedingungen in der Säule angenommen werden können.

In Säulenversuchen wurde der Einfluss von NOM und mineralischen Kolloiden auf den Transport von Metallionen untersucht. Im Zweiphasensystem Metallion-Festphase wurde bei  $\text{pH} = 5$  für kein Metallion ein direkter Durchbruch festgestellt. Bei  $\text{pH} = 7$  wurde ein Durchbruch von Al und Fe gefunden. Dieser Durchbruch kann auf die Bildung von Kolloiden durch Hydroxidbildung, welche durch SEC-ICPMS-Messungen nachgewiesen werden konnten, zurückgeführt werden. In Anwesenheit von NOM wurden Durchbrüche der Elemente Al, Fe und Pb bei beiden pH-Werten beobachtet. Die Wiederfindungen von Al und Fe fielen in den Versuchen mit NOM niedriger aus als in den Versuchen ohne NOM. Der Grund dafür liegt in der Komplexierung der Metalle durch die NOM, die das Ausmaß der Hydroxidbildung verringerte. Der Anteil der Metalle, welcher komplexiert wurde, konnte nach Dissoziation der Komplexe bei der Passage durch die Säule mit der Festphase wechselwirken und im Gegensatz zu den Hydroxiden retardiert werden. Für Zn wurde in keinem dieser Versuche ein Durchbruch nach einem Bettvolumen gefunden. Dies bestätigt die in den SEC-ICPMS-Messungen gefundene geringe Wechselwirkung zwischen Zn und NOM.

Ein Co-Transport der Metalle durch mineralische Kolloide wurde in einigen Fällen nachgewiesen. Wie die SdFFF-ICPMS-Messungen bereits zeigten, besitzt das Dreischichtmineral Montmorillonit eine kleinere Partikelgrößenverteilung und ist weniger anfällig für die Bildung von Aggregaten als das Zweischichtmineral Kaolinit. Daraus folgt, dass nur das Dreischichtmineral teilweise mobil in der Sandsäule war. Ein Co-Transport durch das Dreischichtmineral wurde für Pb ermittelt. Für Fe konnte kein Co-Transport ermittelt werden. Dies ist vermutlich auf die Aggregation der Mineralpartikel durch Fe, wie sie bereits in den SdFFF-ICPMS-Messungen beobachtet wurde, zurückzuführen. Zn wurde nicht in einem nachweisbaren Ausmaß durch mineralische Partikel transportiert, was sich aus der relativ schwachen Adsorption von Zn an die Minerale erklärt.

**Berechnung des Stofftransports** Der durch NOM verursachte Metalltransport konnte durch Modellberechnungen vorausgesagt werden. Das Modell geht davon aus, dass die Metall-NOM-Komplexe dissoziieren müssen, bevor das Metall mit der Festphase wechselwirken kann und somit retardiert wird. Als Eingangsparameter dienten die Werte aus der Dissoziationskinetik der Metall-NOM-Komplexe. Das Modell war qualitativ in der Lage, die großen Unterschiede, die zwischen drei- und zweiwertigen Ionen in Säulenversuchen gefunden wurden, zu beschreiben. Ebenso ließ sich die pH-Wert-Abhängigkeit gut voraussagen. Für Al und Fe ergaben sich allerdings z. T. beträchtliche Abweichungen zwischen Modellvorhersage und experimentell ermitteltem Wert. Der Grund hierfür liegt in der Hydroxidbildung dieser Metalle, die im Modell nicht berücksichtigt wurde. Für Zn und Pb wurden gute Übereinstimmungen von Modell und Experiment erzielt. Im Falle von Zn kam es zu keinem

Durchbruch des Metalls. Dies ergaben auch die Modellberechnungen. Hervorragende Übereinstimmung zwischen Berechnung und experimentellen Werten ergab sich für Pb. Der Vergleich der Ergebnisse aus den Säulenversuchen mit den Ergebnissen der Modellberechnungen zeigt, dass die Dissoziationskinetik der dominierende Parameter für den durch NOM bewirkten Metall-Transport ist. Die Ermittlung dieser Dissoziationskinetik erlaubt bereits eine gute Abschätzung des NOM-getragenen Metalltransports.



Wer alle seine Ziele erreicht,  
hat sie wahrscheinlich zu niedrig  
gewählt.

Herbert v. Karajan

## 6 Ausblick

Diese Arbeit konnte einige grundlegende Teilaspekte der komplexen Prozesse, in die Metalle in natürlichen Mehrkomponentensystemen involviert sind, beleuchten. Einige Fragen konnten nicht abschließend beantwortet werden, und viele Fragen sind im Laufe dieser Arbeit erst aufgeworfen worden. Es ergibt sich also ein weites Feld für anschließende Forschungsarbeiten. Die folgende Liste von Vorschlägen soll als Ideensammlung verstanden werden:

- **Verbesserung der SEC-ICPMS-Methode:** Nachdem in der vorliegenden Arbeit verschiedene Trennsäulen auf ihre Tauglichkeit für die Untersuchung von Metall-NOM-Komplexen getestet wurden, sind zukünftig die Wiederfindung und die Auflösung bei der chromatographischen Trennung weiter zu verbessern. Insbesondere könnten die adsorbierten Metalle durch eine Gradientenelution hin zu niedrigen pH-Werten oder zu hohen Ligandenkonzentrationen (z. B. EDTA) von der Säule desorbiert werden. Eine geschlossenen Massenbilanz wäre somit möglich.
- **Optimierung der AF<sup>4</sup>-ICPMS-Methode:** Bei den mit dieser Methode durchgeführten Messungen hat sich die Auswahl der Membran als schwierigster und für die Trennung bedeutendster Schritt erwiesen. Für die Untersuchung von Metall-NOM-Komplexen wäre eine Membran optimal, welche die freien Metallionen passieren ließe, hingegen die NOM und deren Metallkomplexe vollständig zurückhielte. Eine geeignetere Membran verspräche hier eine deutliche Verbesserung der Trennergebnisse. Die gute Auflösung der Methode, die geringen Nebeneffekte und die Möglichkeit, die Proben bei der Fokussierung aufzukonzentrieren, machen die Methode gerade bei geringen Metallkonzentrationen interessant und rechtfertigen weiteren Entwicklungsaufwand.
- **Untersuchung natürlicher mobiler Kolloide:** In der vorliegenden Arbeit wurde der kolloidale Stofftransport in Modellsystemen untersucht. Diese Wahl hat sich als gut erwiesen, da bereits hier die ablaufenden Prozesse komplex

und schwer erfassbar sind. Der nächste Schritt muss allerdings in Richtung reale Systeme gehen. Die Charakterisierung mobiler organischer/mineralischer Mischkolloide, wie sie in der Natur vorkommen, sollte mit den hier beschriebenen analytischen Verfahren möglich sein. Der Stofftransport von Metallen, die an diesen von Natur aus mobilen Kolloiden adsorbiert sind, ist von großem Interesse. Eine Modellierung der Transportergebnisse war nur für den NOM-getragenen Metalltransport möglich. Für die Modellierung des durch mineralische Kolloide verursachten Metalltransports fehlt noch ausreichend Information über den Transport der Partikel selbst. Erst wenn dieser verstanden und mathematisch beschreibbar ist, kann der Co-Transport modelliert werden.

- **Einbezug biologischer Prozesse:** Viele Prozesse, die in der Umwelt ablaufen, beruhen nicht allein auf physikalisch-chemischen Vorgängen, sondern auch auf biologischen Umsetzungen. So ist die Konzentration an NOM in den meisten Grundwässern gering, da die Stoffe bei der Bodenpassage umgesetzt werden. Somit erlischt auch ihr Einfluss auf den Transport von Kontaminanten. Der in Böden vielfach beobachtete Prozess der Podsolierung, bei dem ein Huminstoffanreicherungshorizont dicht von einem Eisenanreicherungshorizont gefolgt wird, ist ein gutes Beispiel dafür, dass Metalle nur transportiert werden, wenn sie an NOM gebunden sind. Des Weiteren können biologische Spezies Metalle aufnehmen oder an ihrer Zellmembran adsorbieren und so weiter transportieren. Biologische Prozesse auf ihre Bedeutung für die Metallverlagerung zu überprüfen, wäre ein wichtiger Schritt in zukünftigen Untersuchungen.

# Literaturverzeichnis

- [1] HEINTZ, A. und G. A. REINHARDT: *Chemie und Umwelt*. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig, 1996.
- [2] CHRISTENSEN, J. B., D. L. JENSEN und T. H. CHRSTENSEN: *Effect of Dissolved Organic Carbon on the Mobility of Cadmium, Nickel, and Zinc in Leachate Polluted Groundwater*. *Wat. Res.*, 30(12):3037–3049, 1996.
- [3] MCCARTHY, J. F. und J. M. ZACHARA: *Subsurface Transport of Contaminants*. *Environ. Sci. Technol.*, 23(5):496–502, 1989.
- [4] BUFFLE, J., K. J. WILKINSON, S. STOLL, M. FILELLA und J. ZHANG: *A Generalized Description of Aquatic Colloidal Interactions: The Three-Colloidal Component Approach*. *Environ. Sci. Technol.*, 32(19):2887–2899, 1998.
- [5] SWIFT, R. S.: *Macromolecular Properties of Soil Humic Substances: Fact, Fiction, and Opinion*. *Soil Science*, 164(11):790–802, 1999.
- [6] WERSHAW, R. L.: *Molecular Aggregation of Humic Substances*. *Soil Science*, 164(11):803–813, 1999.
- [7] FRIMMEL, F. H. und L. HUBER: *Influence of Humic Substances on the Aquatic Adsorption of Heavy Metals on Defined Mineral Phases*. *Environ. Intern.*, 22(5):507–517, 1996.
- [8] THURMAN, E. und R.L. MALCOLM: *Preparative Isolation of Aquatic Humic Substances*. *Environ. Sci. Technol.*, 15:463–466, 1981.
- [9] AIKEN, G. R.: *A Critical Evaluation of the Use of Macroporous Resin for the Isolation of Aquatic Humic Substances*. In: FRIMMEL, F. H. und R. F. CHRISTMAN (Herausgeber): *Humic Substances and Their Role in the Environment*, Seiten 15–30. John Wiley & Sons, Chichester, 1988.
- [10] MEIER, M., K. NAMJESNIK-DEJANOVIC, P. A. MAURICE, Y.-P. CHIN und G. R. AIKEN: *Fractionation of Aquatic Natural Organic Matter upon Sorption to Goethite and Kaolinite*. *Chemical Geology*, 157(3):275–284, 1999.

- [11] MULLER, F. L. L. und D. R. KESTER: *Kinetic Approach to Trace Metal Complexation in Seawater: Application to Zinc and Cadmium*. Environ. Sci. Technol., 24(2):234–242, 1990.
- [12] AHRLAND, S., S. J. CLATT und W. R. DAVIES: *The Relative Affinities of Ligand Atoms for Acceptor Molecules and Ions*. Quart. Rev. London, 12:265, 1958.
- [13] PEARSON, R. G.: *Hard and Soft Acids and Bases*. J. Am. Chem. Soc., 85:3533, 1963.
- [14] SAVORY, J. und M. R. WILLIS: *Aluminum*. In: MERIAN, E. (Herausgeber): *Metals and Their Compounds in the Environment*, Seiten 715–741. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1991.
- [15] HOLLEMAN, A. F., E. WIBERG und N. WIBERG: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, 1995.
- [16] HUEBERS, H. A.: *Iron*. In: MERIAN, E. (Herausgeber): *Metals and Their Compounds in the Environment*, Seiten 945–958. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1991.
- [17] BOWEN, H. J. M.: *Environmental Chemistry of the Elements*. Academic Press, New York - London, 1979.
- [18] LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG (Herausgeber): *Schwermetalle in den Sedimenten der Fließgewässer Baden-Württembergs*. Karlsruhe, 1996.
- [19] OHNESORGE, F. K. und M. WILHELM: *Zinc*. In: MERIAN, E. (Herausgeber): *Metals and Their Compounds in the Environment*, Seiten 1309–1342. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1991.
- [20] NIAGRU, J. O.: *The Biogeochemistry of Lead in the Environment*. Elsevier/Nofth-Holland, Amsterdam, 1978.
- [21] PERMINOVA, I. V., F. H. FRIMMEL, D. V. KOVALEVSKII, G. ABBT-BRAUN, A. V. KUDRYAVTSEV und S. HESSE: *Development of a Predictive Model for Calculation of Molecular Weight of Humic Substances*. Wat. Res., 32(3):872–881, 1998.
- [22] AIKEN, G. R. und R. L. MALCOLM: *Molecular Weight of Aquatic Fulvic Acids by Vapor Pressure Osmometry*. Geochim. Cosmochim. Acta, 51:2177–2184, 1987.

- [23] WERSHAW, R. L.: *Application of a Membrane Model to the Sorptive Interactions of Humic Substances*. Environ. Health Perspect., 83:191–203, 1989.
- [24] PICCOLO, A.: *New Insights on the Conformational Structure of Humic Substances as Revealed by Size Exclusion Chromatography*. In: DROZD, J., S. S. GONET, N. SENESI und J. WEBER (Herausgeber): *The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection*, Seiten 19–35. IHSS Polish Society of Humic Substances, 1997.
- [25] CONTE, P. und A. PICCOLO: *High Pressure Size Exclusion Chromatography (HPSEC) of Humic Substances*. Chemosphere, 38(3):517–528, 1998.
- [26] PERMINOVA, I. V.: *Size Exclusion Chromatography of Humic Substances: Complexities of Data Interpretation Attributable to Non-Size Exclusion Effects*. Soil Science, 164(11):834–840, 1999.
- [27] DE NOBILI, M. und Y. CHEN: *Size Exclusion Chromatography of Humic Substances: Limits, Perspectives and Prospectives*. Soil Science, 164(11):825–833, 1999.
- [28] GOSH, K. und M. SCHNITZER: *Macromolecular Structures of Humic Substances*. Soil Science, 129(5):266–276, 1980.
- [29] CHEN, Y. und M. SCHNITZER: *Viscosity Measurements on Soil Humic Substances*. Soil Sci. Soc. Am. J., 40:866–872, 1976.
- [30] WILSON, M. A., P. F. BARRON und A. H. GILLMAN: *The Structure of Freshwater Humic Substances as Revealed by  $^{13}\text{C}$ -NMR Spectroscopy*. Geochim. Cosmochim. Acta, 45:1743–1750, 1981.
- [31] HATCHER, P. G., R. ROWAN und M. A. MATTINGLY:  *$^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR of Marine Humic Acids*. Organ. Geochem., 2:77–85, 1980.
- [32] HERZOG, H., S. HAIBER, P. BURBA und J. BUDDRUS: *Quantification of Partial Structures of Aquatic Humic Substances by  $^1\text{H}$ -NMR under WATR Conditions*. Fres. J. Anal. Chem., 359:167–170, 1997.
- [33] SCHULTEN, H.-R., G. ABBT-BRAUN und F. H. FRIMMEL: *Time-Resolved Pyrolysis Field Ionization Mass Spectrometry of Humic Materials Isolated from Freshwater*. Environ. Sci. Technol., 21(4):349–357, 1987.
- [34] ABBT-BRAUN, G., F. H. FRIMMEL und H.-R. SCHULTEN: *Structural Investigations of Aquatic Humic Substances by Pyrolysis-Field Ionization Mass Spectrometry and Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry*. Wat. Res., 23(12):1579–1591, 1989.

- [35] SCHULTEN, H.-R. und G. GLEIXNER: *Analytical Pyrolysis of Humic Substances and Dissolved Organic Matter in Aquatic Systems: Structure and Origin*. Wat. Res., 33(11):2489–2498, 1999.
- [36] KUMKE, M. U., G. ABBT-BRAUN und F. H. FRIMMEL: *Time-Resolved Fluorescence Measurements of Aquatic Natural Organic Matter (NOM)*. Acta hydrochim. hydrobiol., 26(2):73–81, 1998.
- [37] KORSHIN, G. V., M. U. KUMKE, C.-W. LI und F. H. FRIMMEL: *Influence of Chlorination on Chromophores and Fluorophores in Humic Substances*. Environ. Sci. Technol., 33(8):1207–1212, 1999.
- [38] ABBT-BRAUN, G.: *Praktische Aspekte von Huminstoffen*. In: FRIMMEL, F. H. (Herausgeber): *Wasserchemie für Ingenieure*. Oldenburg Verlag München, 1993.
- [39] JAHNEL, J. B., P. ILIEVA, G. ABBT-BRAUN und F. H. FRIMMEL: *Aminosäuren und Kohlenhydrate als Strukturbestandteile von refraktären organischen Säuren*. Vom Wasser, 90:205–216, 1998.
- [40] FRIMMEL, F. H.: *Development in Aquatic Humic Chemistry*. Agronomie, 20:451–463, 2000.
- [41] SCHACHTSCHABEL, P., H.-P. BLUME, G. BRÜMMER, K.-H. HARTGE und U. SCHWERTMANN: *Lehrbuch der Bodenkunde*. Ferdinand Enke Verlag, 13. Auflage, Stuttgart, 1992.
- [42] LEE, C.-M.: *Töne zur physikalisch-chemischen Abwasserreinigung*. Doktorarbeit, Universität Karlsruhe, Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen, 1990.
- [43] LAGALY, G.: *Reaktionen der Tonminerale*. In: JASMUND, K. und G. LAGALY (Herausgeber): *Tonminerale und Tone*, Seiten 89–167. Steinkopf Verlag Darmstadt, 1993.
- [44] SCHMITT, D., A. MÜLLER, Z. CSÖGÖR, F. H. FRIMMEL und C. POSTEN: *The Adsorption Kinetics of Metal Ions onto Different Microalgae and Siliceous Earth*. Wat. Res., 35(3):779–785, 2001.
- [45] BERROW, M. L. und J. C. BURRIDGE: *Uptake, Distribution, and Effects of Metal Compounds on Plants*. In: MERIAN, E. (Herausgeber): *Metals and Their Compounds in the Environment*, Seiten 399–410. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1991.

- [46] OLSON, B. H. und A. K. PANIGRAHI: *Bacteria, Fungi and Blue-Green Algae*. In: MERIAN, E. (Herausgeber): *Metals and Their Compounds in the Environment*, Seiten 419–448. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1991.
- [47] HAPKE, H.-J.: *Metal Accumulation in the Food Chain and Load of Feed and Food*. In: MERIAN, E. (Herausgeber): *Metals and Their Compounds in the Environment*, Seiten 469–480. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1991.
- [48] HERTZ, J.: *Bioindicators for Monitoring Heavy Metals in the Environment*. In: MERIAN, E. (Herausgeber): *Metals and Their Compounds in the Environment*, Seiten 221–232. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1991.
- [49] STUMM, W.: *Chemistry of the Solid-Water Interface*. John Wiley & Sons, New York, 1992.
- [50] STUMM, W. und J. J. MORGAN: *Aquatic Chemistry*. John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [51] BUFFLE, J.: *Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach*. John Wiley & Sons, Chichester, 1988.
- [52] LEENHEER, J. A., G. K. BROWN, P. MACCARTHY und S. E. CABANISS: *Models of Metal Binding Structures in Fulvic Acid from the Suwannee River, Georgia*. Environ. Sci. Technol., 32(16):2410–2416, 1998.
- [53] FRIMMEL, F. H. und J. GEYWITZ: *Zur koordinativen Bindung von Metallionen an Gewässerhuminstoffe*. Fres. Z. Anal. Chem., 316:582–588, 1983.
- [54] RAVICHANDRAN, M., G. R. AIKEN, M. M. REDDY und J. N. RYAN: *Enhanced Dissolution of Cinnabar (Mercury Sulfide) by Dissolved Organic Matter Isolated from the Florida Everglades*. Environ. Sci. Technol., 32(21):3305–3311, 1998.
- [55] SCHROTH, B. K. und G. SPOSITO: *Effect of Landfill Leachate Organic Acids on Trace Metal Adsorption by Kaolinite*. Environ. Sci. Technol., 32(10):1404–1408, 1998.
- [56] TEMMINGHOFF, E. J. M., S. E. A. T. M. VAN DER ZEE und F. A. M. DE HAAN: *Copper Mobility in a Copper-Contaminated Sandy Soil as Affected by pH and Solid and Dissolved Organic Matter*. Environ. Sci. Technol., 31(4):1109–1115, 1997.
- [57] ALLEN, H. E. und D. J. HANSEN: *The Importance of Trace Metal Speciation to Water Quality Criteria*. Wat. Environ. Res., 68(1):42–54, 1996.

- [58] ARTINGER, R., B. KIENZLER, W. SCHÜSSLER und J. I. KIM: *Effects of Humic Substances on the  $^{241}\text{Am}$  Migration in a Sandy Aquifer: Column Experiments with Gorleben Groundwater/Sediment Systems*. J. Cont. Hydrol., 35:261–275, 1998.
- [59] WINNER, R. W. und J. D. GAUSS: *The Toxicity and Bioaccumulation of Cadmium and Copper as Affected by Humic Acid*. Aquat. Toxicol., 5:267–274, 1984.
- [60] WINNER, R. W. und J. D. GAUSS: *Relationship Between Chronic Toxicity and Bioaccumulation of Copper, Cadmium and Zinc as Affected by Water Hardness and Humic Acid*. Aquat. Toxicol., 8:149–161, 1986.
- [61] CHEN, Y., C. E. CLAPP, H. MAGEN und V. W. CLINE: *Stimulation of Plant Growth by Humic Substances: Effects of Iron Availability*. Special Publications of the Royal Society of Chemistry, 247:255–264, 2000.
- [62] PANDEYA, S. B., A. K. SINGH und P. DHAR: *Influence of Fulvic Acid on Transport of Iron in Soils and Uptake by Paddy Seedlings*. Plant and Soil, 198:117–125, 1998.
- [63] LOBARTINI, J. C., K. H. TAN und C. PAPE: *Dissolution of Aluminum and Iron Phosphate by Humic Acids*. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 29(5,6):535–544, 1998.
- [64] CZEKALLA, C. und K. WICHMANN: *Trockenfiltrationsversuche zur Aufbereitung eines Marschgrundwassers mit hohen Eisen-, Ammonium- und Huminstoffgehalten*. Vom Wasser, 85:183–197, 1995.
- [65] FRIMMEL, F. H. und T. GREMM: *The Importance for Element Speciation in Water Analysis - a Plea for Further Investigations*. Fres. J. Anal. Chem., 350:7–13, 1994.
- [66] CHRISTENSEN, J. B. und T. H. CHRISTENSEN: *The Effect of pH on the Complexation of Cd, Ni, and Zn by Dissolved Organic Carbon from Leachate-Polluted Groundwater*. Wat. Res., 34(15):3743–3754, 2000.
- [67] TAKACS, M., J. J. ALBERTS und P. K. EGEBERG: *Characterization of Natural Organic Matter from Eight Norwegian Surface Waters: Proton and Copper Binding*. Environment International, 25(2/3):315–323, 1999.
- [68] LINNIK, P. N. und I. V. ISKRA: *The Role of Dissolved Organic Substances in Migration of Zinc, Lead, and Cadmium in the Reservoirs on the Dnepr River*. Water Resources, 24(4):456–464, 1997.

- [69] PERDUE, E. M.: *Effects of Humic Substances on Metal Speciation*. In: SUF-FET, I. H. (Herausgeber): *Aquatic Humic Substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants*, Seiten 281–295. American Chemical Society, 1989.
- [70] ABBT-BRAUN, G. und F. H. FRIMMEL: *Restmetallgehalte isolierter Huminstoffe aus Erde, Moor und Deponie*. Acta hydrochim. hydrobiol., 18:649–656, 1990.
- [71] LEITA, L., M. DE NOBILI, L. CATALANO und A. MORI: *Formation and Voltammetric Characterization of Iron-Humate Complexes of Different Molecular Weight*. In: DAVIES, G. und E. A. GHABBOUR (Herausgeber): *Humic Substances II: Structures, Properties, and Uses*, Seiten 165–171. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1998.
- [72] XUE, H. B. und L. SIGG: *Zinc Speciation in Lake Waters and its Determination by Ligand Exchange with EDTA and Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry*. Anal. Chim. Acta, 284:505–515, 1994.
- [73] CABANISS, S. E. und M. S. SHUMAN: *Copper Binding by Dissolved Organic Matter: I. Suwannee River Fulvic Acid Equilibria*. Geochim. Cosmochim. Acta, 52:185–193, 1988.
- [74] WAITE, T. D. und F. M. M. MOREL: *Ligand Exchange and Fluorescence Quenching Studies of the Fulvic Acid-Iron Interaction*. Anal. Chim. Acta, 162:263–274, 1984.
- [75] SCHECK, C. F., F. H. FRIMMEL und A. M. BRAUN: *Metallionen als Löscher der Huminstoff-Lumineszenz*. Z. Naturforsch., 47b:399–405, 1992.
- [76] SPOSITO, G., N. SENESI und K. M. HOLTZCLAW: *Fluorescence Quenching and Copper Complexation by a Chestnut Leaf Litter Extract: Spectroscopic Evidence*. Soil Sci. Soc. Am. J., 52:632–636, 1988.
- [77] HERING, J. G. und F. M. M. MOREL: *Humic Acid Complexation of Calcium and Copper*. Environ. Sci. Technol., 22(10):1234–1237, 1988.
- [78] DE MORA, S. J. und R. M. HARRISON: *The Use of Physical Separation Techniques in Trace Metal Speciation Studies*. Wat. Res., 17(7):723–733, 1983.
- [79] NIFANTEVA, T. I., O. V. FEDOROVA, V. M. SHKINEV und B. Y. SPIVAKOV: *Ultrafiltration Determination of Stability Constants for Zinc Complexes of Natural-Water Humic Substances*. J. Anal. Chem., 53(7):645–648, 1998.

- [80] SEDLAK, D. L., J. T. PHINNEY und W. W. BEDSWORTH: *Strongly Complexed Cu and Ni in Wastewater Effluents and Surface Runoff*. Environ. Sci. Technol., 31(10):3010–3016, 1997.
- [81] WEBER, J. H.: *Binding and Transport of Metals by Humic Materials*. In: FRIMMEL, F. H. und R. F. CHRISTMAN (Herausgeber): *Humic Substances and Their Role in the Environment*, Seiten 165–178. John Wiley & Sons, 1988.
- [82] BURBA, P.: *Zur Analytik von Huminstoffen und ihren Metallspezies in Gewässern*. In: *Analytiker-Taschenbuch*, Seiten 45–70. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1998.
- [83] VOGL, J. und K. G. HEUMANN: *Determination of Heavy Metal Complexes with Humic Substances by HPLC/ICP-MS Coupling Using Isotope Dilution Technique*. Fres. J. Anal. Chem., 359:438–441, 1997.
- [84] RUIZ-HAAS, P., D. AMARASIRIWARDENA und B. XING: *Determination of Trace Metals Bound to Soil Humic Acid Species by Size Exclusion Chromatography and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. In: DAVIES, G. und E. A. GHABBOUR (Herausgeber): *Humic Substances. Structures, Properties, and Uses*, Seiten 147–163. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1998.
- [85] VOGL, J. und K. G. HEUMANN: *Development of an ICP-IDMS Method for Dissolved Organic Carbon Determinations and its Application to Chromatographic Fractions of Heavy Metal Complexes with Humic Substances*. Anal. Chem., 70(10):2038–2043, 1998.
- [86] RÄDLINGER, G. und K. G. HEUMANN: *Determination of Halogen Species of Humic Substances Using HPLC/ICP-MS Coupling*. Fres. J. Anal. Chem., 359:430–433, 1997.
- [87] SCHMITT, D., M. B. MÜLLER und F. H. FRIMMEL: *Metal Distribution in Different Size Fractions of Natural Organic Matter*. Acta hydrochim. hydrobiol., im Druck, 2001.
- [88] HASSELLÖV, M., B. LYVEN, C. HARALDSSON und W. SIRINAWIN: *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(16):3497–3502, 1999.
- [89] EXNER, A., M. THEISEN, U. PANNE und R. NIESSNER: *Combination of Asymmetric Flow Field-Flow Fractionation (AF<sup>4</sup>) and Total-Reflection X-Ray*

- Fluorescence Analysis (TXRF) for Determination of Heavy Metals Associated with Colloidal Humic Substances.* Fres. J. Anal. Chem., 366:254–259, 2000.
- [90] PANDEYA, S. B.: *Ligand Competition Method for Determining Stability Constants of Fulvic Acid Iron Complexes.* Geoderma, 58:219–231, 1994.
- [91] BRESNAHAN, W. T., C. L. GRANT und J. H. WEBER: *Stability Constants for the Complexation of Copper(II) Ions with Water and Soil Fulvic Acids Measured by an Ion Selective Electrode.* Anal. Chem, 50(12):1675–1679, 1978.
- [92] SHUMAN, M. S. und L. C. MICHAEL: *Application of the Rotating Disk Electrode to Measurement of Copper Complex Dissociation Rate Constants in Marine Coastal Samples.* Environ. Sci. Technol., 12(9):1069–1072, 1978.
- [93] HERING, J. G. und F. M. M. MOREL: *Kinetics of Trace Metal Complexation: Ligand-Exchange Reactions.* Environ. Sci. Technol., 24(2):242–252, 1990.
- [94] DE WIT, H. A., M. KOTOWSKI und J. MULDER: *Modeling Aluminum and Organic Matter Solubility in the Forest Floor Using WHAM.* Soil Sci. Soc. Am. J., 63:1141–1148, 1999.
- [95] BERGGREN, D. und J. MULDER: *The Role of Organic Matter in Controlling Aluminum Solubility in Acidic Mineral Soil Horizons.* Geochim. Cosmochim. Acta, 59(20):4167–4180, 1995.
- [96] SMITH, D. S. und J. R. KRAMER: *Fluorescence Analysis for Multi-Site Aluminum Binding to Natural Organic Matter.* Environement International, 25(2/3):295–306, 1999.
- [97] MAK, M. K. S. und C. H. LANGFORD: *A Kinetic Study of the Interaction of Hydrous Aluminum Oxide Colloids with a Well-Characterized Soil Fulvic Acid.* Can. J. Chem, 60:2023–2028, 1982.
- [98] PETTERSSON, C., K. HAKANSSON, S. KARLSSON und B. ALLARD: *Metal Speciation in a Humic Surface Water System Polluted by Acidic Leachates from a Mine Deposit in Sweden.* Wat. Res., 27(5):863–871, 1993.
- [99] SCHNITZER, M. und K. GOSH: *Characteristics of Water-Soluble Fulvic Acid-Copper and Fulvic Acid-Iron Complexes.* Soil Science, 134(6):354–363, 1982.
- [100] PEIFFER, S., K. WALTAN-DAY und D. L. MACALADY: *The Interaction of Natural Organic Matter with Iron in a Wetland (Tennessee Park, Colorado) Receiving Acid Mine Drainage.* Aquatic Geochemistry, 5:207–223, 1999.

- [101] HEIKKINEN, K.: *Organic Matter, Iron, and Nutrient Transport and Nature of Dissolved Organic Matter in the Drainage Basin of a Boreal Humic River in Northern Finland*. *Sci. Tot. Environ.*, 152:81–89, 1994.
- [102] LANGFORD, C. H., S. M. WONG und A. W. UNDERDOWN: *The Interaction of a Soil Fulvic Acid with Precipitating Hydrous Ferric Oxide at pH = 6*. *Can. J. Chem.*, 59:181–186, 1980.
- [103] EPHRAIM, J. H.: *Heterogeneity as a Concept in the Interpretation of Metal Ion Binding by Humic Substances. The Binding of Zinc by an Aquatic Fulvic Acid*. *Anal. Chim. Acta*, 267:39–45, 1992.
- [104] PINHEIRO, J. P., A. M. MOTA und M. F. BENEDETTI: *Lead and Calcium Binding to Fulvic Acids: Salt Effect and Competition*. *Environ. Sci. Technol.*, 33(19):3398–3404, 1999.
- [105] CHRISTENSEN, J. B., J. J. BOTMA und T. H. CHRISTENSEN: *Complexation of Cu and Pb by DOC in Polluted Groundwater: A Comparison of Experimental Data and Predictions by Computer Speciation Models (WHAM and MINTEQA2)*. *Wat. Res.*, 33(15):3231–3238, 1999.
- [106] PETROVIC, M., M. KASTELAN-MACAN und A. J. M. HORVAT: *Interactive Sorption of Metal Ions and Humic Acids onto Mineral Particles*. *Water, Air, and Soil Pollution*, 111:41–56, 1999.
- [107] HODEL, M., L. HUBER, M. LEHMANN, H. J. LENSING, B. HERRLING, F. H. FRIMMEL und H. PUCHELT: *Quantitative Wechselwirkungen zwischen Metallen und Mineralphasen unter Berücksichtigung natürlicher organischer Wasserinhaltsstoffe und Modellierung des Stofftransports im Grundwasser*. Veröffentlichungen des Lehrstuhls für Wasserchemie und der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, Heft 34, 1995.
- [108] WESTALL, J.: *MICROQL: II. Computation of Adsorption Equilibria in BASIC*. Swiss Federal Institute of Technology, Duebendorf, Schweiz, 1979.
- [109] ROBERTSON, A. P. und J. O. LECKIE: *Acid/Base, Copper Binding, and Cu<sup>2+</sup>/H<sup>+</sup> Exchange Properties of Goethite, an Experimental and Modeling Study*. *Environ. Sci. Technol.*, 32(17):2519–2530, 1998.
- [110] WEN, X., Q. DU und H. TANG: *Surface Complexation Model for the Heavy Metal Adsorption on Natural Sediment*. *Environ. Sci. Technol.*, 32(7):870–875, 1998.

- [111] FARLEY, K. J., D. A. DZOMBAK und F. M. M. MOREL: *A Surface Precipitation Model for the Sorption of Cations on Metal Oxides*. J. Colloid Interface Sci., 106(1):226–242, 1985.
- [112] KRAEPIEL, A. M. L., K. KELLER und F. M. M. MOREL: *On the Acid-Base Chemistry of Permanently Charged Minerals*. Environ. Sci. Technol., 32(19):2829–2838, 1998.
- [113] WANG, F. und J. CHEN: *Modeling Sorption of Trace Metals on Natural Sediments by Surface Complexation Model*. Environ. Sci. Technol., 31(2):448–453, 1997.
- [114] ODEN, W. I., G. AMY und M. CONKLIN: *Subsurface Interactions of Humic Substances with Cu(II) in Saturated Media*. Environ. Sci. Technol., 27(6):1045–1051, 1993.
- [115] DAVIS, J. A. und J. O. LECKIE: *Effect of Adsorbed Complexing Ligands on Trace Metal Uptake by Hydrous Oxides*. Environ. Sci. Technol., 12(12):1309–1315, 1978.
- [116] BENJAMIN, M. M. und J. O. LECKIE: *Conceptual Model for Metal-Ligand-Surface Interactions During Adsorption*. Environ. Sci. Technol., 15(9):1050–1057, 1981.
- [117] INSKEEP, W. P. und J. BAHAM: *Competitive Complexation of Cd(II) and Cu(II) by Water-Soluble Organic Ligands and Na-Montmorillonite*. Soil Sci. Soc. Am. J., 47:1109–1115, 1983.
- [118] LAXEN, D. P. H.: *Trace Metal Adsorption/Coprecipitation on Hydrous Ferric Oxide under Realistic Conditions*. Wat. Res., 19(10):1229–1236, 1985.
- [119] DAVIS, J. A.: *Complexation of Trace Metals by Adsorbed Natural Organic Matter*. Geochim Cosmochim. Acta, 48:679–691, 1984.
- [120] FAIRHURST, A. J., P. WARWICK und S. RICHARDSON: *The Effect of pH on Europium-Mineral Interactions in the Presence of Humic Acid*. Radiochim. Acta, 69:103–111, 1995.
- [121] FAIRHURST, A. J., P. WARWICK und S. RICHARDSON: *The Influence of Humic Acid on the Adsorption of Europium onto Inorganic Colloids as a Function of pH*. Colloids and Surfaces A, 99:187–199, 1995.
- [122] DÜKER, A., A. LEDIN, S. KARLSSON und B. ALLARD: *Adsorption of Zinc in Colloidal (Hydr)Oxides of Si, Al, and Fe in the Presence of a Fulvic Acid*. Applied Geochemistry, 10:197–205, 1995.

- [123] SCHMITT, D., H. E. TAYLOR, G. R. AIKEN, D. A. ROTH und F. H. FRIMMEL: *Influence of Natural Organic Matter on the Adsorption of Metal Ions onto Clay Minerals*. Environ. Sci. Technol., eingereicht, 2001.
- [124] EVANKO, C. R. und D. A. DZOMBAK: *Influence of Structural Features on Sorption of NOM-Analogue Organic Acids on Goethite*. Environ. Sci. Technol., 32(19):2846–2855, 1998.
- [125] SCHLAUTMANN, M. A. und J. J. MORGAN: *Adsorption of Aquatic Humic Substances on Colloidal-Size Aluminum Oxide Particles: Influence of Solution Chemistry*. Geochim. Cosmochim. Acta, 58(20):4293–4303, 1994.
- [126] SPECHT, C. H., M. U. KUMKE und F. H. FRIMMEL: *Characterization of NOM Adsorption to Clay Minerals by Size Exclusion Chromatography*. Wat. Res., 34(16):4063–4069, 2000.
- [127] WARWICK, P., A. HALI, V. PASHLEY, J. VAN DER LEE und A. MAES: *Zinc and Cadmium Mobility in Sand: Effects of pH, Speciation, Cation Exchange Capacity (CEC), Humic Acid and Metal Ions*. Chemosphere, 36(10):2283–2290, 1998.
- [128] NOWACK, B., H. XUE und L. SIGG: *Influence of Natural and Anthropogenic Ligands on Metal Transport during Infiltration of River Water to Groundwater*. Environ. Sci. Technol., 31(3):866–872, 1997.
- [129] FÖRSTNER, U., W. AHLF, W. CALMANO, C. SCHUMANN und C. SELHORN: *Wechselwirkungen zwischen gelösten und festen Metallspezies bei der Infiltration und Untergrundpassage*. DVGW Schriftenreihe Wasser, 45:105–129, 1985.
- [130] SONTHEIMER, H., B. R. FRICK, J. FETTIG, G. HÖRNER, C. HUBLE und G. ZIMMER: *Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung*. DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), 1985.
- [131] KLOTZ, D., H. LANG, H. MOSER und H. BEHRENS: *Ausbreitung von Radionukliden der Elemente I, Sr, Cs und Ce in oberflächennahen Lockergesteinen*. GSF Bericht, R 289, 1982.
- [132] KLOTZ, D.: *Säulenversuche zur Bestimmung von bodenphysikalischen Kenngrößen bei wassergesättigtem Fließen*. GSF Bericht, R 189, 1979.
- [133] KLOTZ, D. und H. LANG: *Experimentelle Untersuchungen zur Migration ausgewählter Radionuklide im Deckgebirge des Endlagerortes Gorleben, Untersuchungsprogramm IV*. GSF Bericht, 20/92, 1992.

- [134] MONTASER, A. (Herausgeber): *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Wiley-VCH, New York, 1998.
- [135] HEUMANN, K. G., L. ROTTMANN und J. VOGL: *Elemental Speciation with Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma Isotope Dilution Mass Spectrometry*. J. Anal. Atomic Spectr., 9:1351–1355, 1994.
- [136] BISSEN, M. und F.H. FRIMMEL: *Speciation of As(III), As(V), MMA, and DMA in Contaminated Soil Extracts by HPLC-ICP/MS*. Fres. J. Anal. Chem., 367:51–55, 2000.
- [137] MURPHY, D. M., J. R. GARBARINO, H. E. TAYLOR, B. T. HART und R. BECKETT: *Determination of Size and Element Composition Distributions of Complex Colloids by Sedimentation Field-Flow Fractionation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. J. Chromatogr., 642:459–467, 1993.
- [138] TAYLOR, H. E., J. R. GARBARINO, D. M. MURPHY und R. BECKETT: *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry as an Element-Specific Detector for Field-Flow Fractionation Particle Separation*. Anal. Chem., 64(18):2036–2041, 1992.
- [139] TAYLOR, H. E., R. A. HUFF und A. MONTASER: *Novel Applications of ICPMS*. In: MONTASER, A. (Herausgeber): *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Seiten 681–807. Wiley-VCH, New York, 1998.
- [140] MORI, S. und H. G. BARTH: *Size Exclusion Chromatography*. Springer, Heidelberg, 1999.
- [141] POSNER, A. M.: *Importance of Electrolyte in the Determination of Molecular Weights by Sephadex Gel Filtration with Special Reference to Humic Acid*. Nature, 198(4886):1161–1163, 1963.
- [142] GJESSING, E. und G. F. LEE: *Fractionation of Organic Matter in Natural Waters on Sephadex Columns*. Environ. Sci. Technol., 1(8):631–638, 1967.
- [143] LINDQUIST, I.: *Adsorption Effects in Gel Filtration of Humic Acid*. Acta Chem. Scand., 21(9):2564–2566, 1967.
- [144] NEDDERMEYER, P. A. und L. B. ROGERS: *Gel Filtration Behavior of Inorganic Salts*. Anal. Chem., 40(4):755–762, 1968.
- [145] FUCHS, F. und A. HEIDT: *Application of Hydrophobic Interaction Chromatography (HIC) in Water Analysis*. Acta hydrochim. hydrobiol., 22:121–129, 1994.

- [146] SWIFT, R. S. und A. M. POSNER: *Gel Chromatography of Humic Acid*. J. Soil. Sci., 22(2):238–349, 1971.
- [147] CAMERON, R. S., R. S. SWIFT, B. K. THORNTON und A. M. POSNER: *Calibration of Gel Permeation Chromatography Materials for Use with Humic Acid*. J. Soil. Sci., 23(3):342–349, 1972.
- [148] GLOOR, R., H. LEIDNER, K. WUHRMANN und T. FLEISCHMANN: *Exclusion Chromatography with Carbon Detection. A Tool for Further Characterization of Dissolved Organic Carbon*. Wat. Res., 15:457–462, 1981.
- [149] FUCHS, F.: *Gelchromatographische Trennung von organischen Wasserinhaltsstoffen, Teil III*. Vom Wasser, 66:127–136, 1986.
- [150] HINE, P. T. und D. B. BURSIL: *Gel Permeation Chromatography of Humic Acid. Problems Associated with Sephadex Gel*. Wat. Res., 18(11):1461–1465, 1984.
- [151] HEJZLAR, J.: *Effect of Inorganic Salts and Adsorption in Sephadex-Gel Chromatography of Aquatic Organic Substances*. Wat. Res., 21(11):1311–1318, 1987.
- [152] CECCANTI, B., M. CALCINAI, M. BONMATI-PONT, C. CIARDI und R. TAR-SITANO: *Molecular Size Distribution of Soil Humic Substances with Ionic Strength*. Sci. Tot. Environ., 81:471–479, 1989.
- [153] CAMERON, R. S., B. K. THORNTON, R. S. SWIFT und A. M. POSNER: *Molecular Weight and Shape of Humic Acids from Sedimentation and Diffusion Measurements on Fractionated Extracts*. J. Soil. Sci., 23:394–408, 1972.
- [154] KNUUTINEN, J., L. VIRKKI, P. MANNILA und P. MIKKELSON: *High-Performance Liquid Chromatographic Study of Dissolved Organic Matter in Natural Waters*. Wat. Res., 22(8):985–990, 1988.
- [155] HUBER, S. A. und F. H. FRIMMEL: *Flow Injection Analysis of Organic and Inorganic Carbon in the Low-ppb Range*. Anal. Chem., 63(19):2122–2130, 1991.
- [156] PEURAVUORI, J. und K. PIHLAJA: *Molecular Size Distribution and Spectroscopic Properties of Aquatic Humic Substances*. Anal. Chim. Acta, 337:133–149, 1997.
- [157] GIDDINGS, J. C.: *A New Separation Concept Based on a Coupling of Concentration and Flow Nonuniformities*. Separation Science, 1:123–125, 1966.
- [158] GIDDINGS, J. C.: *Field-Flow Fractionation*. Sep. Sci. Technol., 19(11/12):831–847, 1984.

- [159] GIDDINGS, J. C., G. KARAIKAKIS, K. D. CALDWELL und M. N. MYERS: *Colloid Characterization by Sedimentation Field-Flow Fractionation. I. Monodisperse Populations*. J. Coll. Inter. Sci., 92(1):66–80, 1983.
- [160] TRI, N., K. CALDWELL und R. BECKETT: *Development of Electrical Field-Flow Fractionation*. Anal. Chem., 72(8):1823–1829, 2000.
- [161] BECKETT, R., Z. JUE und J. C. GIDDINGS: *Determination of Molecular Weight Distributions of Fulvic and Humic Acids Using Flow Field-Flow Fractionation*. Environ. Sci. Technol., 21(3):289–295, 1987.
- [162] GIDDINGS, J. C., F. J. F. YANG und M. N. MYERS: *Sedimentation Field-Flow-Fractionation*. Anal. Chem., 46(13):1917–1924, 1974.
- [163] KLEIN, T. und NIESSNER, R.: *Characterization of Heavy Metal-Containing Seepage Water Colloids by Flow FFF, Ultrafiltration, ELISA, and AAS*. Mikrochim. Acta, 129:47–55, 1998.
- [164] BECKETT, R., J. C. BIGELOW, Z. JUE und J. C. GIDDINGS: *Analysis of Humic Substances Using Flow Field-Flow Fractionation*. In: SUFFET, I. H. (Herausgeber): *Aquatic Humic Substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants*, Seiten 65–80. American Chemical Society, 1989.
- [165] LEAD, J. R., K. J. WILKINSON, E. BALNOIS, B. J. CUTAK, C. K. LARIVE, S. ASSEMI und T. BECKETT: *Diffusion Coefficients and Polydispersities of the Suwannee River Fulvic Acid: Comparison of Fluorescence Correlation Spectroscopy, Pulsed-Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance, and Flow Field-Flow Fractionation*. Environ. Sci. Technol., 34(16):3508–3513, 2000.
- [166] PELEKANI, C., G. NEWCOMBE, V. L. SNOEYINK, C. HEPPLWHITE, A. ASSEMI und R. BECKETT: *Characterization of Natural Organic Matter Using High Performance Size Exclusion Chromatography*. Environ. Sci. Technol., 33(16):2807–2813, 1999.
- [167] LEE, S. und J. C. GIDDINGS: *Experimental Observation of Steric Transition Phenomena in Sedimentation Field-Flow Fractionation*. Anal. Chem., 60(21):2328–2333, 1988.
- [168] MYERS, M. N. und J. C. GIDDINGS: *Properties of the Transition from Normal to Steric Field-Flow Fractionation*. Anal. Chem., 54(13):2284–2289, 1982.
- [169] YANG, F. J. F., M. N. MYERS und J. C. GIDDINGS: *Programmed Sedimentation Field-Flow Fractionation*. Anal. Chem., 46(13):1924–1930, 1974.

- [170] BECKETT, R.: *Field-Flow Fractionation-ICP-MS: A Powerful New Analytical Tool for Characterizing Macromolecules and Particles*. Atomic Spectroscopy, 12:228–232, 1991.
- [171] BLO, G., C. CONTADO, F. FAGIOLI, M. H. B. RODRIGUEZ und F. DONDI: *Analysis of Kaolin by Sedimentation Field-Flow Fractionation and Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Detection*. Chromatographia, 41(11/12):715–721, 1995.
- [172] RANVILLE, J. F., D. J. CHITTLEBOROUGH, F. SHANKS, R. J. S. MORRISON, T. HARRIS, F. DOSS und R. BECKETT: *Development of Sedimentation Field-Flow Fractionation - Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry for the Characterization of Environmental Colloids*. Anal. Chim. Acta, 381:315–329, 1999.
- [173] HASSELLÖV, M., B. LYVEN und R. BECKETT: *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, 1999.
- [174] PARKHURST, D. L.: *Users's Guide to Phreeqc - A Computer Program for Speciation, Reaction-Path, Advective-Transport, and Inverse Geochemical Calculations*. Water-Resources Investigation Report 95-4227, US Geological Survey, 1995.
- [175] PAPELIS, C., K. F. HAYES und J. O. LECKIE: *HYDRAQL - A Program for Computation of Chemical Equilibrium Compositions of Aqueous Batch Systems Including Surface Complexation Modeling of Ion Adsorption at the Oxide/Solution Interface*. User Manual, Stanford University, 1988.
- [176] ALLISON, J. D., D. S. BROWN und K. J. NOVO-GRADAC: *MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User Manual*. US Environmental Protection Agency Athens, GA, EPA/600/3-91/021, 1989.
- [177] TIPPING, E.: *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*. Comput. Geosci., 20:973–1023, 1994.
- [178] CEDERBERG, G. A., R. L. STREET und J. O. LECKIE: *A Groundwater Mass Transport and Equilibrium Chemistry Model for Multicomponent Systems*. Wat. Res. Res., 21(8):1095–1104, 1985.

- [179] BARRY, D. A. und G. SPOSITO: *Application of the Convection-Dispersion Model to Solute Transport in Finite Soil Columns*. Soil Sci. Soc. Am. J., 52:3–9, 1988.
- [180] SELIM, H. M., B. BUCHTER, C. HINZ und L. MA: *Modeling the Transport and Retention of Cadmium in Soils: Multireaction and Multicomponent Approaches*. Soil Sci. Soc. Am. J., 56:1004–1015, 1992.
- [181] DUNNIVANT, F. M., P. M. JARDINE, D. L. TAYLOR und J. F. MCCARTHY: *Cotransport of Cadmium and Hexachlorobiphenyl by Dissolved Organic Carbon through Columns Containing Aquifer Material*. Environ. Sci. Technol., 26(2):360–368, 1992.
- [182] PARKER, J. C. und R. VAN GENUCHTEN: *Determining Transport Parameters from Laboratory and Field Tracer Experiments*. Virg. Agric. Exp. Stn. Bull., 84-3, 1984.
- [183] McDONALD, M. G. und A. W. HARBAUGH: *A Modular Three-Dimensional Finite-Difference Ground-Water Flow Model: U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, Book 6*. 1988.
- [184] SCHÜSSLER, W., R. ARTINGER, B. KIENZLER und J. I. KIM: *Conceptual Modeling of the Humic Colloid-Borne Americium(III) Migration by a Kinetic Approach*. Environ. Sci. Technol., 23(12):2608–2611, 2000.
- [185] BRYAN, N. D., D. JONES, D. GRIFFIN, L. REGAN, S. KING, P. WARWICK, L. CARLSEN und P. BO: *Combined Mechanistic and Transport Modeling of Metal Humate Complexes*. In: BUCKAU, G. (Herausgeber): *Effects of Humic Substances on the Migration of Radionuclides: Complexation and Transport of Actinides*, Seiten 303–338. Second Technical Progress Report, FZKA 6324, 1999.
- [186] SCHÜSSLER, W., R. ARTINGER, J. I. KIM, N. D. BRYAN und D. GRIFFIN: *Numerical Modeling of Humic Colloid Borne Americium (III) Migration in Column Experiments Using the Transport/Speciation Code K1D and the KICAM Model*. J. Cont. Hydrol., im Druck, 2001.
- [187] LANKES, U.: *Festkörper-NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung von re-fraktären organischen Säuren in Gewässern*. Doktorarbeit, Universität Regensburg, Naturwissenschaftliche Fakultät III Biologie und vorklinische Medizin, 2001.

- [188] HOPP, W.: *Fluoreszenzspektroskopische und potentiometrische Untersuchungen aquatischer Huminstoffe und ihrer Komplexbildung mit Metallionen*. Doktorarbeit, Technische Universität München, Fakultät für Chemie, Biologie und Geowissenschaften, 1985.
- [189] FRIMMEL, F. H. und G. ABBT-BRAUN: *Basic Characterization of Reference NOM from Central Europe - Similarities and Differences*. *Environment International*, 25:191–207, 1999.
- [190] DIN 32645: *Chemical Analysis: Decision Limit, Detection Limit, and Determination Limit; Estimation in Case of Repeatability, Terms, Methods, Evaluation*. Beuth Verlag, Berlin, 1994.
- [191] SPECHT, C. H. und F. H. FRIMMEL: *Specific Interactions of Organic Substances in Size-Exclusion Chromatography*. *Environ. Sci. Technol.*, 34(11):2361–2366, 2000.
- [192] MÜLLER, M. B., D. SCHMITT und F. H. FRIMMEL: *Fractionation of Natural Organic Matter by Size Exclusion Chromatography - Properties and Stability of Fractions*. *Environ. Sci. Technol.*, 34(23):4867–4872, 2000.
- [193] ROTTMANN, L. und K. G. HEUMANN: *Determination of Heavy Metal Interactions with Dissolved Organic Materials in Natural Aquatic Systems by Coupling a High-Performance Chromatography System with an Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer*. *Anal. Chem.*, 66(21):3709–3715, 1994.
- [194] SRODON, J., V.A. DRITS, D. K. MCCARTY, J. C. C. HSIEH und D. D. EBERL: *Quantitative XRD Analysis of Clay-Rich Rocks from Random Specimens*. eingereicht bei *Clays and Clay Minerals*, 2001.
- [195] CHUNG, F. H.: *Quantitative Interpretation of X-ray Diffraction Patterns of Mixtures. I. Matrix Flushing Method for Quantitative Multicomponent Analysis*. *Journal of Applied Crystallography*, 7:519–525, 1974.
- [196] KAHR, G. und F. T. MADSEN: *Determination of the Cation Exchange Capacity and the Surface Area of Bentonite, Illite, and Kaolinite by Methylene Blue Adsorption*. *Applied Clay Science*, 9:327–336, 1995.
- [197] MEIER, L. P. und G. KAHR: *Determination of the Cation Exchange Capacity (CEC) of Clay Minerals Using the Complexes of Copper (II) Ion with Triethylenetetramine and Tetraethylenepentamine*. *Clays and Clay Minerals*, 47(3):386–388, 1998.

- [198] KABSCH-KORBUTOWICZ, M. und T. WINNICKI: *Application of Modified Polysulfone Membranes to the Treatment of Water Solutions Containing Humic Substances and Metal Ions*. Desalination, 105:41–49, 1996.
- [199] KABSCH-KORBUTOWICZ, M. und T. WINNICKI: *Removal of Heavy Metal Ions and Humic Substances from Water by Ultrafiltration Membranes*. Environ. Protection Eng., 1-4:21–33, 1995.
- [200] HUBER, S. A. und F. H. FRIMMEL: *Gelchromatographie mit Kohlenstoffdetektion (LC-OCD): Ein rasches und aussagekräftiges Verfahren zur Charakterisierung hydrophiler organischer Wasserinhaltsstoffe*. Vom Wasser, 86:277–290, 1996.
- [201] FLATEN, A.-K. und W. LUND: *Speciation of Aluminum in Tea Infusions Studies by Size Exclusion Chromatography with Detection by Post-Column Reaction*. Sci. Tot. Environ., 207:21–28, 1997.
- [202] ZERNICHOW, L. und W. LUND: *Size Exclusion Chromatography of Aluminum Species in Natural Waters*. Anal. Chim. Acta, 300:167–171, 1995.
- [203] ODEGARD, K. E. und W. LUND: *Multi-Element Speciation of Tea Infusion Using Cation-Exchange Separation and Size-Exclusion Chromatography in Combination with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. J. Anal. Atomic Spectrosc., 12:403–408, 1997.
- [204] THENG, B. K. G. und H. W. SCHARPENSEEL: *The Adsorption of <sup>14</sup>C-Labelled Humic Acid by Montmorillonite*. Proceedings of the International Clay Conference, Seiten 643–655, 1975.
- [205] JAMES, R. O. und T. W. HEALY: *Adsorption of Hydrolyzable Metal Ions at the Oxide-Water Interface III. A Thermodynamic Model of Adsorption*. J. Colloid Interface Sci., 40(1):65–81, 1971.
- [206] FRIMMEL, F. H.: *Komplexbildung durch Huminstoffe eines Braunwassersees*. Vom Wasser, 49:1–10, 1977.
- [207] ZUYI, T., C. TAIWEI, D. JINZHOU, D. XIONGXIN und G. YINGJIE: *Effect of Fulvic Acids on Sorption of U(VI), Zn, Yb, I, and Se(IV) onto Oxides of Aluminum, Iron and Silicon*. Applied Geochemistry, 15:133–139, 2000.
- [208] TARCHITZKY, J., Y. CHEN und A. BANIN: *Humic Substances and pH Effects on Sodium- and Calcium-Montmorillonite Flocculation and Dispersion*. Soil Sci. Soc. Am. J., 57:367–372, 1993.

- [209] TARCHITZKY, J., Y. GOLOBATI, R. KEREN und Y. CHEN: *Wastewater Effects on Montmorillonite Suspensions and Hydraulic Properties of Sandy Soils*. Soil Sci. Soc. Am. J., 63:554–560, 1999.
- [210] RAVICHANDRAN, M., G. R. AIKEN, J. N. RYAN und M. M. REDDY: *Inhibition of Precipitation and Aggregation of Metacinnabar (Mercury Sulfide) by Dissolved Organic Matter Isolated from the Florida Everglades*. Environ. Sci. Technol., 33(9):1418–1423, 1999.
- [211] GROLIMUND, D., M. ELIMELECH, M. BORKOVEC, K. BARMETTLER, R. KRETSCHMAR und H. STICHER: *Transport of in Situ Mobilized Colloidal Particles in Packed Soil Columns*. Environ. Sci. Technol., 32(22):3562–3569, 1998.
- [212] FRIMMEL, F. H., J. GEYWITZ und B. L. VELIKOV: *Modellversuche zum Ligandeneinfluss auf den Schwermetalltransport im Grundwasser*. Vom Wasser, 61:17–29, 1983.
- [213] PAPINI, M. P., Y. D. KAHIE, B. TROIA und M. MAJONE: *Adsorption of Lead at Variable pH onto a Natural Porous Medium: Modeling of Batch and Column Experiments*. Environ. Sci. Technol., 33(24):4457–4464, 1999.
- [214] LANGFORD, C. H. und T. R. KHAN: *Kinetics and Equilibrium of Binding of  $Fe^{3+}$  by a Fulvic Acid: A Study by Stopped Flow Methods*. Can. J. Chem., 53(20):2979–2984, 1975.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Verteilung der Hydrolyseprodukte von Aluminium in Abhängigkeit vom pH-Wert (berechnet mit Phreeqc: $c(\text{Al}) = 10^{-5}$ M, $\mu = 0,01$ M ( $\text{NaNO}_3$ ), $T = 25$ °C, luftgesättigt). . . . .	7
2.2	Verteilung der Hydrolyseprodukte von Eisen in Abhängigkeit vom pH-Wert (berechnet mit Phreeqc: $c(\text{Fe}) = 10^{-5}$ M, $\mu = 0,01$ M ( $\text{NaNO}_3$ ), $T = 25$ °C, luftgesättigt). . . . .	7
2.3	Verteilung der Hydrolyseprodukte von Zink in Abhängigkeit vom pH-Wert (berechnet mit Phreeqc: $c(\text{Zn}) = 10^{-5}$ M, $\mu = 0,01$ M ( $\text{NaNO}_3$ ), $T = 25$ °C, luftgesättigt). . . . .	8
2.4	Verteilung der Hydrolyseprodukte von Blei in Abhängigkeit vom pH-Wert (berechnet mit Phreeqc: $c(\text{Pb}) = 10^{-5}$ M, $\mu = 0,01$ M ( $\text{NaNO}_3$ ), $T = 25$ °C, luftgesättigt). . . . .	9
2.5	Größenspektrum aquatischer Moleküle und Partikel (modifiziert aus McCarthy und Zachara [3]). . . . .	10
2.6	Schematische Darstellung der Verknüpfung der Silikatschichten in verschiedenen Tonen (modifiziert aus Scheffer und Schachtschabel [41]).	13
2.7	Schematische Darstellung des Potenzialverlaufs von wichtigen Oberflächenkomplexierungsmodellen. $\sigma$ ist die Oberflächenladungsdichte ( $\text{C}/\text{m}^2$ ), $C$ ist die Kapazität der Helmholtzschicht ( $\text{C}/(\text{V m}^2)$ ) und $\Psi$ ist das Oberflächenpotenzial (V) (aus Westall [108]). . . . .	20
2.8	Mögliche Wechselwirkungen im Dreiphasensystem Metallion - Kolloid - Festphase; MeOx: Metalloxide, POM: partikuläres organisches Material (modifiziert aus McCarthy und Zachara [3]). . . . .	24
2.9	Schematische Darstellung der Anordnung der Quadrupolstäbe. . . . .	31
2.10	Darstellung des stabilen Bereichs beim Betrieb eines Quadrupols (aus Montaser et al. [134]). . . . .	34
2.11	Schematische Darstellung des Trennmechanismus bei der SEC (aus Mori und Barth [140]). . . . .	37
2.12	Hofmeistersche Ionenreihe (aus Fuchs und Heidt [145]). . . . .	38
2.13	Schematische Darstellung des Trennmechanismus bei der Fluss Feld-Fluss Fraktionierung. . . . .	40

2.14	Schematische Darstellung des Trennmechanismus bei der Sedimentations Feld-Fluss Fraktionierung (aus Giddings et al. [159]). . . . .	42
3.1	Anlagenschema der Säulenversuchsanlage. . . . .	67
4.1	Vergleich der Methoden SdFFF und PCS zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilungen der Tonminerale MM und KAO. . . . .	74
4.2	Wiederfindungen UV-Signal bei der SEC mit verschiedenen Trennsäulen und der AF <sup>4</sup> . . . . .	77
4.3	Wiederfindungen FD-Signal bei der SEC mit verschiedenen Trennsäulen und der AF <sup>4</sup> . . . . .	78
4.4	Chromatogramm aus dem präparativen SEC-System (UV und DOC-Konzentration) der Probe HO12 K. . . . .	81
4.5	Metallkonzentrationen in den Fraktionen aus der SEC-Trennung der Probe HO12 K. . . . .	82
4.6	Auf die DOC-Konzentration normierte Metallkonzentrationen aus der präparativen SEC-Trennung der Probe HO12 K. . . . .	83
4.7	UV- und FD-Signal eines SEC-Chromatogramms der Originalprobe HO16 orig (Trennsäule: TSK G3000 PWXL). . . . .	84
4.8	UV- und FD-Signal eines AF <sup>4</sup> -Fraktogramms von HO16 orig. . . . .	85
4.9	Element-Signale eines SEC-Chromatogramms von HO16 orig. . . . .	86
4.10	Element-Signale eines AF <sup>4</sup> -Fraktogramms von HO16 orig. . . . .	87
4.11	Wiederfindungen der Signale von HO16 orig bei der SEC-Trennung mit verschiedenen Trennsäulen und der AF <sup>4</sup> -Fraktionierung. . . . .	88
4.12	Vergleich der UV und FD-Signale in den SEC-Chromatogrammen der mit Al dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7 (Trennsäule: TSK G3000 PWXL). . . . .	90
4.13	Vergleich des Al-Signals in den SEC-Chromatogrammen der Originalprobe HO16 orig und den mit Al dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7 (Trennsäule: TSK G3000 PWXL). . . . .	91
4.14	Vergleich des Al-Signals in den AF <sup>4</sup> -Fraktogrammen von HO16 orig und der mit Al dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7. . . . .	92
4.15	Vergleich des Fe-Signals in den SEC-Chromatogrammen der Originalprobe HO16 orig und den mit Fe dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7 (Trennsäule: TSK G3000 PWXL). . . . .	93
4.16	Vergleich des Fe-Signals in den AF <sup>4</sup> -Fraktogrammen von HO16 orig und der mit Fe dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7. . . . .	94
4.17	Vergleich des Zn-Signals in den SEC-Chromatogrammen der Originalprobe HO16 orig und den mit Zn dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7 (Trennsäule: TSK G3000 PWXL). . . . .	95

4.18 Vergleich des Pb-Signals in den SEC-Chromatogrammen der Originalprobe HO16 orig und den mit Pb dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7 (Trennsäule: TSK G3000 PWWL).	96
4.19 SEC-ICPMS-Chromatogramme von Fe- und Al-Lösungen einer Konzentration von $10^{-5}$ M bei pH = 5 und pH = 7 (Trennsäule: Superdex 75 HR).	97
4.20 Wiederfindungen der Element-Signale in den metall-dotierten Proben bei pH = 5.	98
4.21 Wiederfindungen der Element-Signale in den metall-dotierten Proben bei pH = 7.	99
4.22 SEC-Chromatogramme zur Umkomplexierung von Al durch EDTA (Die Legende gibt die Zeiten der Probeninjektionen nach Zugabe von EDTA zur NOM-Lösung an).	102
4.23 SEC-Chromatogramme zur Umkomplexierung von Fe durch EDTA (Die Legende gibt die Zeiten der Probeninjektionen nach Zugabe von EDTA zur NOM-Lösung an).	102
4.24 Kinetik der Konzentrationsabnahme von Metall-NOM-Komplexen bei Zugabe von EDTA zu HO16 orig.	104
4.25 Kinetik des Kationenaustauschs von Al an Chelex-100.	106
4.26 Kinetik des Kationenaustauschs von Fe an Chelex-100.	107
4.27 Kinetik des Kationenaustauschs von Zn an Chelex-100.	107
4.28 Kinetik des Kationenaustauschs von Pb an Chelex-100.	108
4.29 Kinetik der Dissoziation der Metall-NOM-Komplexe in der Probe HO16 orig durch Kationenaustausch an Chelex-100.	111
4.30 Adsorptionskinetik von Pb an MM und KAO und Blank-Lösungen bei pH = 7 in An- und Abwesenheit von NOM.	114
4.31 pH-Werte vor und nach Adsorption von Pb an MM bei pH = 7 in An- und Abwesenheit von NOM.	114
4.32 Adsorption von NOM an KAO bei pH = 5. Die Fehlerbalken wurden aus Übersichtsgründen nicht dargestellt (s. Anhang F.5).	115
4.33 Adsorption von NOM an KAO bei pH = 7. Die Fehlerbalken wurden aus Übersichtsgründen nicht dargestellt (s. Anhang F.5).	116
4.34 Adsorption von NOM an MM bei pH = 5. Die Fehlerbalken wurden aus Übersichtsgründen nicht dargestellt (s. Anhang F.5).	117
4.35 Einfluss von NOM auf die Adsorptionsisothermen von Al an KAO bei pH = 5 und pH = 7 (Punkte: Messwerte, Linien: Isothermen nach Freundlich).	119
4.36 Lösungsrestkonzentrationen von Al nach Adsorption an MM als Funktion der Adsorbensmasse bei pH = 5.	120
4.37 Lösungsrestkonzentrationen von Al nach Adsorption an MM als Funktion der Adsorbensmasse bei pH = 7.	121

4.38	Lösungsrestkonzentrationen von Fe als Funktion der Adsorbensmasse nach Adsorption an MM. . . . .	122
4.39	Lösungsrestkonzentrationen von Fe als Funktion der Adsorbensmasse nach Adsorption an KAO. . . . .	123
4.40	Einfluss von NOM auf die Adsorptionsisothermen von Zn an KAO bei pH = 5 und pH = 7 (Punkte: Messwerte, Linien: Isothermen nach Freundlich). . . . .	124
4.41	Einfluss von NOM auf die Adsorptionsisothermen von Zn an MM bei pH = 5 und pH = 7 (Punkte: Messwerte, Linien: Isothermen nach Freundlich). . . . .	124
4.42	Einfluss von NOM auf die Adsorptionsisothermen von Pb an KAO bei pH = 5 und pH = 7 (Punkte: Messwerte, Linien: Isothermen nach Freundlich). . . . .	126
4.43	Einfluss von NOM auf die Adsorptionsisothermen von Pb an MM bei pH = 5 und pH = 7 (Punkte: Messwerte, Linien: Isothermen nach Freundlich). . . . .	126
4.44	Lösungsrestkonzentrationen als Funktion der eingesetzten Adsorbensmasse nach Adsorption an MM bei pH = 5 . . . . .	129
4.45	Lösungsrestkonzentrationen als Funktion der eingesetzten Adsorbensmasse nach Adsorption an MM bei pH = 7. . . . .	130
4.46	Lösungsrestkonzentrationen als Funktion der eingesetzten Adsorbensmasse nach Adsorption an KAO bei pH = 5. . . . .	131
4.47	Lösungsrestkonzentrationen als Funktion der eingesetzten Adsorbensmasse nach Adsorption an KAO bei pH = 7. . . . .	132
4.48	Auf das jeweilige Maximum normierte Al-Signal aus der SdFFF-ICPMS-Fraktionierung der originalen MM-Probe und von Suspensionen nach Adsorption von Al in An- und Abwesenheit von NOM. . . . .	134
4.49	Auf das jeweilige Maximum normierte Al-Signal aus der SdFFF-ICPMS-Fraktionierung von MM-Suspensionen nach Adsorption von Al bei verschiedenen pH-Werten in Abwesenheit von NOM. . . . .	135
4.50	Auf das jeweilige Maximum normierte Al-Signal aus der SdFFF-ICPMS-Fraktionierung der originalen MM-Suspensionen nach Adsorption verschiedener Metallionen bei pH = 5 ohne NOM. . . . .	136
4.51	Normierten Element-Signale aus der SdFFF-ICPMS-Fraktionierung von Suspensionen nach Adsorption der jeweiligen Elemente. . . . .	137
4.52	Wiederfindungen der Elemente bei der Fraktionierung der Tonmineralsuspensionen mittels SdFFF. . . . .	138
4.53	Zeitlicher Verlauf der el. Leitfähigkeit bei einem Tracerversuch. . . . .	140
4.54	Durchbruchskurven einer Pb-Lösung in Wasser bei pH = 5, einer Pb-NOM-Lösung bei pH = 5 und einer Pb-MM-Suspension in Wasser bei pH = 7. . . . .	142

B.1	PSS-Kalibrierung für die Trennsäule TSK G3000 PWXL. . . . .	195
B.2	PSS-Kalibrierung für die Trennsäule Superdex 75 HR. . . . .	196
B.3	PSS-Kalibrierung (linearer Teil) für die Trennsäule Superdex 75 HR. . . . .	196
B.4	PSS-Kalibrierung für die Trennsäule TSK HW50 S. . . . .	197
B.5	PSS-Kalibrierung (linearer Teil) für die Trennsäule TSK HW50 S. . . . .	197
B.6	PSS-Kalibrierung für die Asymmetrische Fluss Feld-Fluss Fraktionierung ( $\beta = 20$ mg/L, Eluent: 1 mM KCL, $V_{Inj} = 500$ $\mu$ L). . . . .	198
C.1	Vergleich der UV und FD-Signale in den SEC-Chromatogrammen der mit Fe dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7. . . . .	199
C.2	Vergleich der UV und FD-Signale in den SEC-Chromatogrammen der mit Zn dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7. . . . .	200
C.3	Vergleich der UV und FD-Signale in den SEC-Chromatogrammen der mit Pb dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7. . . . .	200
C.4	UV- und FD-Signal eines SEC-Chromatogramms der Originalprobe HO16 orig. . . . .	201
C.5	Element-Signale eines SEC-Chromatogramms von HO16 orig. . . . .	201
C.6	Vergleich der UV und FD-Signale in den SEC-Chromatogrammen der mit Al dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7. . . . .	202
C.7	Vergleich des Al-Signals in den SEC-Chromatogrammen der Originalprobe HO16 orig und den mit Al dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7. . . . .	202
C.8	Vergleich der UV und FD-Signale in den SEC-Chromatogrammen der mit Fe dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7. . . . .	203
C.9	Vergleich des Fe-Signals in den SEC-Chromatogrammen der Originalprobe HO16 orig und den mit Fe dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7. . . . .	203
C.10	Vergleich der UV und FD-Signale in den SEC-Chromatogrammen der mit Zn dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7. . . . .	204
C.11	Vergleich des Zn-Signals in den SEC-Chromatogrammen der Originalprobe HO16 orig und den mit Zn dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7. . . . .	204
C.12	Vergleich der UV und FD-Signale in den SEC-Chromatogrammen der mit Pb dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7. . . . .	205
C.13	Vergleich des Pb-Signals in den SEC-Chromatogrammen der Originalprobe HO16 orig und den mit Pb dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7. . . . .	205
C.14	UV- und FD-Signal eines SEC-Chromatogramms der Originalprobe HO16 orig. . . . .	206
C.15	Element-Signale eines SEC-Chromatogramms von HO16 orig. . . . .	206

C.16	Vergleich der UV und FD-Signale in den SEC-Chromatogrammen der mit Al dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7. . . . .	207
C.17	Vergleich des Al-Signals in den SEC-Chromatogrammen der Originalprobe HO16 orig und den mit Al dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7. . . . .	207
C.18	Vergleich der UV und FD-Signale in den SEC-Chromatogrammen der mit Fe dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7. . . . .	208
C.19	Vergleich des Fe-Signals in den SEC-Chromatogrammen der Originalprobe HO16 orig und den mit Fe dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7. . . . .	208
C.20	Vergleich der UV und FD-Signale in den SEC-Chromatogrammen der mit Zn dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7. . . . .	209
C.21	Vergleich des Zn-Signals in den SEC-Chromatogrammen der Originalprobe HO16 orig und den mit Zn dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7. . . . .	209
C.22	Vergleich der UV und FD-Signale in den SEC-Chromatogrammen der mit Pb dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7. . . . .	210
C.23	Vergleich des Pb-Signals in den SEC-Chromatogrammen der Originalprobe HO16 orig und den mit Pb dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7. . . . .	210
D.1	Vergleich der UV und FD-Signale in den AF <sup>4</sup> -Fraktogrammen der mit Al dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7. . . . .	211
D.2	Vergleich der UV und FD-Signale in den AF <sup>4</sup> -Fraktogrammen der mit Fe dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7. . . . .	212
D.3	Vergleich der UV und FD-Signale in den AF <sup>4</sup> -Fraktogrammen der mit Zn dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7. . . . .	213
D.4	Vergleich des Zn-Signals in den AF <sup>4</sup> -Fraktogrammen der Originalprobe HO16 orig und der mit Zn dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7. . . . .	213
D.5	Vergleich der UV und FD-Signale in den AF <sup>4</sup> -Fraktogrammen der mit Pb dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7. . . . .	214
D.6	Vergleich des Pb-Signals in den AF <sup>4</sup> -Fraktogrammen der Originalprobe HO16 orig und der mit Pb dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7. . . . .	214
E.1	UV-Absorption nach Zugabe von Methylenblau-Lösung zu einer KAO-Suspension. . . . .	215
E.2	UV-Absorption nach Zugabe von Methylenblau-Lösung zu einer MM-Suspension. . . . .	215
E.3	Röntgendiffraktometrie-Spektrum von KAO (K = Kaolinit). . . . .	216

E.4	Röntgendiffraktometrie-Spektrum von MM (I = Illit, S = Smectit, Q = Quarz, K = Kaolinit).	216
F.1	Adsorptionskinetik von Al an MM und KAO und Blank-Lösungen (ohne Tonminerale) bei pH = 5 in An- und Abwesenheit von NOM.	218
F.2	Adsorptionskinetik von Al an MM und KAO und Blank-Lösungen (ohne Tonminerale) bei pH = 7 in An- und Abwesenheit von NOM.	218
F.3	Adsorptionskinetik von Zn an MM und KAO und Blank-Lösungen (ohne Tonminerale) bei pH = 5 in An- und Abwesenheit von NOM.	219
F.4	Adsorptionskinetik von Zn an MM und KAO und Blank-Lösungen (ohne Tonminerale) bei pH = 7 in An- und Abwesenheit von NOM.	219
F.5	Adsorptionskinetik von Pb an MM und KAO und Blank-Lösungen (ohne Tonminerale) bei pH = 5 in An- und Abwesenheit von NOM.	220
F.6	pH-Werte vor und nach Adsorption von Al an KAO bei pH = 5 in An- und Abwesenheit von NOM.	230
F.7	pH-Werte vor und nach Adsorption von Al an MM bei pH = 5 in An- und Abwesenheit von NOM.	231
F.8	pH-Werte vor und nach Adsorption von Al an KAO bei pH = 7 in An- und Abwesenheit von NOM.	231
F.9	pH-Werte vor und nach Adsorption von Al an MM bei pH = 7 in An- und Abwesenheit von NOM.	232
F.10	pH-Werte vor und nach Adsorption von Fe an KAO bei pH = 5 in Anwesenheit von NOM.	232
F.11	pH-Werte vor und nach Adsorption von Fe an MM bei pH = 5 in Anwesenheit von NOM.	233
F.12	pH-Werte vor und nach Adsorption von Fe an KAO bei pH = 7 in Anwesenheit von NOM.	233
F.13	pH-Werte vor und nach Adsorption von Fe an MM bei pH = 7 in Anwesenheit von NOM.	234
F.14	pH-Werte vor und nach Adsorption von Zn an KAO bei pH = 5 in An- und Abwesenheit von NOM.	234
F.15	pH-Werte vor und nach Adsorption von Zn an MM bei pH = 5 in An- und Abwesenheit von NOM.	235
F.16	pH-Werte vor und nach Adsorption von Zn an KAO bei pH = 7 in An- und Abwesenheit von NOM.	235
F.17	pH-Werte vor und nach Adsorption von Zn an MM bei pH = 7 in An- und Abwesenheit von NOM.	236
F.18	pH-Werte vor und nach Adsorption von Pb an KAO bei pH = 5 in An- und Abwesenheit von NOM.	236
F.19	pH-Werte vor und nach Adsorption von Pb an MM bei pH = 5 in An- und Abwesenheit von NOM.	237

F.20	pH-Werte vor und nach Adsorption von Pb an KAO bei pH = 7 in An- und Abwesenheit von NOM. . . . .	237
G.1	DOC-Restkonzentrationen nach Adsorption an den Tonmineralen und in den Blank-Lösungen (ohne Tonminerale). . . . .	239
G.2	Metall-Restkonzentrationen nach Adsorption an den Tonmineralen und in den Blank-Lösungen (ohne Tonminerale) bei pH = 5. . . . .	241
G.3	Metall-Restkonzentrationen nach Adsorption an den Tonmineralen und in den Blank-Lösungen (ohne Tonminerale) bei pH = 7. . . . .	241

# Tabellenverzeichnis

2.1	Spezifische Oberflächen und Kationenaustauschkapazitäten verschiedener Tonminerale (aus Scheffer und Schachtschabel [41]). . . . .	14
2.2	Funktionelle Gruppen in NOM, die für die Komplexierung von Metallionen wichtig sind (aus Frimmel und Geywitz [53]). . . . .	16
2.3	Geschwindigkeitskonstanten des Wasseraustausches aus der Koordinationssphäre verschiedener Metall-Aquokomplexe (aus Stumm und Morgan [50]). . . . .	17
2.4	Übersicht über mögliche Interferenzen bei der analytischen Erfassung der Elemente Al, Fe, Zn und Pb mittels ICPMS. Die angegebenen Teilchen verstehen sich als einfach positiv geladene Ionen. . . . .	35
3.1	Wichtige Parameter von Hohlohseewasser. . . . .	55
3.2	Physikalische und chemische Angaben zum Quarz F34 (Herstellerangaben). . . . .	56
3.3	Typische Geräteeinstellungen für die Messungen am ICPMS. . . . .	57
3.4	Eigenschaften der eingesetzten SEC-Trennsäulen. . . . .	58
3.5	Trennbedingungen für die SEC-Messungen. . . . .	59
3.6	Trennbedingungen für die AF <sup>4</sup> -Messungen. . . . .	61
3.7	Trennbedingungen für die SdFFF-Messungen. . . . .	62
3.8	Konzentrationsbereiche der Adsorbentien in den Adsorptionsexperimenten. . . . .	65
4.1	Chemische Zusammensetzung von Quarz in mg/g. . . . .	71
4.2	Chemische Zusammensetzung der Tonminerale in mg/g (SA: Werte aus Säureaufschluss, FIA: Fließinjektionsanalyse). . . . .	72
4.3	Kationenaustauschkapazitäten von MM und KAO in meq/g. . . . .	73
4.4	Mineralogische Zusammensetzung von MM . . . . .	74
4.5	Mittlere Metallkonzentrationen der Probe HO12 K normiert auf die DOC-Konzentration in $\mu\text{g/g}$ . . . . .	80
4.6	Wiederfindungen der Metalle bei der präparativen SEC-Trennung der Probe HO12 K. . . . .	83
4.7	Parameter der Umkomplexierung von Al und Fe durch EDTA. . . . .	104

4.8	Parameter der Kationenaustauschkinetik von Metallionen an Chelex-100. . . . .	109
4.9	Parameter der Kationenaustauschkinetik von Metallionen aus Metall-NOM-Komplexen an Chelex-100. . . . .	110
4.10	Parameter der Dissoziationskinetik von Metall-NOM-Komplexen in der Probe HO16 orig durch Kationenaustausch an Chelex-100 bei pH = 5,8. . . . .	111
4.11	Freundlich-Parameter für die NOM-Adsorption. . . . .	118
4.12	Freundlich-Koeffizienten $K_F$ für die Metall-Adsorption. . . . .	128
4.13	Freundlich-Exponenten $n$ für die Metall-Adsorption. . . . .	128
4.14	Verteilungskoeffizienten $K_{D,ads}$ aus der Adsorption der Metallionen an Quarz. . . . .	133
4.15	Charakteristische Angaben zu den eingesetzten Quarzsandsäulen. . .	140
4.16	Aus dem Verteilungskoeffizienten $K_{D,ads}$ abgeschätzte Retardationsfaktoren $R_f$ für den Metalltransport durch eine Quarzsandsäule. . . .	141
4.17	Wiederfindungen der injizierten Elemente in den Säulenversuchen (Angaben in %, n.d.: nicht detektierbar). . . . .	143
4.18	Eingangsparameter für die Stofftransportmodellierung. . . . .	146
4.19	Vergleich der Wiederfindungen in % aus Experiment und Modellierung in den Säulenversuchen (n.d.: nicht detektierbar). . . . .	147
F.1	Abstufungen der Tonmineralkonzentrationen in den Adsorptionsexperimenten in mg/L. . . . .	217
F.2	Isothermen von Al an KAO und MM (Bei pH = 7 wurde keine Adsorption von Al an MM festgestellt). . . . .	221
F.3	Isothermen von Zn an KAO und MM. . . . .	222
F.4	Isothermen von Zn und Pb an MM. . . . .	222
F.5	Isothermen von Pb an KAO. . . . .	223
F.6	Isothermen von Al und Fe an KAO (Es wurde keine Adsorption von Al an MM festgestellt. . . . .	224
F.7	Isothermen von Fe und Zn an KAO. . . . .	225
F.8	Isothermen von Fe und Zn an MM. . . . .	225
F.9	Isothermen von Pb an KAO. . . . .	226
F.10	Isothermen von Pb an MM. . . . .	226
F.11	NOM-Adsorption bei der Adsorption von Al an KAO (An MM wurde keine Adsorption festgestellt). . . . .	227
F.12	NOM-Adsorption bei der Adsorption von Fe an KAO und MM (An MM bei pH = 7 wurde keine Adsorption festgestellt). . . . .	228
F.13	NOM-Adsorption bei der Adsorption von Zn an KAO und MM. . . .	228
F.14	NOM-Adsorption bei der Adsorption von Pb an KAO und MM. . . .	229

F.15 NOM-Adsorption bei der Adsorption von Zn und Pb an MM bei  
pH = 7). . . . . 229

G.1 pH-Werte vor und nach Adsorption an den Tonmineralen. . . . . 240



# A Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung	Einheit
$a$	Partikelradius	m
$a_i$	Aktivität einer Spezies i	mol/kg
$c$	molare Konzentration	mol/L
$c_0$	molare Ausgangskonzentration	mol/L
$c_{m,i}$	stöchiometrischer Koeffizient der Masterspezies m in der Spezies i	-
$D$	Diffusionskoeffizient	m <sup>2</sup> /s
$D_L$	longitudinaler Dispersionskoeffizient	m <sup>2</sup> /s
$d$	Partikeldurchmesser	m
$E_i$	elektrisches Feld in i-Richtung	V/m
$e$	Ladung eines Ions	eV
$F$	Querschnittsfläche einer Säule	m <sup>2</sup>
$F_f$	Querkraft	N
$f$	Reibungskoeffizient	g/s
$K$	Komplexierungskonstante	L/mol
$K_D$	Verteilungskoeffizient bei der SEC-Trennung	-
$K_{D,ads}$	Verteilungskoeffizient bei der Adsorption	m <sup>3</sup> /g
$K_F$	Freundlich-Konstante	(mol/g)/(mol/L) <sup>n</sup>
$K_L$	Löslichkeitsprodukt	variabel
$K_{Langmuir}$	Langmuir-Konstante	L/mol
$K_i$	thermodynamische Gleichgewichtskonstante	variabel
$k$	Boltzmann-Konstante	gm <sup>2</sup> /K/s <sup>2</sup>
$k_{ads}$	Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption von Metallionen	1/s
$k_{ass}$	Geschwindigkeitskonstanten der Assoziation von Metall-NOM-Komplexen	1/s
$k_{des}$	Geschwindigkeitskonstanten der Desorption von Metallionen	1/s

Symbol	Bedeutung	Einheit
$k_{diss}$	Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziation von Metall-NOM-Komplexen	1/s
$k_i$	Geschwindigkeitskonstanten von Komplexbildungsreaktionen	variabel
$L$	Lösemittelvolumen	L
$LC$	Loading Capacity	-
$L_K$	Länge des Kanals	m
$L_S$	Säulenlänge	m
$l$	mittlere Schichtdicke der Partikelwolke	m
$m$	Adsorbensmasse	g
$m_F$	Masse der Festphase	g
$m_{Ion}$	Masse eines Ions	g
$m_{aus}$	eluierte Substanzmasse	g
$m_{eff}$	effektive Masse	g
$m_{ein}$	injizierte Substanzmasse	g
$m_i$	Molalität einer Spezies i	mol/kg
$n$	Freundlich-Exponent	-
$n_i$	Stoffmenge einer Spezies i	mol
$q$	Beladung	mol/g
$q_0$	Anfangsbeladung	mol/g
$q_m$	Massenbeladung	g/g
$q_{max}$	maximale Beladung	mol/g
$R$	Retentionsverhältnis	-
$R_f$	Retardationsfaktor	-
$r_0$	halber Abstand zwischen Quadrupolstäben	m
$r_Z$	Radius der Zentrifuge	m
$s_D$	Diffusionsgeschwindigkeit der Partikel	m/s
$s_F$	Strömungsgeschwindigkeit	m/s
$s_S$	Sedimentationsgeschwindigkeit	m/s
$T$	Temperatur	K
$t_i$	Zeitkonstanten von Komplexbildungsreaktionen	min
$t_{i\%}$	Zeit nach i % eines Stoffes durch die Säule migriert sind	s
$t_R$	Retentionszeit	s
$U$	Spannung	V
$U_0$	Spannung an den Quadrupolstäben	V
$U_G$	Gleichspannung an den Quadrupolstäben	V

Symbol	Bedeutung	Einheit
$m_{ein}$	injizierte Substanzmasse	mg
$\dot{V}$	Volumenstrom	m <sup>3</sup> /s
$V_0$	Ausschlussvolumen der SEC-Säule	mL
$V_F$	Volumen der Festphase	m <sup>3</sup>
$V_H$	Hohlraumvolumen der Säule	m <sup>3</sup>
$V_R$	Retentionsvolumen	m <sup>3</sup>
$V_S$	Gesamtvolumen der Säule	m <sup>3</sup>
$V_c$	Volumenstrom des Querflusses	m <sup>3</sup> /s
$V_e$	Elutionsvolumen	mL
$V_{leer}$	Leervolumen des Kanals	m <sup>3</sup>
$V_p$	Permeationsvolumen der SEC-Säule	mL
$v_a$	Abstandsgeschwindigkeit	m/s
$v_F$	Fließgeschwindigkeit	m/s
$v_f$	Filtergeschwindigkeit	m/s
$v_T$	Transportgeschwindigkeit	m/s
$W$	Wiedererhalt	-
$W_{aq}$	Wassermasse einer Lösung	kg
$w$	Kanal Dicke	m
$X_{NOM}$	NOM-gebundener Metallanteil	-
$x$	Ortskoordinate	m
$y$	Ortskoordinate	m
$z$	Ortskoordinate	m
$z_i$	Ladung der Spezies i	-
$\beta$	Massenkonzentration	g/m <sup>3</sup>
$\epsilon$	Porosität einer Säulenpackung	-
$\epsilon_{eff}$	effektive Porosität einer Säulenpackung	-
$\gamma_i$	Aktivitätskoeffizient einer Spezies i	-
$\eta$	dynamische Viskosität	g/m/s
$\lambda$	Retentionsparameter	-
$\mu$	Ionenstärke	mol/L
$\rho_{bulk}$	Schüttdichte der Festphase	g/m <sup>3</sup>
$\rho_F$	Dichte der Festphase	g/m <sup>3</sup>
$\Delta\rho$	Dichtedifferenz	g/m <sup>3</sup>
$\sigma$	Halbwertsbreite	s
$\omega$	Kreisfrequenz	1/s

**Akronyme**

<b>Akronym</b>	<b>Bedeutung</b>
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AF <sup>4</sup>	Asymmetrische Fluss Feld-Fluss Fraktionierung
DOC	Dissolved Organic Carbon
FFF	Feld-Fluss Fraktionierung
ICPAES	Atomemissionspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICPMS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
KAK	Kationenaustauschkapazität
KAO	Kaolinit, Dorfner
KICAM	Kinetically Controlled Availability Model
MM	Montmorillonit K10, Fluka
PAK	Protonenaustauschkapazität
PCS	Photonenkorrelationsspektroskopie
PZC	Ladungsnullpunkt (Point of Zero Charge)
NOM	natürliche organische Substanzen (Natural Organic Matter)
SEC	Größenausschlusschromatographie (Size Exclusion Chromatography)
SdFFF	Sedimentations Feld-Fluss Fraktionierung
TOC	Total Organic Carbon

# B Molmassenkalibrierungen von SEC und AF<sup>4</sup>

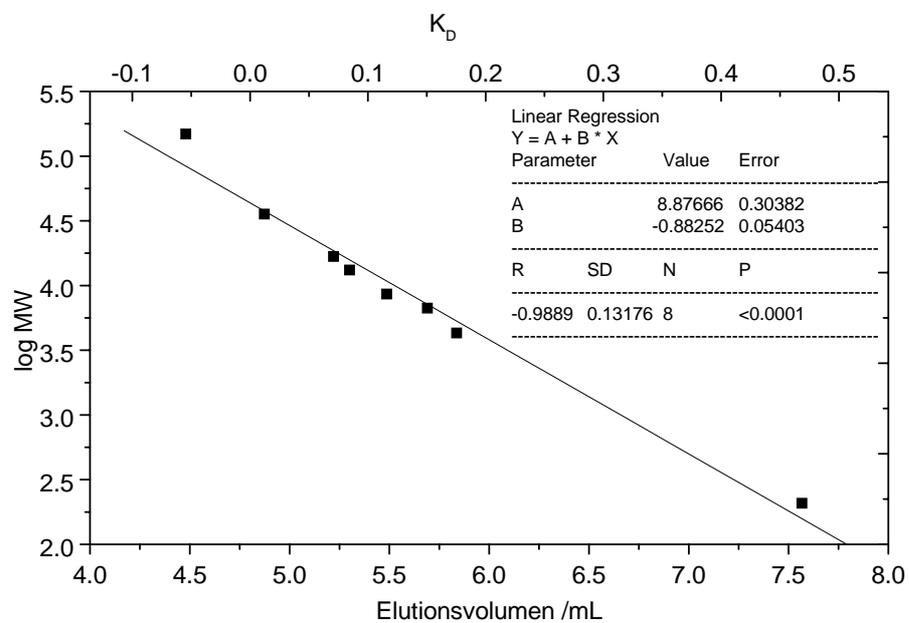


Abbildung B.1: PSS-Kalibrierung für die Trennsäule TSK G3000 PWXL.

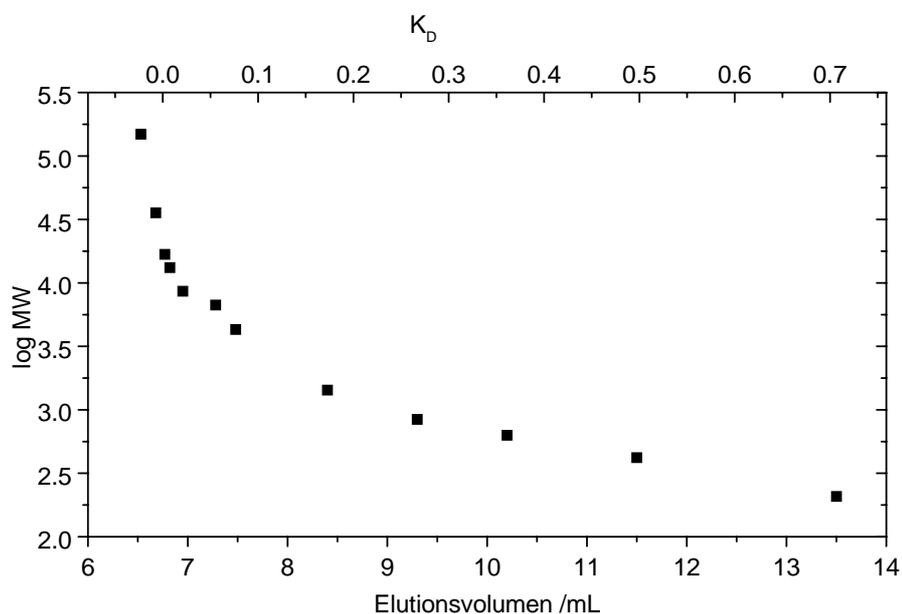


Abbildung B.2: PSS-Kalibrierung für die Trennsäule Superdex 75 HR.

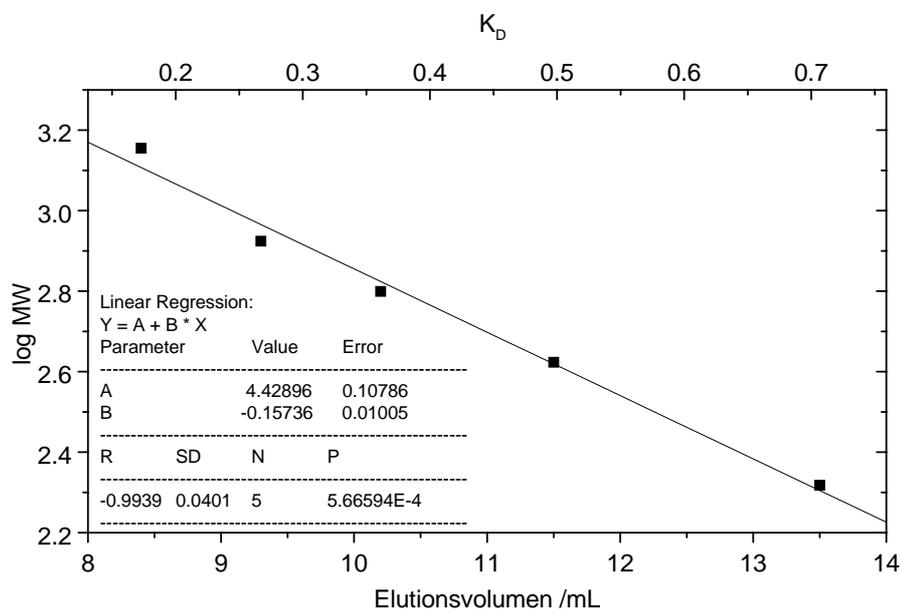


Abbildung B.3: PSS-Kalibrierung (linearer Teil) für die Trennsäule Superdex 75 HR.

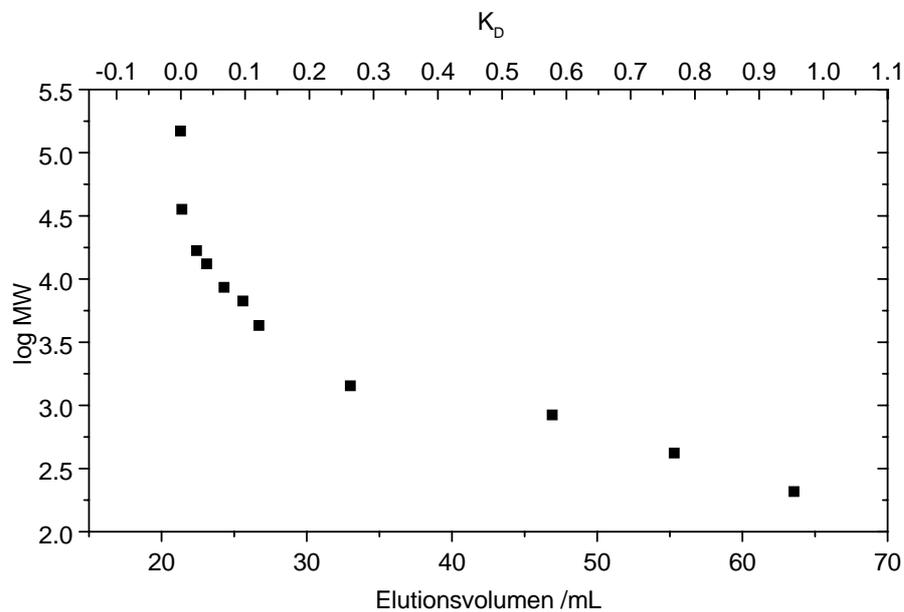


Abbildung B.4: PSS-Kalibrierung für die Trennsäule TSK HW50 S.

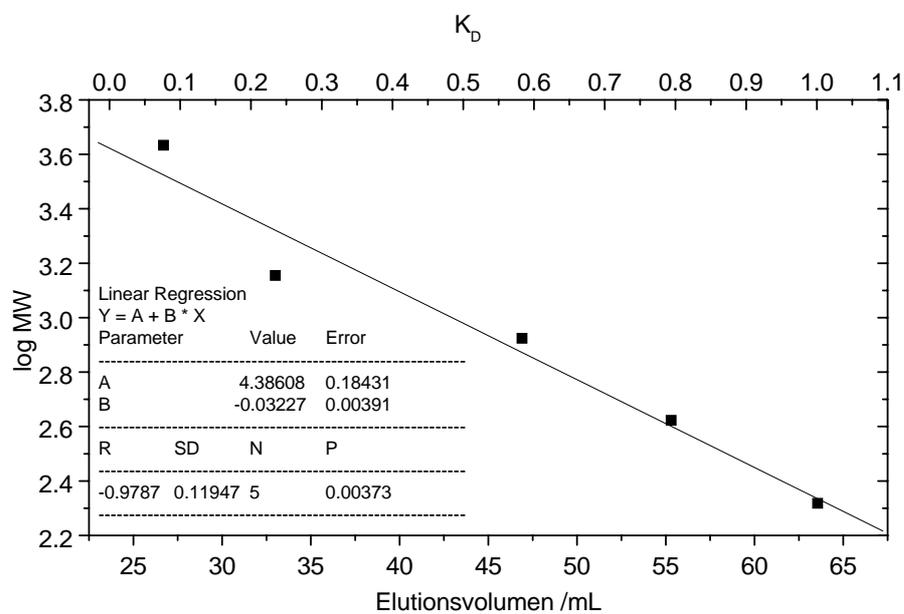
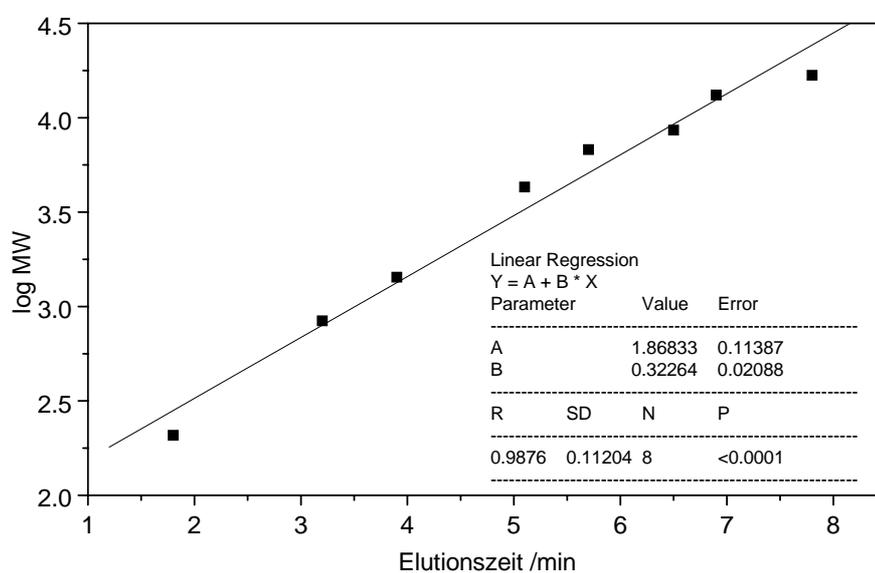


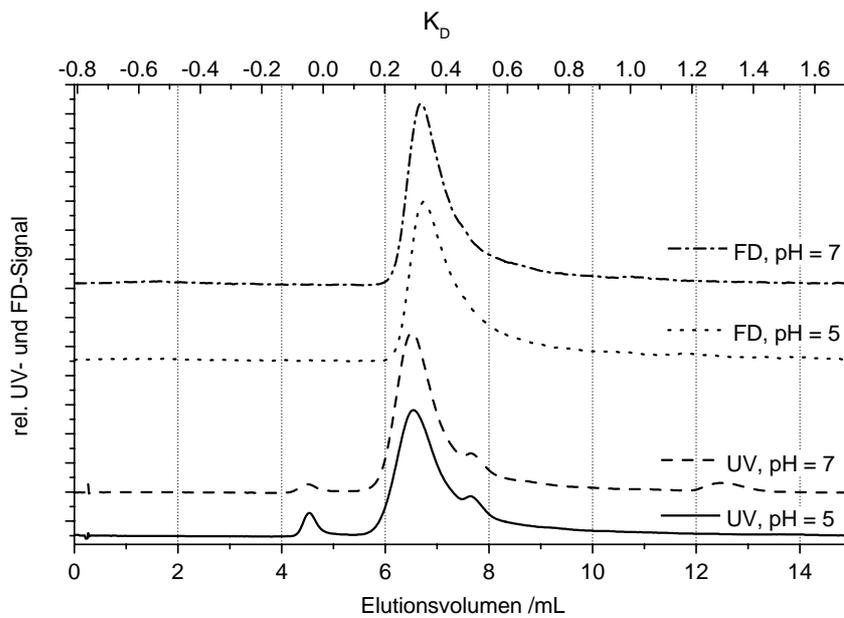
Abbildung B.5: PSS-Kalibrierung (linearer Teil) für die Trennsäule TSK HW50 S.



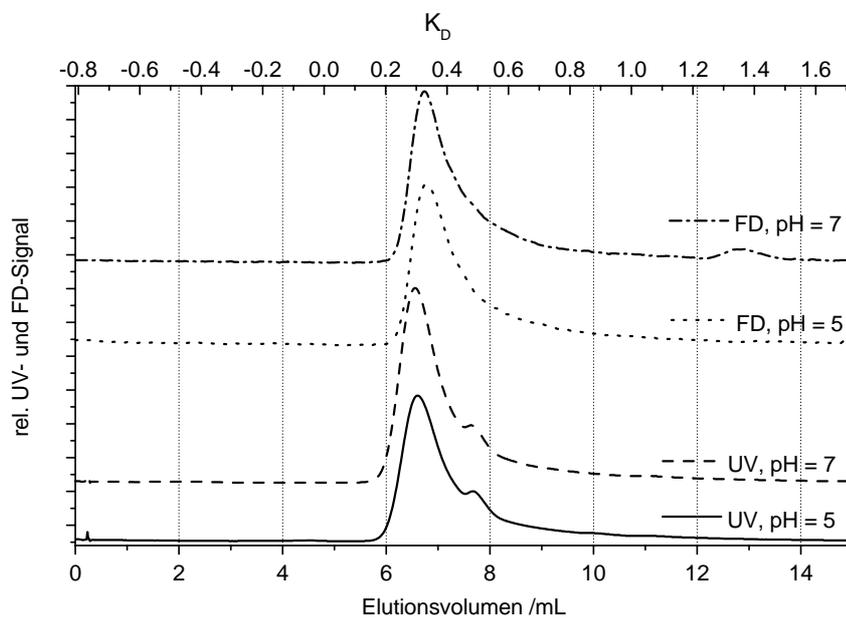
**Abbildung B.6:** PSS-Kalibrierung für die Asymmetrische Fluss Feld-Fluss Fraktionierung ( $\beta = 20$  mg/L, Eluent: 1 mM KCL,  $V_{Inj} = 500$   $\mu$ L).

# C SEC-Chromatogramme

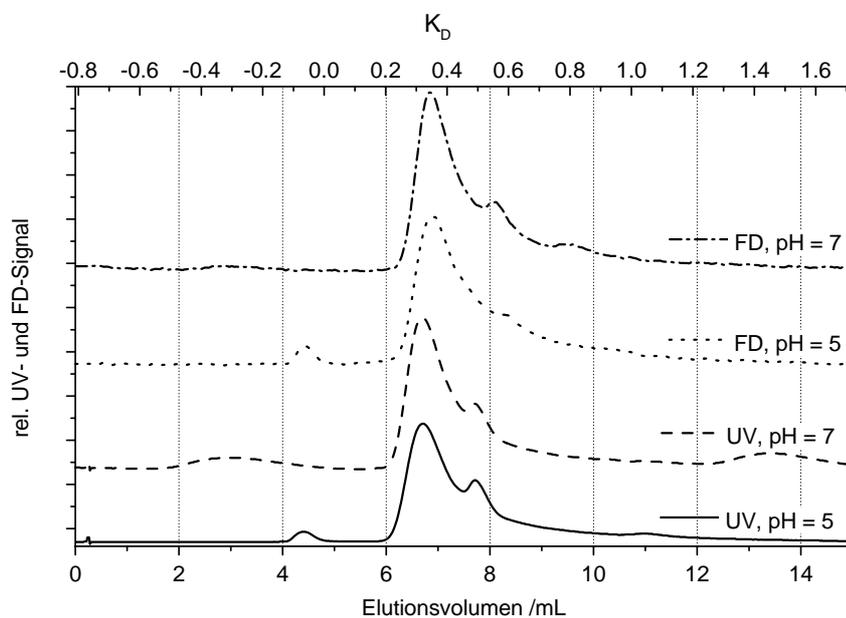
## C.1 Chromatogramme mit der Trennsäule TSK G3000 PWXL



**Abbildung C.1:** Vergleich der UV und FD-Signale in den SEC-Chromatogrammen der mit Fe dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7.



**Abbildung C.2:** Vergleich der UV und FD-Signale in den SEC-Chromatogrammen der mit Zn dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7.



**Abbildung C.3:** Vergleich der UV und FD-Signale in den SEC-Chromatogrammen der mit Pb dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7.

## C.2 Chromatogramme mit der Trennsäule TSK HW50 S

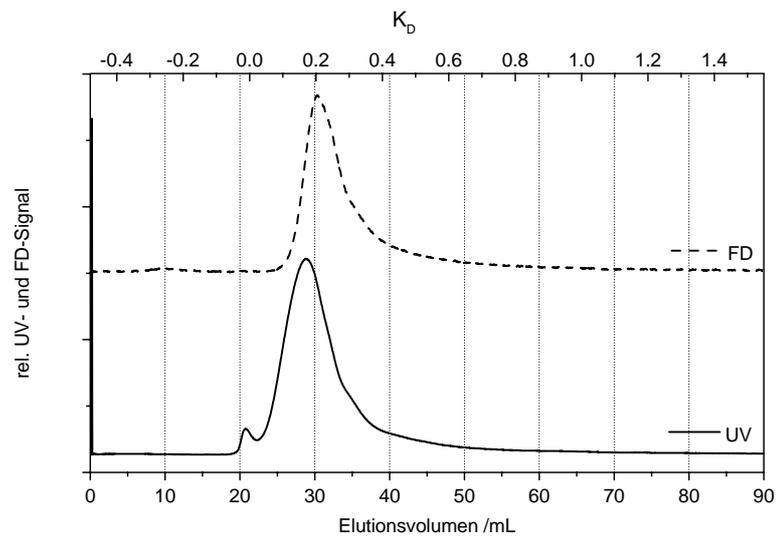


Abbildung C.4: UV- und FD-Signal eines SEC-Chromatogramms der Originalprobe HO16 orig.

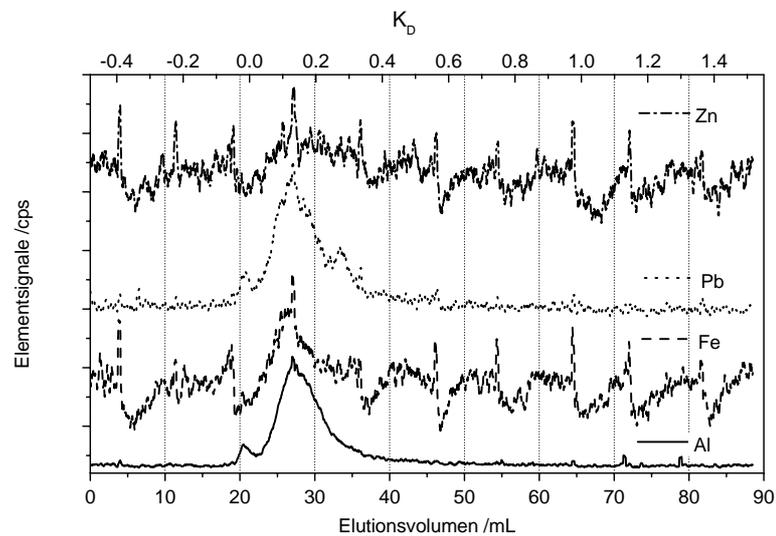
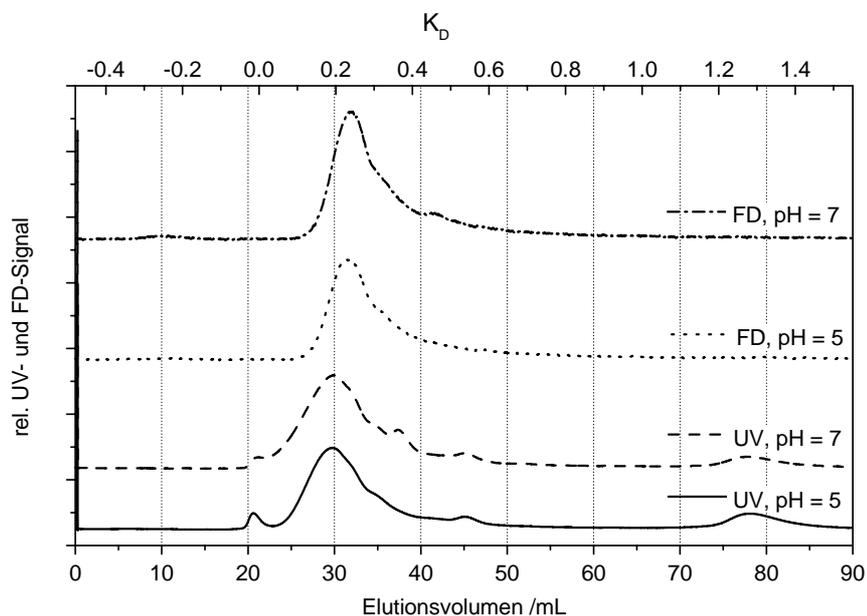
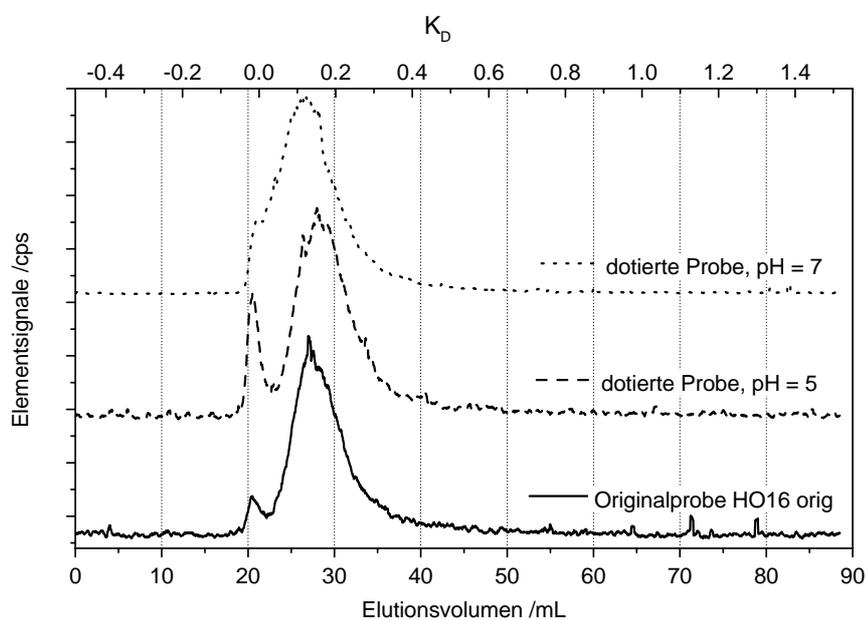


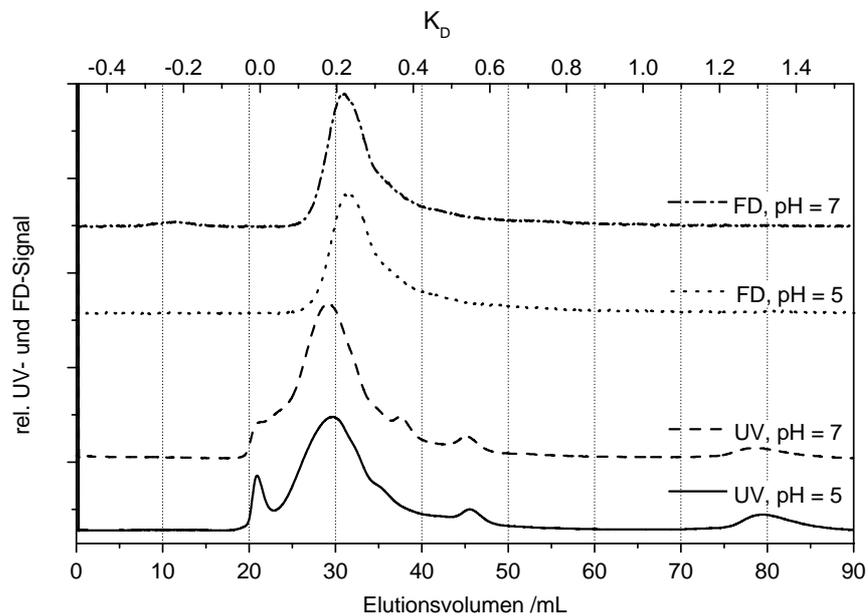
Abbildung C.5: Element-Signale eines SEC-Chromatogramms der Originalprobe HO16 orig.



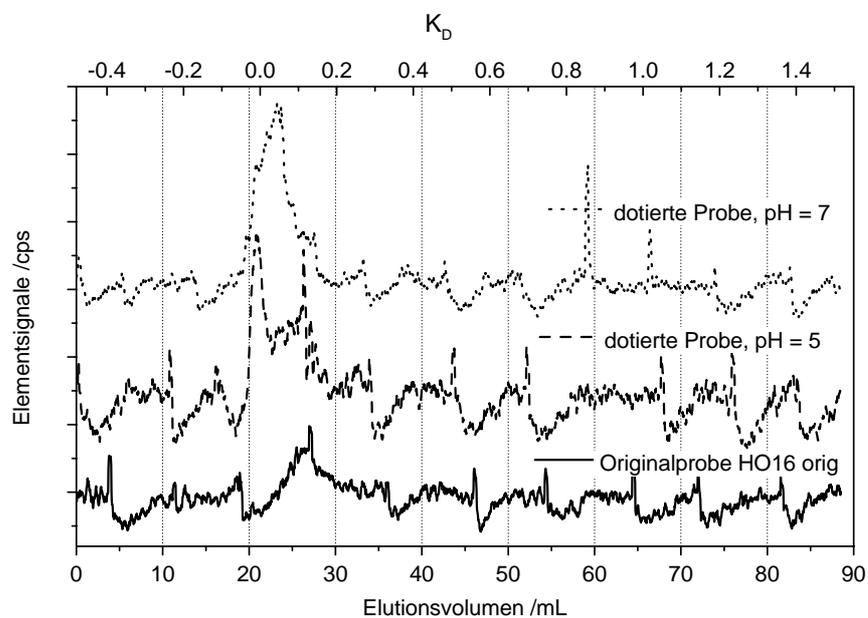
**Abbildung C.6:** Vergleich der UV und FD-Signale in den SEC-Chromatogrammen der mit Al dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7.



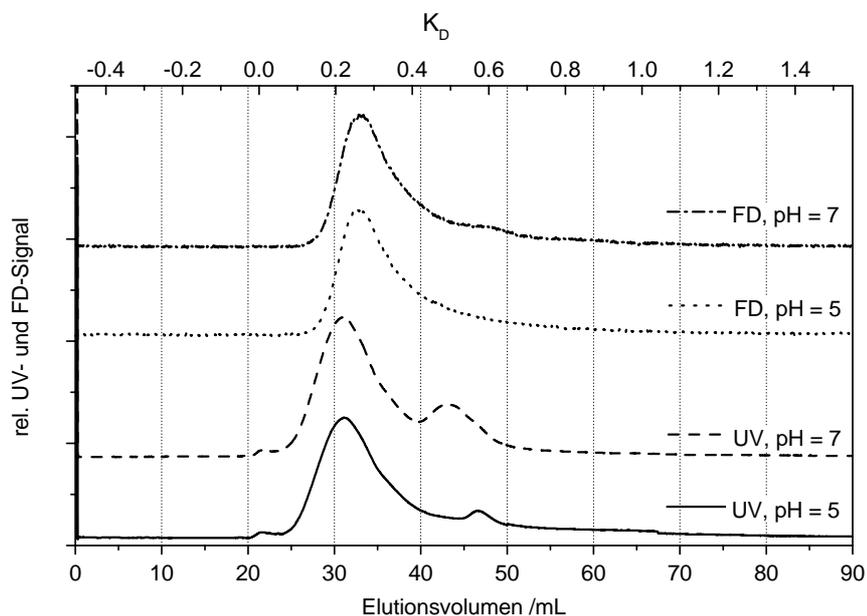
**Abbildung C.7:** Vergleich des Al-Signals in den SEC-Chromatogrammen der Originalprobe HO16 orig und den mit Al dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7.



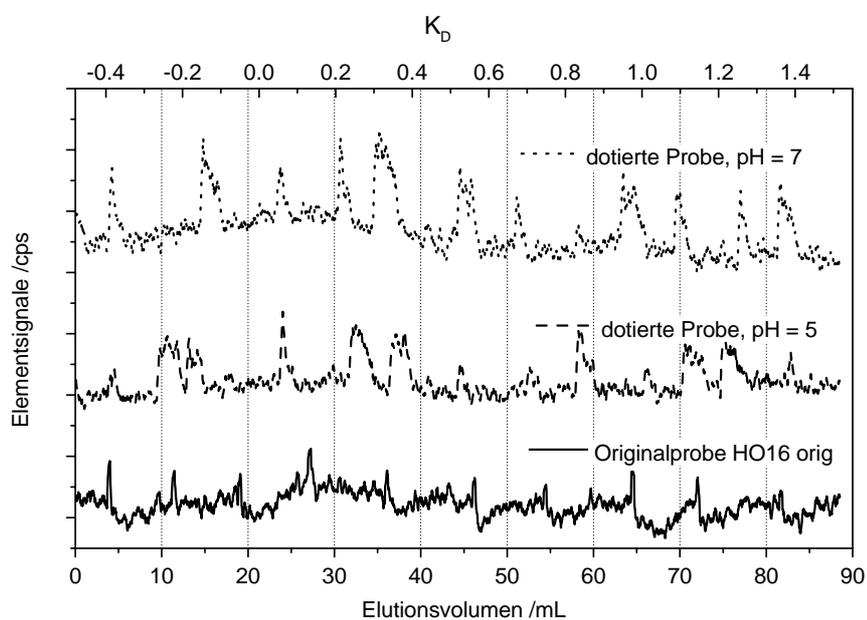
**Abbildung C.8:** Vergleich der UV und FD-Signale in den SEC-Chromatogrammen der mit Fe dotierten Proben bei  $\text{pH} = 5$  und  $\text{pH} = 7$ .



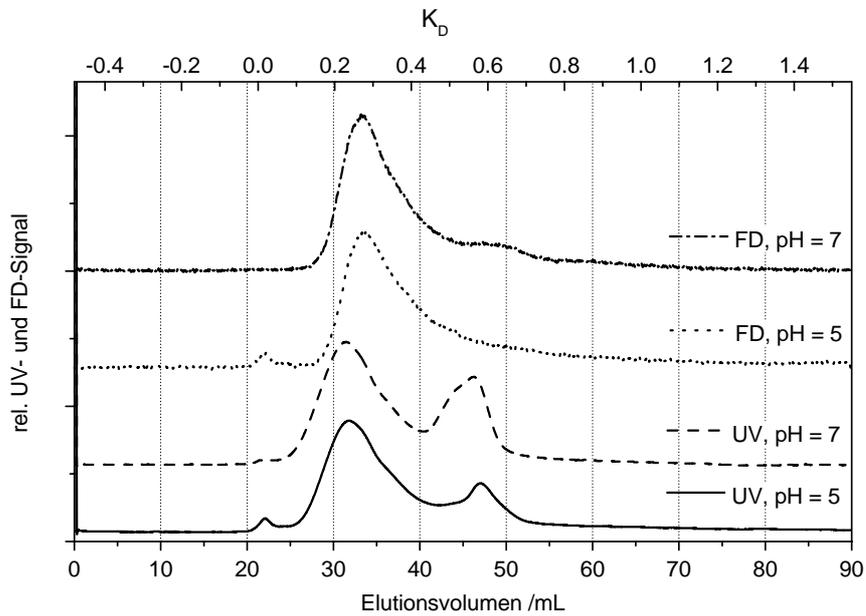
**Abbildung C.9:** Vergleich des Fe-Signals in den SEC-Chromatogrammen der Originalprobe HO16 orig und den mit Fe dotierten Proben bei  $\text{pH} = 5$  und  $\text{pH} = 7$ .



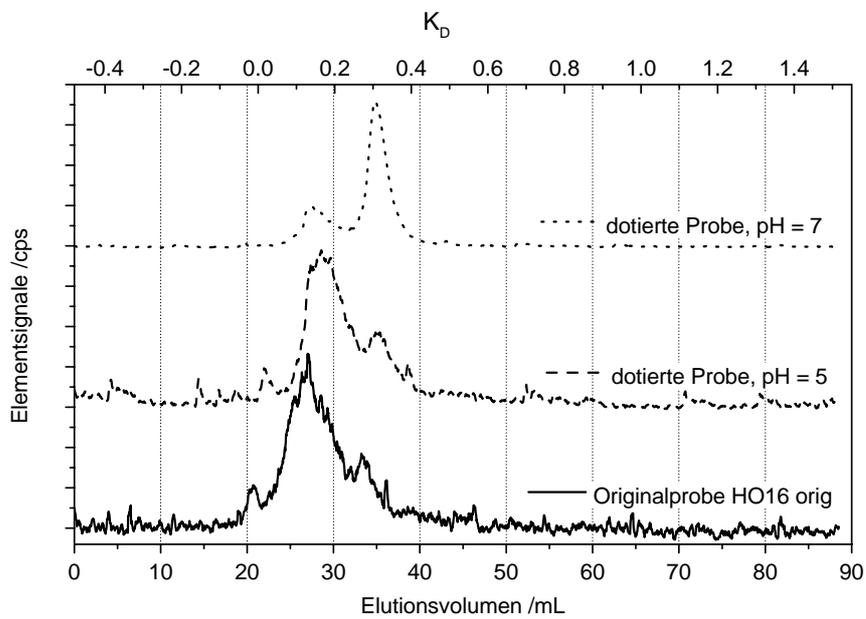
**Abbildung C.10:** Vergleich der UV und FD-Signale in den SEC-Chromatogrammen der mit Zn dotierten Proben bei  $\text{pH} = 5$  und  $\text{pH} = 7$ .



**Abbildung C.11:** Vergleich des Zn-Signals in den SEC-Chromatogrammen der Originalprobe HO16 orig und den mit Zn dotierten Proben bei  $\text{pH} = 5$  und  $\text{pH} = 7$ .



**Abbildung C.12:** Vergleich der UV und FD-Signale in den SEC-Chromatogrammen der mit Pb dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7.



**Abbildung C.13:** Vergleich des Pb-Signals in den SEC-Chromatogrammen der Originalprobe HO16 orig und den mit Pb dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7.

### C.3 Chromatogramme mit der Trennsäule Superdex 75 HR

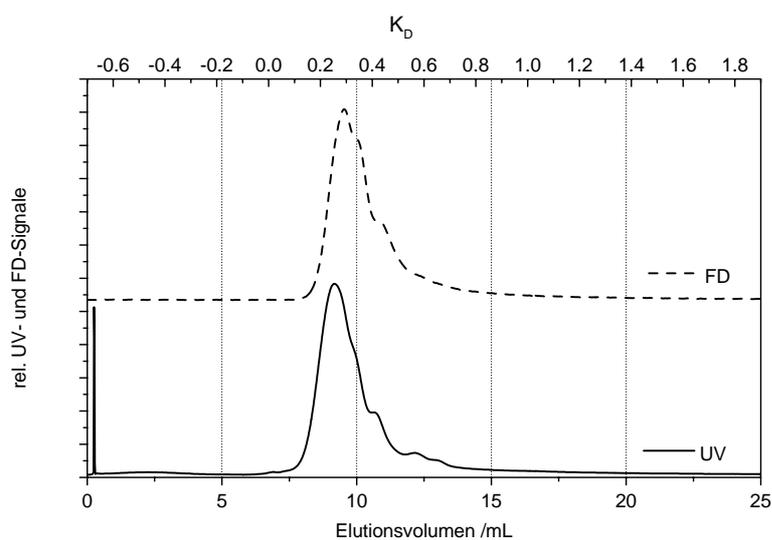


Abbildung C.14: UV- und FD-Signal eines SEC-Chromatogramms der Originalprobe HO16 orig.

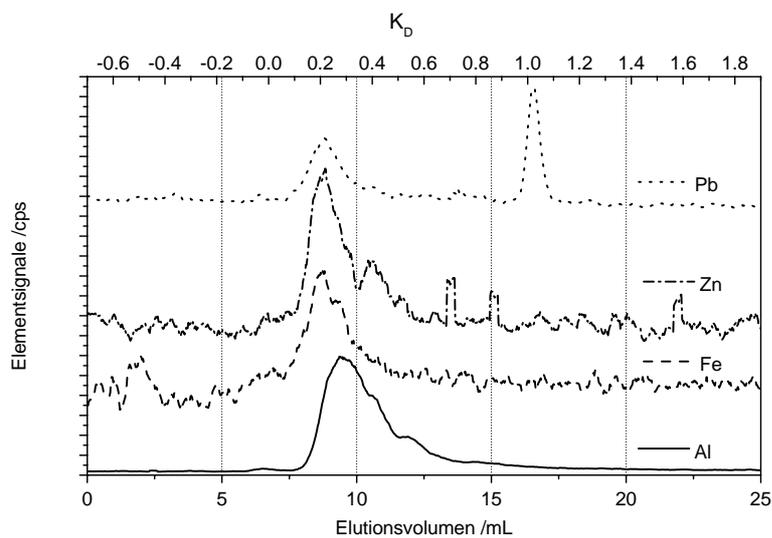
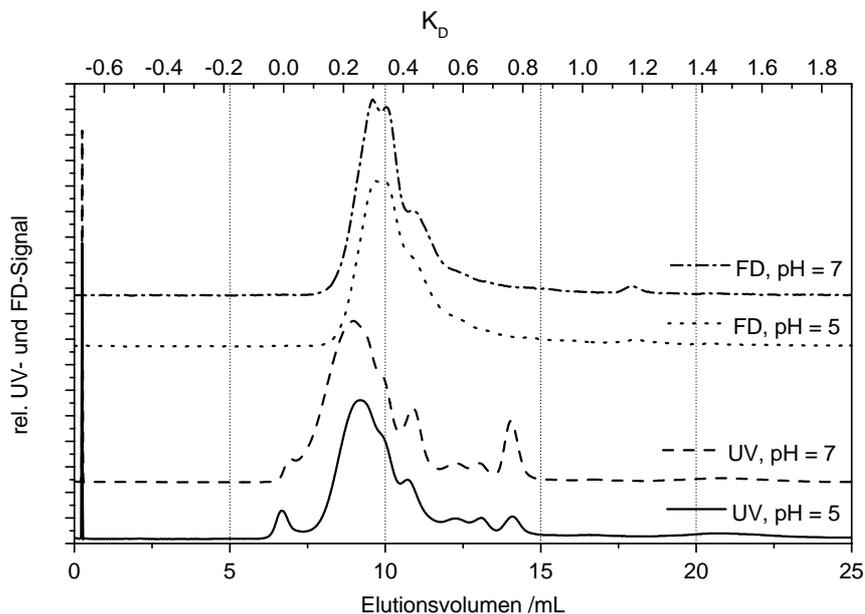
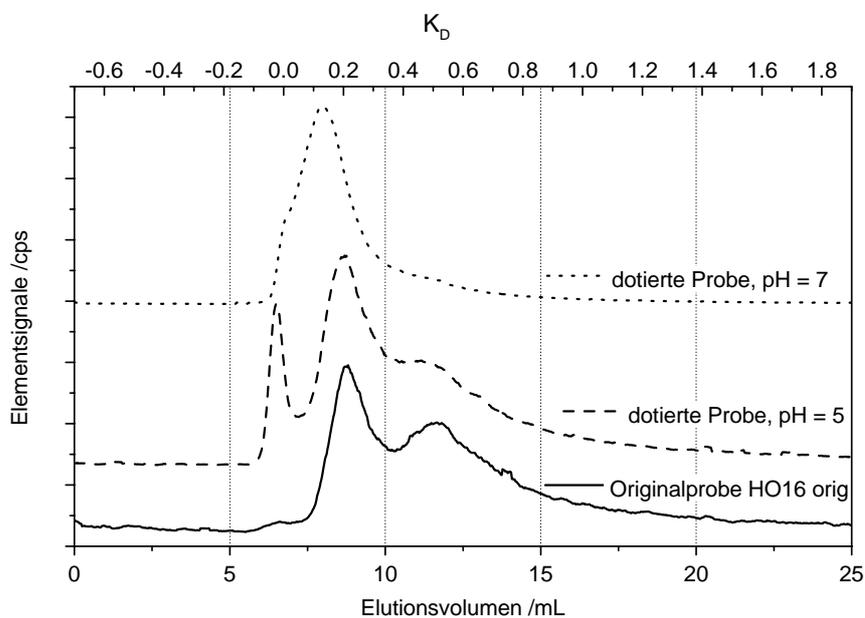


Abbildung C.15: Element-Signale eines SEC-Chromatogramms der Originalprobe HO16 orig.

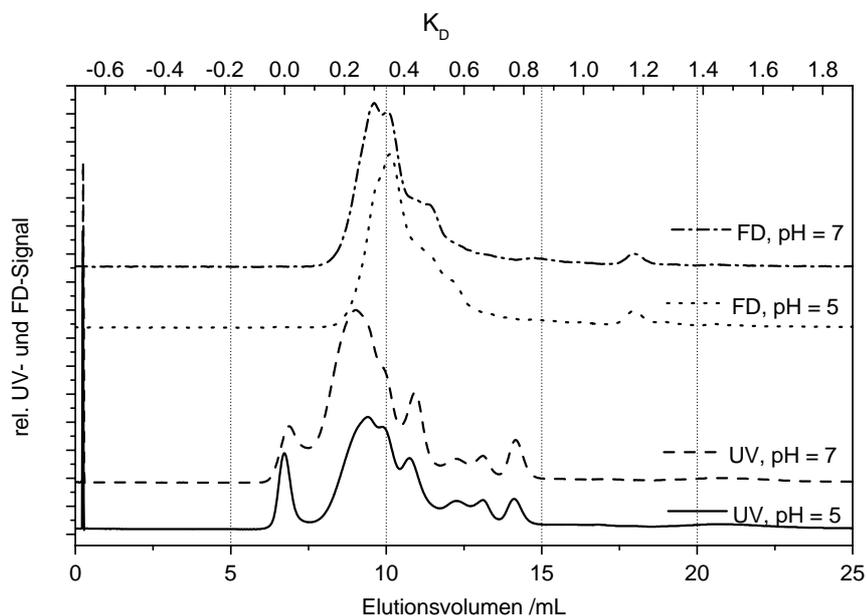
C.3. CHROMATOGRAMME MIT DER TRENNSÄULE SUPERDEX 75 HR 207



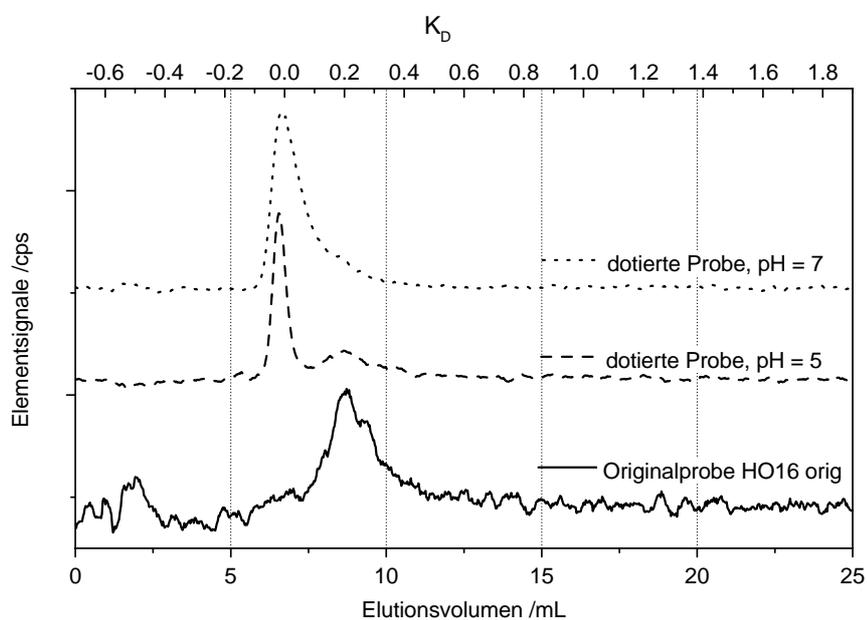
**Abbildung C.16:** Vergleich der UV und FD-Signale in den SEC-Chromatogrammen der mit Al dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7.



**Abbildung C.17:** Vergleich des Al-Signals in den SEC-Chromatogrammen der Originalprobe HO16 orig und den mit Al dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7.

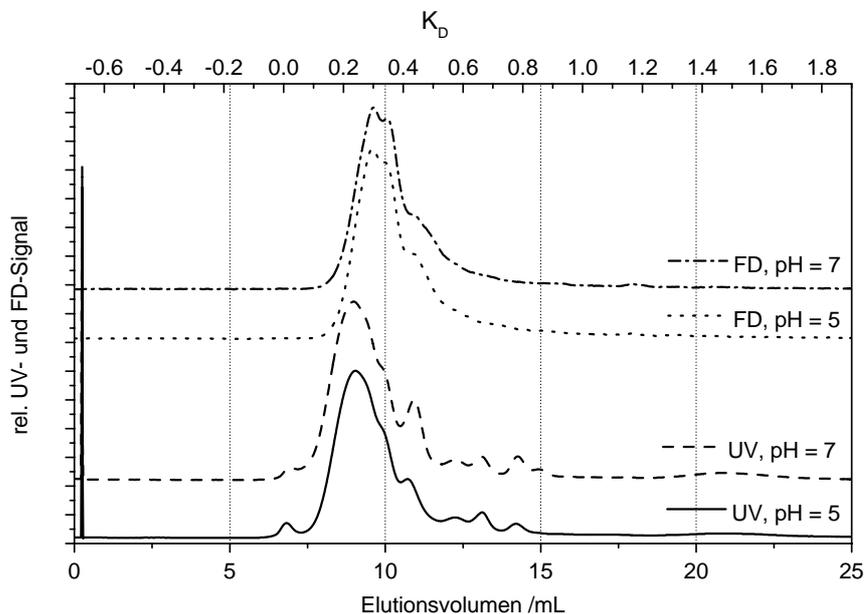


**Abbildung C.18:** Vergleich der UV und FD-Signale in den SEC-Chromatogrammen der mit Fe dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7.

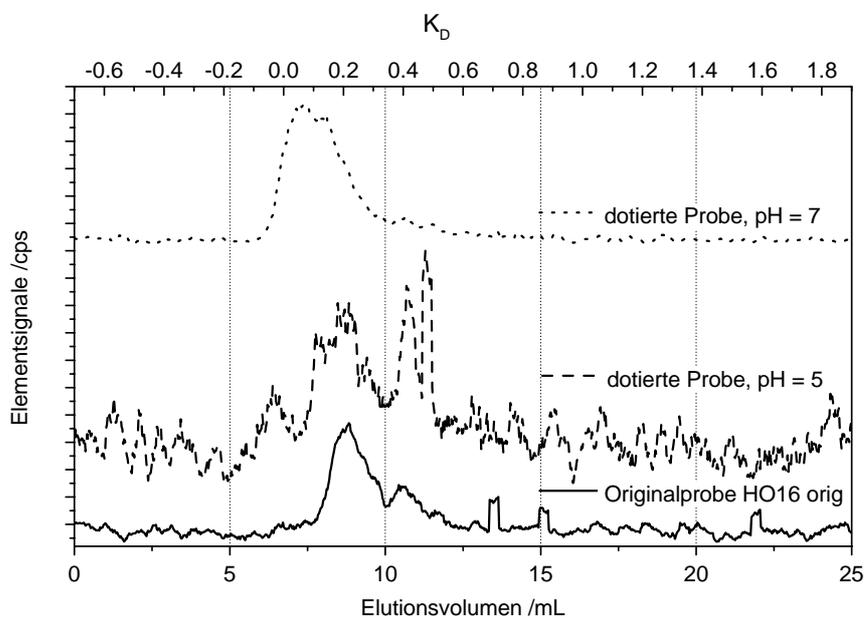


**Abbildung C.19:** Vergleich des Fe-Signals in den SEC-Chromatogrammen der Originalprobe HO16 orig und den mit Fe dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7.

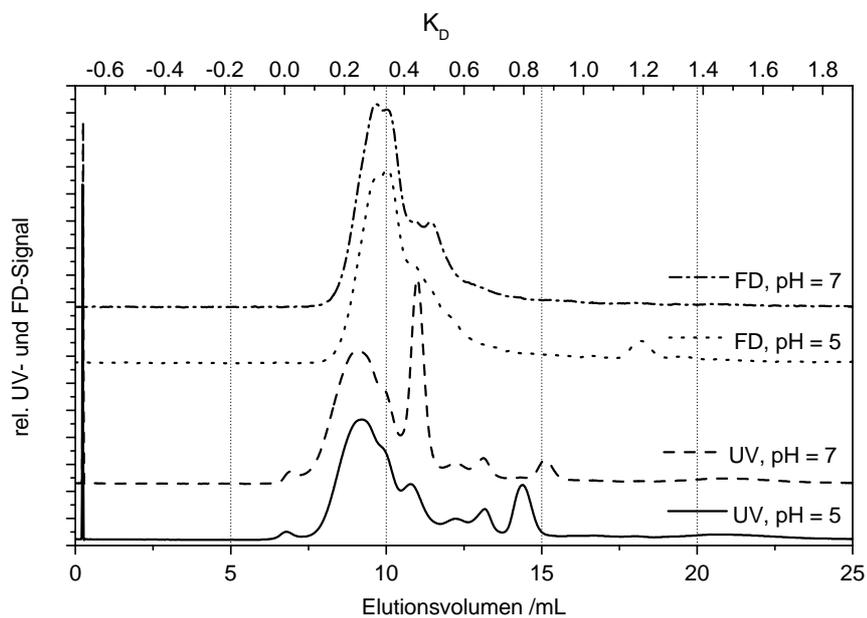
C.3. CHROMATOGRAMME MIT DER TRENNSÄULE SUPERDEX 75 HR 209



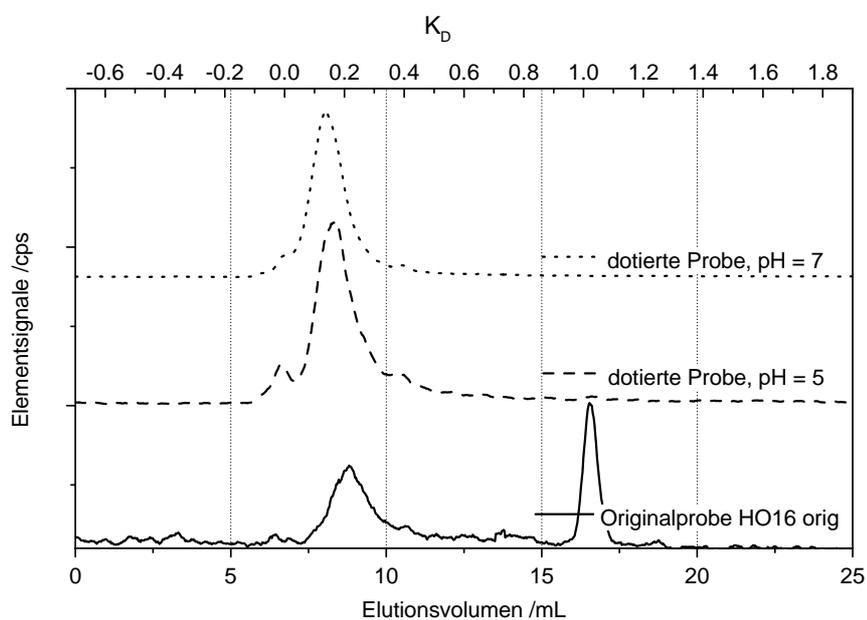
**Abbildung C.20:** Vergleich der UV und FD-Signale in den SEC-Chromatogrammen der mit Zn dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7.



**Abbildung C.21:** Vergleich des Zn-Signals in den SEC-Chromatogrammen der Originalprobe HO16 orig und den mit Zn dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7.

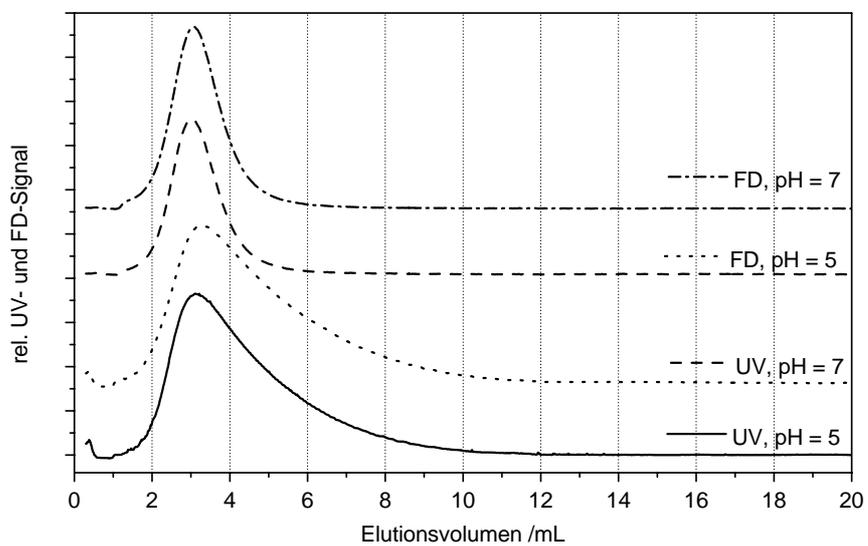


**Abbildung C.22:** Vergleich der UV und FD-Signale in den SEC-Chromatogrammen der mit Pb dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7.

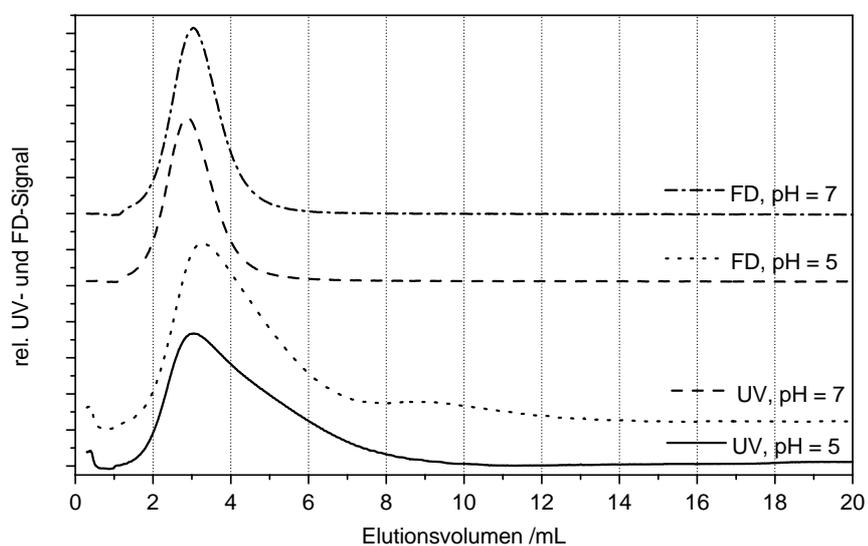


**Abbildung C.23:** Vergleich des Pb-Signals in den SEC-Chromatogrammen der Originalprobe HO16 orig und den mit Pb dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7.

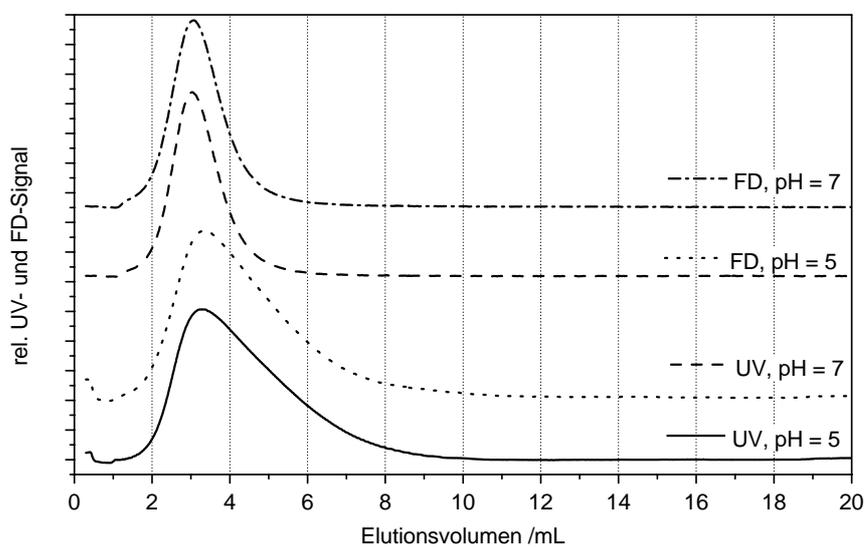
## D $AF^4$ -Fraktogramme



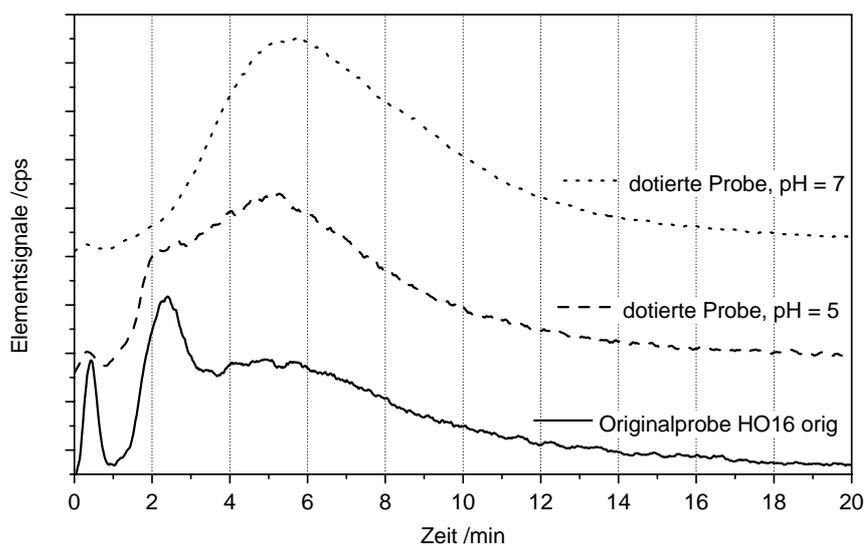
**Abbildung D.1:** Vergleich der UV und FD-Signale in den  $AF^4$ -Fraktogrammen der mit Al dotierten Proben bei  $pH = 5$  und  $pH = 7$ .



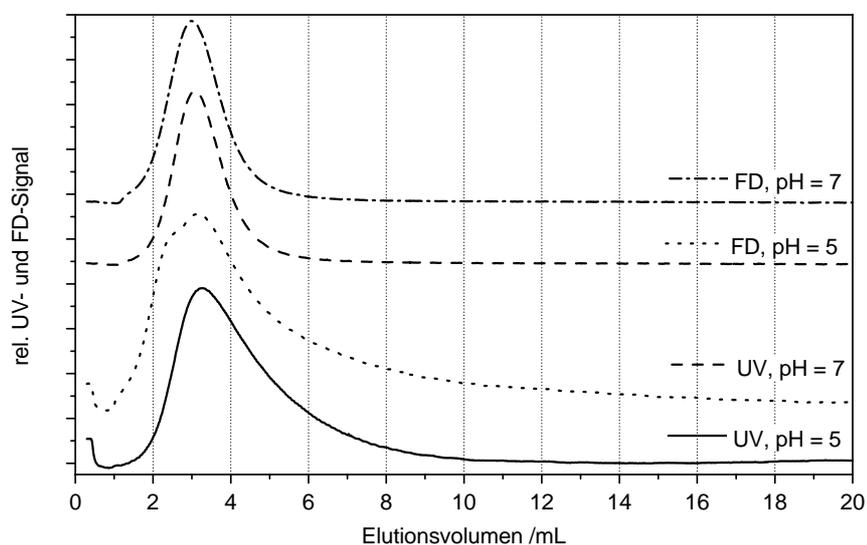
**Abbildung D.2:** Vergleich der UV und FD-Signale in den AF<sup>4</sup>-Fraktogrammen der mit Fe dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7.



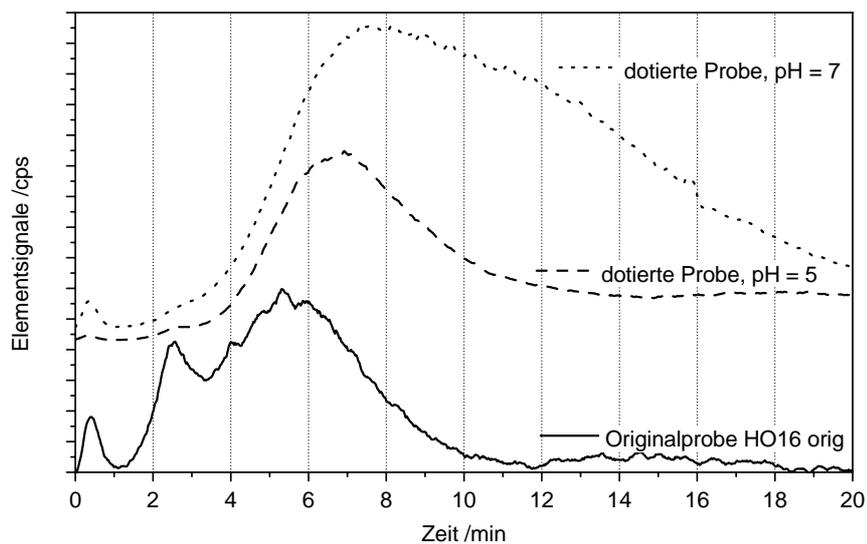
**Abbildung D.3:** Vergleich der UV und FD-Signale in den AF<sup>4</sup>-Fraktogrammen der mit Zn dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7.



**Abbildung D.4:** Vergleich des Zn-Signals in den AF<sup>4</sup>-Fraktogrammen der Originalprobe HO16 orig und der mit Zn dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7.



**Abbildung D.5:** Vergleich der UV und FD-Signale in den AF<sup>4</sup>-Fraktogrammen der mit Pb dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7.



**Abbildung D.6:** Vergleich des Pb-Signals in den AF<sup>4</sup>-Fraktogrammen der Originalprobe HO16 orig und der mit Pb dotierten Proben bei pH = 5 und pH = 7.

# E Charakteristika der Tonminerale

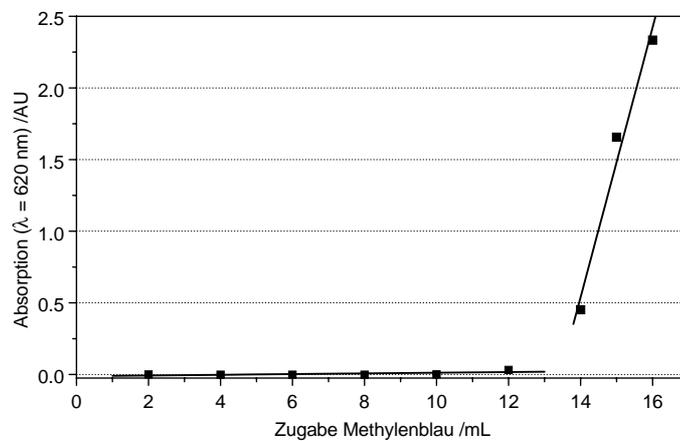


Abbildung E.1: UV-Absorption nach Zugabe von Methylenblau-Lösung zu einer KAO-Suspension.

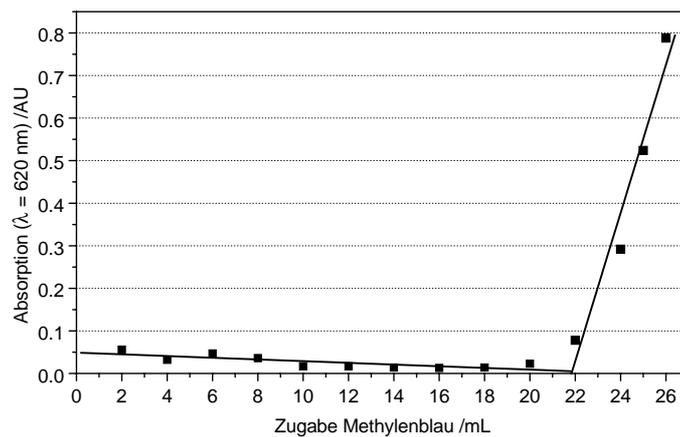


Abbildung E.2: UV-Absorption nach Zugabe von Methylenblau-Lösung zu einer MM-Suspension.

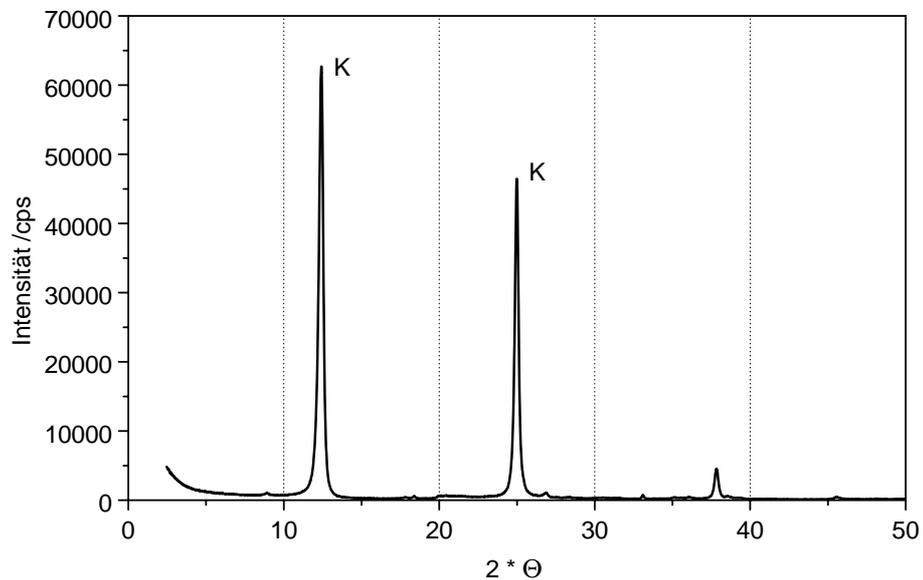


Abbildung E.3: Röntgendiffraktometrie-Spektrum von KAO (K = Kaolinit).

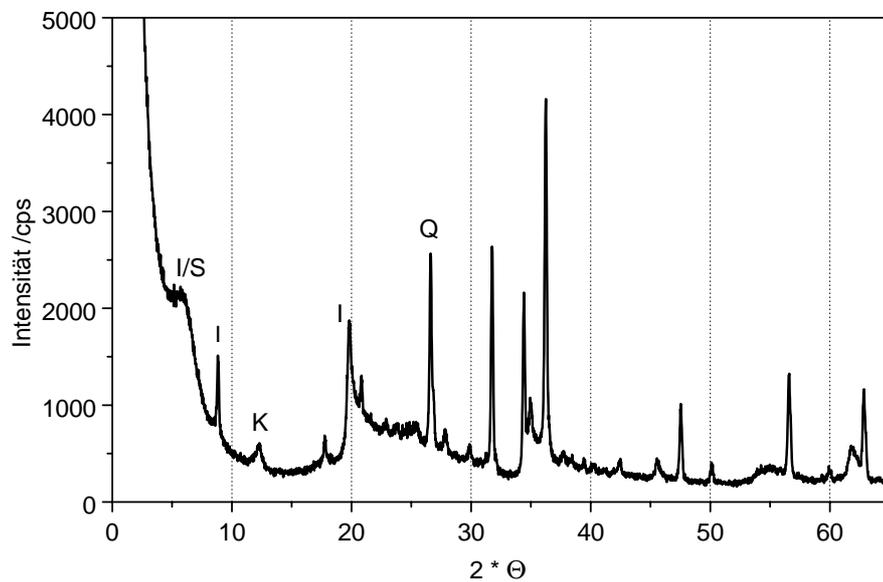


Abbildung E.4: Röntgendiffraktometrie-Spektrum von MM (I = Illit, S = Smectit, Q = Quarz, K = Kaolinit).

# F Tonmineralkonzentrationen, Adsorptionskinetiken und Adsorptionsisothermen

## F.1 Tonmineralkonzentrationen in den Schüttel- versuchen

**Tabelle F.1:** Abstufungen der Tonmineralkonzentrationen in den Adsorptionsexperimenten in mg/L.

33 - 326	33 - 329	54 - 543	109 - 1090	110 - 1100	326 - 3260	329 - 3290
0	0	0	0	0	0	0
33	33	54	109	110	326	329
44	44	65	130	132	435	439
54	55	87	163	165	543	548
82	82	109	190	192	815	823
109	110	163	217	219	1087	1097
163	165	217	326	329	1630	1645
217	219	326	544	550	2173	2193
272	274	434	815	823	2717	2742
326	329	543	1090	1100	3260	3290

## F.2 Adsorptionskinetiken

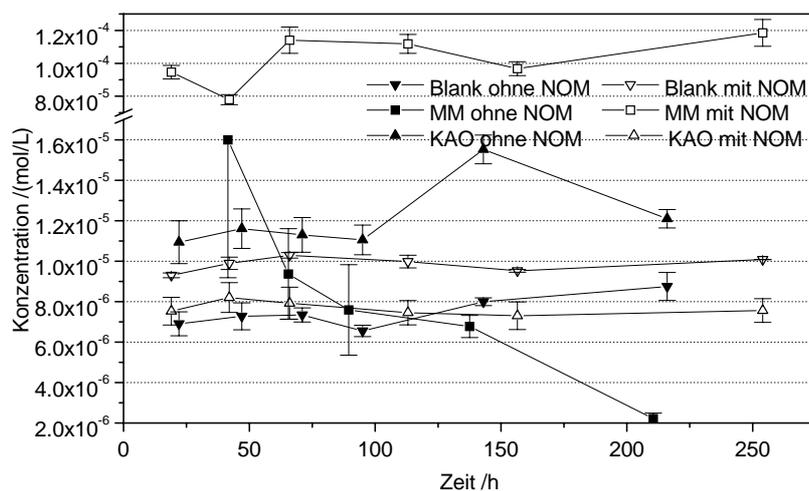


Abbildung F.1: Adsorptionskinetik von Al an MM und KAO und Blank-Lösungen (ohne Tonminerale) bei pH = 5 in An- und Abwesenheit von NOM.

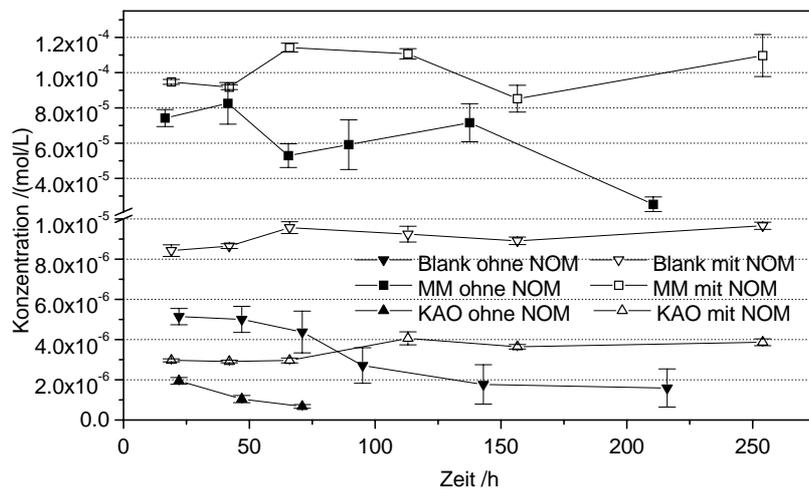


Abbildung F.2: Adsorptionskinetik von Al an MM und KAO und Blank-Lösungen (ohne Tonminerale) bei pH = 7 in An- und Abwesenheit von NOM.

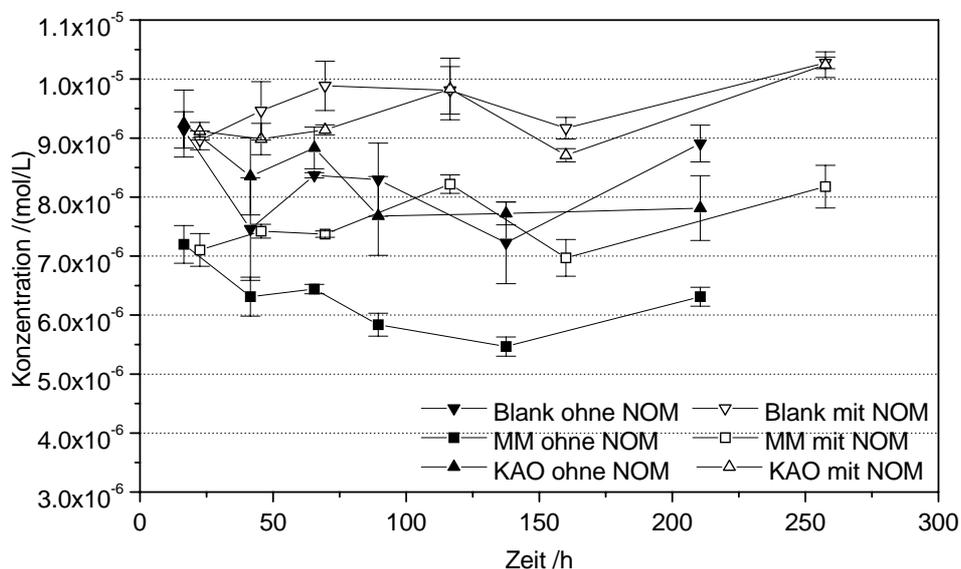


Abbildung F.3: Adsorptionskinetik von Zn an MM und KAO und Blank-Lösungen (ohne Tonminerale) bei pH = 5 in An- und Abwesenheit von NOM.

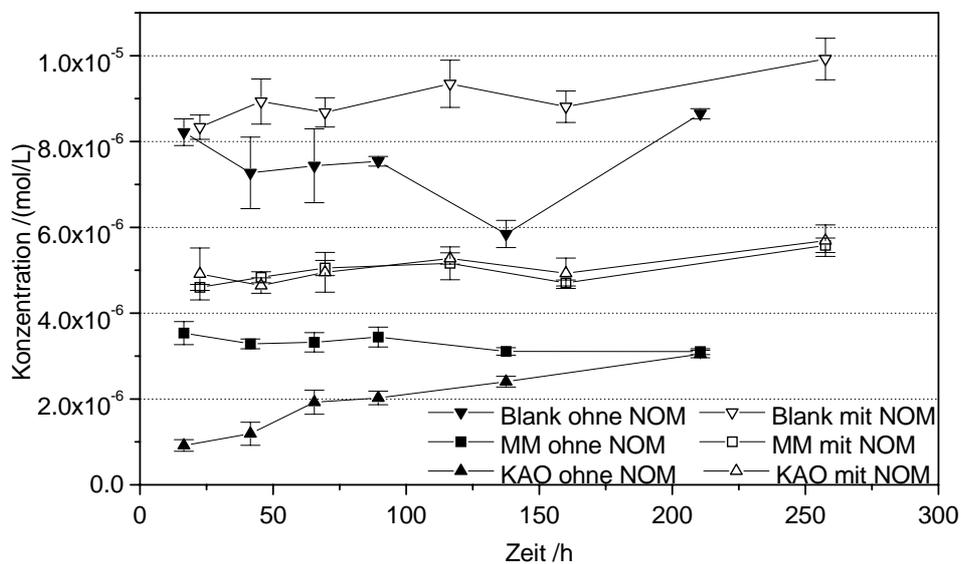
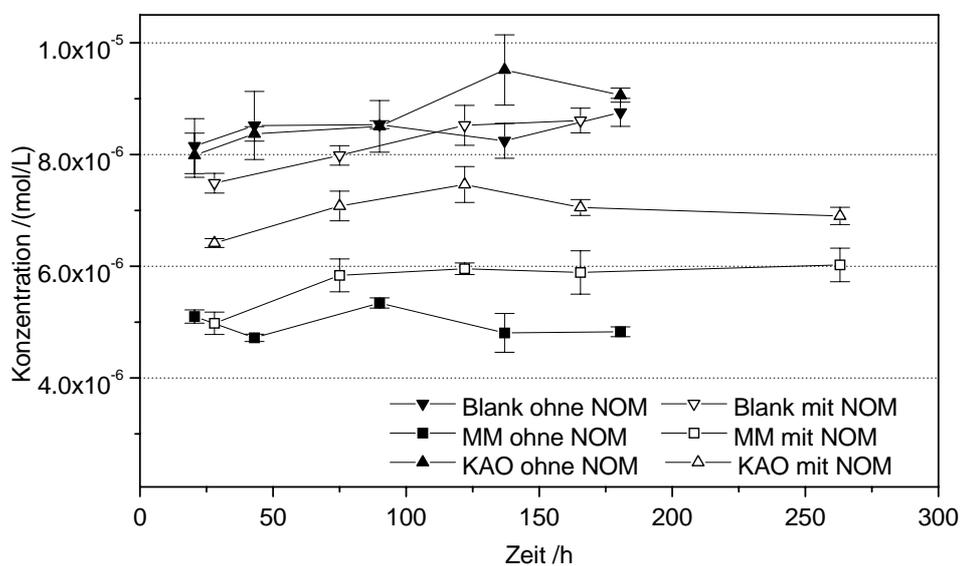


Abbildung F.4: Adsorptionskinetik von Zn an MM und KAO und Blank-Lösungen (ohne Tonminerale) bei pH = 7 in An- und Abwesenheit von NOM.



**Abbildung F.5:** Adsorptionskinetik von Pb an MM und KAO und Blank-Lösungen (ohne Tonminerale) bei pH = 5 in An- und Abwesenheit von NOM.

### F.3 Metall-Adsorptionsisothermen ohne NOM

**Tabelle F.2:** Isothermen von Al an KAO und MM (Bei pH = 7 wurde keine Adsorption von Al an MM festgestellt).

Al, KAO, pH = 5		Al, KAO, pH = 7		Al, MM, pH = 5	
$c$ $\mu\text{mol/L}$	$q$ $\mu\text{mol/g}$	$c$ $\mu\text{mol/L}$	$q$ $\mu\text{mol/g}$	$c$ $\mu\text{mol/L}$	$q$ $\mu\text{mol/g}$
2,1 ± 1,2	11,8 ± 3,5	0,3 ± 0,1	33 ± 7	2,7 ± 0,4	150 ± 14
0,1 ± 0,1	13,1 ± 0,5	0,8 ± 0,7	12 ± 17	2,3 ± 0,3	117 ± 9
0,9 ± 1,2	9,1 ± 2,1	0,7 ± 0,3	14 ± 7	1,4 ± 0,9	110 ± 17
0,07 ± 0,05	7,1 ± 0,3	0,8 ± 0,5	7 ± 6	0,9 ± 0,1	80 ± 3
0,4 ± 0,3	5,1 ± 0,3	0,9 ± 0,4	4 ± 4	1,6 ± 0,2	54 ± 3
0,4 ± 0,6	3,4 ± 0,4	1,7 ± 0,5	-	1,6 ± 0,2	36 ± 2
0,3 ± 0,2	2,7 ± 0,1	0,2	5,4 ± 1,0	1,8 ± 0,2	26 ± 1
0,20 ± 0,08	2,2 ± 0,1	0,2	4,2 ± 0,8	2,7 ± 0,5	17,5 ± 2,1
0,13 ± 0,04	1,9 ± 0,1	0,4	3,1 ± 0,7	3,6 ± 1,8	12 ± 6

**Tabelle F.3:** Isothermen von Zn an KAO und MM.

Zn, KAO, pH = 5		Zn, KAO, pH = 7		Zn, MM, pH = 5	
$c$ $\mu\text{mol/L}$	$q$ $\mu\text{mol/g}$	$c$ $\mu\text{mol/L}$	$q$ $\mu\text{mol/g}$	$c$ $\mu\text{mol/L}$	$q$ $\mu\text{mol/g}$
$10,5 \pm 0,8$	$1 \pm 2$	$2 \pm 1$	$90 \pm 40$	$8,7 \pm 0,6$	$14 \pm 6$
$9,8 \pm 0,4$	$2,6 \pm 0,9$	$1,34 \pm 0,01$	$78 \pm 5$	$8 \pm 2$	$16 \pm 15$
$9,7 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,7$	$1,7$	$56 \pm 4$	$8,8 \pm 0,5$	$9,1 \pm 3,6$
$9,0 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,3$	$39 \pm 5$	$6,8 \pm 0,6$	$18,8 \pm 3,2$
$7,0 \pm 3,5$	$3 \pm 3$	$1,2 \pm 0,3$	$33 \pm 3$	$7,8 \pm 0,6$	$11,4 \pm 3,2$
$6,0 \pm 2,6$	$3,0 \pm 1,5$	$1,6 \pm 0,1$	$19,5 \pm 1,5$	$6,8 \pm 0,2$	$10,7 \pm 0,9$
$6,0 \pm 2,6$	$2,3 \pm 1,2$	$1,8 \pm 0,2$	$13,5 \pm 1,5$	$5,8 \pm 0,2$	$8,5 \pm 0,6$
$5,4 \pm 2,1$	$2,1 \pm 0,7$	$2 \pm 1$	$12 \pm 5$	$4,6 \pm 0,5$	$7,2 \pm 0,8$
$5,0 \pm 1,8$	$1,9 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$	$13,1 \pm 0,7$	$3,3 \pm 0,1$	$6,7 \pm 0,2$

**Tabelle F.4:** Isothermen von Zn und Pb an MM.

Zn, MM, pH = 7		Pb, MM, pH = 5		Pb, MM, pH = 7	
$c$ $\mu\text{mol/L}$	$q$ $\mu\text{mol/g}$	$c$ $\mu\text{mol/L}$	$q$ $\mu\text{mol/g}$	$c$ $\mu\text{mol/L}$	$q$ $\mu\text{mol/g}$
$4,1 \pm 0,7$	$10 \pm 13$	$1 \pm 1$	$19 \pm 3$	$1,82 \pm 0,03$	$21 \pm 2$
$3,6 \pm 1,2$	$16 \pm 18$	$2 \pm 2$	$13,6 \pm 4,3$	$1,6 \pm 0,2$	$19,0 \pm 2,1$
$4,0 \pm 1,3$	$7 \pm 16$	$1,2 \pm 0,2$	$11,4 \pm 0,5$	$1,8 \pm 0,2$	$13,7 \pm 1,6$
$2,7 \pm 0,5$	$18,5 \pm 5,5$	$1,0 \pm 0,1$	$7,9 \pm 0,3$	$1,86 \pm 0,05$	$11,5 \pm 1,2$
$2,9 \pm 0,1$	$11,0 \pm 1,5$	$1,1 \pm 0,1$	$6,0 \pm 0,2$	$1,88 \pm 0,05$	$9,9 \pm 1,0$
$3,0 \pm 0,2$	$7,6 \pm 1,4$	$0,8 \pm 0,6$	$4,3 \pm 0,4$	$1,4 \pm 0,1$	$8,1 \pm 0,7$
$2,9 \pm 0,1$	$5,5 \pm 0,7$	$0,98 \pm 0,01$	$3,1 \pm 0,1$	$1,44 \pm 0,04$	$4,9 \pm 0,4$
$2,4 \pm 0,2$	$5,3 \pm 0,7$	$0,6 \pm 0,6$	$2,6 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,4$
$2,6 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,6$	$0,8 \pm 0,7$	$2,3 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,3$

**Tabelle F.5:** Isothermen von Pb an KAO.

Pb, KAO, pH = 5		Pb, KAO, pH = 7	
$c$ $\mu\text{mol/L}$	$q$ $\mu\text{mol/g}$	$c$ $\mu\text{mol/L}$	$q$ $\mu\text{mol/g}$
$5,5 \pm 0,5$	$6,9 \pm 1,6$	$2,6 \pm 1,4$	$5 \pm 13$
$4,1 \pm 0,2$	$8,2 \pm 0,6$	$1,6 \pm 0,7$	$12 \pm 6$
$4,3 \pm 0,5$	$6,1 \pm 1,0$	$0,5 \pm 0,6$	$16,0 \pm 3,7$
$3 \pm 2$	$6 \pm 2$	$0,2 \pm 0,3$	$15,3 \pm 2,0$
$3,3 \pm 0,6$	$4,0 \pm 0,5$	$0,2 \pm 0,1$	$13,7 \pm 1,1$
$3,3 \pm 0,6$	$2,7 \pm 0,4$	$0,4 \pm 0,3$	$8,4 \pm 1,0$
$2,2 \pm 0,6$	$2,6 \pm 0,3$	$0,059 \pm 0,001$	$5,8 \pm 0,4$
$2,0 \pm 0,6$	$2,2 \pm 0,2$	$0,05 \pm 0,06$	$3,9 \pm 0,3$
$0,7 \pm 0,6$	$2,2 \pm 0,2$	-	-

## F.4 Metall-Adsorptionsisothermen mit NOM

**Tabelle F.6:** Isothermen von Al und Fe an KAO (Es wurde keine Adsorption von Al an MM festgestellt).

Al, KAO, pH = 5		Al, KAO, pH = 7		Fe, KAO, pH = 5	
$c$ $\mu\text{mol/L}$	$q$ $\mu\text{mol/g}$	$c$ $\mu\text{mol/L}$	$q$ $\mu\text{mol/g}$	$c$ $\mu\text{mol/L}$	$q$ $\mu\text{mol/g}$
$6,3 \pm 0,3$	$10,9 \pm 1,1$	$7,5 \pm 1,3$	$80 \pm 40$	$10,1 \pm 0,1$	$41 \pm 9$
$0,5 \pm 0,1$	$21,7 \pm 0,6$	$7,5 \pm 1,4$	$60 \pm 30$	$9,9 \pm 0,1$	$34 \pm 5$
$0,42 \pm 0,04$	$17,6 \pm 0,4$	$6,4 \pm 0,3$	$70 \pm 7$	$10,4 \pm 1,3$	$19 \pm 24$
$3,1 \pm 1,4$	$8,4 \pm 1,8$	$6,0 \pm 0,2$	$51 \pm 4$	$8,4 \pm 0,2$	$37,0 \pm 3,5$
$1,5 \pm 0,3$	$7,9 \pm 0,4$	$5,2 \pm 0,1$	$153 \pm 7$	$7,9 \pm 0,2$	$32,7 \pm 3,0$
$0,8 \pm 0,1$	$5,8 \pm 0,2$	$4,7 \pm 0,4$	$34,1 \pm 3,0$	$5,9 \pm 0,3$	$34,8 \pm 2,3$
$0,7 \pm 0,2$	$4,7 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,2$	$31,9 \pm 1,3$	$6,6 \pm 0,3$	$22,8 \pm 1,6$
$0,05 \pm 0,02$	$3,91 \pm 0,08$	$2,90 \pm 0,08$	$27,0 \pm 0,8$	$5,5 \pm 0,1$	$22,4 \pm 0,9$
$0,07 \pm 0,01$	$3,29 \pm 0,07$	$5,8 \pm 3,7$	$13 \pm 12$	$6,7 \pm 0,1$	$14,6 \pm 0,7$

**Tabelle F.7:** Isothermen von Fe und Zn an KAO.

Fe, KAO, pH = 7		Zn, KAO, pH = 5		Zn, KAO, pH = 7	
$c$ $\mu\text{mol/L}$	$q$ $\mu\text{mol/g}$	$c$ $\mu\text{mol/L}$	$q$ $\mu\text{mol/g}$	$c$ $\mu\text{mol/L}$	$q$ $\mu\text{mol/g}$
$11,2 \pm 0,1$	-	$12,3 \pm 0,6$	$3,1 \pm 2,7$	$8,5 \pm 0,9$	$70 \pm 30$
$12,2 \pm 1,5$	-	$11,5 \pm 0,7$	$3,9 \pm 2,1$	$6,9 \pm 0,1$	$91 \pm 6$
$10,80 \pm 0,02$	$4 \pm 4$	$11,3 \pm 0,2$	$3,5 \pm 1,3$	$6,5 \pm 0,6$	$81 \pm 12$
$10,5 \pm 0,3$	$6 \pm 5$	$10,3 \pm 0,4$	$3,4 \pm 1,0$	$5,8 \pm 0,5$	$62 \pm 6$
$10,1 \pm 0,3$	$8,9 \pm 3,1$	$10,4 \pm 0,8$	$2,4 \pm 0,9$	$5,2 \pm 1,3$	$170 \pm 40$
$9,80 \pm 0,04$	$7,6 \pm 1,3$	$9,5 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,5$	$4,0 \pm 0,1$	$42,0 \pm 1,5$
$8,9 \pm 0,1$	$10,1 \pm 1,1$	$8,7 \pm 0,4$	$1,9 \pm 0,4$	$3,1 \pm 0,7$	$35,7 \pm 3,3$
$7,7 \pm 0,8$	$12,5 \pm 3,1$	$9,0 \pm 0,6$	$1,5 \pm 0,3$	$3,0 \pm 0,7$	$29,1 \pm 2,7$
$7,0 \pm 0,4$	$12,5 \pm 1,3$	$8,4 \pm 0,7$	$1,5 \pm 0,3$	$2,1 \pm 0,4$	$26,8 \pm 1,3$

**Tabelle F.8:** Isothermen von Fe und Zn an MM.

Fe, MM, pH = 7		Zn, MM, pH = 5		Zn, MM, pH = 7	
$c$ $\mu\text{mol/L}$	$q$ $\mu\text{mol/g}$	$c$ $\mu\text{mol/L}$	$q$ $\mu\text{mol/g}$	$c$ $\mu\text{mol/L}$	$q$ $\mu\text{mol/g}$
$9,9 \pm 0,3$	$74 \pm 13$	$9,7 \pm 0,1$	$13,4 \pm 2,1$	$9,0 \pm 0,4$	$30 \pm 9$
$9,6 \pm 0,5$	$63 \pm 13$	$9,1 \pm 0,1$	$16,0 \pm 2,6$	$9,0 \pm 0,1$	$24 \pm 4$
$9,7 \pm 2,1$	$48 \pm 41$	$9,8 \pm 0,9$	$8,5 \pm 5,6$	$8,7 \pm 0,9$	$22 \pm 12$
$8,8 \pm 0,7$	$44 \pm 9$	$9,7 \pm 0,5$	$8,0 \pm 2,9$	$8,9 \pm 0,3$	$15 \pm 3$
$10,0 \pm 1,5$	$22 \pm 14$	$10,0 \pm 0,3$	$5,5 \pm 1,8$	$8,2 \pm 0,2$	$14,9 \pm 1,9$
$8,7 \pm 0,7$	$22,5 \pm 4,7$	$3,7 \pm 0,2$	$23,6 \pm 1,0$	$7,1 \pm 0,2$	$16,1 \pm 1,3$
$9,8 \pm 0,4$	$11,6 \pm 2,0$	$3,2 \pm 0,1$	$15,0 \pm 0,4$	$6,1 \pm 0,3$	$14,1 \pm 1,2$
$9,5 \pm 0,8$	$10,6 \pm 3,1$	$7,7 \pm 0,3$	$26,8 \pm 2,8$	$5,5 \pm 0,2$	$12,1 \pm 0,7$
$12,0 \pm 0,6$	$1 \pm 2$	$7,4 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,2$	$5,0 \pm 0,2$	$10,5 \pm 0,5$

**Tabelle F.9:** Isothermen von Pb an KAO.

Pb, KAO, pH = 5		Pb, KAO, pH = 7	
$c$ $\mu\text{mol/L}$	$q$ $\mu\text{mol/g}$	$c$ $\mu\text{mol/L}$	$q$ $\mu\text{mol/g}$
$7,4 \pm 0,7$	$4,6 \pm 1,9$	$1,9 \pm 0,3$	$33 \pm 3$
$6,3 \pm 1,8$	$5,7 \pm 3,4$	$1,65 \pm 0,09$	$30 \pm 2$
$7,2 \pm 0,8$	$3,2 \pm 1,3$	$1,9 \pm 0,5$	$22 \pm 3$
$5,8 \pm 0,2$	$3,6 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,2$	$18,0 \pm 1,4$
$4,4 \pm 0,4$	$3,8 \pm 0,4$	$1,7 \pm 0,3$	$17,0 \pm 1,7$
$3,3 \pm 1,0$	$3,1 \pm 0,5$	$0,92 \pm 0,05$	$13,9 \pm 0,7$
$2,8 \pm 1,2$	$2,6 \pm 0,5$	$0,34 \pm 0,05$	$9,5 \pm 0,4$
$2,4 \pm 1,0$	$2,3 \pm 0,3$	$0,10 \pm 0,02$	$6,7 \pm 0,3$
$2,0 \pm 0,6$	$2,0 \pm 0,2$	-	-

**Tabelle F.10:** Isothermen von Pb an MM.

Pb, MM, pH = 5		Pb, MM, pH = 7	
$c$ $\mu\text{mol/L}$	$q$ $\mu\text{mol/g}$	$c$ $\mu\text{mol/L}$	$q$ $\mu\text{mol/g}$
$7,3 \pm 0,2$	$7,0 \pm 0,8$	$4,4 \pm 0,4$	$21 \pm 4$
$6,7 \pm 0,2$	$6,5 \pm 0,6$	$4,1 \pm 0,3$	$20 \pm 3$
$6,2 \pm 0,6$	$5,9 \pm 0,9$	$4,1 \pm 0,5$	$16 \pm 3$
$5,3 \pm 0,2$	$5,0 \pm 0,3$	$4,0 \pm 0,3$	$14,4 \pm 1,9$
$4,2 \pm 0,3$	$4,6 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,1$	$13,3 \pm 1,1$
$3,5 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,3$	$10,2 \pm 1,1$
$3,0 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,4$	$6,8 \pm 0,9$
$2,6 \pm 0,4$	$2,5 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$	$5,3 \pm 0,3$
$2,6 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,2$

## F.5 NOM-Adsorptionsisothermen

**Tabelle F.11:** NOM-Adsorption bei der Adsorption von Al an KAO (An MM wurde keine Adsorption festgestellt).

Al, KAO, pH = 5		Al, KAO, pH = 7	
$\beta$ mg/L	$q_m$ mg/g	$\beta$ mg/L	$q_m$ mg/g
4,9 ± 0,1	15,7 ± 0,7	10,2 ± 0,3	-
4,3 ± 0,1	13,1 ± 0,6	10,1 ± 0,6	-
4,12 ± 0,03	10,9 ± 0,4	10,0 ± 0,2	-
3,7 ± 0,3	7,9 ± 0,5	10,0 ± 0,5	-
3,1 ± 0,1	6,5 ± 0,2	9,2 ± 0,3	9,0 ± 2,6
2,7 ± 0,1	4,6 ± 0,1	8,9 ± 0,3	8,0 ± 1,8
2,4 ± 0,1	3,7 ± 0,1	8,6 ± 0,1	7,4 ± 0,7
2,17 ± 0,04	3,1 ± 0,1	8,3 ± 0,1	7,0 ± 0,5
1,9 ± 0,1	1,7 ± 0,1	8,1 ± 0,1	6,5 ± 0,5

**Tabelle F.12:** NOM-Adsorption bei der Adsorption von Fe an KAO und MM (An MM bei pH = 7 wurde keine Adsorption festgestellt).

Fe, KAO, pH = 5		Fe, KAO, pH = 7		Fe, MM, pH = 5	
$\beta$ mg/L	$q_m$ mg/g	$\beta$ mg/L	$q_m$ mg/g	$\beta$ mg/L	$q_m$ mg/g
8,5 ± 0,2	17 ± 6	9,95 ± 0,04	11,2 ± 2,2	9,7 ± 0,2	22 ± 16
8,0 ± 0,1	25 ± 4	10,1 ± 0,2	-	9,9 ± 0,2	13 ± 12
7,9 ± 0,2	20 ± 4	9,6 ± 0,2	12,6 ± 3,1	10,1 ± 0,1	-
7,4 ± 0,3	20 ± 4	9,60 ± 0,05	9,0 ± 1,0	10,1 ± 0,7	-
6,6 ± 0,1	23 ± 1	9,3 ± 0,1	9,5 ± 1,4	9,7 ± 0,1	6 ± 5
6,0 ± 0,2	18,6 ± 1,4	8,8 ± 0,1	9,5 ± 0,5	9,8 ± 0,3	3,9 ± 3,5
5,6 ± 0,2	16,1 ± 0,8	8,5 ± 0,1	8,5 ± 0,5	9,8 ± 0,4	3 ± 3
5,2 ± 0,4	14,4 ± 1,4	8,3 ± 0,1	7,6 ± 0,5	9,0 ± 0,4	5,2 ± 2,4
4,5 ± 0,3	14,3 ± 1,0	7,8 ± 0,1	7,7 ± 0,3	9,4 ± 0,2	3,1 ± 1,7

**Tabelle F.13:** NOM-Adsorption bei der Adsorption von Zn an KAO und MM.

Zn, KAO, pH = 5		Zn, KAO, pH = 7		Zn, MM, pH = 5	
$\beta$ mg/L	$q_m$ mg/g	$\beta$ mg/L	$q_m$ mg/g	$\beta$ mg/L	$q_m$ mg/g
5,2 ± 0,1	12,3 ± 0,4	9,52 ± 0,05	12 ± 9	9,1 ± 0,1	-
4,8 ± 0,1	10,1 ± 0,3	9,7 ± 0,1	-	9,2 ± 0,1	-
4,6 ± 0,1	8,3 ± 0,3	9,4 ± 0,2	10 ± 6	9,3 ± 0,1	-
3,8 ± 0,2	6,5 ± 0,2	9,3 ± 0,4	7 ± 4	9,3 ± 0,1	-
3,4 ± 0,1	5,2 ± 0,1	9,03 ± 0,05	8,3 ± 2,8	9,3 ± 0,2	-
2,90 ± 0,03	3,79 ± 0,05	8,6 ± 0,2	8,1 ± 2,1	9,1 ± 0,1	-
2,7 ± 0,3	3,0 ± 0,1	8,0 ± 0,6	8,8 ± 3,2	8,9 ± 0,1	1,2 ± 0,9
2,28 ± 0,08	2,57 ± 0,04	8,9 ± 0,9	3,8 ± 3,7	8,68 ± 0,03	1,1 ± 0,6
2,19 ± 0,06	2,19 ± 0,03	7,8 ± 0,1	6,8 ± 1,0	8,4 ± 0,1	1,1 ± 0,5

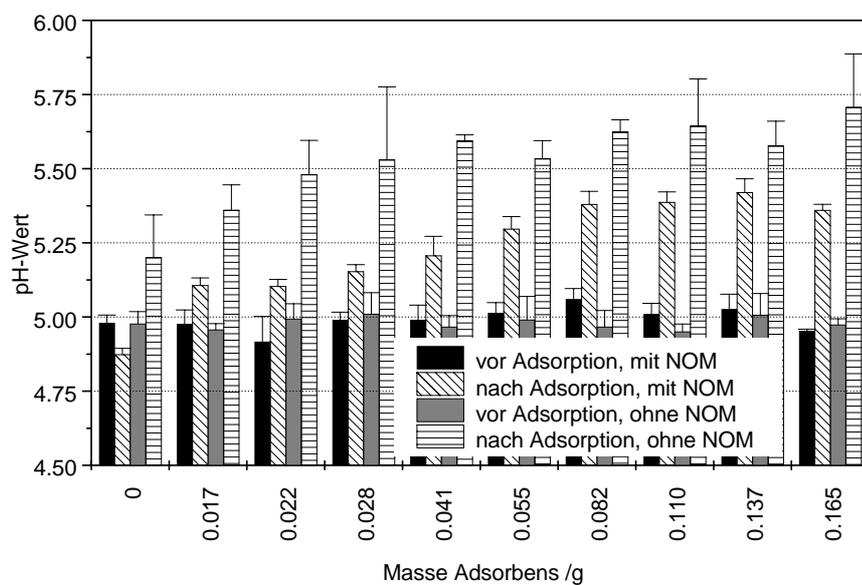
**Tabelle F.14:** NOM-Adsorption bei der Adsorption von Pb an KAO und MM.

Pb, KAO, pH = 5		Pb, KAO, pH = 7		Pb, MM, pH = 5	
$\beta$ mg/L	$q_m$ mg/g	$\beta$ mg/L	$q_m$ mg/g	$\beta$ mg/L	$q_m$ mg/g
$5,3 \pm 0,3$	$11,1 \pm 0,8$	$7,0 \pm 1,0$	-	$8,15 \pm 0,05$	$2,7 \pm 2,1$
$4,7 \pm 0,2$	$9,5 \pm 0,4$	$7,1 \pm 0,1$	$7,3 \pm 1,5$	$7,8 \pm 0,1$	$2,8 \pm 1,7$
$4,1 \pm 0,2$	$8,6 \pm 0,3$	$7,1 \pm 0,6$	$5,4 \pm 4,0$	$7,79 \pm 0,02$	$2,2 \pm 1,3$
$3,8 \pm 0,4$	$6,0 \pm 0,4$	$6,4 \pm 0,3$	$8,4 \pm 1,8$	$7,4 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,9$
$4,0 \pm 0,8$	$4,4 \pm 0,6$	$6,4 \pm 0,2$	$7,6 \pm 1,4$	$7,1 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,7$
$3,1 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,1$	$5,9 \pm 0,2$	$6,7 \pm 0,8$	$6,8 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,5$
$2,9 \pm 0,3$	$2,8 \pm 0,1$	$5,7 \pm 0,7$	$4,3 \pm 1,3$	$6,7 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,4$
$2,6 \pm 0,1$	$2,35 \pm 0,05$	$4,5 \pm 0,2$	$4,4 \pm 0,3$	$6,2 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,3$
$2,3 \pm 0,2$	$2,06 \pm 0,07$	$4,3 \pm 0,8$	$3,6 \pm 0,8$	$6,1 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,3$

**Tabelle F.15:** NOM-Adsorption bei der Adsorption von Zn und Pb an MM bei pH = 7).

Zn, MM, pH = 7		Pb, MM, pH = 7	
$\beta$ mg/L	$q_m$ mg/g	$\beta$ mg/L	$q_m$ mg/g
$9,51 \pm 0,02$	-	$9,0 \pm 0,2$	-
$9,7 \pm 0,1$	-	$9,3 \pm 0,2$	-
$9,6 \pm 0,1$	-	$8,9 \pm 0,4$	$3,0 \pm 2,6$
$9,7 \pm 0,3$	-	$9,0 \pm 0,2$	$2,0 \pm 1,4$
$9,7 \pm 0,3$	-	$9,1 \pm 0,2$	-
$9,46 \pm 0,03$	$0,7 \pm 0,4$	$9,0 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,8$
$9,40 \pm 0,04$	$0,7 \pm 0,3$	$8,64 \pm 0,03$	$1,4 \pm 0,4$
$9,3 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,4$	$8,3 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,4$
$9,30 \pm 0,05$	$0,6 \pm 0,2$	$7,6 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,3$

## F.6 pH-Werte vor und nach Adsorption



**Abbildung F.6:** pH-Werte vor und nach Adsorption von Al an KAO bei pH = 5 in An- und Abwesenheit von NOM.

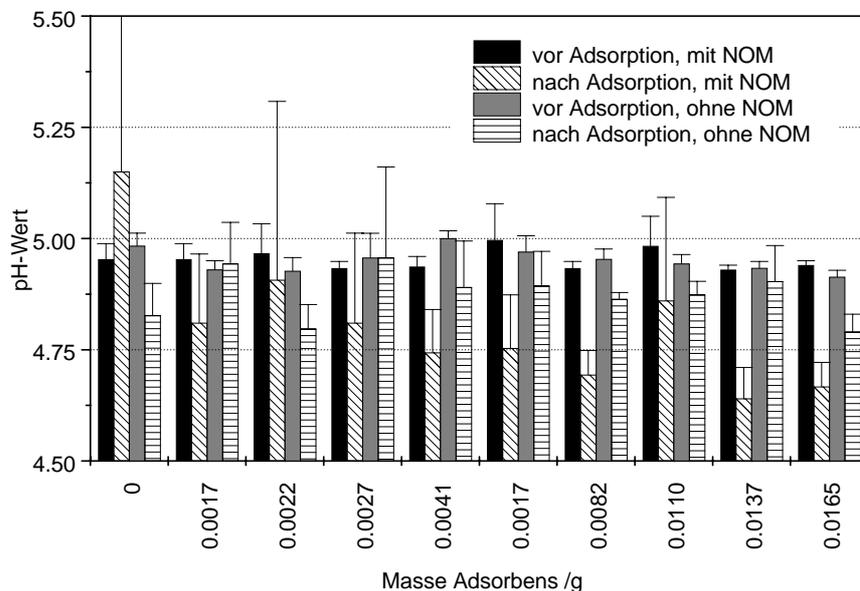


Abbildung F.7: pH-Werte vor und nach Adsorption von Al an MM bei pH = 5 in An- und Abwesenheit von NOM.

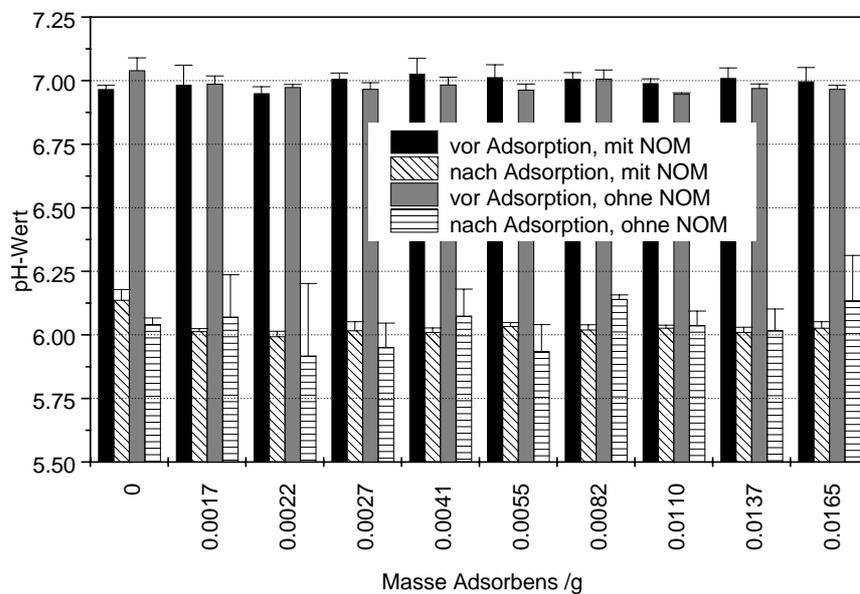


Abbildung F.8: pH-Werte vor und nach Adsorption von Al an KAO bei pH = 7 in An- und Abwesenheit von NOM.

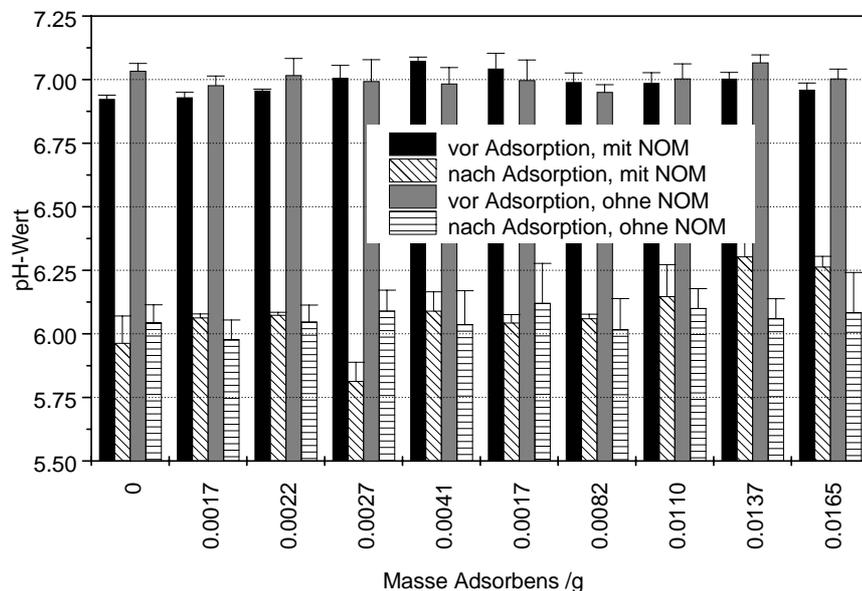


Abbildung F.9: pH-Werte vor und nach Adsorption von Al an MM bei pH = 7 in An- und Abwesenheit von NOM.

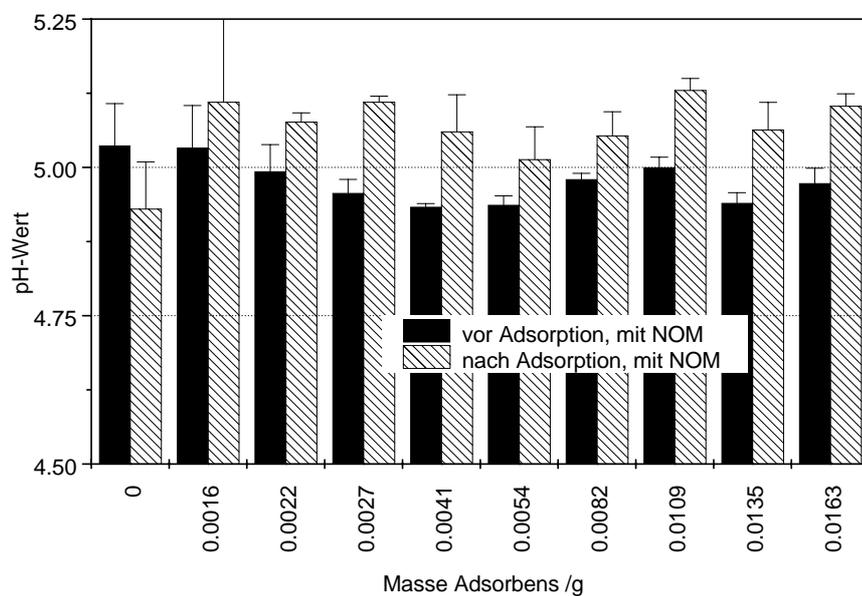


Abbildung F.10: pH-Werte vor und nach Adsorption von Fe an KAO bei pH = 5 in Anwesenheit von NOM.

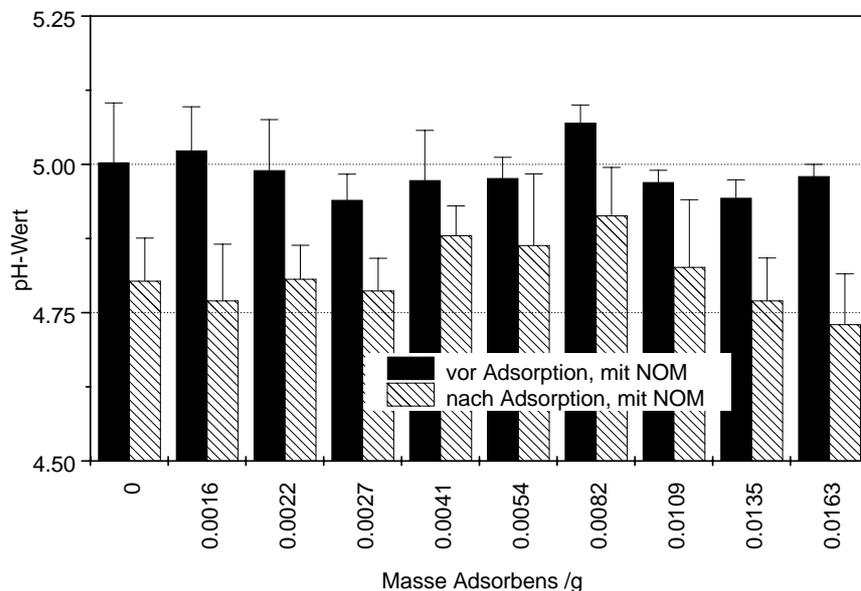


Abbildung F.11: pH-Werte vor und nach Adsorption von Fe an MM bei pH = 5 in Anwesenheit von NOM.

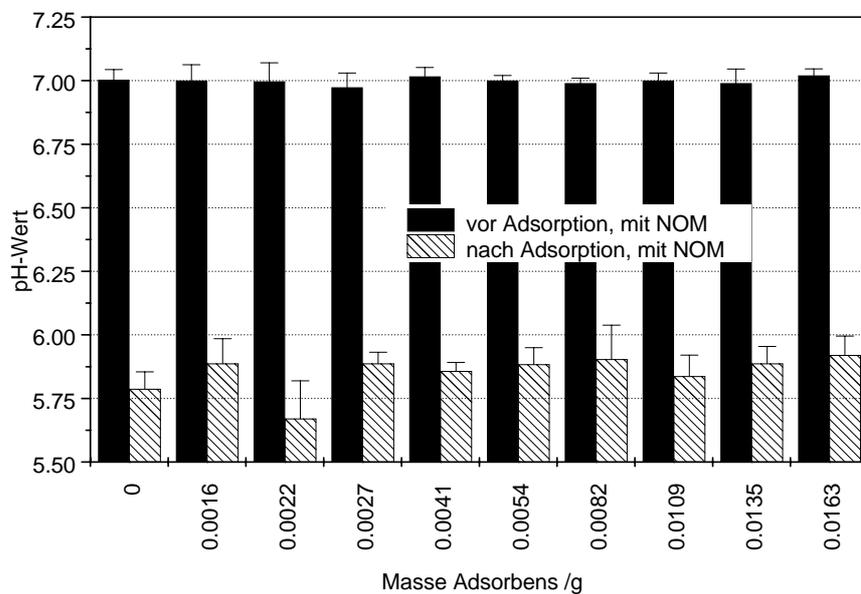


Abbildung F.12: pH-Werte vor und nach Adsorption von Fe an KAO bei pH = 7 in Anwesenheit von NOM.

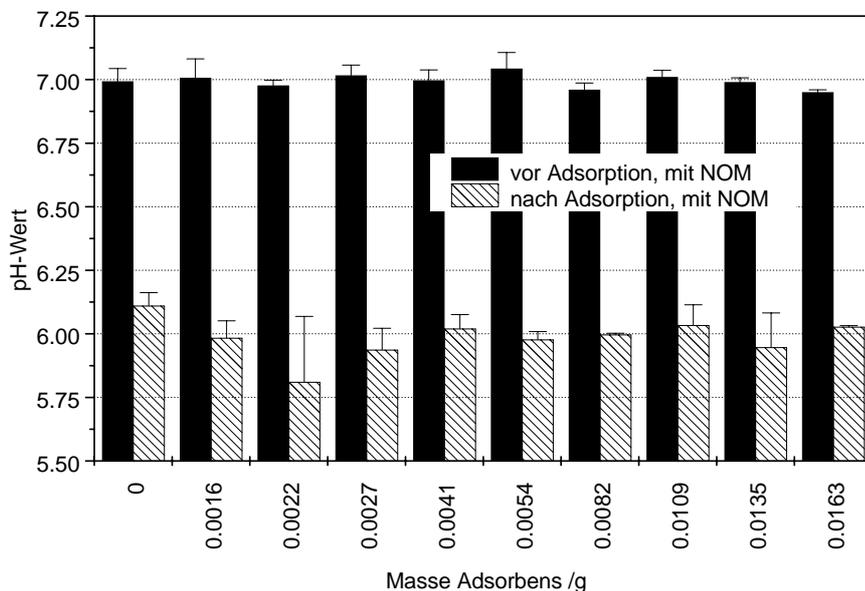


Abbildung F.13: pH-Werte vor und nach Adsorption von Fe an MM bei pH = 7 in Anwesenheit von NOM.

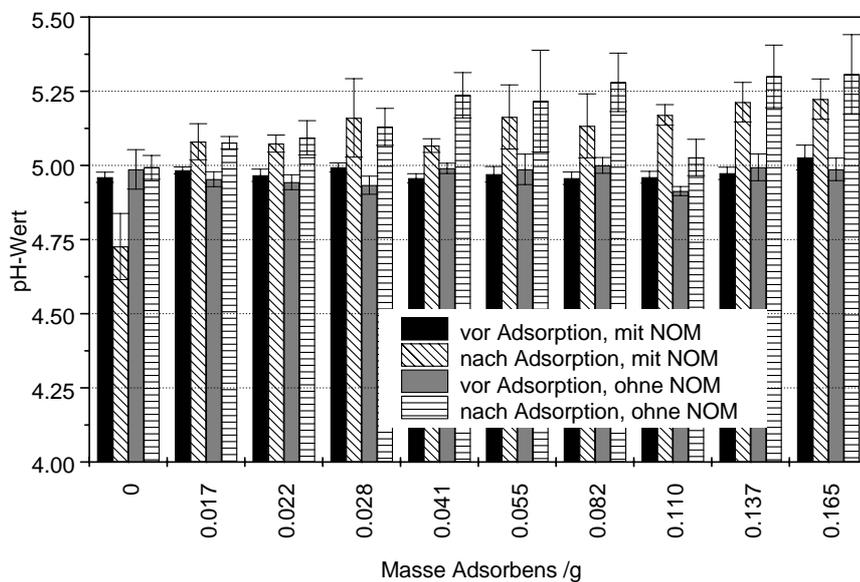


Abbildung F.14: pH-Werte vor und nach Adsorption von Zn an KAO bei pH = 5 in An- und Abwesenheit von NOM.

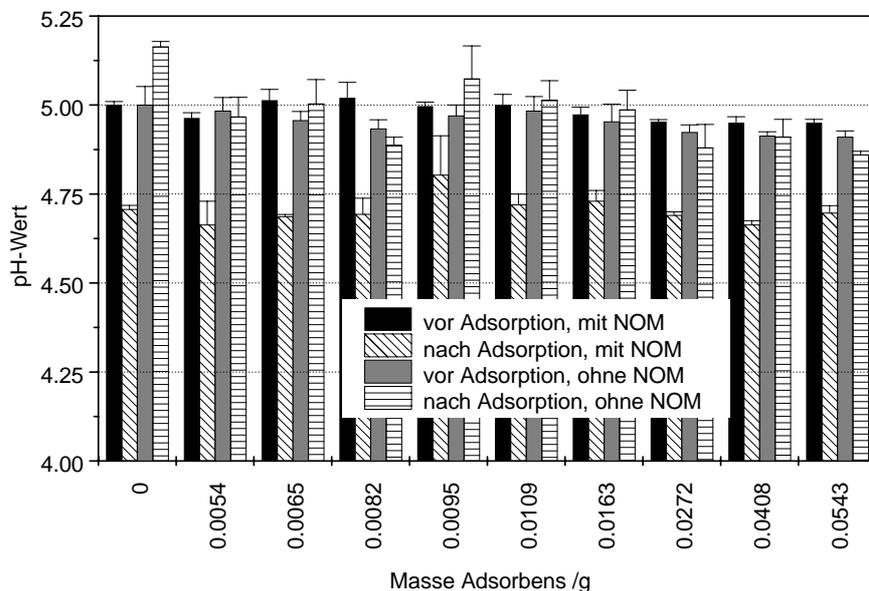


Abbildung F.15: pH-Werte vor und nach Adsorption von Zn an MM bei pH = 5 in An- und Abwesenheit von NOM.

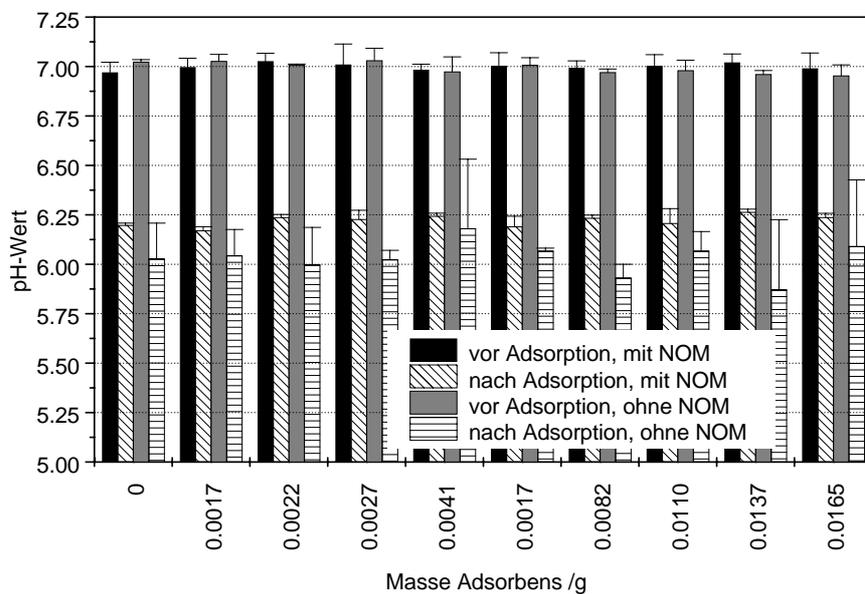


Abbildung F.16: pH-Werte vor und nach Adsorption von Zn an KAO bei pH = 7 in An- und Abwesenheit von NOM.

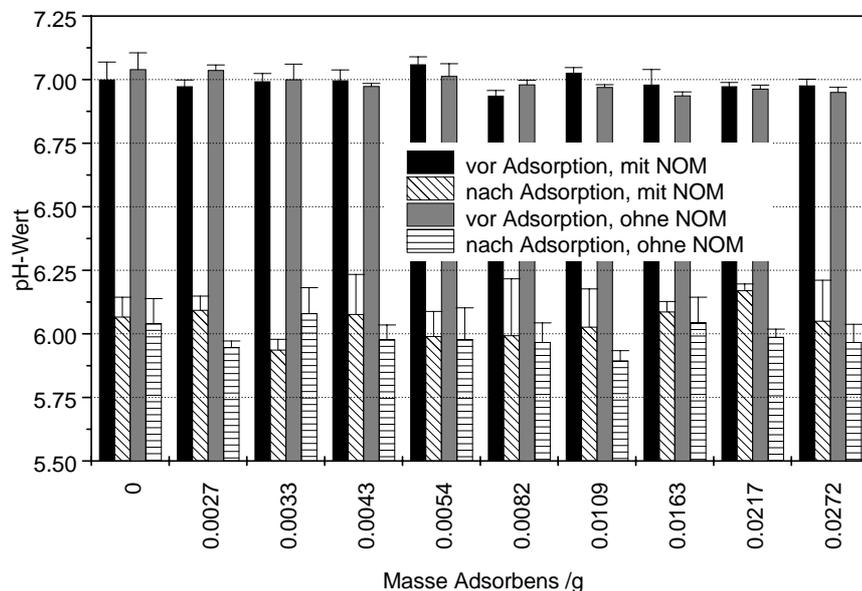


Abbildung F.17: pH-Werte vor und nach Adsorption von Zn an MM bei pH = 7 in An- und Abwesenheit von NOM.

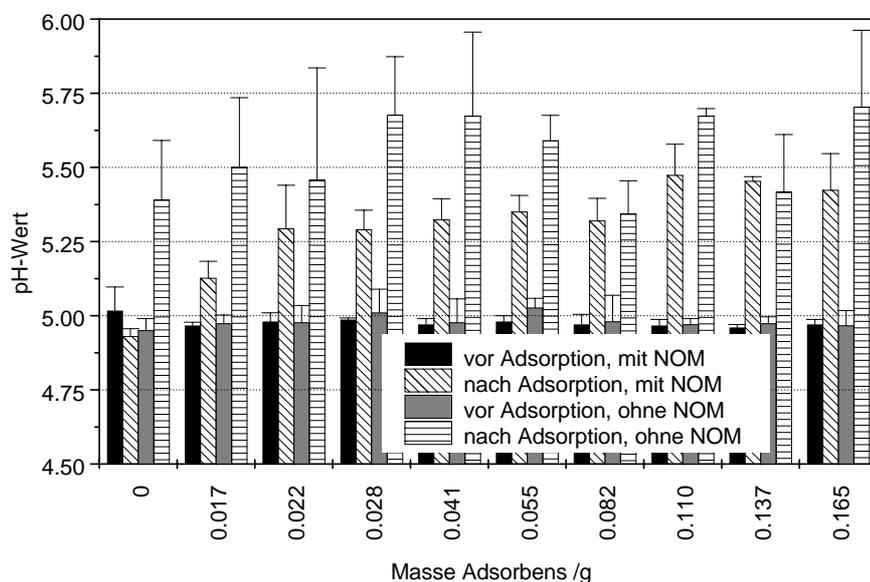


Abbildung F.18: pH-Werte vor und nach Adsorption von Pb an KAO bei pH = 5 in An- und Abwesenheit von NOM.

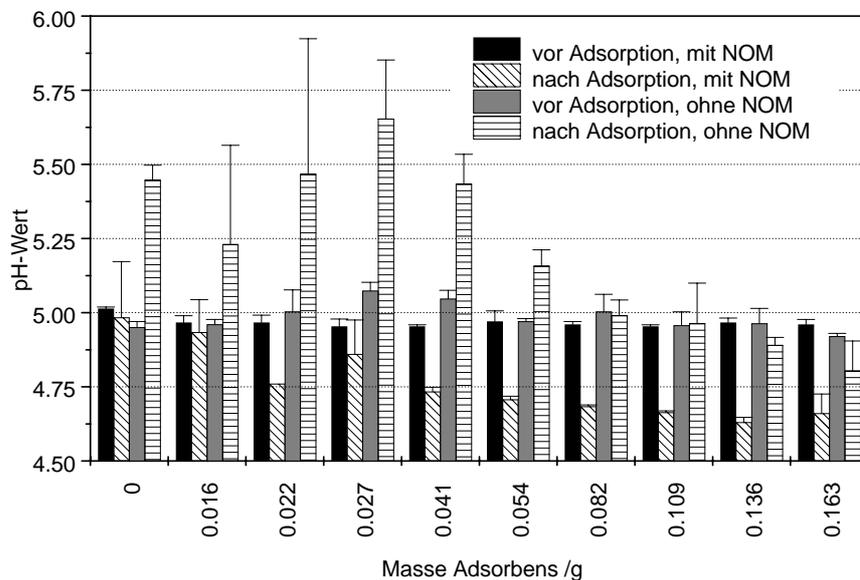


Abbildung F.19: pH-Werte vor und nach Adsorption von Pb an MM bei pH = 5 in An- und Abwesenheit von NOM.

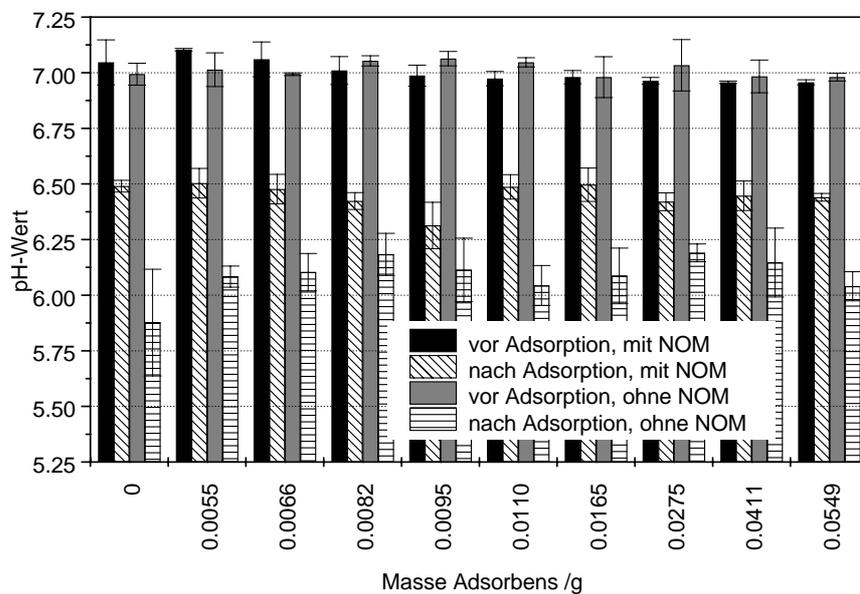
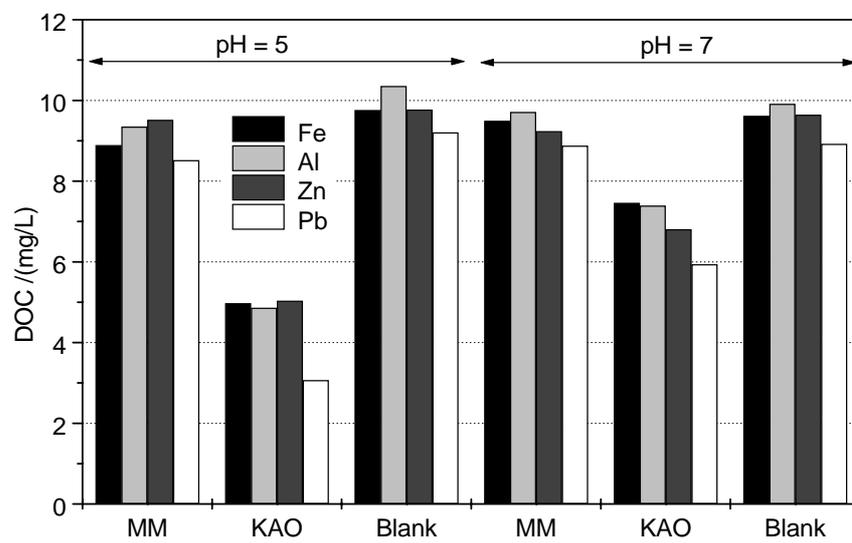


Abbildung F.20: pH-Werte vor und nach Adsorption von Pb an KAO bei pH = 7 in An- und Abwesenheit von NOM.



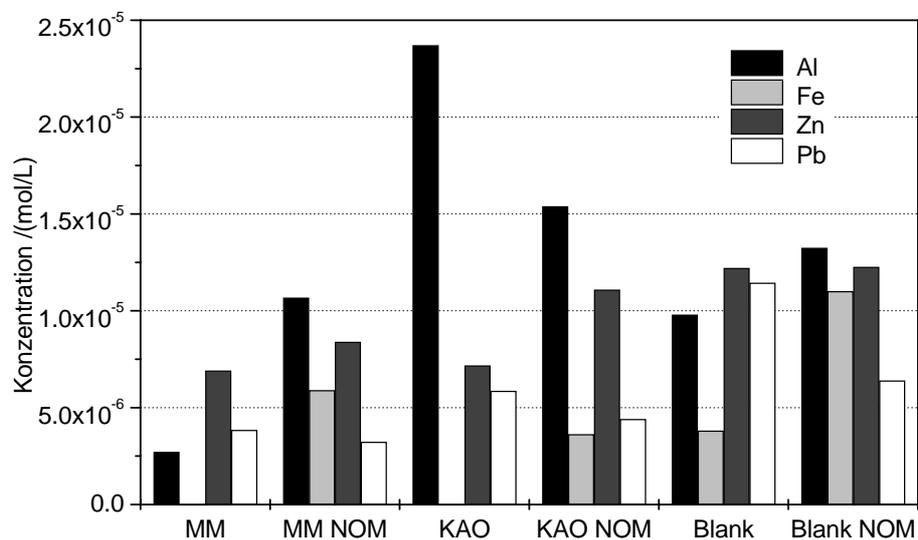
# G Angaben zu den SdFFF-Proben



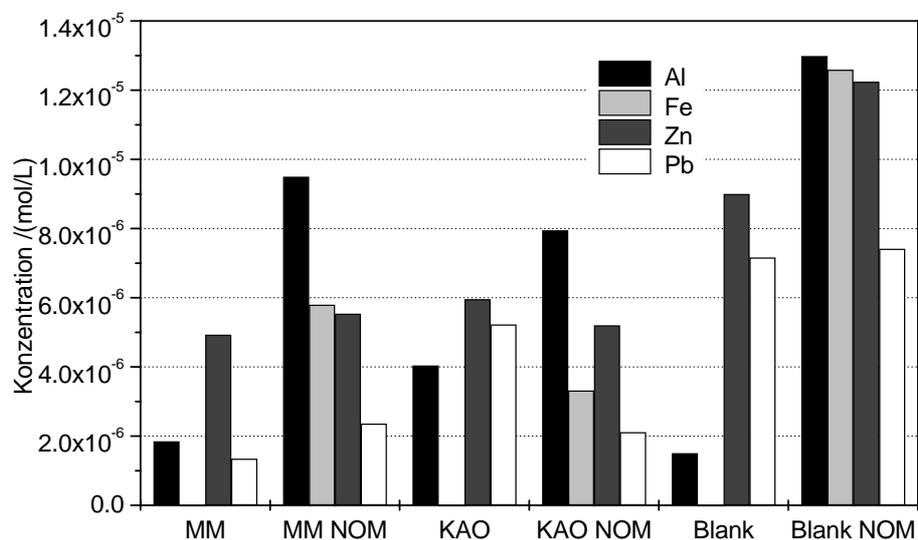
**Abbildung G.1:** DOC-Restkonzentrationen nach Adsorption an den Tonmineralen und in den Blank-Lösungen (ohne Tonminerale).

Tabelle G.1: pH-Werte vor und nach Adsorption an den Tonmineralen.

Element	Mineral	ohne NOM		mit NOM	
		vorher	nachher	vorher	nachher
Al	Blank	5,0	4,8	5,0	4,9
		6,9	6,1	7,0	5,8
	MM	4,9	4,5	5,0	4,6
		6,9	5,7	7,1	6,0
	KAO	4,9	4,9	4,9	4,9
		7,2	5,7	6,9	6,1
Fe	Blank	5,7	5,0	5,0	4,8
		6,9	6,1	7,1	6,2
	MM	5,1	4,6	4,9	4,6
		6,9	5,8	7,1	5,7
	KAO	4,9	4,9	5,0	5,1
		6,9	5,6	6,9	6,2
Zn	Blank	5,0	5,2	5,0	5,0
		7,0	6,2	5,0	5,0
	MM	4,9	4,5	4,9	4,6
		7,0	5,4	6,9	5,9
	KAO	4,9	4,6	5,0	5,3
		7,0	4,6	6,9	6,0
Pb	Blank	4,9	4,9	5,1	5,2
		6,9	6,0	6,9	6,2
	MM	4,9	4,6	5,1	4,8
		6,9	5,8	6,9	6,2
	KAO	4,9	4,7	5,3	5,2
		7,0	5,9	6,9	6,1



**Abbildung G.2:** Metall-Restkonzentrationen nach Adsorption an den Tonmineralen und in den Blank-Lösungen (ohne Tonminerale) bei pH = 5.



**Abbildung G.3:** Metall-Restkonzentrationen nach Adsorption an den Tonmineralen und in den Blank-Lösungen (ohne Tonminerale) bei pH = 7.



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Daniel Schmitt  
geb. am 9. Mai 1970  
deutsch  
ledig, 1 Kind

## Beruflicher Werdegang

23.5.1989	Allgemeine Hochschulreife
1.8.1989 – 31.10.1990	Zivildienst
15.10.1990 – 31.1.1997	Studium des Chemieingenieurwesens an der Universität Karlsruhe (TH)
1.9.1993 – 30.6.1994	Studium an der Ecole Superieure de Chimie Industrielle de Lyon (ESCIL), Frankreich (Erasmus-Stipendium)
10.2.1997	Dipl.-Ing. Chemieingenieurwesen
seit 1.4.1997	Promotion am Engler-Bunte-Institut, Bereich Wasserchemie, Universität Karlsruhe (TH)
1.4.1997 – 31.3.2000	Promotionsstipendium im Graduiertenkolleg „Ökologische Wasserwirtschaft“
1.6.1999 – 30.9.1999	Forschungsaufenthalt am US Geological Survey, Boulder, CO, USA
seit 1.4.2000	Wissenschaftlicher Angestellter am Engler-Bunte-Institut, Bereich Wasserchemie, Universität Karlsruhe