



KfK 3759
August 1984

Charakterisierung der Schwebstoffe im Rheinwasser und deren Stoffaustausch mit der flüssigen Phase

F. Dehnad
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

KfK 3759

Charakterisierung der Schwebstoffe im Rheinwasser
und deren Stoffaustausch mit der flüssigen Phase [†])

Farshad Dehnad

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

[†]) Von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe
(TH) genehmigte Dissertation

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden zunächst die aus dem Rheinwasser isolierten Schwebstoffe näher charakterisiert. Leichtflüchtige organische Substanzen auf den Schwebstoffen wurden mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie bestimmt. Mikrobiomasse-Partikel mit "harter" Schale, hauptsächlich verschiedene Algenarten, konnten unter dem Rasterelektronenmikroskop beobachtet werden. Aus der Kenntnis der prozentualen Anteile der Elemente C, H, N sowie der natürlichen C/N-Verhältnisse in Biomasse ließen sich die Gehalte an organischer Biomasse ($16,4 \pm 6,52\%$) und organischer Nichtbiomasse ($1,90 \pm 1,43\%$) ermitteln. Weiterhin wurden im Längs- und Halbjahresprofil des Rheins (Worms bis Bockum, Juli bis Dezember) eine quantitative Bestimmung der Kationen sowie eine halbquantitative Charakterisierung der Minerale in den Schwebstoffen durchgeführt. Die Mineralverteilung wurde auch für verschiedene Korngrößenfraktionen bestimmt.

Zur Untersuchung des Stoffaustausches zwischen Schwebstoffen und der Lösungsphase des Rheins wurden als erstes Berechnungen über die chemischen Spezifikationen im Rheinwasser vorgenommen. Diese ergaben einen Hinweis auf die Übersättigung des Rheinwassers an verschiedenen phosphat- und carbonathaltigen Mineralen. Die schwerlöslichen Carbonate, insbesondere Calcit, können sich im Gegensatz zu Phosphatmineralen bei Übersättigung aus der Lösungsphase abscheiden. Die Übersättigung an CaCO_3 wurde anhand eines Modellwassers für Rheinwasser-Verhältnisse im Laborversuch gezeigt. Im Rhein ausgefallenes CaCO_3 konnte mit Hilfe von rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen in Verbindung mit energiedispersiver Röntgenanalyse als aufgewachsenes CaCO_3 auf den Schwebstoffen von Leopoldshafen nachgewiesen werden. Dieser Effekt wurde zudem entlang des Rheins vom Bodensee-Auslauf Öhningen (Strom-km 22) bis Düsseldorf (Strom-km 731,3) anhand der $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse in den Schwebstoffen und im gelösten Carbonat untersucht.

Als ein weiterer Vorgang des Stoffaustausches zwischen Feststoffen und der Lösungsphase eines Gewässers ist die Remobilisierung der Schwermetalle Ni, Cd, Zn, Pb, Cu und Fe aus vier verschiedenen Schwebstoffen bzw. Sedimenten durch Nitrioltriessigsäure untersucht worden. Außerdem wurde gezeigt, daß der Hauptanteil der remobilisierten Schwermetallkationen adsorbiert auf den Feststoffen vorlag. Die Desorption bzw. Remobilisierung des Zink durch Nitrioltriessigsäure konnte durch eine modifizierte Freundlich-Isotherme beschrieben werden.

Characterization of the Suspended Matter in Rhine Water and their Mass Transfer with the Dissolved Phase

Abstract

In this work the suspended matter isolated from Rhine water was characterized in more detail as a first step. Highly volatile organic substances present on the suspended matter were determined by gas chromatography - mass spectrometry. Micro-biomass particles with "hard" shells, mainly various species of algae, were observed under the scanning electron microscope (SEM). Knowledge of the percentages of the elements C, H, N and of the natural C/N ratios in the biomass permitted to evaluate the contents of organic biomass ($16.4 \pm 6.52\%$) and of organic non-biomass ($1.90 \pm 1.43\%$). Besides, a quantitative determination of the cations and a semi-quantitative characterization of the minerals present in the suspended matter were performed for the longitudinal and semi-annual profiles of the river Rhine (Worms to Bockum, July until December). The distribution of minerals was determined for different grain size fractions as well.

With a view to studying the mass transfer between the suspended matter and the dissolved phase of the Rhine water calculations of the chemical specifications were first made for the Rhine water. They furnished an indication of supersaturation of Rhine water with various minerals containing phosphates and carbonates. The hardly soluble carbonates, above all calcite, unlike minerals containing phosphates, may be separated from the dissolved phase in case of supersaturation. The supersaturation with CaCO_3 was demonstrated in a laboratory experiment for Rhine water conditions with the help of a model water. In SEM investigations combined with energy dispersive X-ray analysis CaCO_3 precipitated in the Rhine water was detected as CaCO_3 grown on suspended matter collected near Leopoldshafen. This effect was studied in addition along the river Rhine from Öhningen, the Rhine outlet from Lake of Constance (river km 22), to Düsseldorf (river km 731.3) on the basis of the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotopic ratios in suspended matter and in dissolved carbonate.

Another process of mass transfer between solids and the dissolved phase of a water body which had been studied consists in the remobilization of the heavy metals Ni, Cd, Zn, Pb, Cu and Fe from four different suspended substances and sediments, respectively, using nitrilotriacetic acid. Moreover, it was shown that the majority of remobilized heavy metal cations have been adsorbed on the solids. Desorption and remobilization, respectively, of zinc by nitrilotriacetic acid was described by a modified Freundlich isothermic line.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	I
Inhaltsverzeichnis	III
Abkürzungsverzeichnis	VI
1. EINLEITUNG	1
1.1. Literatur zu Kapitel 1	2
2. PROBENAHME UND ISOLIERUNG DER SCHWEBSTOFFE	3
2.1. Wasserprobenahme	3
2.2. Methoden zur Trennung der Schwebstoffe von der Lösungsphase	4
2.3. Vergleich der Trennverfahren zur Isolierung der Schwebstoffe	7
2.4. Isolierung der Schwebstoffe durch Einsatz einer Durchlaufzentrifuge	14
2.5. Literatur zu Kapitel 2	18
3. NATUR DER SCHWEBSTOFFE IM RHEIN	20
3.1. Untersuchungen über die organischen Sub- stanzen der Schwebstoffe	23
3.1.1. Charakterisierung der leichtflüchtigen or- ganischen Substanzen der Schwebstoffe	24
3.1.2. Organische Reste abgestorbener Biomasse in den Schwebstoffen	29
3.2. Biologischer Anteil der Schwebstoffe	31
3.3. Elementaranalysen zur Bestimmung der "or- ganischen", Biomasse- und "anorganischen" Anteile im Schwebstoff	37
3.4. Untersuchungen über die Bestandteile der an- organischen Substanzen der Schwebstoffe	43
3.4.1. Bestimmung von Hauptelementen und Schwerme- tallen in den Schwebstoffen	43
3.4.2. Mineralogische Untersuchungen der Schweb- stoffe	51
3.4.3. Bestimmung der Korngrößenverteilung der Schwebstoffe	60

	Seite
3.4.4.	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen 66
3.5.	Literatur zu Kapitel 3 67
4.	KÜNSTLICHES RHEINWASSER (KRW) 71
4.1.	Herstellung des künstlichen Rheinwassers 71
4.2.	Berechnung der Gleichgewichtslage des künstlichen Rheinwassers in bezug auf feste Phasen 76
4.2.1.	Gleichgewicht mit festen Phasen 77
4.2.2.	Chemische Spezifikation des Calciums unter Berücksichtigung von festen Phasen 80
4.3.	Literatur zu Kapitel 4 82
5.	AUFLÖSUNG UND AUSFÄLLUNG VON CALCIT IM RHEINWASSER 83
5.1.	Untersuchung des Kalkabscheidevermögens von künstlichem Rheinwasser 84
5.2.	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen 90
5.3.	Bestimmung der $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisse von Schwebstoffcarbonaten und gelöstem Carbonat im Längsprofil des Rheins 96
5.3.1.	Allgemeines über Isotopenuntersuchungen 96
5.3.2.	Kohlenstoffisotopenuntersuchungen 97
5.3.3.	Isolierung der Proben und Messung der $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisse 100
5.3.4.	Diskussion der Meßergebnisse 102
5.4.	Literatur zu Kapitel 5 106
6.	REMOBILISIERUNG VON SCHWERMETALLEN AUS FESTSTOFFEN IN OBERFLÄCHENGEWÄSSERN DURCH NITRILOTRI-ESSIGSÄURE 109
6.1.	Durchführung der Remobilisierungsversuche 111
6.1.1.	Charakterisierung der eingesetzten Feststoffe 111
6.1.2.	Experimentelle Durchführung 112
6.2.	Remobilisierung von Schwermetallen aus Feststoffen verschiedener Gewässer 115

	Seite
6.2.1. Nickel	116
6.2.2. Cadmium	117
6.2.3. Zink	118
6.2.4. Blei	119
6.2.5. Kupfer	120
6.2.6. Eisen	121
6.2.7. Diskussion	122
6.2.7.1. Direkter Vergleich der Analysendaten	123
6.2.7.2. Statistischer Signifikanztest	126
6.3. Überlegungen zum Mechanismus der Remobilisierung	128
6.3.1. Rücklösung aus einfachen schwerlöslichen Salzen	130
6.3.2. Maximale Remobilisierbarkeit	133
6.3.3. Beschreibung des Remobilisierungsvorganges von Zink durch NTA mit Hilfe einer modifizierten Freundlich-Gleichung	137
6.4. Literatur zu Kapitel 6	142
7. MEß- UND ANALYSENVERFAHREN	144
7.1. Literatur zu Kapitel 7	150
8. ANHANG	

Abkürzungsverzeichnis

A	:	Konstante in Gleichung (12)
AAS	:	Atomabsorptionsspektroskopie
a	:	Aktivität
CSB	:	chemischer Sauerstoffbedarf
c	:	molare Konzentration
c_M	:	durch Remobilisierung in Lösung gegangene Konzentration an freiem Metall-Kation
c_{MX}	:	Konzentration des Komplexes MX
c_{M0}	:	Gesamtkonzentration an Metall-Kation in Lösung
c_X	:	Ligandenanionen-Konzentration
c_{X0}	:	Gesamtliganden-Konzentration
DOC	:	gelöster organischer Kohlenstoff
d	:	Durchmesser
d	:	Küvettschichtdicke
E	:	Elektrodenpotential
E	:	Extinktion
Fst	:	Feststoff
FTU	:	"Formazineinheit" (Einheit der Trübung)
GC	:	Gaschromatographie
GR	:	Glührückstand
g	:	Erdbeschleunigung
K	:	Komplexbildungskonstante
K_H	:	Henry-Konstante
KRW	:	künstliches Rheinwasser
LP	:	Löslichkeitsprodukt
L/S	:	Lösungsmenge/Sedimentmenge
MS	:	Massenspektrometrie
NTA	:	Nitrilotriessigsäure
n.m.	:	nicht meßbar, d.h. unter der Meßgrenze
PAK	:	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
p	:	Partialdruck
Q	:	Metall-Restbelastung auf dem Feststoff
Q_0	:	adsorbierte Metall-Beladung auf dem Feststoff vor der Remobilisierung
R	:	Konstante in Gleichung (16)

R'	:	Konstante in Gleichung (17)
REM	:	Rasterelektronenmikroskopie
RW	:	Rheinwasser
r	:	Entfernung Zentrifugenküvettenboden - Achse
SI	:	Sättigungsindex
SM	:	Schwermetall
SST	:	Schwebstoff
St	:	reziproke Elektrodensteilheit
TS	:	Trockensubstanz
w_A	:	Absetzgeschwindigkeit
γ	:	Aktivitätskoeffizient
$\delta^{13}\text{C}$:	Verschiebung des $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisses der Meßprobe gegenüber dem $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis des Standards
δ_D	:	Dichte der Dispersionsphase
δ_T	:	Dichte des Teilchens
ϵ	:	Extinktionskoeffizient
η	:	dynamische Viskosität
ϕ	:	Verhältnis C/N
ω	:	Winkelgeschwindigkeit

1. Einleitung

Der Stoffaustausch zwischen flüssiger und festen Phasen in Oberflächengewässern ist ein Vorgang, der insbesondere bei der Selbstreinigung von großer Bedeutung ist. Schadstoffe, z.B. Schwermetalle oder toxische organische Substanzen, werden durch Adsorption an Feststoffe oder durch Mitfällung mit schwerlöslichen Salzen der Lösungsphase des Gewässers entzogen. Die Störung dieser natürlichen Vorgänge durch anthropogene Einflüsse, wie saurer Regen (Rücklösung schwerlöslicher Salze) und Zufuhr von starken organischen Komplexbildnern (Remobilisierung bzw. Rückhaltung von Schwermetallen in der Lösungsphase), kann sowohl das aquatische Leben wie die Eignung zur Nutzung der Gewässer empfindlich beeinflussen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte zunächst eine Charakterisierung der Bestandteile der Schwebstoffe im Rhein vorgenommen werden, wodurch man eine Vorstellung über die Art der möglichen Wechselwirkungen zwischen der Lösungsphase und den Schwebstoffen erhalten kann. Die Schwebstoffe machen mit rund 85% den größten Teil der Feststoffe aus, die in Wässern mit der Lösungsphase in ständigem Kontakt stehen. So betrug beispielsweise die Schwebstofffracht des Rheins bei Rees im Jahre 1967 5,5 Mio t. Das Geschiebe (10-13%) und die Schwimmstoffe (2-5%) bilden den übrigen Anteil dieser Feststoffe /1/.

Im weiteren wird die Untersuchung von insbesondere zwei Aspekten des Stoffaustausches zwischen flüssiger Phase und Schwebstoffen beschrieben. Dies ist zum einen die Auflösung und Ausfällung von CaCO_3 , dessen Bedeutung sich aus dem für ein Gewässer so wichtigen Prozeß wie dem der Einstellung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes ergibt. Einen anderen Aspekt des Stoffaustausches, der auch von aktuellem Interesse ist, stellt die Remobilisierung von Metallionen aus Schwebstoffen durch Nitriilotriessigsäure dar, welche als möglicher Phosphatersatzstoff in Wasch- und Reinigungsmitteln im Gespräch ist. Für die Durchführung dieser Untersuchungen unter definierten und reproduzierbaren Bedingungen war die Herstellung eines Modellwassers notwendig, das ebenfalls vorgestellt werden soll.

1.1. Literatur zu Kapitel 1

- /1/ Hinrich, H.: Schwebstoffgehalt und Schwebstofffracht der Haupt- und einiger Nebenflüsse in der Bundesrepublik Deutschland. Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen 15, 113-129 (1971)

2. Probenahme und Isolierung der Schwebstoffe

2.1. Wasserprobenahme

Die Wasserprobenahme für die Untersuchung von Schwebstoffen in Oberflächengewässern erfolgt im allgemeinen durch absatzweises Entnehmen mit Eimern oder Flaschen und durch Verwendung einer Pumpe. Die Wahl der Methode richtet sich nach der Art der beabsichtigten Untersuchung. Soll lediglich die Konzentration an suspendierten Feststoffen ermittelt werden, ist die Entnahme einer kleineren Probemenge in einer Flasche oder einem Eimer ausreichend. Für die nähere Untersuchung der Schwebstoffe ist jedoch eine größere Feststoffmenge erforderlich. Da die Menge an Schwebstoffen in Oberflächengewässern relativ gering ist, sie beträgt etwa 4 - 100 mg/l im Rhein in Abhängigkeit von Wasserführung und Wetterlage, benötigt man zur Gewinnung einer ausreichenden Menge an Schwebstoff eine größere Wasserprobe, im allgemeinen 1 m³. Infolgedessen bedient man sich zur Entnahme einer Wassermenge dieser Größenordnung besser einer Pumpe. Zudem werden auf diese Weise keine Schwimmstoffe erfaßt, die bei der absatzweisen Schöpfmethode zwangsläufig mitisoliert werden. Eine Übersicht über Probenahmearten für verschiedene wasseranalytische Zwecke gibt Hinrich /1,2/ in einer ausführlichen Arbeit und eine Autorengruppe in /3/.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine größere Schwebstoffmenge benötigt, daher wurden die Wasserproben mittels einer Pumpe entnommen. die Entnahmestelle wurde jeweils 10 - 15 m vom Ufer entfernt gewählt. Der Ausgangsschlauch der Pumpe endete 20 - 30 cm unterhalb der Wasseroberfläche und beförderte die Wasserprobe direkt in 50 l-Polyäthylenbehälter, die zum Transport ins Labor geeignet waren.

2.2. Methoden zur Trennung der Schwebstoffe von der Lösungsphase - Absetzmethode

Ein Verfahren zur Trennung der Schwebstoffe aus einer dem Gewässer entnommenen Wasserprobe ist das Absetzenlassen in einem Behälter. Die durch Turbulenzen im Gewässer in Schwebeg gehaltenen ungelösten Stoffe setzen sich dabei im ruhenden Wasser ab und können anschließend entweder durch Ermittlung des Volumens der abgesetzten Feststoffe oder nach Trennung vom überstehenden Wasser und Trocknung gravimetrisch bestimmt werden. Die Volumenbestimmung wird beispielsweise in einem Gerät zur automatischen Messung und Registrierung suspendierter Feststoffe angewandt, wobei die in einem zylindrischen Meßrohe sedimentierten Feststoffe photographisch festgehalten werden /4/. Absetzen werden sich z.B. Mineralien bis zu einer gewissen Korngröße; kleinere Partikel sinken wegen der Brownschen Molekularbewegung nicht ab. Phytoplankton weist häufig eine größere Dichte als Wasser auf, es müßte demnach im ruhenden Wasser sedimentieren. Durch elektrische Grenzflächenkräfte kann es jedoch in der Schwebeg gehalten werden /5/.

Hellmann /5/ definiert als nach der Absetzmethode ungelöste Stoffe diejenigen Partikel: "die sich innerhalb von 12 Stunden in einem 10 l Plastikeimer absetzen, d.h. alle Teilchen, die einen Durchmesser $> 1 \mu\text{m}$ und eine Dichte $> 1,00$ besitzen, sofern sie nicht im Einzelfall durch ζ -Potentiale stabilisiert sind". Die wirklich schwebenden und schwimmenden Stoffe werden demnach nicht miterfaßt, was einerseits als Vorteil in bezug auf Schwimmstoffe gelten kann, andererseits jedoch nachteilhaft für die Isolierung der Schwebstoffe ist. Ein Nachteil der Absetzmethode ist ihr relativ hoher Zeitaufwand. Dies kann für Flußwasserproben eventuell noch akzeptabel sein, nicht mehr jedoch für Meerwasserproben, da während der hierfür besonders langen Absetzzeit biologische und chemische Veränderungen eintreten können /3/.

- Filtration

Die bislang am häufigsten eingesetzte Methode zur Isolierung von suspendierten Feststoffen aus einer Wasserprobe ist die Filtration. Hierfür sind Papierfilter, Glasfaserfilter und Membranfilter in Gebrauch. Mit Papier- oder Glasfaserfiltern lassen sich Teilchen bis ca. 1 μm Durchmesser abtrennen. Membranfilter vermögen Partikel bis etwa 0,1 μm bei der Filtration zurückzuhalten. Kolloide, die nach Koppe /6/ einen Durchmesser von 10^{-7} - 10^{-9} μm haben, können also mit diesen Filtern nicht von der Lösungsphase abgetrennt werden. Für ungelöste Stoffe unterhalb 0,1 μm Durchmesser läßt sich die Diafiltration zur Isolierung einsetzen /7/.

Die Filtrationsmethode wird außer zur Isolierung und Bestimmung des Suspensagehaltes auch für die Ermittlung des Glührückstandes und für die CHN-Elementaranalyse eingesetzt. So erfordert die Filtration mit Papierfiltern Filtermaterialien mit besonders geringem Glührückstand. Diese Voraussetzung wird von den heute verwendeten Papierfiltern erfüllt. Von Nachteil ist jedoch der hygroskopische Charakter der Papierfilter, wodurch beim Wägen nach der Trocknung eine ständige Gewichtszunahme zu beobachten ist. Zudem kann nicht immer ausgeschlossen werden, daß der Filter durch aggressive Inhaltsstoffe des Wassers angegriffen wird /8,9/.

Glasfaserfilter haben den Vorteil, daß sie nicht hygroskopisch sind. Sie können mit nur vernachlässigbar geringem Gewichtsverlust bei Glühanalysen eingesetzt werden und ermöglichen eine gute Filtrationsgeschwindigkeit /10/. Für ihre Verwendung ist allerdings eine Druck- oder Saugvorrichtung erforderlich, weshalb sie meistens nur im Laboratorium eingesetzt werden. Papierfilter lassen sich dagegen auch bei Filtrationen vor Ort ohne besondere Vorrichtungen verwenden.

Die Grenze zwischen gelösten und ungelösten Inhaltsstoffen wird in der Gewässerkunde experimentell definiert durch die Porengröße der verwendeten Filter. Mit Membranfiltern kann diese Grenze im Ver-

gleich mit Papier- und Glasfaserfiltern zu Partikeln kleineren Durchmessers verschoben werden. Ihre Verwendung ist jedoch relativ teuer und erfordert wiederum eine Druck- oder Saugvorrichtung. Neuerdings werden in Laboratorien vielfach Membranfilter mit einer Porengröße von 0,45 μm verwendet.

Bei der Filtrationsmethode ist es also unbedingt notwendig, den verwendeten Filter und seine Porengröße anzugeben. Erwähnt sei noch ein häufig eingesetztes Gerät zur automatischen Bestimmung des Suspensagehaltes eines Gewässers, das bei Hinrich und Schemmer /11/ beschriebene Purimeter. Hierbei handelt es sich um ein kontinuierlich arbeitendes Filtriergerät (bandförmiges Membranfilter) mit dazugehörigem Filterbildgerät, welches sich hauptsächlich zur Betriebskontrolle am Auslauf einer Kläranlage eignet.

-Zentrifugation

Die in einer Wasserprobe befindlichen ungelösten Partikel mit einer Dichte größer als 1,00 setzen sich im ruhenden Wasser unter dem Einfluß der Schwerkraft und entsprechend ihrem spezifischen Gewicht und ihrer Größe schneller oder langsamer ab. Die Absetzgeschwindigkeit w_A eines als kugelförmig angenommen Teilchens wird durch die Stokessche Gleichung beschrieben /12/:

$$w_A = \frac{d^2 \cdot (\rho_T - \rho_D) \cdot g}{18 \cdot \eta} \quad (1)$$

- mit d = Durchmesser des Teilchens
 ρ_T = Dichte des Teilchens
 ρ_D = Dichte der Dispersionsphase
 g = Erdbeschleunigung
 η = dynamische Viskosität

Aus dieser Gleichung geht hervor, daß durch Erhöhung der Erdbeschleunigung eine Vergrößerung der Absetzgeschwindig-

keit erreicht werden kann. Die Erhöhung der Erdbeschleunigung um ein Vielfaches ist durch Zentrifugieren möglich.

$$g = r \cdot \omega^2 \quad (2)$$

mit r = Entfernung Zentrifugenküvettenboden - Achse

ω = Winkelgeschwindigkeit

Das bedeutet, je größer die Drehzahl der Zentrifuge, um so größer wird die auf die ungelösten Partikel wirkende Erdbeschleunigung. Demnach läßt sich durch den Einsatz einer Zentrifuge der Absetzvorgang der Feststoffe beträchtlich erhöhen, was beispielsweise bei der Isolierung einer größeren Suspensamenge von Nutzen sein kann /1,9/. Außerdem können sich in einer Zentrifuge im Gegensatz zur Absetzmethode auch solche Teilchen niederschlagen, welche im normalen Schwerfeld nicht sedimentieren. Dies betrifft insbesondere Partikel unter 1 μ m Durchmesser sowie elektrisch-stabilisierte Suspensa, die sich ansonsten in der Schwebe halten /5/.

Ob der Zentrifugation gegenüber den beiden vorher genannten Methoden der Vorzug zu geben ist, wird von den Erfordernissen der geplanten Untersuchung abhängen. Insbesondere durch den Einsatz einer Durchlaufzentrifuge läßt sich die Bearbeitung einer großen Wassermenge wesentlich beschleunigen. Es ist jedoch nicht möglich, Wasserprobenentnahme und Zentrifugation gleichzeitig vorzunehmen, da die mit den erhältlichen Durchlaufzentrifugen erreichbare Durchlaufgeschwindigkeit gegenüber der Pumpgeschwindigkeit der verwendbaren Pumpen zu klein ist

2.3. Vergleich der Trennverfahren zur Isolierung der Schwebstoffe

Aus den vorhergehend beschriebenen Verfahren zur Isolierung von Suspensa aus einer Wasserprobe sollte die für die vorlie-

gende Arbeit am besten geeignete Methode gefunden werden. Es wurden daher aus Rheinwasserproben von Leopoldshafen, Rheinkm 370 (rechtes Ufer), die Schwebstoffe durch Absetzmethode, Filtration und Zentrifugation in parallelen Versuchen von der Lösungsphase getrennt. Die Trennleistung der verschiedenen Methoden wurde durch Trübungsmessung und Bestimmung der CSB-Werte im Rheinwasser vor und nach der Isolierung von Schwebstoffen verfolgt. Durch CSB-Messung lassen sich die organischen Stoffe im Wasser, die gelöst oder partikulär vorliegen können (Biomasse, organische Kolloide, gelöste organische Substanzen), bestimmen. Nach Isolierung von Partikeln, die organischer Natur sind, mit den verschiedenen Trennverfahren ist eine Abnahme der CSB-Werte zu erwarten. Der Vergleich mit CSB-Werten der wäßrigen Phasen nach Isolierung der Schwebstoffe ist ein Hinweis auf die bessere Isolierungsmethode. Die Trübungswerte dienten als Maß für die Trennleistung der jeweiligen Isolierungsmethode in bezug auf alle Schwebstoff-Partikel. Sie wurden mit dem Turbidimeter der Firma Hach, Modell 2100A gemessen, und in FTU- ($\hat{=}$ Formazin) Einheiten angegeben.

- Absetzmethode

Für die Absetzmethode wurde ein Glasbehälter von 8 l Inhalt verwendet, der mit einem Hahn in der Höhe von 4 l versehen ist. Die Rheinwasserprobe wurde zunächst mit einem mechanischen Rührer bis zur gleichmäßigen Verteilung der Schwebstoffe im 50 l-Polyäthylen-Behälter 60 Minuten lang stark gerührt. Anschließend wurde der Glasbehälter mit dieser Suspension rasch gefüllt und zum Absetzen der Feststoffe ruhig stehengelassen. Zur Kontrolle des zeitlichen Verlaufs des Absetzens und um feststellen zu können, wann der Vorgang beendet ist, wurde von folgenden Lösungen der CSB und die Trübung gemessen: Rheinwasser als homogene Suspension, die wäßrige Phase über dem Niederschlag nach 2, 4, 24 und 48 Stunden. Dafür wurden, außer von der Rheinwasserprobe, jeweils 4 x 50 ml der überstehenden Lösung aus dem Glasbehälter über den Hahn entnommen, so daß die Aufnahme der zeitlichen Änderung des Suspensagehaltes in etwa gleicher Ebene gewährleistet war und

ohne den ruhigen Zustand der Wasserprobe zu beeinflussen. Die Versuche mit Rheinwasserproben, die an verschiedenen Tagen entnommen wurden, zeigten jeweils die gleiche Tendenz. Die Ergebnisse für die Probe vom 25.4.79 sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Für den CSB wurde jeweils eine vierfache Bestimmung vorgenommen.

Tab.1 Zeitliche Änderung von CSB und Trübung der Rheinwasserprobe während des Absetzenlassens

	CSB mg/l O ₂	CSB mg/l O ₂	CSB mg/l O ₂	CSB mg/l O ₂	$\overline{\text{CSB}}$ mg/l O ₂	Trübung FTU
Rheinwasser	8,54	10,87	9,71	10,48	9,90 [±] 1,02%	4,5
nach:						
2 h	7,76	7,57	7,57	-	7,63 [±] 0,11%	3,9
4 h	7,71	7,33	7,96	7,55	7,64 [±] 0,27%	3,7
24 h	5,63	5,26	6,02	4,01	5,23 [±] 0,87%	0,75
48 h	5,24	5,24	4,85	5,63	5,24 [±] 0,32%	0,73

- Filtration

Zur Untersuchung der Wirksamkeit der Filtration für die Isolierung von suspendierten Feststoffen wurden Membranfilter aus Zellulosenitrat der Firma Sartorius mit Porendurchmessern von 0,1 µm bzw. 0,45 µm und einem Filterdurchmesser von 47 mm eingesetzt. Zunächst wurde zur Prüfung, ob das Filtermaterial zum Teil in Wasser löslich ist oder ob auf den Filtern Verunreinigungen haften, die Membranfilter 20 Stunden vor Gebrauch in 100 ml bidest. Wasser gelegt und anschließend der DOC dieses Wassers gemessen. Bei den hier verwendeten Filtern konnte kein organischer Kohlenstoff gefunden werden. Zur Ergänzung der Überprüfung des Filtermaterials wurden außerdem 100 ml bidest. Wasser durch den Filter gesaugt und

wiederum untersucht, ob sich organischer Kohlenstoff, der durch das Filter ins Wasser gelangt ist, nachweisen läßt. Das Ergebnis war auch in diesem Fall negativ. Die Filter hatten sich somit für die geplante Untersuchung als geeignet erwiesen. Da jedoch nicht immer eine Verunreinigung des Filtermaterials ausgeschlossen werden kann, empfiehlt es sich, jeden Membranfilter besonders bei der Untersuchung von gelöstem organischen Kohlenstoff vor Gebrauch mit etwa 100 ml bidest. Wasser durchzuspülen.

Filtriert wurde nach Einstellung einer gleichmäßigen Verteilung durch starkes Rühren in einem Filtriergerät von 250 ml Inhalt, welches an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen war. Von den Filtraten wurden jeweils der CSB und die Trübung gemessen, deren Resultate in Tabelle 2 aufgeführt sind.

Tab.2 . CSB und Trübung der Rheinwasserprobe vor und nach Filtration durch Membranfilter verschiedener Porengröße

	CSB mg/l O ₂	CSB mg/l O ₂	CSB mg/l O ₂	CSB mg/l O ₂	$\overline{\text{CSB}}$ mg/l O ₂	Trübung FTU
Rhein- wasser	8,54	10,87	9,71	10,48	9,90 [±] 1,02%	4,5
Filter: 0,45 µm	6,37	6,76	6,76	6,21	6,53 [±] 0,28%	0,66
0,1 µm	2,33	3,55	3,16	3,10	3,04 [±] 0,51%	0,47

- Zentrifugation

Die dritte Isolierungsmethode zur Gewinnung der Schwebstoffe aus einer Wasserprobe, die Zentrifugation, wurde mit Hilfe der Laborzentrifuge Heraeus/Christ, Minifuge 2 untersucht. Wiederum nach starkem Rühren zur gleichmäßigen Verteilung der Schwebstoffe in der Rheinwasserprobe wurden je 4 x 60 ml in die Zentrifugenbecher gefüllt und 60 Minuten lang bei 4500 U/min zentrifu-

giert. Anschließend wurden etwa 55 ml des Zentrifugats mit einer Pipette vorsichtig, ohne den Niederschlag zu berühren, entnommen und wie bei den vorgenannten Verfahren der CSB und die Trübung der Lösungen gemessen. Die Ergebnisse dieser Meßreihe sind in Tabelle 3 angegeben.

Tab.3 CSB und Trübung der Rheinwasserprobe vor und nach Zentrifugation

	CSB mg/l O ₂	CSB mg/l O ₂	CSB mg/l O ₂	CSB mg/l O ₂	$\overline{\text{CSB}}$ mg/l O ₂	Trübung FTU
Rhein- wasser nach: 60 min	8,54	10,87	9,71	10,48	9,90 ^{+1,02%}	4,5
	3,61	3,70	3,65	3,65	3,65 ^{+0,04%}	0,49

- Vergleich der Ergebnisse

Vergleicht man die Meßergebnisse der drei Isolierungsmethoden miteinander (Abb.1 und Abb.2), so stellt man fest, daß sich die niedrigsten CSB- und Trübungs-Werte in der Lösungsphase nach Abtrennen der ungelösten Stoffe mit einem Membranfilter der Porengröße 0,1 µm erzielen lassen. Bei den Filtrationsergebnissen fällt insbesondere auf, daß sich mit 0,1 µm Filtern noch wesentlich mehr ungelöste organische Stoffe abtrennen lassen als mit 0,45 µm Filtern. Die häufig zu findende Aussage, die durch Filtration mit einem 0,45 µm-Membranfilter nicht zurückgehaltenen Stoffe als gelöst zu bezeichnen, ist daher nicht zutreffend. Aber auch die einen 0,1 µm Membranfilter passierenden Substanzen können nicht ohne weiteres als gelöst bezeichnet werden. Wie bereits oben erwähnt, ist die Aussage, ob ein Stoff gelöst oder ungelöst ist, bestimmt durch die Größe des zur Verfügung stehenden Filters und seiner Porengröße. In DIN 4049 /13/ werden daher als gelöste Stoffe lediglich die einen Filter von bestimmter Po-

rengröße passierenden Inhaltsstoffe bezeichnet.

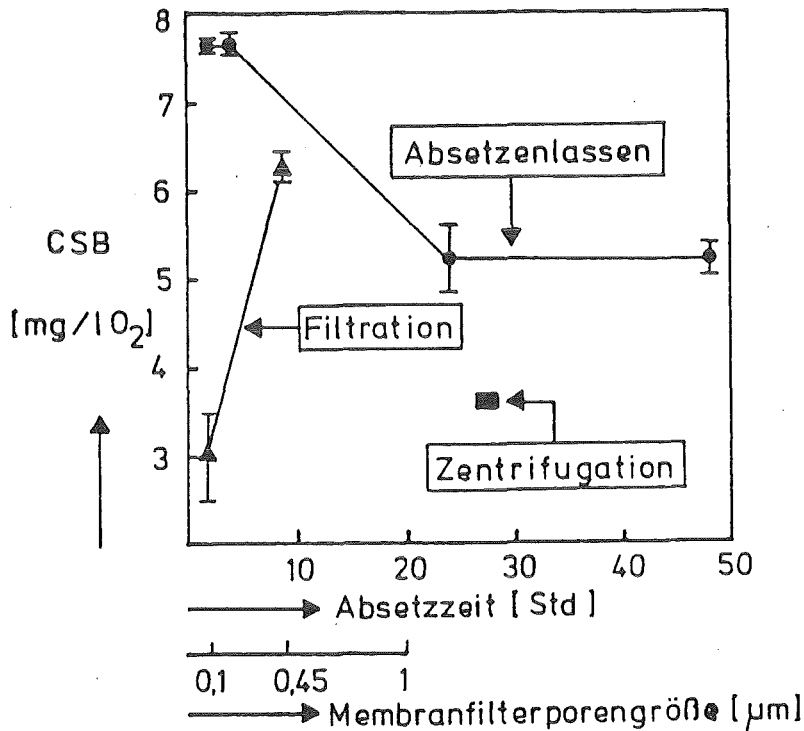


Abb.1 Ergebnisse der CSB-Messungen der verschiedenen Trennmetho-

den

Aufgrund dieser ersten Betrachtung der Meßergebnisse könnte man davon ausgehen, daß die Filtration durch 0,1 µm Membranfilter am besten geeignet wäre, Schwebstoffe von der Lösungsphase zu trennen. Zur Isolierung von Feststoffen in der Praxis erweisen sich Membranfilter jedoch als wenig vorteilhaft. Die Membranen müssen mit Druckaufgabe oder durch Anlegen eines Vakuums gehandhabt werden, und ihre Poren können daher leicht verstopfen. Bei der Bearbeitung größerer Wassermengen ist sehr häufig ein Filterwechsel notwendig. Es wurde auch versucht, größere Wasserprobenmengen durch eine Druck-Filtrationsapparatur der Firma Sartorius mit Stickstoffgas als Druckerzeuger zu filtrieren, in welcher Membranfilter mit einem Filterdurchmesser von 142 mm verwendet werden. Bei Anwendung von 0,45 µm Filtern war der Membranfilter bei der Rheinwasserprobe Leopoldshafen nach 6 bis 8 l

Durchsatz verstopft, und es mußte ein neuer Filter eingesetzt werden. Dieses Verfahren ist sehr unwirtschaftlich und zeitaufwendig. Außerdem ist es nicht möglich, sämtliche abfiltrierten Stoffe vom Filter zu waschen. Die Feststoffe mit etwa gleichem Durchmesser wie die Filtermembranporen bleiben auf dem Filter zurück, und man hat bei der Filtrationsmethode immer einen Verlust an den feinkörnigen Schwebstoffen.

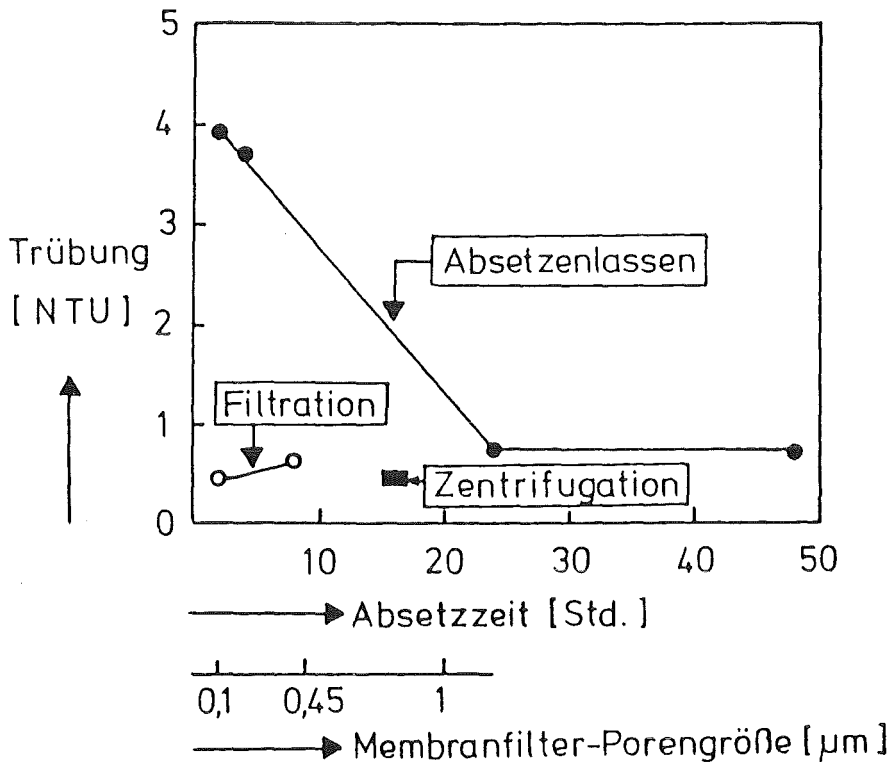


Abb.2 Ergebnisse der Trübungsmessungen der verschiedenen Trennmethode

Die Absetzmethode hat im Vergleich zu den beiden anderen Verfahren die höchsten CSB- und Trübungs-Werte in der Lösungsphase gezeigt (Abb.1 und Abb.2). Die Trennung der Feststoffe aus den Rheinwasserprobe ist hierbei also am wenigsten effektiv. Dies liegt hauptsächlich daran, daß auf diese Weise nur die sinkbaren Stoffe isoliert werden, nicht aber die wirklich schwebenden Substanzen mit einer Dichte ≈ 1 . Ein großer Teil der bei Filtration und Zentrifugation isolierten Schwebstoffe wird bei der Absetzmethode nicht erfaßt.

Mit der Zentrifugation lassen sich bessere Ergebnisse erhalten als mit der Absetzmethode und mit der Filtration durch $0,45 \mu\text{m}$ Membranfilter. Nach 60 Minuten Zentrifugation des Rheinwassers kann man etwa den gleichen CSB- und Trübungswert messen wie nach Filtration durch einen $0,1 \mu\text{m}$ Filter (Abb.1 und Abb.2).

Aufgrund dieser Versuchsergebnisse und deren Betrachtung wurde in der vorliegenden Arbeit die Zentrifugationsmethode zur Isolierung der Schwebstoffe aus Rheinwasserproben gewählt. Eine Durchlaufzentrifuge wurde hier einer Zentrifuge mit Ausschwingkopf vorgezogen. Mit deren Hilfe läßt sich gegenüber anderen Methoden schneller arbeiten und leichter größere Mengen an Suspensa isolieren. Man hat bei der Zentrifugationsmethode keine Verluste an feinkörnigem Material wie bei der Filtration mit Membranfiltern.

2.4. Isolierung der Schwebstoffe durch Einsatz einer Durchlaufzentrifuge

Zur Isolierung der Schwebstoffe aus den Wasserproben wurde eine Durchlaufzentrifuge der Firma Sharpless Typ 1A offen eingesetzt (Abb.3). Die Durchlaufzentrifuge wurde auf einem stabilen Tisch aufgebaut und wegen der starken Vibration bei der Zentrifugation festgeschraubt. Das Probenwasser wurde mit Hilfe einer Pumpe vom Vorratsbehälter in ein Niveaugefäß von 5 l Inhalt befördert, das an einer Stativstange befestigt war. Auf diese Weise konnte ein konstanter Vordruck - hydrostatischer Druck zwischen Wasserspiegel im Niveaugefäß und der Oberkante des Rotors = Abfluß des zentrifugierten Wassers - für die Zentrifuge eingestellt werden. Durch Verstellen der Höhe des Niveaugefäßes und damit Verändern des hydrostatischen Druckes ließ sich eine definierte Durchlaufgeschwindigkeit einstellen. Das von der Pumpe zuviel in das Niveaugefäß eingebrachte Wasser lief in den Vorratsbehälter zurück, dessen Inhalt während der Zentrifugation mittels eines mechanischen Rührers stark gerührt wurde.

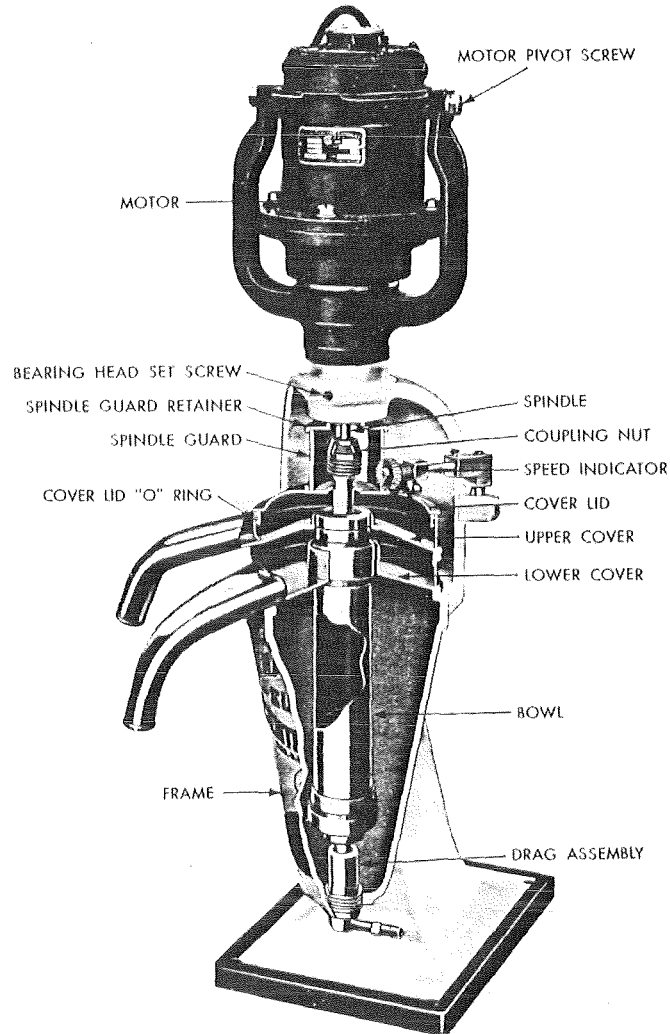


Abb.3 Durchlaufzentrifuge

Zunächst wurde die Durchlaufgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der hydrostatischen Höhe bestimmt. Das Niveaugefäß wurde dazu in jeweils eine bestimmte Höhe gebracht und das aus der Zentrifuge austretende Wasser in einem 1000 ml Meßzylinder gesammelt und nach einer halben Minute das Volumen abgelesen. Die Ergebnisse der Versuche mit Leitungswasser sind in Abbildung 4 wiedergegeben (Meßwerte siehe Anhang Tabelle A1). Nach dieser Kurve ließ sich anschließend die Durchlaufgeschwindigkeit des zu zentrifugierenden Wassers durch Wahl einer bestimmten Stellung des Niveaugefäßes regulieren.

Es wurden Rheinwasserproben an verschiedenen Tagen entnommen und diese bei unterschiedlichen Durchlaufgeschwindigkeiten zentrifugiert. Um die Trennleistung bei einer bestimmten Durchlaufgeschwindigkeit zu bestimmen, wurden der CSB und die Trübung im Ablauf (Zentrifugat) gemessen. Außerdem wurde zum Vergleich jede Rhein-

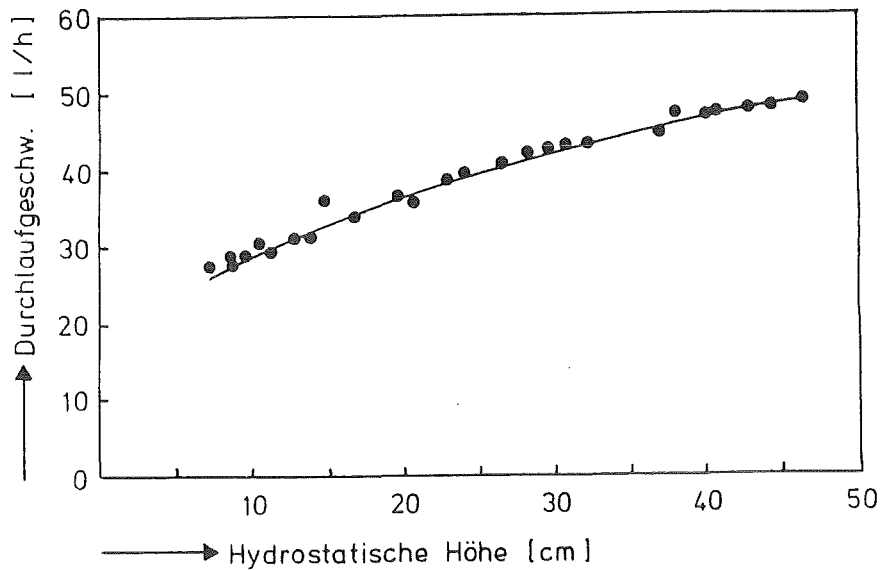


Abb.4 Durchlaufgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der hydrostatischen Höhe

wasserprobe durch einen $0,45 \mu\text{m}$ Membranfilter filtriert und die gleiche Probe mit einer Laborzentrifuge mit Ausschwingkopf 60 Minuten lang zentrifugiert. Die Abbildungen 5 und 6 zeigen die Ergebnisse (Meßwerte siehe Anhang Tabelle A2). Eine Durchlaufgeschwindigkeit von 40 l/h sollte nicht überschritten werden, da ansonsten die Aufenthaltszeit im Rotor zu klein ist. Ein Teil der organischen suspendierten Stoffe wird dann nicht abgetrennt. Dies zeigt die Zunahme im CSB ab 40 l/h (Abb.5). Die Trennwirkung durch Filtration ($0,45 \mu\text{m}$) und 60 minütiger Zentrifugation in einer Zentrifuge mit Ausschwingkopf ist nur geringfügig besser als mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von $30\text{-}40 \text{ l/h}$. Der Vorteil der Durchlaufzentrifuge in bezug auf Handhabung und Bearbeitung größerer Mengen ist jedoch überragend, so daß bei den hier vorgenommenen Untersuchungen diese Methode vorgezogen wurde. Die Feststoffe wurden im Rotor auf einer herausnehmbaren Kunststoff-Folie gesammelt. Nach Durchsatz von $200\text{-}300 \text{ l}$ Rheinwasser wurde die Folie herausgenommen, die abgesetzten Feststoffe mit wenig Rheinwasser ($\approx 100 \text{ ml}$) in einen Rundkolben gespült und diese Schwebstoff-Suspension gefriergetrocknet. Zur Isolierung der Schwebstoff-Proben für die Untersuchung der vorliegenden Arbeit würde eine Durchlaufgeschwindigkeit von etwa 35 l/h gewählt.

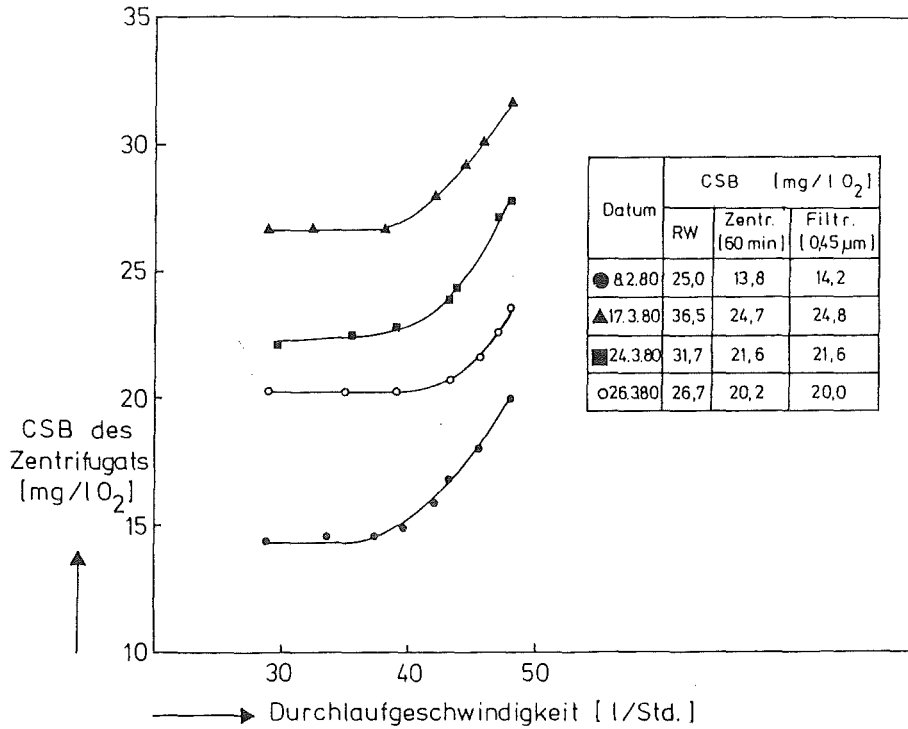


Abb.5 Änderung des CSB in Abhängigkeit von der Durchlaufgeschwindigkeit und Vergleich mit den Ergebnissen anderer Trennverfahren

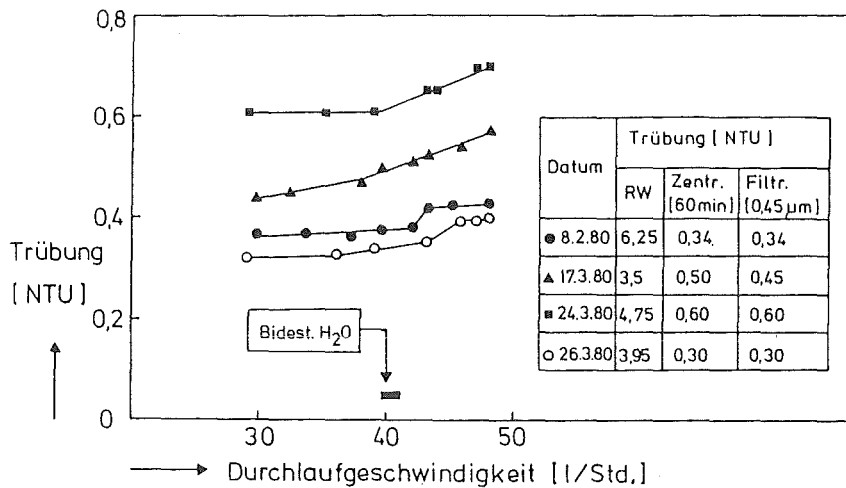


Abb.6 Änderung der Trübung in Abhängigkeit von der Durchlaufgeschwindigkeit und Vergleich mit den Ergebnissen anderer Trennverfahren

2.5. Literatur zu Kapitel 2

- /1/ Hinrich,H.: Beitrag zur Schwebstoffmessung in Wasserläufen mit Beschreibung eines einfachen Filterverfahrens. Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen 9, 49-60 (1965)
- /2/ Hinrich,H.: Stand der Geschiebe- und Schwebstoffmeßtechnik in der Bundesrepublik Deutschland. Meßgeräte, Meßverfahren und ausgewählte Ergebnisse. Deutscher Verband für Wasserwirtschaft 3, 85-98 (1977)
- /3/ Reference Methods for Marine Radioactivity Studies. Int. Atomic Energy Agency, Vienna 1970. Techn. Rep. Series 118. 284 pp.
- /4/ Göhren,H. und Laucht,H.: Entwicklung eines Gerätes zur Dauer-messung suspendierter Feststoffe. Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen 16, 79-85 (1972)
- /5/ Hellmann,H.: Die Belastung des Rheins mit ungelösten organischen Stoffen im Jahre 1967. Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen 12, 39-43 (1968)
- /6/ Koppe,P.: Die Bestimmung der abfiltrierbaren und absetzbaren Stoffe in Wässern. Vom Wasser 52, 49-59 (1979)
- /7/ Eberle,S.H., Knobel,K.P. und v.Hodenberg,S.: Untersuchungen über den Einsatz der Diafiltration zur Analyse der organischen Substanz des Wassers. Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 2695 UF (September 1978)
- /8/ Ballnus,W. und Sunjic,I.: Analysenmethoden in der Abwasser-chemie. Teil 1: Bestimmung der ungelösten Stoffe. Wasser, Luft und Betrieb 7, 461-463 (1966)
- /9/ Dornbusch,W.: Mengenmäßige Bestimmung von Schwebstoffen mit einer Zentrifuge. Wasserwirtschaft 15, 128-132 (1965)
- /10/ Nusbaum,I.: New method for determination of suspended solids. J. Water Pollution Control Federation 30, 1066-1069 (1958)

- /11/ Hinrich,H. und Schemmer,H.: Schwebstoffmessungen im Neckar bei Poppenweiler mittels Filtrierautomat und Filterbildgerät. Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen 23, 6-9 (1979)
- /12/ Vauck,W.R.A. und Müller,H.A.: Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig 1978. 772 S.
- /13/ DIN 4049, September 1979

3. Natur der Schwebstoffe im Rhein

Die Schwebstoffe, welche den größten und wichtigsten Teil der im engen Kontakt mit der Lösungsphase stehenden Feststoffe in einem Gewässer bilden, sollte man definitionsgemäß in zwei voneinander verschiedene Gruppen einteilen: die tatsächlichen Schwebstoffe und die Sinkstoffe. Nach der streng physikalischen Definition schwebt ein Körper in einer Flüssigkeit, wenn sein spezifisches Gewicht gleich dem spezifischen Gewicht der betreffenden Flüssigkeit ist. In DIN 4049 /1 / wird diese Definition für Gewässerverhältnisse ausgedehnt, und als Schwebstoffe werden diejenigen Feststoffe bezeichnet, "die mit dem Wasser (bzw. dem Gewässer) im Gleichgewicht stehen oder durch Turbulenzen in Schwebelage gehalten werden". Hiermit sind also auch solche Stoffe gemeint, deren spezifisches Gewicht größer als dasjenige des Wassers ist. Sinkstoffe sind danach "Feststoffe, die vor dem Absinken geschwebt haben." Bei sich ändernder Wasserführung und damit verbundener stärkerer oder schwächerer Turbulenz können Sinkstoffe in Schwebstoffe übergehen, oder umgekehrt können schwebende Feststoffe auf den Gewässergrund absinken /2 /. Bei der Isolierung kann man zwischen Schweb- und Sinkstoffen nicht unterscheiden, da auch die gerade absinkenden Substanzen miterfaßt werden. Aufgrund dieser experimentellen Praxis werden im folgenden als Schwebstoffe gemeinsam die tatsächlichen Schwebstoffe und die Sinkstoffe bezeichnet.

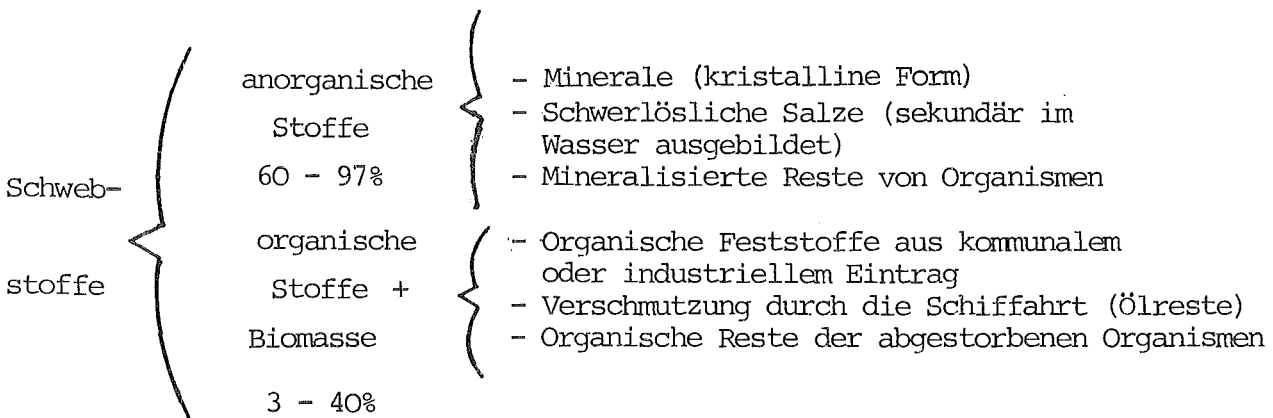
Der Gehalt an Schwebstoffen ändert sich mit der Fließgeschwindigkeit eines Flusses. Bei starken Abflüssen, wie in den Wintermonaten oder nach starken Regenfällen, kann die Fracht der Schwebstoffe um das 100 fache des Normalwertes steigen /3 /. Tabelle 4 zeigt Schwebstoffgehalte des Rheins bei Leopoldshafen (Strom-km 370,0), die zu verschiedenen Zeiten gemessen wurden. Hieraus geht auch hervor, daß bei Hochwasser der Gehalt an Schwebstoffen deutlich steigt.

Die Herkunft von Schwebstoffen in einem Oberflächengewässer wird zum einen in der durch Abwassereinleitungen begünstigten Entstehung von Ablagerungen und zum anderen in natürlichen Quellen, d.h. geologischen Vorgängen wie Erosion oder Bodenabtrag durch die Bewegung des Wassers, aber auch in Pflanzenteilen und deren Zersetzungs-

Tab.4 Schwebstoffgehalte im Rheinwasser bei Leopoldshafen

Datum der Wasser- probenentnahme	Schwebstoff- gehalt mg/l	Datum der Wasser- probenentnahme	Schwebstoff- gehalt mg/l
4. 4.79	4,99	14. 4.80	6,81
25. 4.79	4,39	17. 4.80	5,87
30. 7.79	7,68	20. 5.80	8,97
19. 9.79	3,60	14. 8.80	25,60 (HW)
26.10.79	5,14	23.10.80	9,06
28. 1.80	8,76	2.12.80	6,58
4. 2.80	10,58	15.12.80	17,70
5. 2.80	13,64	21. 1.81	19,92
7. 2.80	51,79 (HW)	12. 2.81	37,21 (HW)
8. 2.80	17,70 (HW)	25. 2.81	4,41
17. 3.80	6,60	18. 3.81	22,23 (HW)
24. 3.80	7,09	7. 5.81	8,79
26. 3.80	6,77	15. 5.81	13,03
31. 3.80	8,36	22. 5.81	19,29

produkten gesehen /2, 4, 5, 6, 7/. Die Schwebstoffe bestehen daher aus anorganischen Bestandteilen, organischen Stoffen und Biomasse, wie im folgenden in Verbindung mit den prozentualen Anteilen gezeigt wird.



Die organischen Stoffe können durch kommunalen oder industriellen Eintrag in ein Gewässer und damit auch auf die Schwebstoffe gelangen, aus Ölresten der Schifffahrt stammen oder organische Reste der abgestorbenen Biomasse sein. Als Bestandteile der Feststoffe können sie in kolloidaler Form oder adsorbiert an die Schwebstoffe vorkommen. Die Biomasse ist die belebte Materie in einem Gewässer, wie Phytoplankton und Kieselalgen, Pilze, Bakterien u.a., die auch Bestandteile der Schwebstoffe sein können. Der Anteil von organischen Stoffen und Biomasse läßt sich außer mit speziellen Techniken nur gemeinsam bestimmen, er beträgt je nach Wasserführung 3-40%. Die anorganischen Stoffe bestehen aus Mineralen, also Substanzen mit kristallinem Charakter, schwerlöslichen amorphen Verbindungen, die sich im Gewässer sekundär ausbilden können, oder mineralisierten Resten von Organismen. Ihr Anteil an den Schwebstoffen beträgt 60-97%. Die verschiedenen Substanzklassen, welche die Schwebstoffe bilden, sollen im folgenden näher untersucht werden.

Für die einleitenden Untersuchungen wurden die Schwebstoffe der Probenahmestelle Leopoldshafen verwendet, die durch Zentrifugation aus dem Rheinwasser isoliert wurden. Für die Untersuchung der Schwebstoffe im Längsprofil des Rheins kamen auch andere Schwebstoffproben von verschiedenen Flußabschnitten zum Einsatz. Eine Serie von Schwebstoffen sind Monatsmischproben von Juli bis Dezember 1978 aus Bockum (Strom-km 759,0), Koblenz (Strom-km 590,3) und Worms (Strom-km 442,0), die von der Bundesanstalt für Gewässerkunde an den entsprechenden Meßstationen gesammelt und für die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit überlassen wurden.⁺⁾ Eine zweite Serie von Schwebstoffen wurden als Einzelproben von verschiedenen Flußabschnitten zwischen Öhningen (Strom-km 22) und Düsseldorf (Strom-km 731,3) entnommen und im Labor, wie in Kapitel 2 beschrieben, für die Untersuchungen isoliert.

⁺⁾ Für die Überlassung dieser Schwebstoffe bedanke ich mich bei Herrn Dr. Hellmann und Herrn Dipl. Chem. Reichert von der Bundesanstalt für Gewässerkunde in Koblenz.

3.1. Untersuchungen über die organischen Substanzen der Schwebstoffe

Die organische Substanz eines Gewässers umfaßt eine Vielzahl von Einzelverbindungen aus beinahe allen organischen Stoffklassen /8 /. So wurden im aus Oberflächengewässer gewonnenen Trinkwasser bisher etwa 500 organische Substanzen identifiziert, im Gewässer sollten somit weitaus mehr Verbindungen zu finden sein, die zum Teil bei der Trinkwasseraufbereitung durch die Aktivkohlefilter zurückgehalten werden /9 /. Die meisten Arbeiten über organische Stoffe im Oberflächengewässer befassen sich mit der Analyse der gelösten Substanzen, wenige mit der Untersuchung der organischen Bestandteile der Sedimente oder der Schwebstoffe. Die in der Lösungsphase vorkommenden organischen Verbindungen können sich jedoch auch auf den Schwebstoffen befinden, indem sie auf ihnen sorbiert oder mit schwerlöslichen Salzen gefällt werden. So wurde für eine Reihe von Kohlenwasserstoffen gezeigt, daß sie eine besonders starke Tendenz haben, an Feststoffe im Gewässer adsorbiert zu werden / 10 -15/. Hellmann fand eine "Belastung" an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) der Schwebstoffe im Rhein von 0,7 ppm /14/. Eine andere Untersuchung über die Verteilung von PAK's zwischen Lösungsphase und Schwebstoffen verschiedener Oberflächengewässer in der BRD ergab im Mittel $234 \mu\text{g}/\text{m}^3$ an ungelöste Stoffe gebundene PAK's gegenüber $51 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in gelöster Form /16/. Auch Kölle und Stieglitz stellten an Feststoffen im Bodensee fest, daß Kohlenwasserstoffe zu einem relativ hohen Anteil an Schwebstoffe gebunden werden und so ins Sediment gelangen /17/.

Eine Analyse der organischen Verbindungen von Schwebstoffen ist recht aufwendig, nicht zuletzt, da sie nur in relativ geringer Konzentration vorkommen. Meist muß sogar für Messungen in der Lösungsphase vor der Bestimmung ein Anreicherungsschritt erfolgen, für welchen es verschiedene Methoden gibt /9, 18-20/. Es wird dabei hauptsächlich unterschieden zwischen leichtflüchtigen und nichtflüchtigen organischen Substanzen. Während man für Isolierung und Anreicherung der leichtflüchtigen Verbindungen eine Ausblastechnik verwenden kann, sind die nichtflüchtigen Verbindungen

nur durch Extraktion oder Adsorption z.B. auf Aktivkohle abtrennbar. Beim Arbeiten mit Feststoffen scheidet letzteres aus. Eigene Versuche zur Extraktion von organischen Substanzen aus Schwebstoffen mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln haben gezeigt, daß ein großer Teil der isolierten organischen Stoffe aus Pigmenten der Biomasse, wie z.B. Chlorophyll, besteht. Der übrige organische Anteil hat demgegenüber eine so geringe Konzentration, daß zur Bestimmung von Einzelsubstanzen die Isolierung aus einer großen Menge an Schwebstoff erfolgen muß. Dies ist wegen der geringen Schwebstoff-Konzentration im Gewässer sehr arbeitsaufwendig.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die organischen Bestandteile der Rheinschwebstoffe insbesondere auf zweierlei Weise untersucht. Zum einen wurde der gesamte organische Kohlenstoff durch Elementaranalyse gemessen, wodurch eine summarische Gehaltsbestimmung für Biomasse und sonstige organische Stoffe möglich ist. Diese Versuche werden in Kapitel 3.3. ausführlich beschrieben. In einer weiteren Untersuchungsreihe wurden die leichtflüchtigen organischen Stoffe mit einer Ausgastechnik isoliert und durch Gaschromatographie-Massenspektrometrie halbquantitativ bestimmt. Auf die Analyse weiterer Substanzklassen, d.h. insbesondere nichtflüchtige Verbindungen, wurde aufgrund der vorstehend gemachten Ausführungen bewußt verzichtet. Dies wäre sehr zeitaufwendig gewesen und hätte den Rahmen dieser Arbeit überschritten. Anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen konnten außerdem einige organische Reste von Biomasse in den Schwebstoffen gefunden werden.

3.1.1. Charakterisierung der leichtflüchtigen organischen Substanzen der Schwebstoffe

Für die Bestimmung der leichtflüchtigen organischen Anteile der Schwebstoffe wurden 200 l Rheinwasser von der Probenahmestelle Leopoldshafen entnommen. Die Suspensa wurden durch Zentrifugieren isoliert und anschließend sofort mit 2 l bidest. Wasser in 5 l Glaskolben gespült, die fest verschlossen wurden. Zur Abtrennung

und Anreicherung der leichtflüchtigen organischen Substanzen von den Schwebstoffen wurde nach der Methode von Grob /21,22/ verfahren. Diese Methode wurde mit guten Ergebnissen von Stieglitz et al./23/ zur Bestimmung von gelösten leichtflüchtigen organischen Stoffen verwendet. Sie läßt sich jedoch nach der hier beschriebenen Weise auch für an Feststoffe adsorbierte Substanzen einsetzen.

Das Wasser, in welchem die Schwebstoffe durch Rühren suspendiert waren, wurde auf 22°C thermostatisiert und in einer geschlossenen Apparatur, die in Abbildung 7 gezeigt ist, mit einem Fördergas (Stickstoff) ausgeblasen. Die leichtflüchtigen organischen Verbindungen, die zum Teil auch in bidest. Wasser übergegangen sein konnten, wurden so aus der Suspension bzw. von den Schwebstoffen entfernt und auf Mikroaktivkohlefilter sorbiert. Nach 15 Minuten wurde der beladene Filter entfernt, ein neuer eingesetzt und weitere 3 Stunden lang ausgegast. Die beiden Aktivkohlefilter wurden getrennt mit CS₂ extrahiert und die Eluate anschließend vereinigt. Als Eichsubstanz für die spätere Messung im Gaschromatographen wurde, wie in /23/ beschrieben, 1-Chlordodekan dem CS₂ zugesetzt. Das insgesamt vorliegende CS₂-Eluat betrug 28 µl.

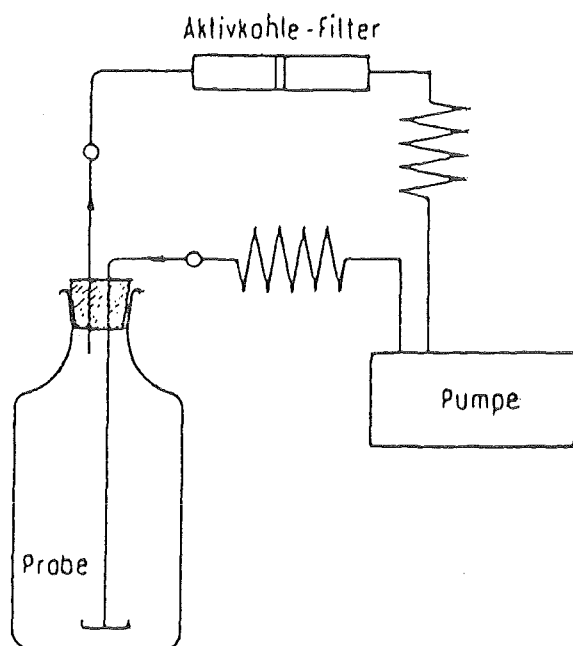


Abb.7 Ausgasvorrichtung zur Anreicherung flüchtiger Schadstoffe nach Grob /21,22,24/

Für die Angaben der zu analysierenden organischen Substanzen pro Gewichtseinheit Schwebstoff muß auch der Gehalt der eingesetzten Suspensa in der ursprünglichen Wasserprobe bekannt sein. Um das Trockengewicht der isolierten Schwebstoffe zu bestimmen, wurden sie nach dem Ausgasen mit Hilfe einer Laborzentrifuge von der Wasserprobe getrennt und bei 70°C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der so bestimmte Schwebstoffgehalt der Rheinwasserprobe betrug 1,957 g/ 200 l bzw. 9,79 mg/l. Die bereits vom Feststoff abgetrennten organischen Substanzen können dabei vernachlässigt werden, da ihre Menge maximal im Bereich von einigen 100 µg/m³ liegt, also äußerst gering ist.

Die CS₂-Lösungen der isolierten organischen Substanzen wurden gleich nach der Elution in einen Gaschromatographen, der mit einem Massenspektrometer verbunden ist, injiziert. Hierfür wurde ein Gaschromatograph der Firma Varian, Modell 1400, und ein doppelfokussierendes Massenspektrometer ebenfalls der Firma Varian, Modell MAT 112, eingesetzt. Als Trennsäule wurde eine Hochleistungs-Glaskapillarsäule (50 m Länge, 0,25 mm Durchmesser, belegt mit OV-101 der Firma Jaeggi) und als Trägergas Helium (1,5 ml/min) verwendet.⁺⁾ Es wurden jeweils 1 µl des CS₂-Extraktes bei 5°C Säulentemperatur injiziert. Die Temperatur wurde dann nach 6 Minuten mit 2°C/min auf 200°C gesteigert. Für das Massenspektrometer wurde ein Zyklus von 2 Sekunden pro Scan gewählt und die Daten der Massenspektren zur Identifizierung in das Datensystem 100 MS der Firma Varian gespeichert. Das aufgenommene Gaschromatogramm wird in Abbildung 8 wiedergegeben. Über den wichtigsten Peaks sind die aufgrund der im Rechner gespeicherten Massenspektren identifizierten Verbindungen bzw. Substanzklassen aufgetragen.

Zur Eichung des Gerätes wurde, wie erwähnt, der Probe eine bestimmte Menge 1-Chlordodekan zugegeben. Sein Peak ist mit der Nummer 6 belegt. Aufgrund dieser Eingabe konnten auch die Konzentrationen der identifizierten Substanzen berechnet werden. Da die Genauigkeit die-

^{+) Für die Hilfestellung bei den Messungen sowie bei der Auswertung der GC-MS-Aufnahmen bedanke ich mich bei Herrn Dr. Stieglitz und Herrn Ing. Roth, Institut für Heiße Chemie im Kernforschungszentrum Karlsruhe}

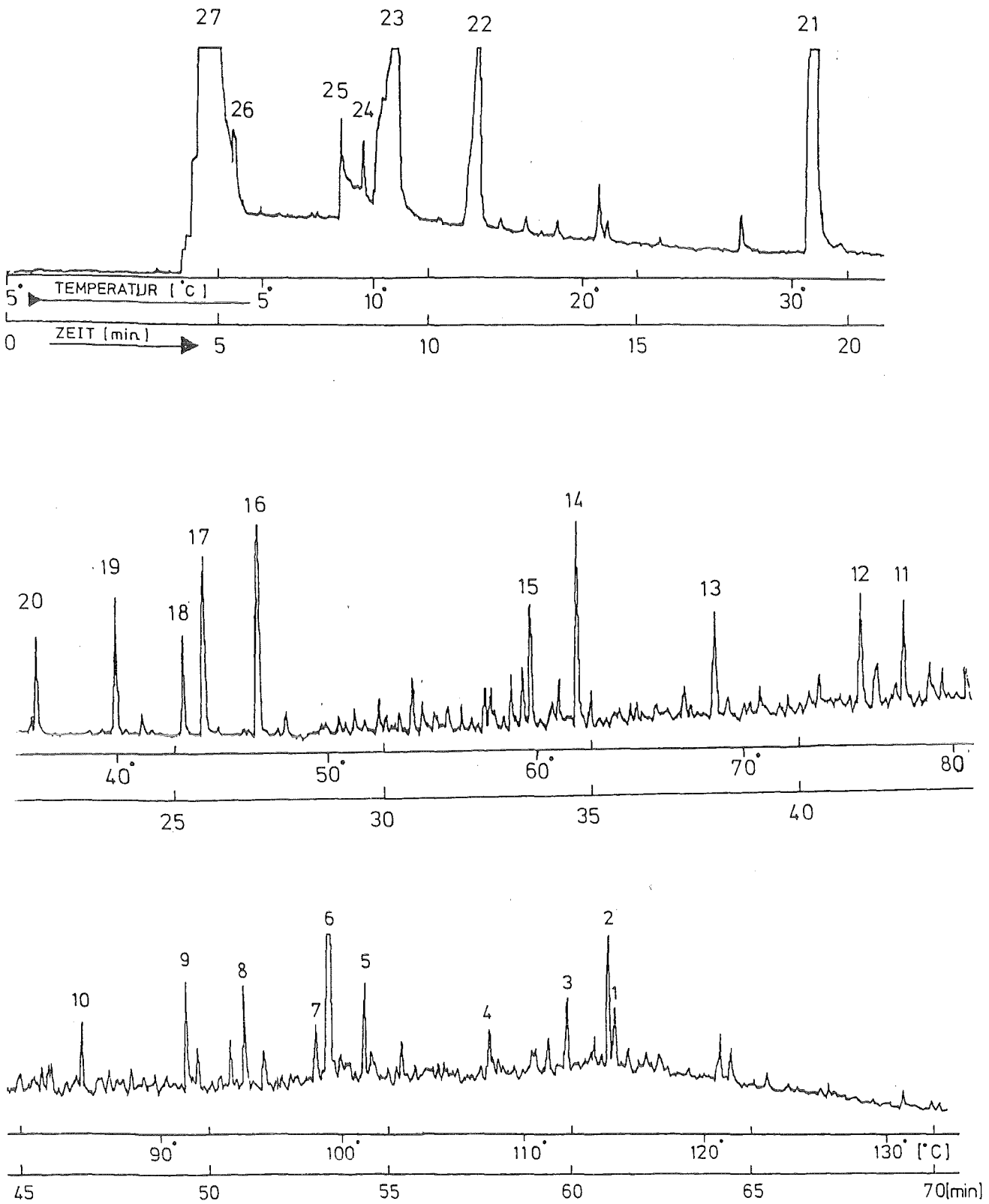


Abb.8 Gaschromatogramm der leichtflüchtigen organischen Stoffe der Rheinschwebstoffprobe

ser Methode nur 15-20% beträgt, läßt sich hier allerdings lediglich von einer halbquantitativen Bestimmung sprechen. Die Summe der analysierten leichtflüchtigen organischen Substanzen beträgt etwa 4,0 µg/g Schwebstoff. Den größten Anteil bilden dabei CHCl₃, CCl₄ und Toluol. Desweiteren sind die auf dem Rheinschwebstoff befindlichen leichtflüchtigen organischen Substanzen aromatische und chlorierte sowie wenig aliphatische Kohlenwasserstoffe. In Tabelle 5 sind die mit der GC-MS-Meßanordnung identifizierten Verbindungen und ihre Konzentrationen pro Gramm Schwebstoff angegeben.

Tab.5 Leichtflüchtige organische Substanzen des Rheinschwebstoffs
(aus dem Gaschromatogramm Abb.8 identifizierbare Substanzen)

Peak-Nr.	Substanz	Konzentration im Schwebstoff (SST)	Peak-Nr.	Substanz	Konzentration im Schwebstoff (SST)
23	CHCl ₃	2 µg/g SST	17/18/19	Ø-C ₂	80 ng/g SST
21	Toluol	1 µg/g SST	14/15	Ø-Cl ₂	80 ng/g SST
22	CCl ₄	500 ng/g SST	12	Ø-Cl ₃	50 ng/g SST
20	C ₂ Cl ₄	100 ng/g SST	10	n-C ₁₃ H ₂₈	30 ng/g SST
16	Ø-CH=CH ₂	100 ng/g SST	6	C ₁₂ H ₂₅ Cl	interner Standard

3.1.2. Organische Reste abgestorbener Biomasse in den Schwebstoffen

Eine interessante und nützliche Methode zur Untersuchung von Schwebstoffen ist die Betrachtung unter dem Rasterelektronenmikroskop. Das isolierte Schwebstoff-Material wurde dabei auf eine Klebefolie, welche auf einem Aluminiumteller haftete, aufgestaubt, mit Frigengas (Freon 12) abgeblasen und in einer Sputteranlage (Polaron Modell E 5100) mit einer Goldschicht von ca. 300 Å überzogen. Die Aufnahmen entstanden an einem Rasterelektronenmikroskop AMR 100 durch Elektronenbeschuß mit einer Wolfram-Glühkathode⁺⁾ . Es konnten auf diese Weise z.B. organische Makromoleküle, wie Lignin aus den pflanzlichen Resten, auf den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Schwebstoffe gefunden werden. Die folgenden Abbildungen zeigen einige Beispiele dazu. Die Charakterisierung der gefundenen Teilchen ist jeweils unter dem Bild angegeben /25/.

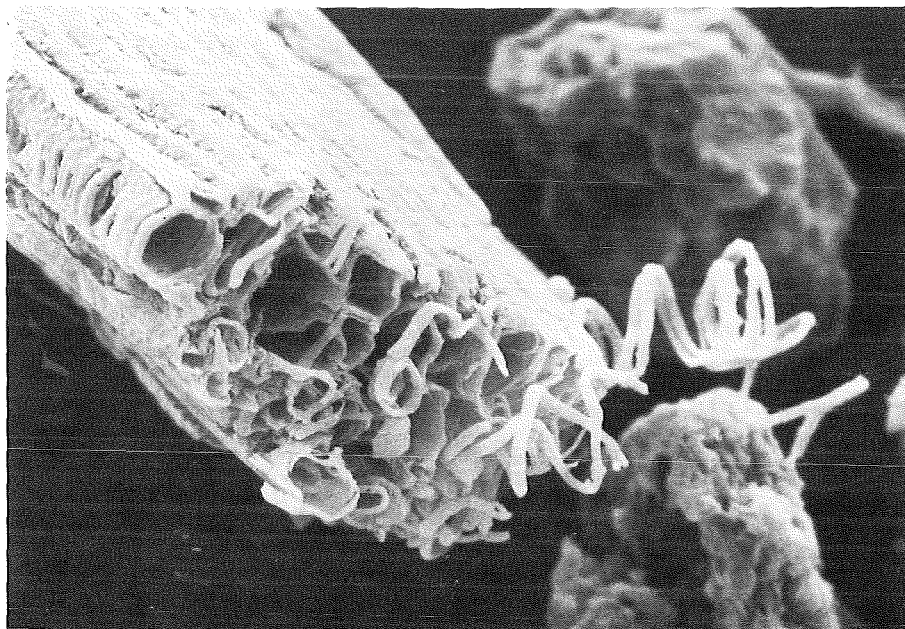


Abb.9
Leitbündel aus
Lignin
(Partikelgröße:
50 µm; Vergrö-
Berung: 1100:1)

⁺⁾ Für die zur Verfügungstellung sowie der Hilfestellung bei der Benutzung der Geräte möchte ich mich bei Herrn Dr. Weichert, Frau Hellwig und Frau Heft, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik der Universität Karlsruhe bedanken.

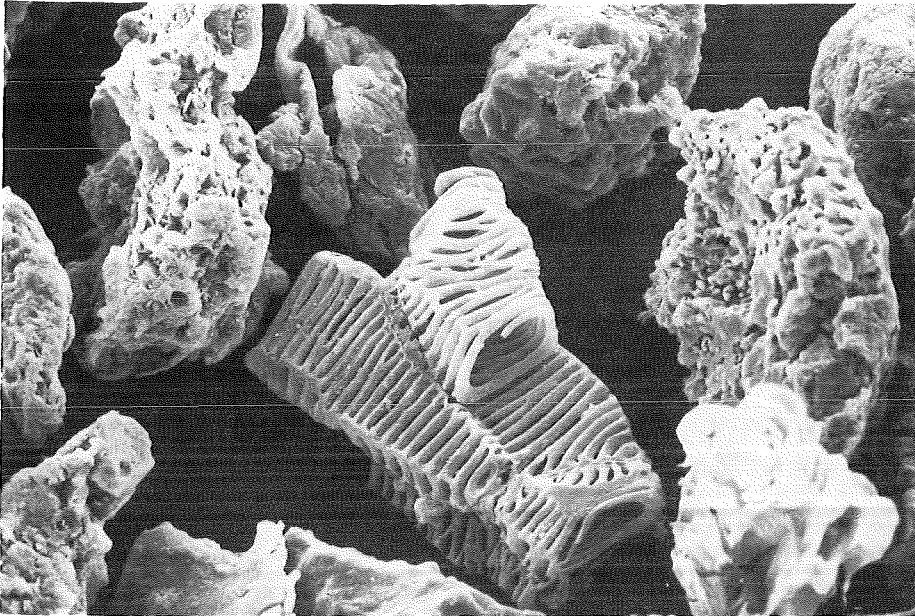


Abb.10
Leitbündel aus
Lignin
(Partikelgröße:
50 μm ; Vergrö-
Berung: 500:1)

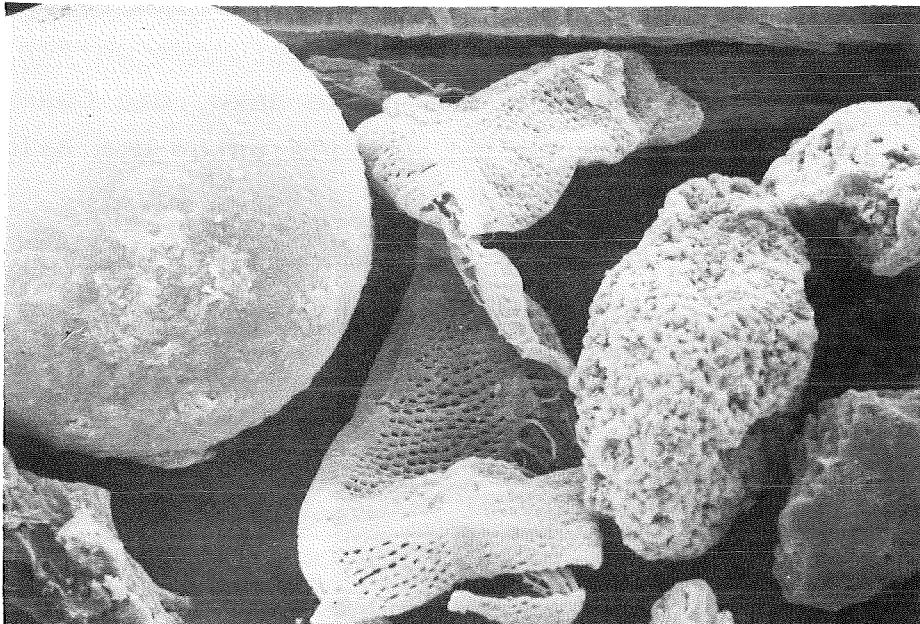


Abb.11
Siebplatte (Über-
gang zwischen zwei
Leitbündeln)
(Partikelgröße:
50 μm ; Vergrö-
Berung: 500:1)

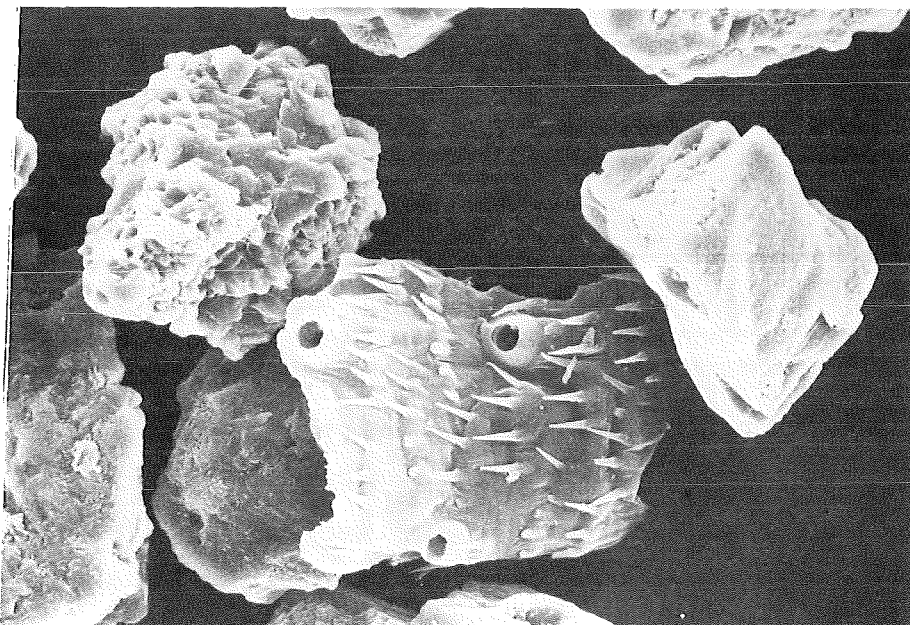


Abb.12
Abgebrochener
Teil von Biomasse
(Partikelgröße:
30 μm ; Vergrö-
Berung: 1000:1)

3.2. Biologischer Anteil der Schwebstoffe

In einem Gewässer existieren eine Vielzahl von pflanzlichen und tierischen Mikroorganismen, die gemeinsam als Biomasse bezeichnet werden /25, 26/. Sie werden bei der Isolierung der Schwebstoffe gezwungenermaßen miterfaßt, und somit sind sie als Bestandteile der Schwebstoffe aufzufassen. Die Biomasse spielt eine wichtige Rolle bei der Selbstreinigung eines Gewässers und hat damit Einfluß auf den Stoffhaushalt und den Stoffaustausch zwischen Feststoffen und der Lösungsphase in einem Gewässer. Auch die CO₂-Konzentration und die Konzentrationen der übrigen Komponenten des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes werden von der Biomasse beeinflusst.

Durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen lassen sich Biomasse-Partikel in den Schwebstoffproben erkennen. Aufgrund der hier angewandten Isolierungs- und Präparationsmethode der Schwebstoffe für REM-Aufnahmen, kann man jedoch nur Organismen mit "harter Schale" finden, wie z.B. Kieselalgen. Biomasse ohne eine derartige Schale, die vor dem "Zerschlagen" bei der Zentrifugation und bei der Bespüttung schützt, wie Bakterien, Pilze u.a., können unter dem Rasterelektronenmikroskop nicht beobachtet werden. Die folgenden Abbildungen zeigen einige Aufnahmen von Mikroorganismen im Schwebstoff. Die Identifizierung wurde anhand von Handbüchern über die Biologie im Gewässer vorgenommen /25, 26/ und ist jeweils unter der Abbildung angegeben!)

+) Mein Dank gilt Herrn Dr. Werner, Diplom-Biologe, Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, für die Durchsicht der REM-Aufnahmen in diesem Kapitel.

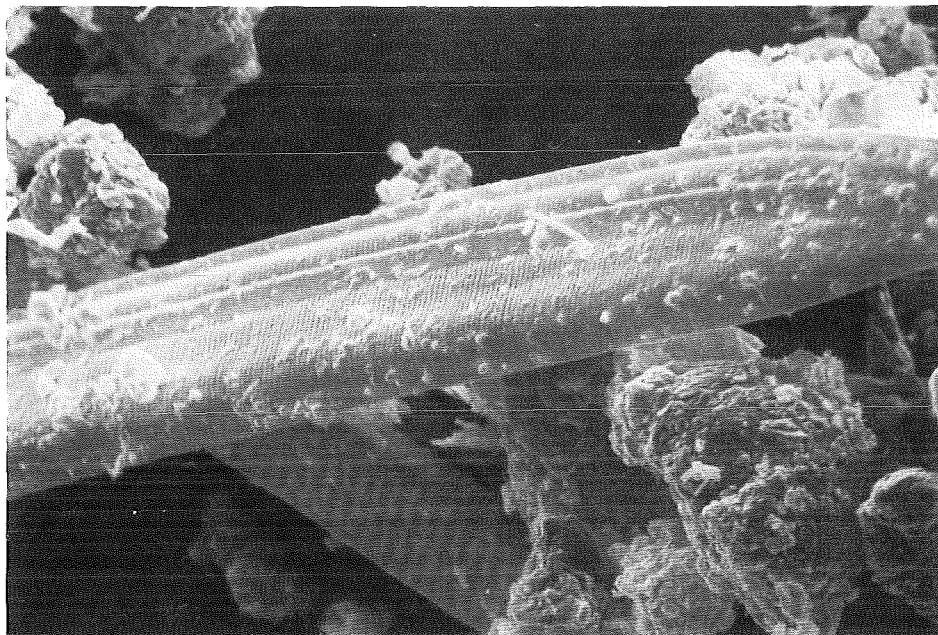


Abb.13
Amphipleura
pellucida
(Kieselalge)
(Partikelgröße:
10 µm; Vergrö-
Berung: 2000:1)

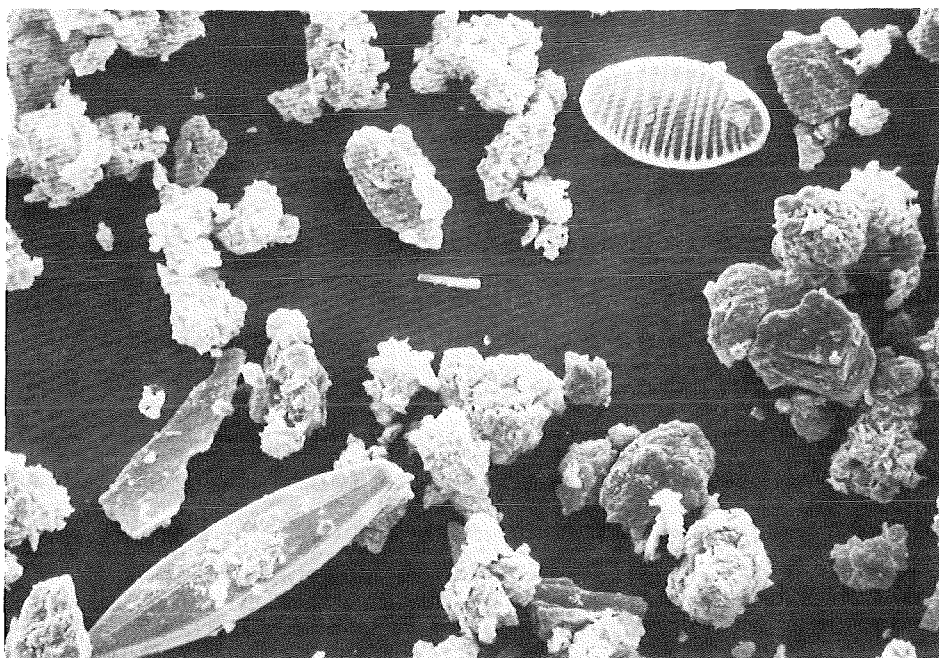


Abb.14
Surirella spec.
(Kieselalge)
(Partikelgröße:
10 µm; Vergrö-
Berung: 1000:1)

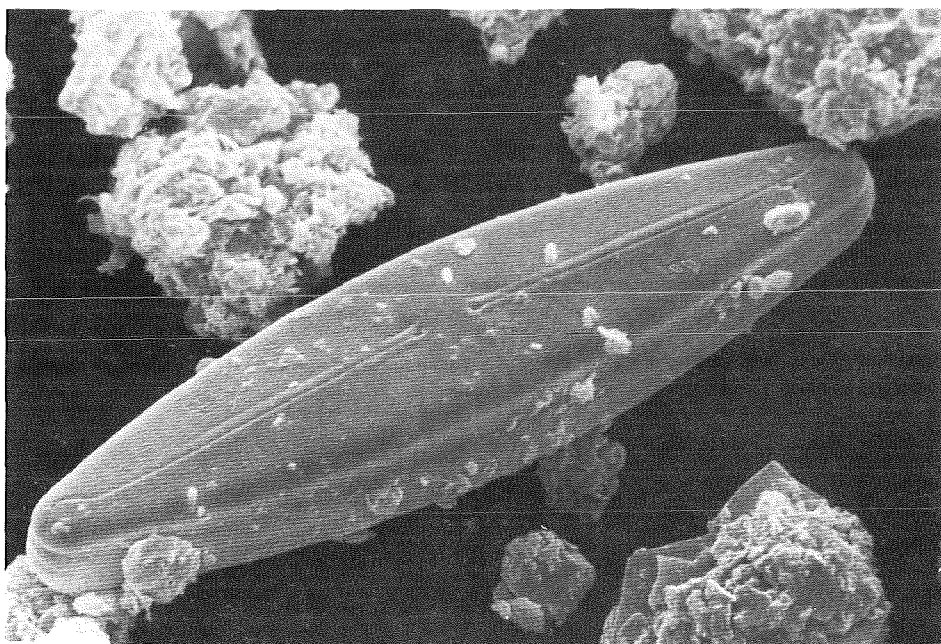


Abb.15
Frustulla
rhomboides
(Kieselalge)
(Partikelgröße:
10 µm; Vergrö-
Berung: 3000:1)

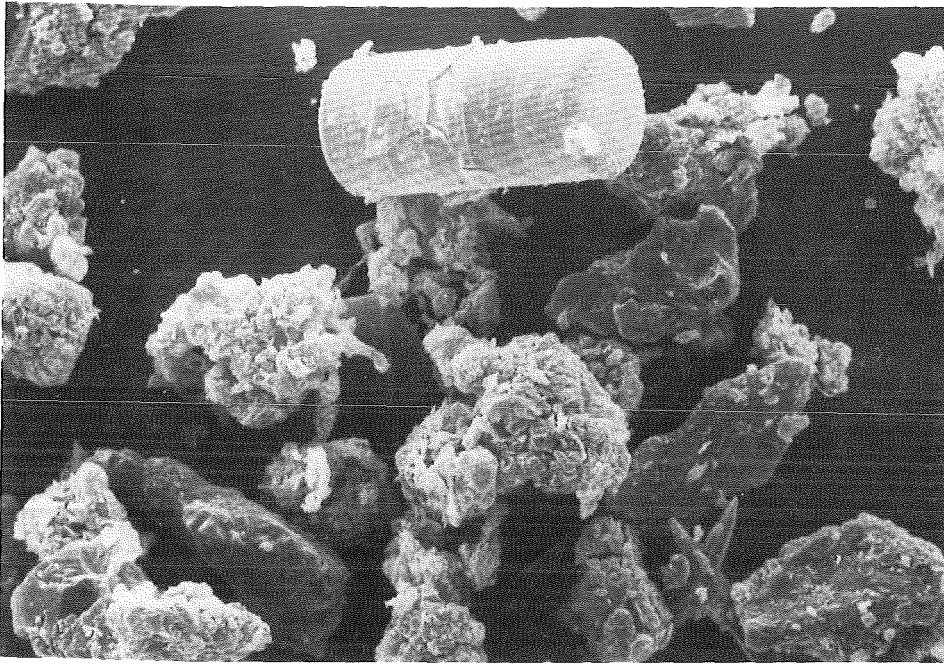


Abb.16
Melosira spec.
(Kieselalge)
(Partikelgröße:
15 μm ; Vergrö-
Berung: 1000:1)

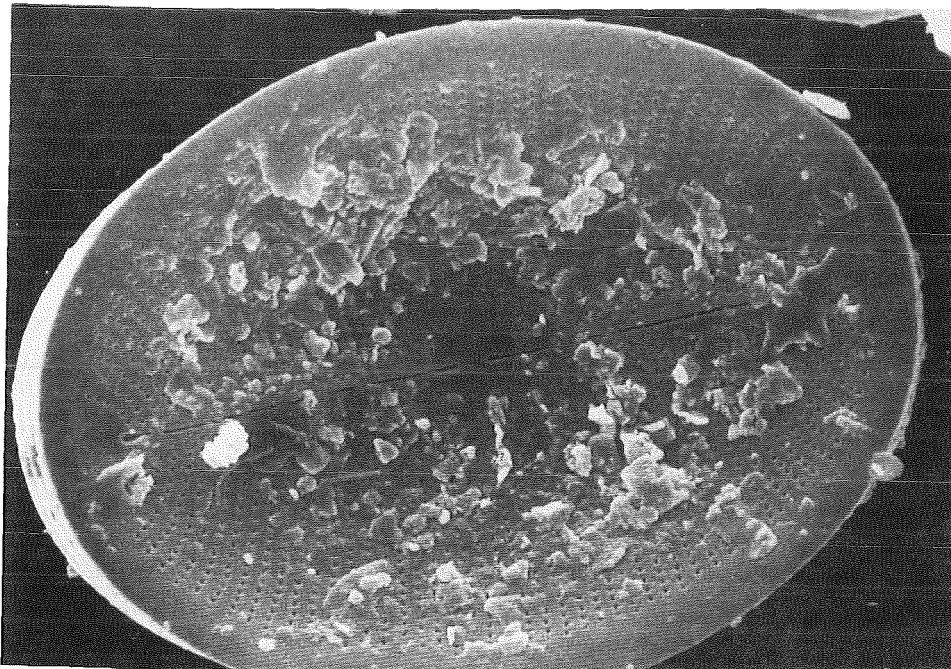


Abb.17
Cocconeis
placentula
(Kieselalge)
(Partikelgröße:
20 μm ; Vergrö-
Berung: 3000:1)

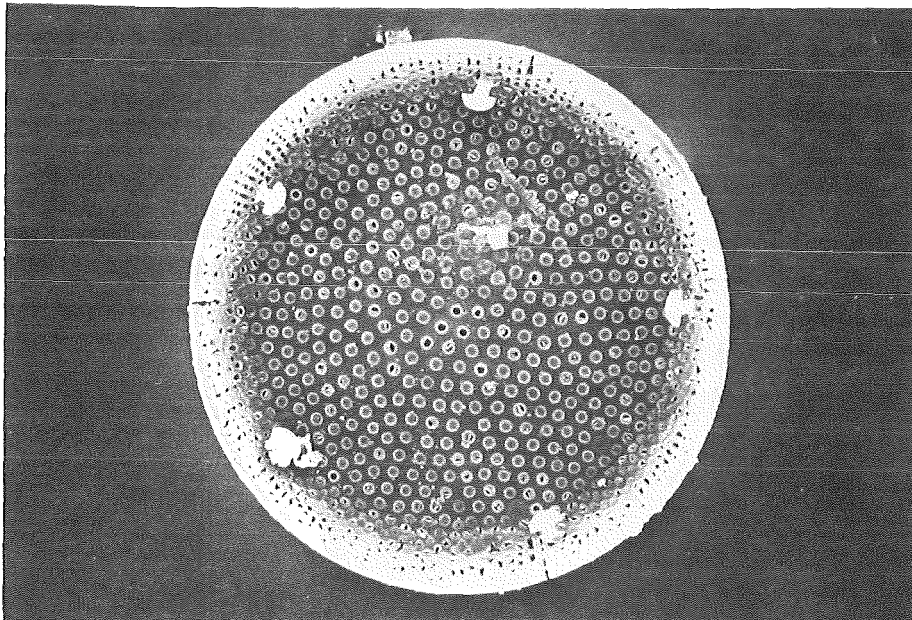


Abb.18
Sonnentierchen
(Partikelgröße:
30 μm ; Vergrö-
Berung: 2800:1)

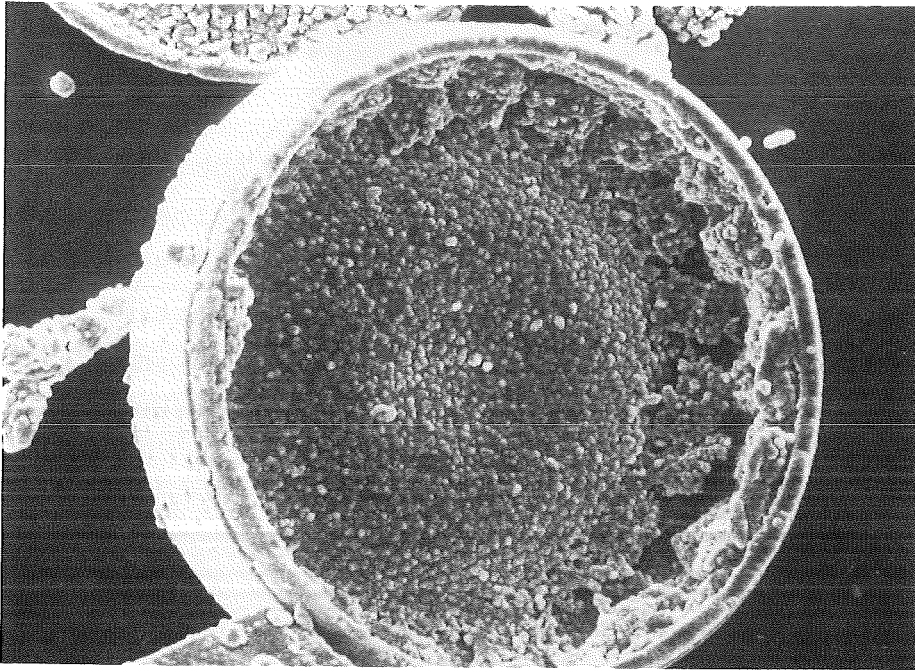


Abb.19
Gehäuse von
Schalenamöben
(Partikelgröße:
30 µm; Vergrö-
Berung: 2000:1)

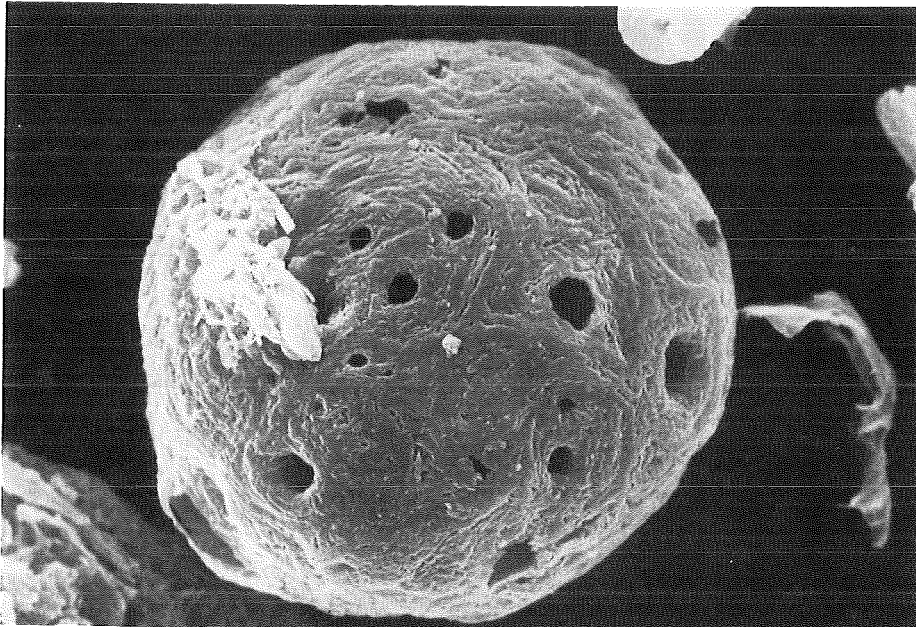


Abb.20
Kugelige
Kieselalge
(Partikelgröße:
30 µm; Vergrö-
Berung: 2700:1)

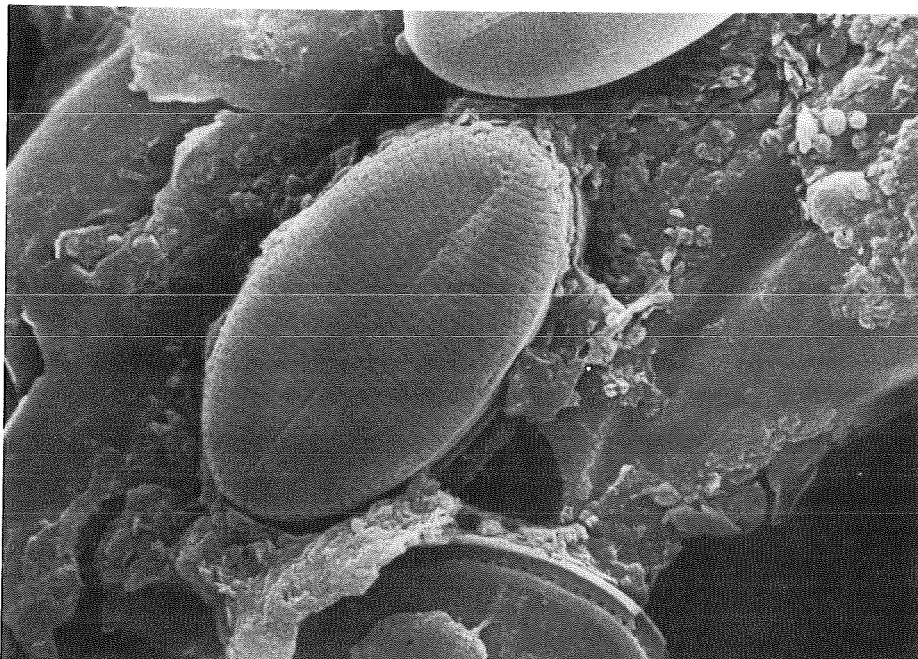


Abb.21
Cymatopleura
elliptica
(Kieselalge)
(Partikelgröße:
40 µm; Vergrö-
Berung: 3000:1)

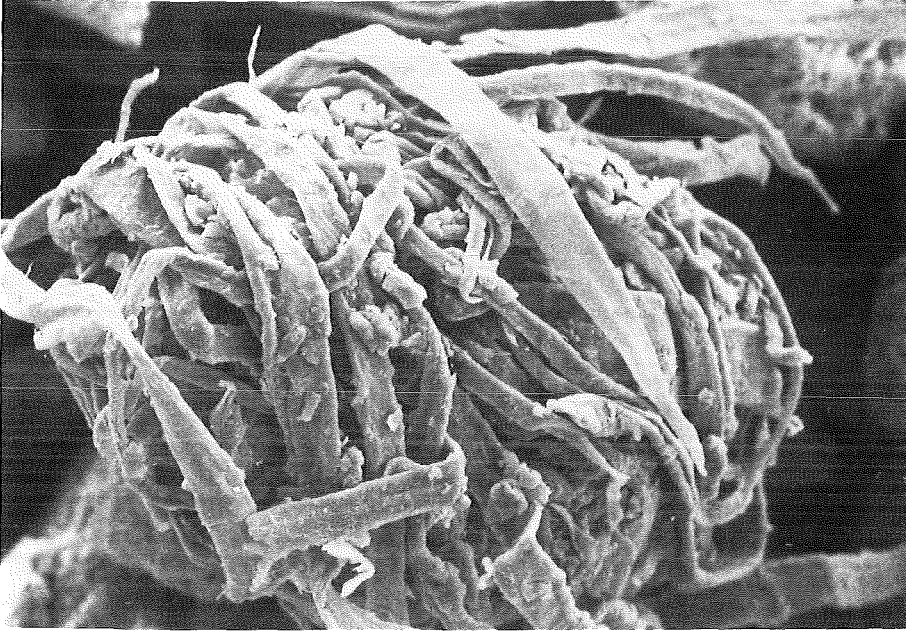


Abb. 22
Ankistrodesmus
(Spiralenbündel
einer grünen
Pfeilalge)
(Partikelgröße:
50 μm ; Vergrö-
Berung: 200:1)

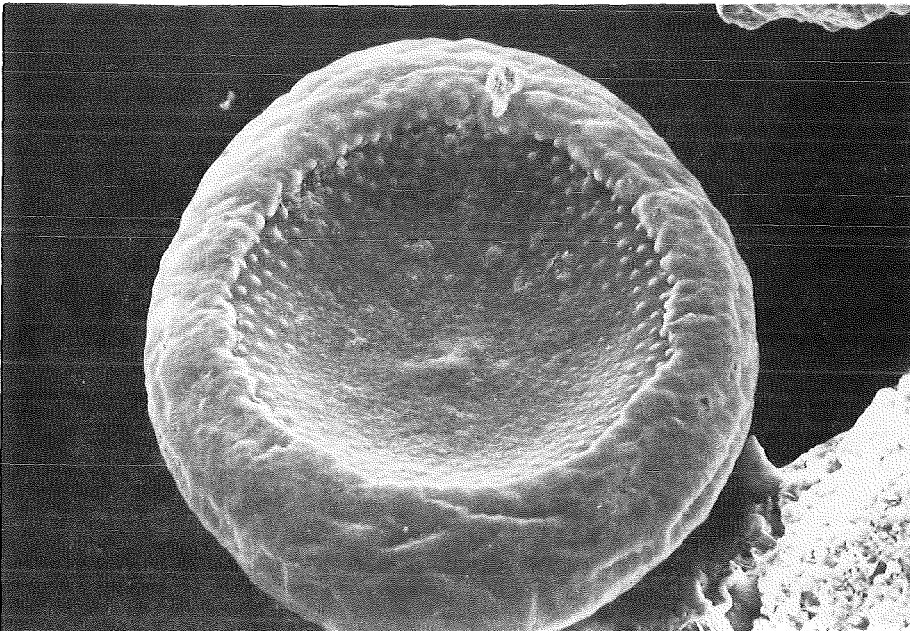


Abb. 23
Sonnentierchen
(Partikelgröße:
50 μm ; Vergrö-
Berung: 320:1)

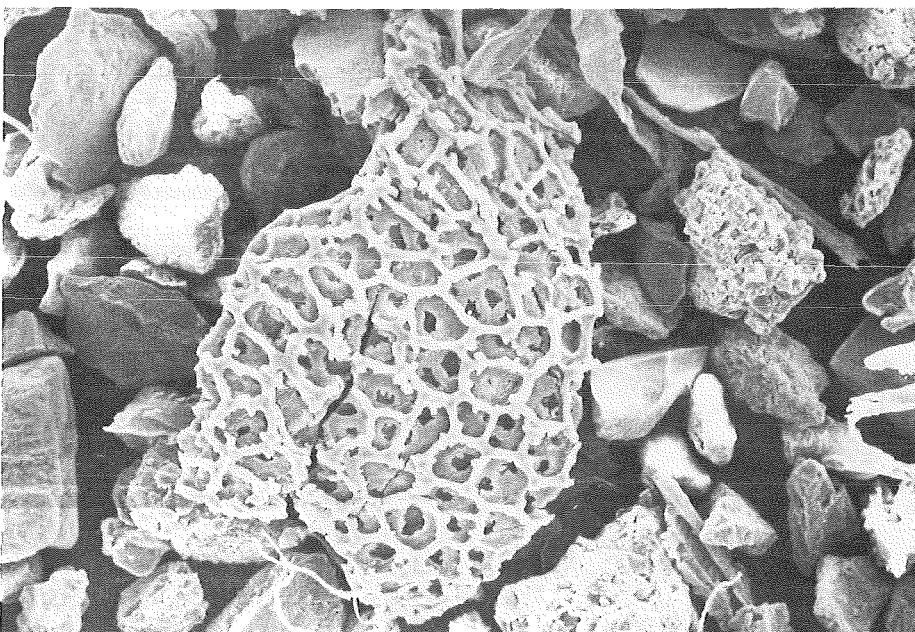


Abb. 24
Kieselschwamm
(Partikelgröße:
50 μm ; Vergrö-
Berung: 140:1)

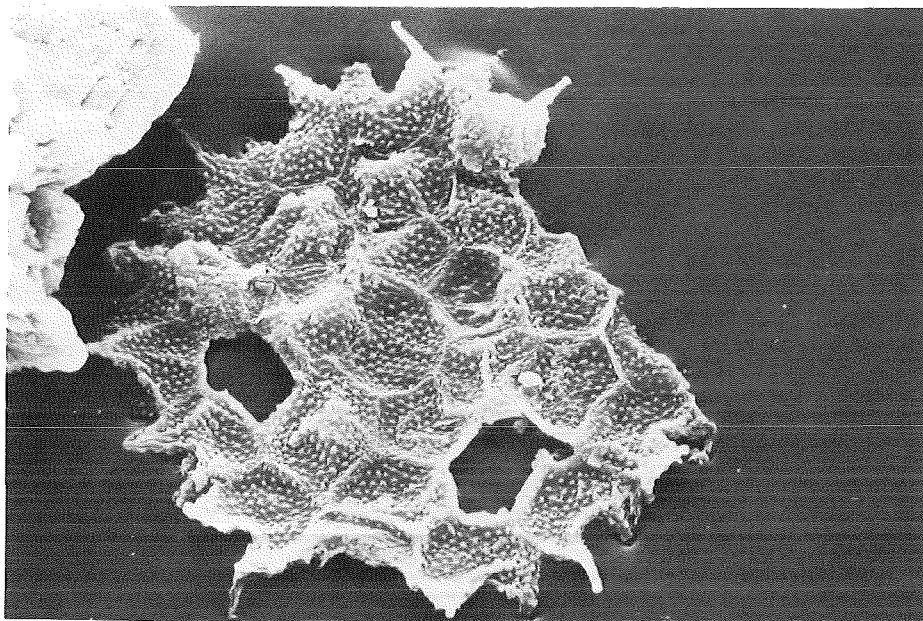


Abb.25
Pediastrum spec.
wahrscheinlich
Pediastrum duplex
(Grünalge)
(Partikelgröße:
50 μm ; Vergrö-
Berung: 1300:1)

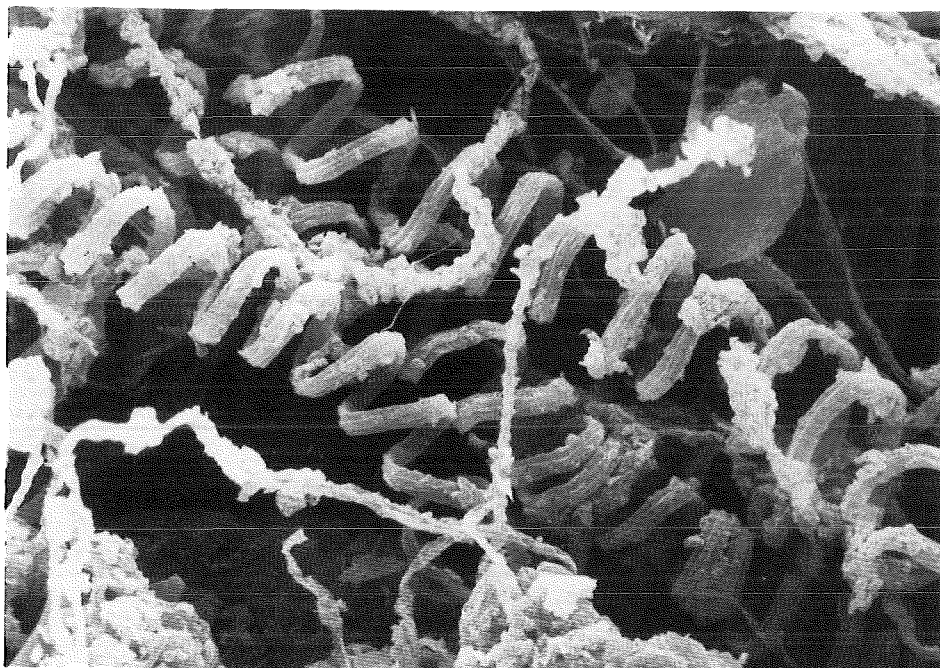


Abb.26
Spirulina spec.
(Blaualge)
(Partikelgröße:
50 μm ; Vergrö-
Berung: 1000:1)

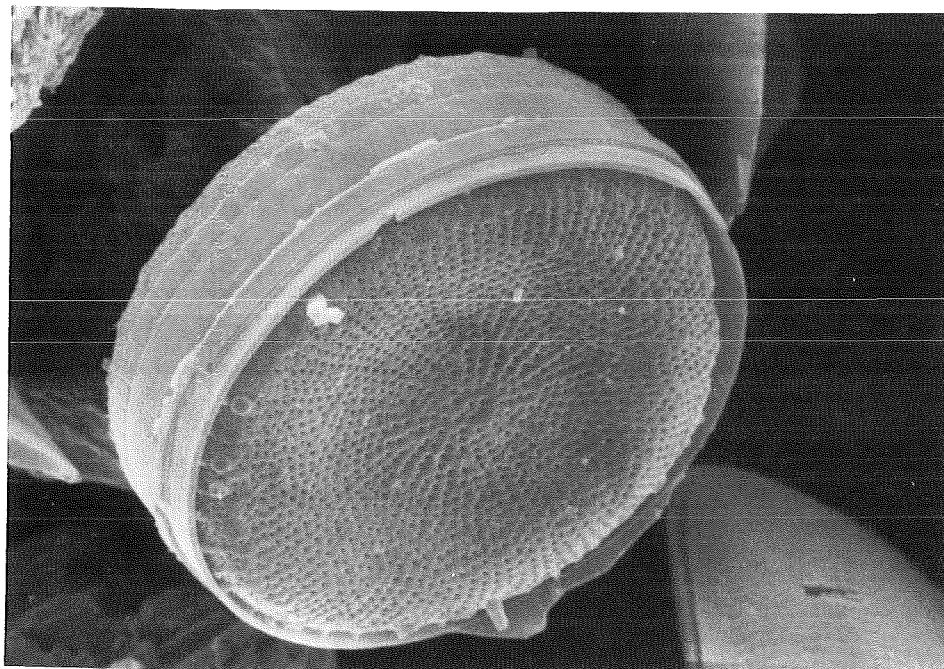


Abb.27
Stephanodiskus
hantzschii
(Diatomeen)
(Partikelgröße:
30 μm ; Vergrö-
Berung: 2000:1)

3.3. Elementaranalysen zur Bestimmung der "organischen", Bio- masse- und "anorganischen" Anteile im Schwebstoff

Von den aus Rheinwasser isolierten Schwebstoffen wurden jeweils Elementaranalysen durchgeführt⁺⁾ . Bei einer Glühtemperatur um 500°C wird die organische Substanz der Schwebstoffe verbrannt, d.h. organische Biomasse und organische Stoffe nichtbiogenen Ursprungs. Der Glührückstand der Schwebstoffe wird in der Gewässerkunde als "anorganischer", der Glühverlust als "organischer" Anteil angesehen. Der Glühverlust beinhaltet allerdings auch den Gehalt an gebundenem Kristallwasser sowie Gewichtsverluste aus der Zersetzung anorganischer Substanzen, die bei der Glühtemperatur eintreten kann, was hier jedoch unberücksichtigt bleibt. Die leichtflüchtigen organischen Substanzen sind nicht miterfaßt, da sie bei der Trocknung des Schwebstoffs, was für Elementaranalysen notwendig ist, verloren gehen. In 3.1.1. wurde gezeigt, daß die leichtflüchtigen organischen Substanzen nur in sehr geringer Konzentration vorhanden sind. Ihr "Verlust" bedeutet somit keine Beeinträchtigung der Meßergebnisse bei der Genauigkeit der hier durchgeführten Messungen.

Es wurden in dieser Arbeit quantitativ die Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff sowie der Glührückstand bestimmt. Anhand der Verhältnisse Kohlenstoff zu Stickstoff C/N wurde versucht, zu einer Aussage über die Verteilung der gesamtorganischen Schwebstoffmenge auf organische Biomasse und organischen Anteil nichtbiogenen Ursprungs zu kommen. Das Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff im menschlichen Körper ist nach Reinbothe /27/ C/N gleich $50/8,5 = 5,88$. Man sollte annehmen, daß dieses Verhältnis in der Tierwelt etwa konstant ist. Das C/N-Verhältnis in Algen beträgt nach Uhlmann und Albrecht /28,29/ 5,86, unterscheidet sich von ersterem demnach kaum. Für das C/N-Verhältnis der Biomasse im Gewässer und somit auch im Schwebstoff läßt sich ein aufgerundeter Wert von 5,9 annehmen, auch da die Elementaranalysen keine größere Genauigkeit aufweisen. Ist das durch Elementaranalysen bestimmte Verhältnis von organischem C zu organischem N von 5,9 verschieden, kann die Differenz nur auf die Anwesenheit organischer Substanz nichtbiogenen Ursprungs zurückzuführen sein. Da es sich dabei meist um Kohlenwasserstoffe handelt, sollte das C/N-Verhältnis größer als 5,9 sein.

+) Heraeus-Elementaranalysengerät nach Monar

Der jeweilige Anteil von organischer Substanz nichtbiogenen Ursprungs, welche im weiteren kurz als organische Nichtbiomasse bezeichnet wird, und organische Biomasse am Schwebstoff werden nach folgenden beiden Beziehungen berechnet (ϕ = C/N-Verhältnis, GR = Glührückstand).

$$\text{org.Nichtbiomasse-Anteil} = \frac{(100 - \frac{590}{\phi}) (100 - \text{GR})}{100} \quad (3)$$

$$\text{org.Biomasse-Anteil} = \frac{\frac{590}{\phi} (100 - \text{GR})}{100} \quad (4)$$

Tabelle 6 zeigt die Ergebnisse der Elementaranalysen von Rheinschwebstoff aus Leopoldshafen mit der Angabe des Probenahmetages und des Schwebstoffgehaltes im Rheinwasser bei der jeweiligen Entnahme. Die C/N-Verhältnisse liegen sämtlich über 5,9, was bedeutet, daß im Rheinschwebstoff nicht nur Biomasse zum gesamtorganischen Material beiträgt. Der Mittelwert errechnet sich zu $6,7 \pm 0,54$.

Die Berechnung der verschiedenen Schwebstoffanteile ergibt im Mittel $81,8 \pm 7,02\%$ "anorganisches" Material, $1,90 \pm 1,43\%$ organische Nichtbiomasse und $16,4 \pm 6,52\%$ organische Biomasse. Hellmann /2/ fand im Jahre 1967 12-28% verglühbaren Anteil am Rheinschwebstoff, ein durchaus mit diesen Ergebnissen vergleichbarer Wert. Die Abweichungen vom Mittelwert sind bei organischer Biomasse und organischer Nichtbiomasse besonders groß. Dies liegt daran, daß die Biomasse-Produktion im Laufe des Jahres stark schwankt, aber auch je nach Wasserführung und sich damit änderndem Schwebstoffgehalt die Biomasse verschieden große prozentuale Anteile am Schwebstoff hat. Eine Auftragung der organischen Biomasse-Anteile gegen den Schwebstoffgehalt der Wasserprobe in Abbildung 28 zeigt, daß der Gehalt der Schwebstoffe an Biomasse mit größerem Feststoffgehalt fällt. Dies ist auch verständlich, wenn man berücksichtigt, daß ein höherer Schwebstoffgehalt meist mit größerer Fließgeschwindigkeit des Flusses zusammenhängt und dabei Sediment, welches weniger Biomasse enthält, aufgeschwemmt wird.

Tab.6 Elementaranalysen von Rheinschwebstoff aus Leopoldshafen und Schwebstoffanteile in Prozent

Datum der Probenahme	SST-Gehalt mg/l	%C	%H	%N	%GR	C/N	org.Nicht-	org.Bio-	"anorg."
							Biomasse- Anteil %	masse- Anteil %	Anteil %
30. 7.79	7,68	14,2	2,6	2,3	69,4	6,2	1,48	29,1	69,4
28. 1.80	8,76	6,7	1,1	1,1	86,4	6,1	0,45	13,2	86,4
8. 2.80	17,7	6,7	1,2	0,9	86,2	7,4	2,80	11,0	86,2
15. 2.80	17,7	5,3	1,1	0,7	87,4	7,6	2,82	9,78	87,4
17. 3.80	6,60	8,5	1,8	1,3	82,7	6,5	1,53	15,7	82,7
24. 3.80	7,09	10,6	2,0	1,7	78,0	6,2	1,06	20,9	78,0
26. 3.80	6,77	10,0	2,0	1,3	78,1	7,7	5,12	16,8	78,1
31. 3.80	8,36	16,3	2,8	2,3	66,4	7,1	5,68	27,9	66,4
14. 4.80	6,81	11,7	3,1	1,9	75,8	6,2	1,17	23,0	75,8
17. 4.80	5,87	13,7	2,6	2,2	73,0	6,2	1,31	25,7	73,0
20. 5.80	8,97	11,7	2,3	1,8	76,1	6,5	2,21	21,7	76,1
14. 8.80	25,6	2,1	0,3	0,3	95,2	7,0	0,75	4,05	95,2
13.10.80	13,61	6,3	1,2	1,0	86,1	6,3	0,88	13,0	86,1
23.10.80	9,06	7,7	1,4	1,3	84,3	5,9	0,00	15,7	84,3
2.12.80	6,58	7,4	1,4	1,1	84,7	6,7	1,83	13,5	84,7
15.12.80	17,70	6,9	1,3	1,0	85,3	6,9	2,13	12,6	85,3
21. 1.81	19,92	5,6	1,0	0,9	87,0	6,2	0,63	12,4	87,0
12. 2.81	37,21	5,1	1,0	0,7	88,6	7,3	2,19	9,21	88,6
9. 4.81	7,98	6,2	1,1	1,0	82,8	6,2	0,83	16,4	82,8
22. 5.81	19,29	11,5	2,0	1,7	76,7	6,8	3,08	20,2	76,7
12. 6.81	11,65	5,5	0,8	0,8	86,6	6,9	1,94	11,5	86,6
						$\bar{\Sigma}6,7$	$\bar{\Sigma}1,90$	$\bar{\Sigma}16,4$	$\bar{\Sigma}81,8$
						$\pm 0,54$	$\pm 1,43$	$\pm 6,52$	$\pm 7,02$

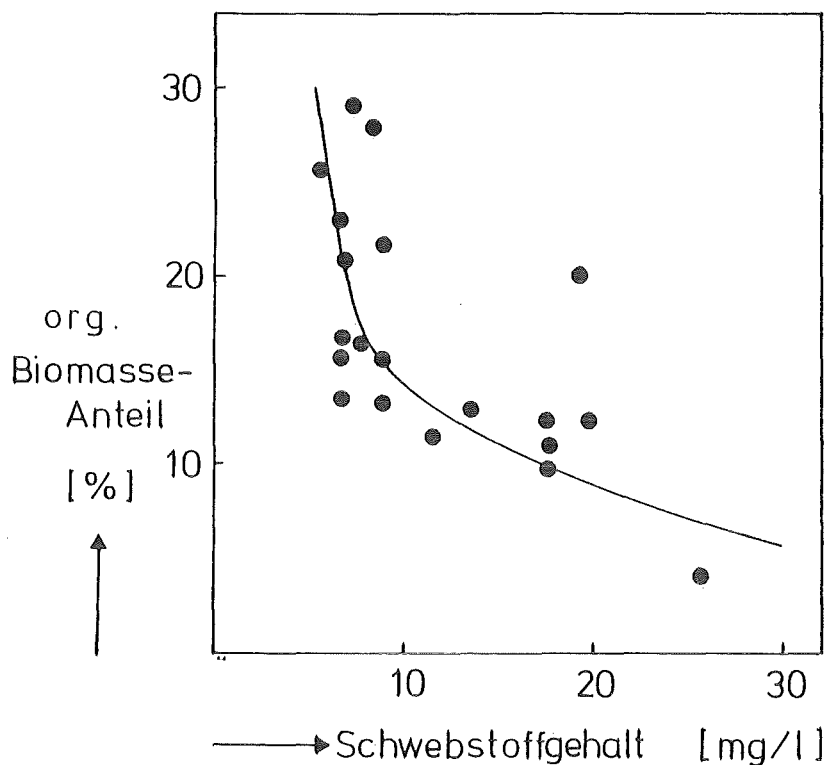


Abb.28 Organische Biomasse-Anteile des Rheinschwebstoffs bei Leopoldshafen in Abhängigkeit vom Schwebstoffgehalt

Die Ergebnisse einer weiteren Untersuchung der Schwebstoffe im Längsprofil des Rheins zeigt Tabelle 7. Hier sind die "anorganischen", organischen Nichtbiomasse- und organischen Biomasse-Anteile sowie die Ergebnisse der Elementaranalysen der Schwebstoffe von Öhningen (Strom-km 22) bis Düsseldorf (Strom-km 731,3) aufgetragen. Dabei ist besonders der Gang des organischen Nichtbiomasse-Anteils im Längsprofil des Rheins von Interesse, welches in Abbildung 29 aufgetragen ist. Im Flußabschnitt Waldshut bis Leopoldshafen sind die C/N-Verhältnisse und damit auch die organischen Nichtbiomasse-Anteile niedrig und liegen im Bereich der bei Leopoldshafen in der ersten Untersuchungsserie gemessenen Werte. Vor und hinter diesem Flußabschnitt steigen sie jedoch stark an. Der relativ hohe Anteil an organischen Stoffe nichtbiogenen Ursprungs bei Öhningen am Auslauf des Bodensees deutet auf eine höhere Kohlenwasserstoff-Belastung des Bodensees wahrscheinlich durch die

Tab.7 Elementaranalysen von Schwebstoffen im Längsprofil des Rheins und Schwebstoffanteile in Prozent
(Temperatur der Elementaranalysen: 500°C)

Ort der Probenahme	Strom- km	%C	%H	%N	%GR	C/N	org.Nicht- Biomasse- Anteil %	org.Bio- masse- Anteil %	"anorg." Anteil %
Öhningen	22	20,0	2,7	2,2	59,8	9,1	14,1	26,1	59,8
Waldshut	105	10,5	1,7	1,5	78,0	7,0	3,46	18,5	78,0
Neuenburg	199,5	20,8	3,3	3,4	60,6	6,1	1,29	38,1	60,6
Sasbach	241,6	13,5	2,6	2,2	73,4	6,1	0,87	25,7	73,4
Plittersdorf	340,3	15,7	2,5	2,4	69,0	6,5	2,86	28,1	69,0
Leopoldshafen	370,0	10,3	1,6	1,6	79,5	6,4	1,60	18,9	79,5
Wiesbaden	507,7	6,4	1,1	0,4	85,8	16,0	8,96	5,24	85,8
Koblenz	590,3	5,1	1,0	0,2	88,2	25,5	9,07	2,73	88,2
Düsseldorf	731,3	5,2	0,9	0,1	71,2	52,0	25,5	3,27	71,2

Schiffahrt hin. Die organischen Nichtbiomasse-Anteile der Schwebstoffe ab Wiesbaden lassen sich durch den Einfluß der ab dort stärker vertretenen Industrie und ihre Abwassereinleitungen erklären. Mit der Zunahme der organischen Nichtbiomasse-Anteile von Leopoldshafen bis Düsseldorf geht eine Abnahme der organischen Biomasse-Anteile im Schwebstoff parallel. Auch die rasterelektromikroskopischen Beobachtungen zeigten, daß die Häufigkeit der Biomasse-Partikel auf den Schwebstoffen in Richtung Düsseldorf abnimmt.

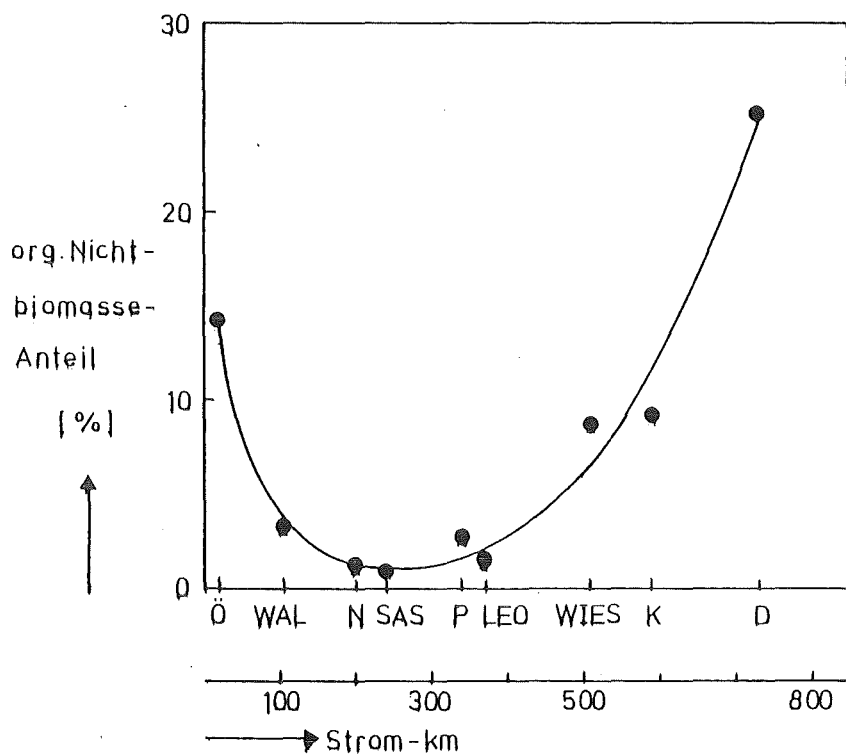


Abb. 29 Organische Nichtbiomasse-Anteile der Rheinschwebstoffe von Öhningen bis Düsseldorf
(Ö: Öhningen; WAL: Waldshut; N: Neuenburg;
SAS: Sasbach; P: Plittersdorf; LEO: Leopoldshafen;
WIES: Wiesbaden; K: Koblenz; D: Düsseldorf)

3.4. Untersuchungen über die Bestandteile der anorganischen Substanzen der Schwebstoffe

Wie aus den Elementaranalysen bzw. den gleichzeitig bestimmten Glührückständen in Kapitel 3.3. hervorgeht, bestehen die Schwebstoffe zum größten Teil aus anorganischen Substanzen. Bei den Rheinschwebstoffen aus Leopoldshafen wurden im Mittel etwa 82% "anorganischer" Anteil gemessen, im Längsprofil des Rheins von Öhningen bis Düsseldorf ca. 60-90%. Durch ihre verschiedenen Bestandteile, d.h. insbesondere Minerale und schwerlösliche Verbindungen, sind die anorganischen Substanzen der Schwebstoffe besonders am Stoffaustausch zwischen Lösungsphase und festen Phasen beteiligt. Schwermetalle können aus drei Ursachen in den Schwebstoffen vorkommen:

- Adsorption von Schwermetallen, die durch kommunale oder industrielle Abwässer in den Fluß gelangen, an Bestandteile der Schwebstoffe wie Minerale und Biomasse
- Mitfällung aus der Lösungsphase eines Gewässers durch schwerlösliche Salze
- natürliches Vorkommen als schwermetallhaltige Minerale

Die Entfernung von Schwermetallen und anderen Schadstoffen, wie organische Substanzen, aus der Lösungsphase ist ein für die Selbstreinigung eines Gewässers und für die Erhaltung der Natur wichtiger Vorgang. Auf den Schwebstoffen lassen sich daher Schwermetalle und andere Spurenelemente in meist größerer Konzentration als in der wäßrigen Phase finden, deren Bestimmung Gegenstand einer ersten Untersuchungsserie über die anorganischen Substanzen der Schwebstoffe war.

3.4.1. Bestimmung von Hauptelementen und Schwermetallen in den Schwebstoffen

Die isolierten und getrockneten Schwebstoffproben wurden zur Bestimmung der Metallgehalte durch Naßaufschluß in Lösung gebracht. Es wurden hierzu je 300 mg Feststoff eingewogen, mit 31 ml Aufschlußsäure (60 Vol% HNO_3 / 40 Vol% HClO_4) versetzt und 48 Stunden lang auf 130°C erhitzt. Die erkalteten Proben wurden über bis zur

Gewichtskonstanz bei 100°C geglühten Al-Tiegeln filtriert und das Filtrat mit bidest. Wasser auf 100 ml verdünnt. Für die Bestimmung der verschiedenen Metalle und Schwermetalle mußte gegebenenfalls noch einmal mit bidest. Wasser verdünnt werden, um für die Empfindlichkeit der Meßmethode in den geeigneten Konzentrationsbereich zu kommen. Die Hauptelemente Na, K, Ca und Mg sowie die Schwermetalle Ni, Cd, Cu, Pb, Zn und Fe wurden durch Atomabsorptionsspektroskopie an einem Perkin-Elmer Gerät, Typ 2380, gemessen. Na, K, Ca, Mg und Zn wurden in der Acetylen/Luft-Flamme, die übrigen genannten Schwermetalle mittels Graphitrohr-Küvette bestimmt. Al wurde titrimetrisch analysiert. Die Ergebnisse der Messungen mit Monatsmischproben der Schwebstoffe von Bockum, Koblenz und Worms sind in Tabelle 8 wiedergegeben. Der nach dem Naßaufschluß zurückgebliebene unlösliche Rückstand in den Al-Tiegeln wurde bei 1000°C geglüht und als SiO₂ angesehen. Die in Tabelle 8 angegebenen Si-Werte wurden daraus berechnet. In dieser Tabelle werden außerdem die Mittelwerte über alle Schwebstoffproben angegeben.

Die Untersuchungen in diesem Kapitel führten zu einem Halbjahres- und Längsprofil zwischen Rhein-km 424 (Worms) und Rhein-km 759 (Bockum) der Schwebstoffe im Rhein bezüglich der Metallgehalte. Die Ergebnisse der Analysen sind in den folgenden Abbildungen zusammengefaßt und werden im folgenden geschildert.

- Blei: Die Analyseergebnisse für Blei von Juli bis Dezember für alle drei Schwebstoffe von Worms, Koblenz und Bockum sind in Abbildung 30 aufgetragen. Beim Flußabschnitt Bockum sind die Blei-gehalte der Schwebstoffe meist wesentlich höher als bei den anderen untersuchten Probenahmeorten. Sie schwanken zwischen 102-500 µg/gSST, wobei der höchste Wert im September erreicht wird.
- Nickel: Im Schwebstoff aus Koblenz wurden für Nickel relativ gleichbleibende Konzentrationen im Halbjahresprofil zwischen 55-69 µg/gSST (Abb.31) gemessen. Im Gegensatz dazu zeigen die Schwebstoffe von Worms und Bockum starke Schwankungen mit Spitzenwerten von 118 µg/gSST in Worms (Oktober) und von 136 µg/gSST in Bockum (November).

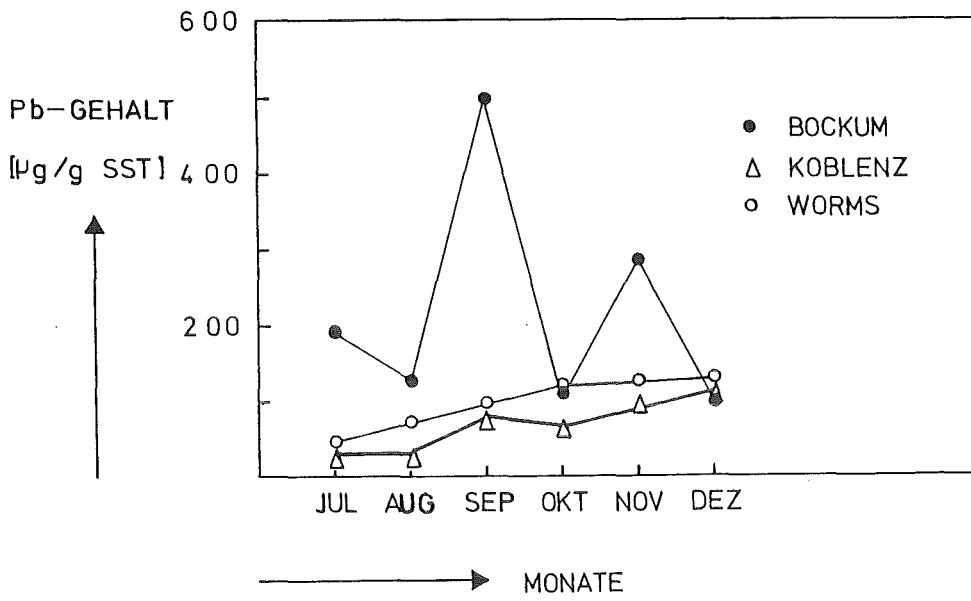


Abb.30 Blei-Gehalte von Schwebstoffen im Rhein

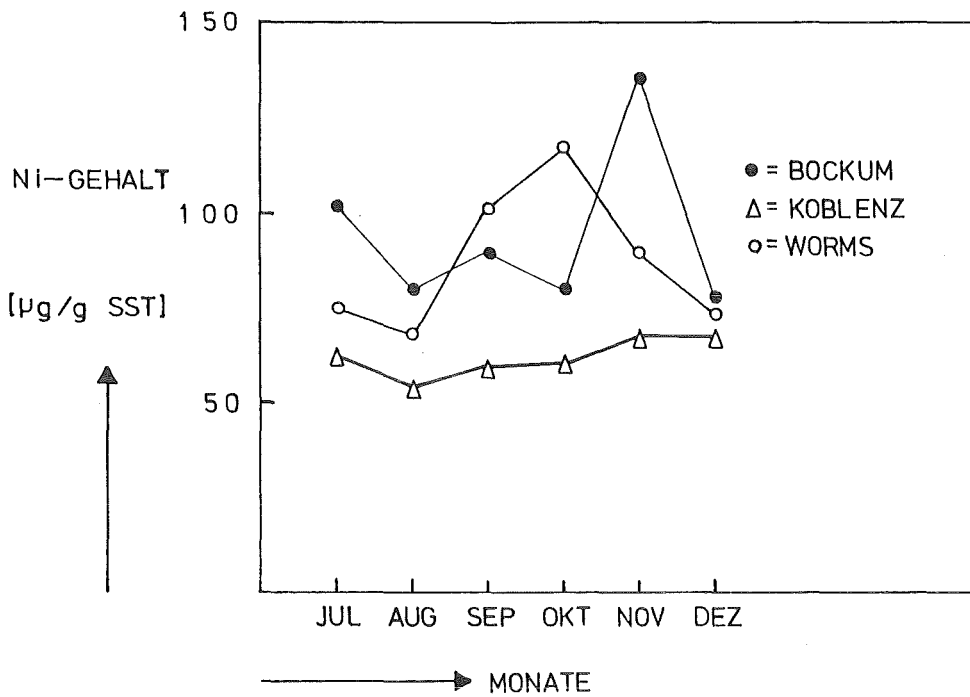


Abb.31 Nickel-Gehalte von Schwebstoffen im Rhein

- Zink: Die Zink-Konzentrationen sind in Abbildung 32 aufgetragen. Schwebstoff von Bockum zeigt wiederum die höchsten Konzen-

trationen von 678-2216 $\mu\text{g/gSST}$. Im November ist eine auffällige Erhöhung der Zink-Konzentration zu verzeichnen. Die Schwebstoffe von Worms und Koblenz zeigen dagegen keine so ausgeprägten Schwankungen, ihre Zink-Gehalte liegen zwischen 314-956 $\mu\text{g/gSST}$.

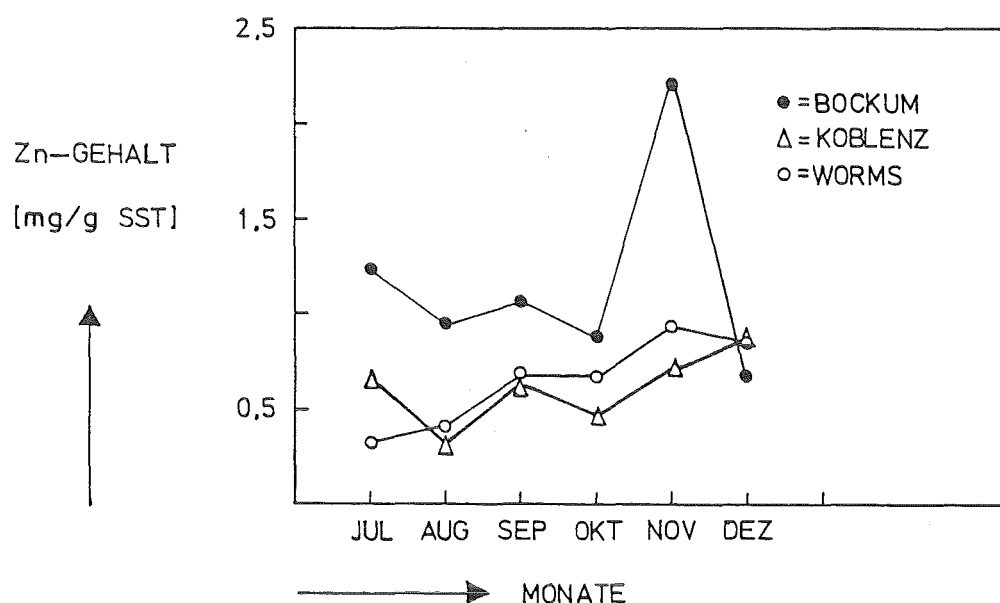


Abb.32 Zink-Gehalte von Schwebstoffen im Rhein

- Cadmium: Die Konzentrationen an Cadmium schwanken im Halbjahresprofil nur wenig und liegen zwischen 1,6-10 $\mu\text{g/gSST}$ (Abb.33). In den untersuchten Schwebstoffen sind sie wesentlich niedriger als diejenigen der übrigen Schwermetalle. Die Cadmium-Werte im Feststoff bei Bockum sind wiederum, allerdings in diesem Fall nur geringfügig, größer. Eine Ausnahme ist der Cd-Gehalt bei Bockum im November mit einem Spitzenwert von 36,5 $\mu\text{g/gSST}$.
- Kupfer: Bei den Kupfer-Konzentrationen ist eine Zunahme von Juli bis Dezember für die Schwebstoffe von Worms und Koblenz festzustellen, bei Worms von 102-304 $\mu\text{g/gSST}$ und bei Koblenz von 92-182 $\mu\text{g/gSST}$ (Abb.34). Der Schwebstoff bei Bockum zeigte keinen Konzentrationsanstieg an Kupfer (208-236 $\mu\text{g/gSST}$). Nur der Gehalt im November nimmt mit 368 $\mu\text{g/gSST}$ eine Sonderstellung ein.

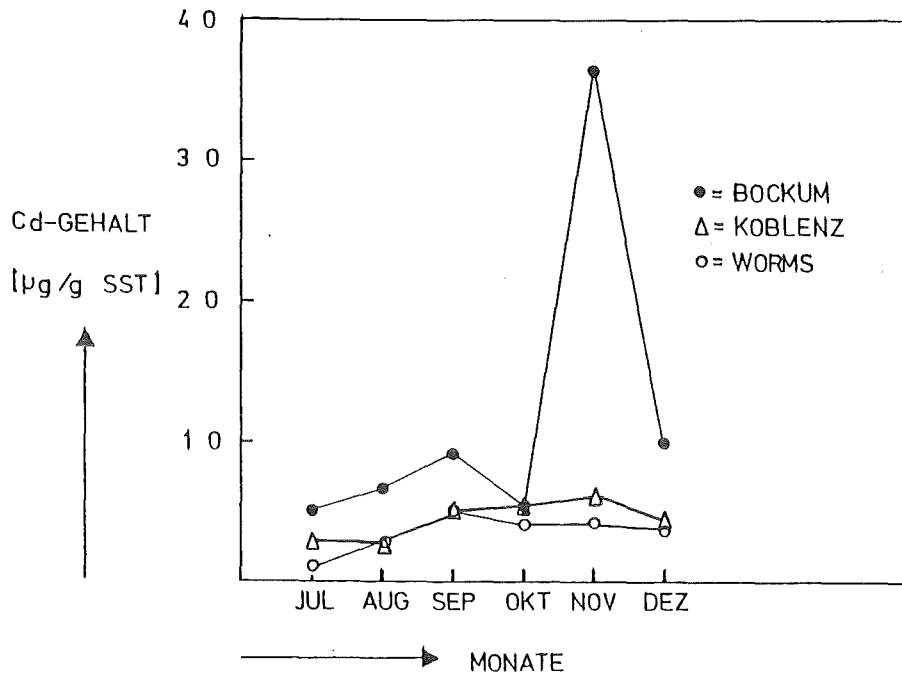


Abb.33 Cadmium-Gehalte von Schwebstoffen im Rhein

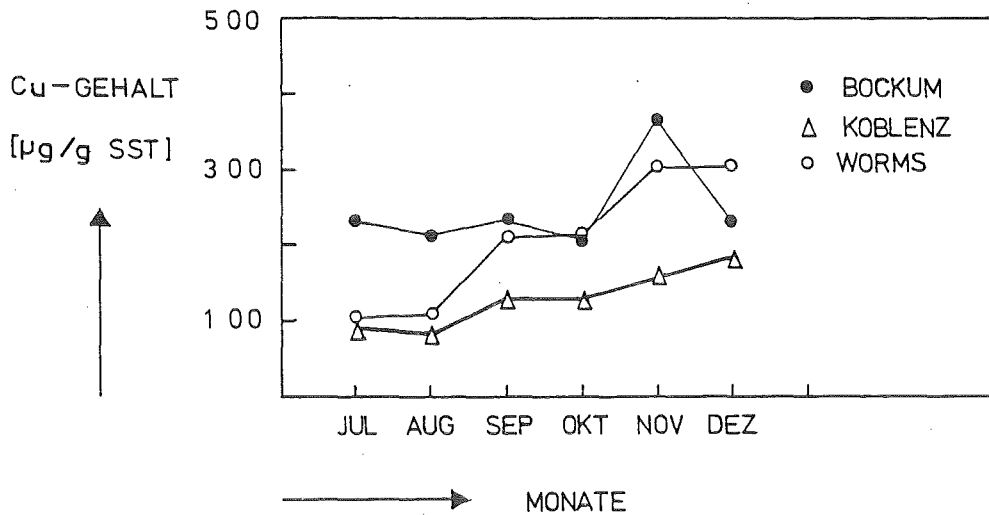


Abb.34 Kupfer-Gehalte von Schwebstoffen im Rhein

- Eisen: Die Eisen-Gehalte der Feststoffe von Worms und Koblenz steigen von Juli bis November leicht an und sinken im Dezember wieder ab, insgesamt sind die Schwankungen jedoch nicht sehr groß: Worms: 22,3-28,2 µg/gSST; Koblenz: 24,3-29,0 µg/gSST

(Abb.35). Bei der Schwebstoffprobe aus Bockum sinken im Gegenteil die Eisen-Konzentrationen von Juli bis Oktober leicht ab. Im November und Dezember wird eine steigende Tendenz verzeichnet.

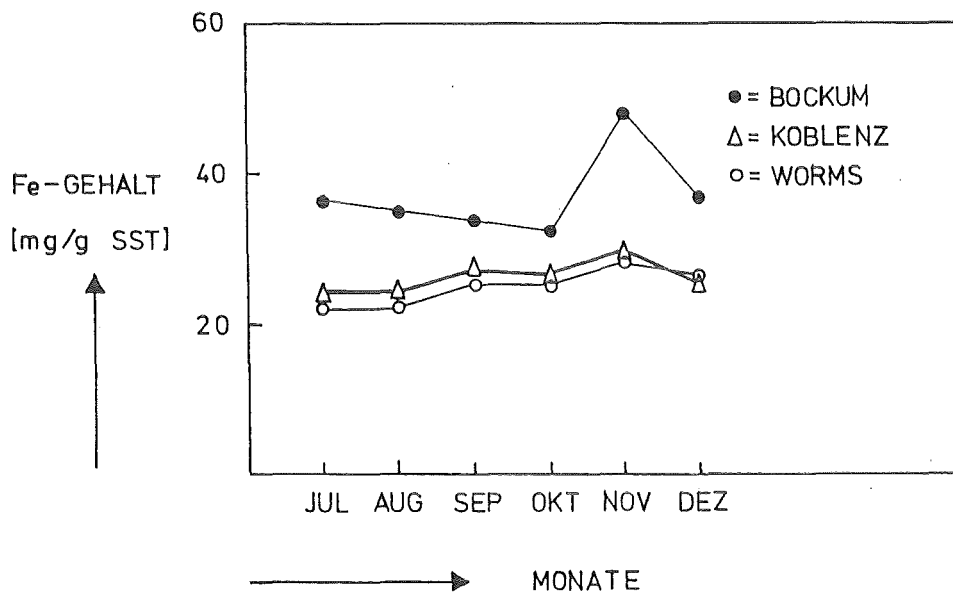


Abb.35 Eisen-Gehalte von Schwebstoffen im Rhein

- Calcium und Magnesium: Die Analysenwerte für Calcium und Magnesium sind in Abbildung 36 zusammengefaßt. Bei Calcium läßt sich eine eindeutige Abnahme im Längsprofil des Rheins von Worms bis Bockum beobachten. Magnesium ist in allen Schwebstoffen in ähnlicher Konzentration vorhanden und zeigt nur geringe Schwankungen.

Die Konzentrationsbestimmungen von Calcium, Magnesium und auch von Silicium dienen auch zur Kontrolle der mineralogischen Analysen. Würden z.B. der Gehalt an Calcit, Dolomit und Tonmineralen steigen, die Konzentrationen an Ca, Mg, Si dagegen fallen, so könnte dies ein Hinweis auf einen möglichen Analysenfehler sein. Jedoch läßt sich aus den gemessenen Ca- und Mg-Konzentrationen natürlich nicht auf die Gehalte an Calcit und Dolomit schließen, da die Metalle auch adsorptiv bzw. in mehreren Verbindungsformen, so auch in den Tonmineralen, vorkommen können.

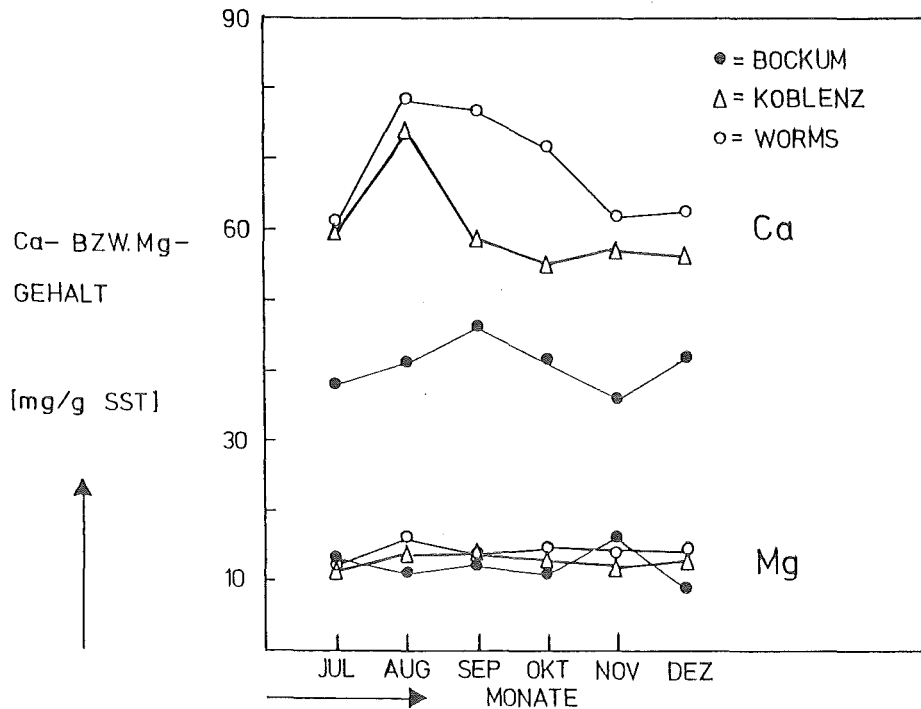


Abb.36 Calcium- und Magnesium-Gehalte von Schwebstoffen im Rhein

- Natrium und Kalium: Die Natrium-Konzentrationen in den Schwebstoffen von Worms und Koblenz zeigen keine Änderung im Halbjahresprofil (2,19-4,45 mg/gSST; Abb.37). Im Schwebstoff von Bockum ist eine leichte Zunahme bis 7,98 mg/gSST zu beobachten. Die Kalium-Gehalte sind in den Feststoffen größer als die Natrium-Gehalte, im Gegensatz zum Verhältnis in der wäßrigen Phase. Sie liegen zwischen 7,28-13,0 mg/gSST. Auch hier zeigt sich keine bemerkenswerte Änderung im Halbjahresprofil, mit Ausnahme der Konzentration im November beim Schwebstoff von Bockum mit 19,9 mg/gSST.
- Silicium und Aluminium: Das in den Schwebstoffen in größter Konzentration vorkommende untersuchte Element ist Silicium mit im Mittel 258 mg/gSST, welches mit dem mittleren Vorkommen von Silicium auf der Erdoberfläche von 27,5% in gutem Einklang steht. Die im Längs- und Halbjahresprofil gemessenen Konzentrationen an Silicium und Aluminium sind in Abbildung 38 aufgetragen. Die Aluminium-Konzentrationen sind kaum Schwankungen unterworfen. Dagegen zeigen die Silicium-Gehalte größere Unterschiede in den Konzentrationen. Hierfür dürfte die sich ändernde Fließgeschwin-

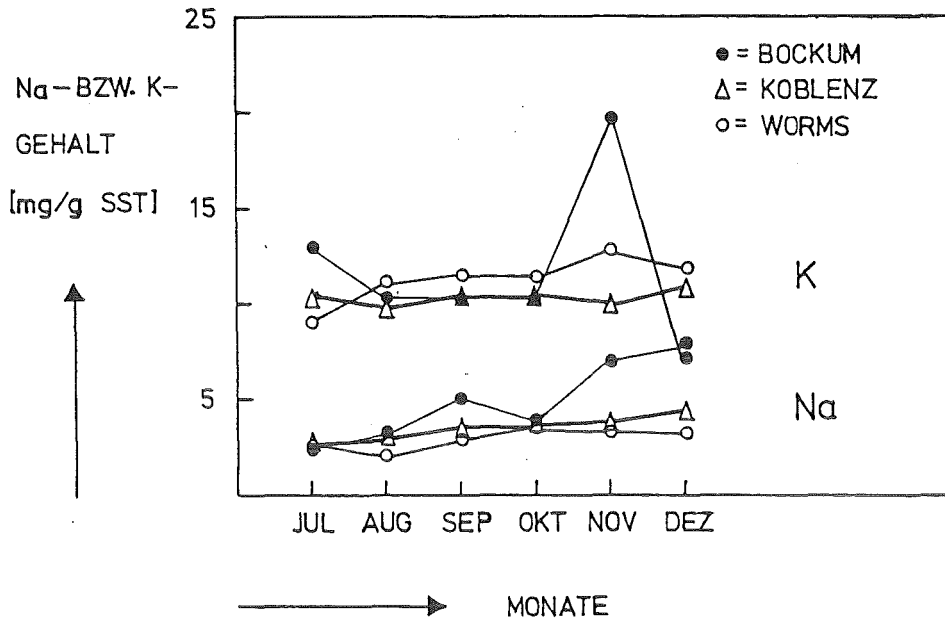


Abb.37 Natrium- und Kalium-Gehalte von Schwebstoffen im Rhein

digkeit des Flusses verantwortlich sein, da bei größerer Wasserführung - zumeist bei Hochwasser - mehr Sand aus dem Untergrund aufgeschwemmt wird als bei niedriger Wasserführung. Dies kann sich durch den Si-Gehalt der Schwebstoffe zeigen.

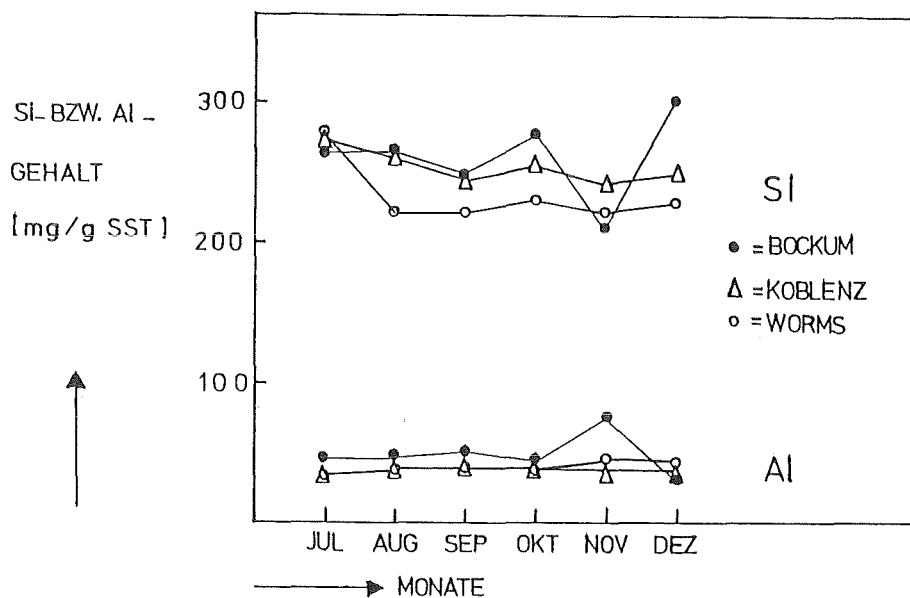


Abb.38 Silicium- und Aluminium-Gehalte von Schwebstoffen im Rhein

Die in den Schwebstoffen des Rheins analysierten Schwermetalle können zu einem geringen Teil natürlichen Ursprungs sein. Die Hauptmenge ist jedoch auf anthropogenen Eintrag zurückzuführen /30,31/. Auffällig ist der starke Anstieg der Schwermetall-Konzentrationen des Schwebstoffs von Bockum im Monat November. Dies läßt sich durch eine Einleitung von ungeklärtem Abwasser mit hohen Schwermetall-Gehalten vor dem Flußabschnitt Bockum erklären. Auch Hellmann und Griffatong /4 / weisen auf eine das natürliche Vorkommen übersteigende Belastung der Feststoffe eines Gewässers durch Schwermetalle in der Nähe von Abwassereinleitungen hin. Bei ihren Untersuchungen stellte sich besonders die Zink-Konzentration als Indikator für Schmutzstoff-Eintrag heraus. Auch die vorstehend beschriebenen Untersuchungen haben vor allem für die Zink-Konzentration eine starke Zunahme im Monat November bei Bockum ergeben.

3.4.2. Mineralogische Untersuchungen der Schwebstoffe

Bei der Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen flüssiger und festen Phasen spielt die Kenntnis der mineralogischen Bestandteile der Schwebstoffe eine wichtige Rolle. Adsorptionsvorgänge finden hauptsächlich auf den Schichtsilikaten statt, welche, wie noch gezeigt werden soll, den überwiegenden Mineralanteil bilden. Auch organische Stoffe und Biomasse können als Adsorbentien für Schwermetalle wirken. Da sie jedoch in weitaus geringerer Konzentration vorliegen und zudem Abbauprozessen unterliegen, haben sie an der adsorptiven Entfernung von Metallkationen aus der Lösungsphase einen geringen Anteil. Die Aufklärung der mineralogischen Zusammensetzung der anorganischen Bestandteile der Schwebstoffe ist daher eine interessante Fragestellung, auf welche im folgenden näher eingegangen werden soll. Eine mineralogische Analyse der Rheinschwebstoffe wurde in der in dieser Arbeit beschriebenen Art bisher nicht vorgenommen. Schneider und Block /32/ haben eine mineralogische Untersuchung der Sedimente im Rhein lediglich durch Betrachtungen unter dem Mikroskop durchgeführt. In anderen Arbeiten über die Schwebstoffe im Rhein /33,34/ wurde die Charakterisierung der Minerale nur durch die Angabe der analysierten Metall-Kationen als Oxide vorgenommen.

	Pb	Ni	Zn	Cd	Cu	Fe	Mg	Ca	Na	K	Al	Si
	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g	mg/g
Worms												
Juli	48	75	326	1,6	102	22,3	12,5	60,2	2,78	9,02	35,90	268,9
August	72	68	410	2,8	112	24,9	16,0	78,5	2,19	11,06	41,05	228,6
September	98	102	690	3,4	216	26,1	13,1	76,9	2,98	11,52	40,96	238,8
Oktober	118	118	680	4,4	216	25,3	14,6	72,2	3,83	11,44	38,38	293,3
November	126	90	956	4,7	302	28,2	14,8	62,2	3,35	12,92	46,51	222,2
Dezember	130	74	860	3,9	304	26,5	14,0	62,7	3,32	11,96	42,15	234,0
Koblenz												
Juli	38	63	670	3,3	92	24,3	12,2	60,1	2,85	10,36	35,24	273,0
August	38	55	314	2,9	86	24,4	14,4	74,9	3,16	9,80	40,45	261,4
September	78	60	640	5,1	130	27,3	13,2	59,0	3,68	10,58	39,45	245,7
Oktober	66	61	476	5,6	128	26,6	13,1	55,3	3,96	10,44	39,37	286,5
November	96	68	726	6,4	164	29,0	12,2	57,4	3,87	10,10	36,91	243,8
Dezember	108	69	890	6,8	182	26,5	12,6	56,2	4,45	11,08	40,23	250,1
Bockum												
Juli	190	102	1240	5,0	236	36,5	13,0	38,4	2,67	13,0	46,95	265,5
August	128	80	950	6,8	212	35,1	11,2	41,4	3,33	10,3	47,36	262,8
September	500	90	1086	9,3	234	33,9	12,5	46,7	5,14	10,4	52,63	248,0
Oktober	112	80	890	5,5	208	32,1	11,0	41,7	3,92	10,3	44,72	279,0
November	288	136	2216	(36,5)	368	47,9	16,1	35,9	7,08	19,9	78,70	211,9
Dezember	102	78	678	10,0	234	26,3	9,2	41,9	7,98	7,28	32,33	301,5
Mittelwerte	129,8± 109,3	81,6± 21,5	816,6± 430,4	5,12± 2,20	195,9± 79,40	29,1± 6,14	13,1± 1,73	56,8± 13,5	3,92± 1,49	19,19± 2,542	43,29± 10,14	256,4± 24,87

Tab. 8 Analyse von Hauptelementen und Schwermetallen in Rhein-SST

Die geeignete Methode zur halbquantitativen Bestimmung der kristallinen Substanzen in den Schwebstoffen ist die röntgenographische Phasenanalyse /4,35/. In dieser Arbeit wurde die Röntgenanalyse mittels eines Großwinkel-Diffraktometers der Firma Philips, PM 1390/ PM 8203, durchgeführt. Es wurden hierzu ca. 60 mg Substanz flach auf einen Messingträger aufgebracht und ein sogenanntes Pulver-Diffraktogramm bei folgender Einstellung aufgenommen^{+) :}

Spannung :	U = 45 kV
Stromstärke:	I = 25 mA
Röhre:	Cu (Wellenlänge Cu-K_α)
Winkel-Geschwindigkeit:	$0,5^\circ$ / min
Papiervorschub:	1 cm/ min
Feineinstellung:	Range 4, Gain 32, Time constant 4 s

Es wurden folgende Minerale identifiziert : Calcit, Dolomit, Quarz und Feldspate, sowie die Schichtsilikate Illit, Kaolinit und quellfähige Tonminerale. Schichtsilikate, wie Illit, Kaolinit und Tonminerale, lassen sich röntgenographisch erst ab Gehalten >10 Gew.-% eindeutig bestimmen. Voraussetzung hierfür ist, daß die Partikelgröße der genannten Minerale eine Mindestgröße (ca. $15 \mu\text{m}$) nicht unterschreitet, der kristalline Zustand noch erhalten ist und die Wasseraufnahme der quellfähigen Tonminerale nicht so hoch ist, daß es zu starken Peakverschiebungen auf den Röntgendiagrammen kommt /36/. Diese Voraussetzungen sind bei den untersuchten Schwebstoffen sicher nicht erfüllt (siehe Kapitel 3.4.3.), da durch den Transport im Rheinwasser bei einem Großteil der Schichtsilikate die Mindestgröße der Partikel unterschritten ist. Die Gehaltsbestimmung der Schichtsilikate wurde somit als Differenz zwischen der Summe der übrigen prozentualen Mineralanteile und 100 Gew.-% ermittelt.

Die Abbildungen 39-41 zeigen als Beispiele Röntgendiagramme der Mischproben des Monats Juli der Schwebstoffe von Worms, Koblenz und Bockum. Hier sind auf der Abszisse die Netzebenenabstände in 2θ für Cu-K_α -Strahlung aufgetragen und darüber die für die verschiedenen Minerale charakteristischen Peaks mit unterschiedlicher Intensität. Die Spektren wurden qualitativ und halbquantitativ aus-

^{+) Ich bedanke mich Frau B.Ötzel, Institut für Mineralogie, Universität Karlsruhe, für die freundliche Hilfestellung bei den diffraktometrischen Aufnahmen.}

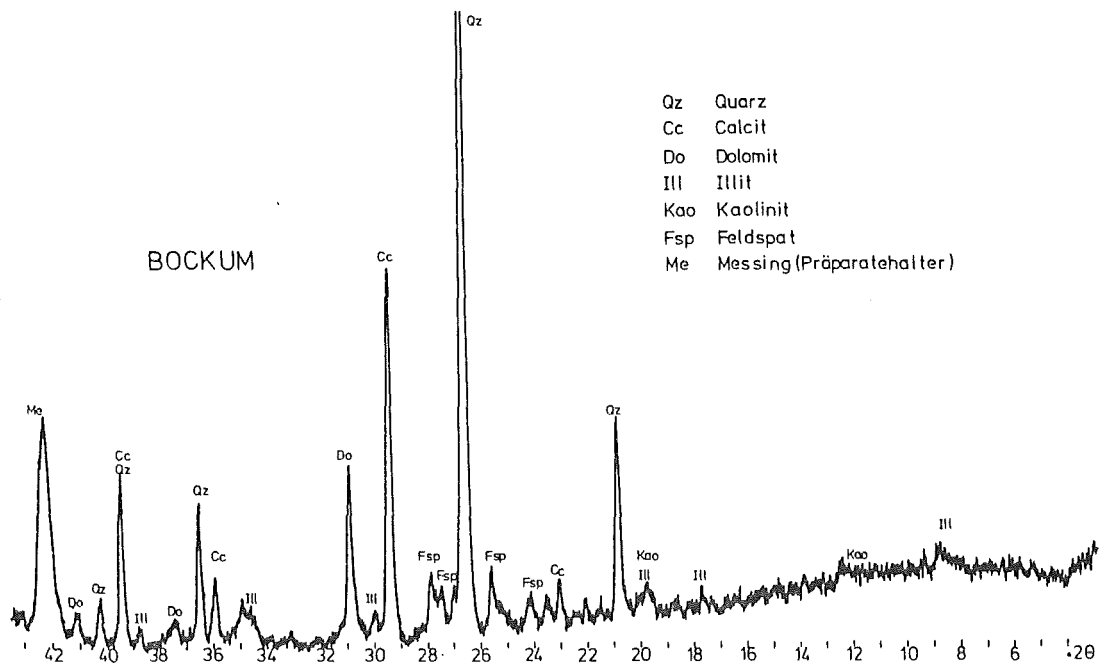


Abb.41 Röntgendiagramm des Rheinschwebstoffs von Bockum des Monats Juli

gewertet. Zur qualitativen Bestimmung der Minerale diente die Datensammlung des Mineralogischen Instituts der Universität Karlsruhe (ASTM-Kartei⁺). Auf einzelnen Karteikarten sind die Lage der Peaks für verschiedene Minerale zusammengetragen, und mit ihrer Hilfe konnten die Peaks der Röntgendiagramme den Mineralen zugeordnet werden. Zur halbquantitativen Mineralbestimmung wurden verschiedene Eichproben mit vergleichbarer mineralogischer Zusammensetzung wie in den Feststoffen angesetzt. Die Peakhöhen der Röntgendiagramme dieser Proben wurden mit den Intensitäten der entsprechenden Peaks der Schwebstoffaufnahmen verglichen. Da Schwebstoffe auch Biomasse enthalten und diese bei den diffraktometrischen Aufnahmen eine Schwächung der Peakintensitäten verursachen, wurde, um die Genauigkeit dieser Bestimmungen zu erhöhen, den Eichproben jeweils 15% selbst gezüchtete Rheinbiomasse zugesetzt /37/. Die so durchgeführte halbquantitative Analyse hat bei den Mineralen Calcit, Dolomit, Quarz und Feldspate eine Genauigkeit von etwa ± 5 Gew.-%, bei den Schichtsilikaten liegt der Bestimmungsfehler bei ca. $\pm 10-15$ Gew.-%.

⁺) American Society for Material Testing

Die Ergebnisse der Analysen von Schwebstoffen im Längsprofil des Rheins von Öhningen bis Düsseldorf zeigt Abbildung 42. Die Tabelle mit den einzelnen Daten ist im Anhang (Tab.A3) wiedergegeben. Bei diesen Feststoffen handelt es sich um einmalig entnommene Proben, also keine Mischproben.

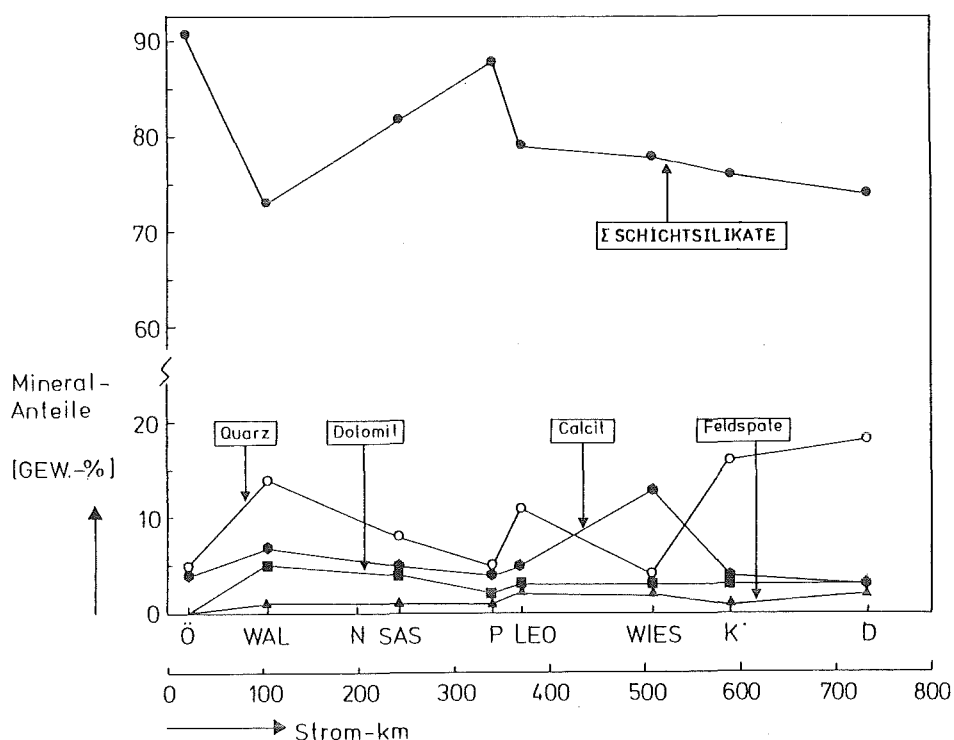


Abb.42 Mineralogische Zusammensetzung der Schwebstoffe im Längsprofil des Rheins

Die Schichtsilikate, d.h. Kaolonit, Illit und quellfähige Tonminerale, machen in diesem Fall ca. 70-90% der Minerale aus. Der höchste Anteil an Schichtsilikaten von 91% wurde bei Öhningen gemessen. Der Grund dafür liegt in der großen Breite des Flußbettes und der verhältnismäßig großen Wassertiefe in diesem Flußabschnitt, wodurch in der Nähe des Ufers und ca. 20-40 cm unterhalb des Wasserspiegels, wo die Wasserprobe entnommen wurde, eine geringere Turbulenz herrschte. Wegen der relativen Sedimentationsgeschwindigkeit der verschiedenen Schwebstoffpartikel werden die feineren Schichtsilikatteilchen (Kap. 3.4.3.) stärker in Schwebelage gehalten. Der Schwebstoff von Öhningen enthält keinen Dolomit und keinen Feldspat. Ab Waldshut sind Dolomit und auch Feldspat vorhanden, und sie unterliegen im weiteren Flußverlauf keinen großen Konzentrationsschwankungen (Dolomit: 3-5%; Feldspate: 1-2%). Der Calcit-Gehalt

schwankt zwischen 3-13%, wobei man eine charakteristische Calcit-Zunahme ab Plittersdorf (Strom-km 340,3) bis Wiesbaden (Strom-km 507,7) beobachten kann. Dies kann auf ein Ausfallen von CaCO_3 in diesem Flußabschnitt hindeuten, worüber eingehendere Untersuchungen in Kapitel 5 beschrieben werden.

Der prozentuale Gehalt an Quarz ändert sich im Längsprofil des Rheins stärker (4-18%). Konzentrationsspitzen dieses Minerals im Schwebstoff fallen immer mit prozentual niedrigen Gehalten an Schichtsilikaten zusammen. Dies läßt darauf schließen, daß die Zusammensetzung des mineralogischen Anteils der Schwebstoffe hauptsächlich von der Strömungsgeschwindigkeit des Flusses abhängig ist. Bei stärkerer Wasserführung und damit verbundener größerer Turbulenz wird mehr Material aus den oberen Sedimentschichten aufgeschwemmt, welche hauptsächlich aus Sand, d.h. Quarz, bestehen. Der Quarz-Gehalt steigt daher bei Hochwasser stark an.

Die Ergebnisse der mineralogischen Untersuchungen für die Schwebstoffe von Worms, Koblenz und Bockum, deren Metall- und Schwermetallanalysen in 3.4.1. beschrieben wurden, sind in den Abbildungen 43-47 getrennt für jedes Mineral als Halbjahresprofil und gleichzeitig als Längsprofil zwischen Strom-km 442,0 (Worms) und Strom-km 759,0 (Bockum) in Form von Balkendiagrammen aufgetragen. Die Tabelle mit den dazugehörigen Zahlenwerten befindet sich im Anhang (Tab.A4), in welcher auch die Mittelwerte über alle Schwebstoffproben angegeben sind. Es lassen sich auch hier einige Kenntnisse über die Zusammensetzung der Schwebstoffe als Monatsmischproben gewinnen.

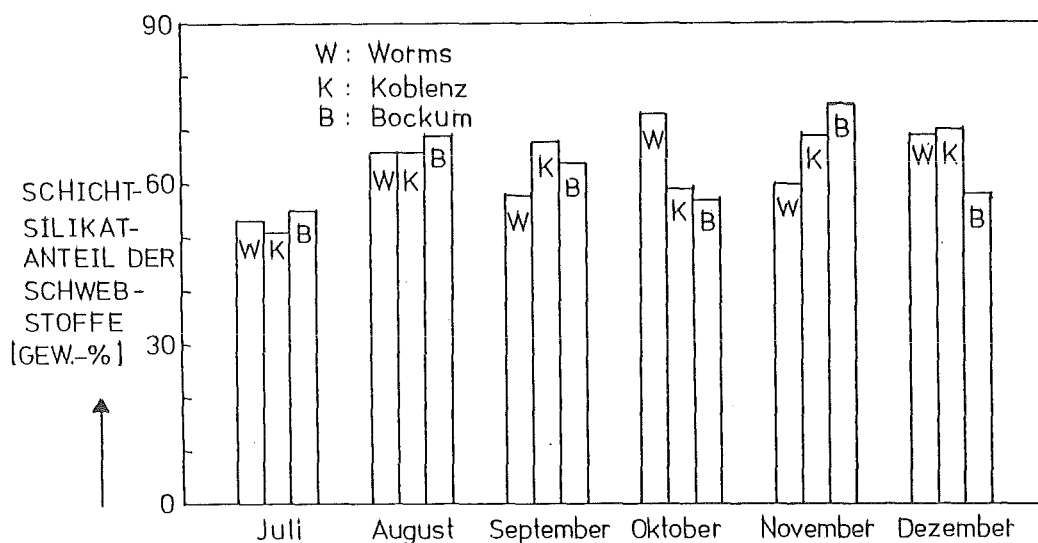


Abb.43 Anteile an Schichtsilikaten in den Schwebstoffen von Worms, Koblenz und Bockum

- Die Schichtsilikate bilden den größten Anteil der Minerale in den Schwebstoffen von 51-75 Gew.-% in diesem Flußabschnitt (Abb.43).
- Bei der Auftragung des Calcits ist erkennbar, daß in den Monaten Juli bis November der Gehalt an Calcit in der Schwebstoffprobe von Worms höher liegt als bei den weiter flußabwärts liegenden Flußabschnitten (Abb.44). Der höchste Wert von 12% wurde im Juli erreicht. Im Dezember ist der Calcit-Anteil des Schwebstoffs von Worms gleich dem von Koblenz (6%) und liegt immer noch höher als der Calcit-Anteil des Schwebstoffs von Bockum (4%).

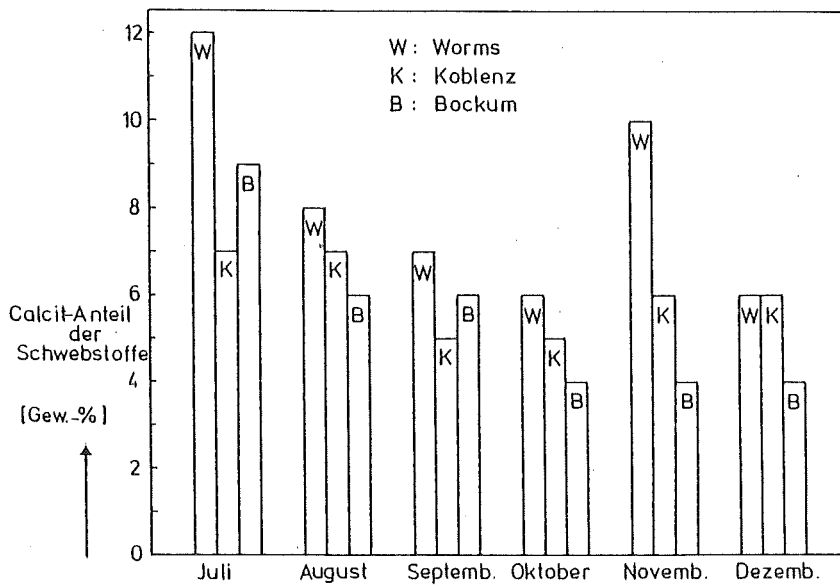


Abb.44 Anteile an Calcit in den Schwebstoffen von Worms, Koblenz und Bockum

- Der Dolomit-Gehalt liegt zwischen 3% im November bei Bockum und im Dezember bei Koblenz und 10% im September bei Worms (Abb.45). Das sind die niedrigsten und höchsten Werte im Halbjahresprofil. Der Dolomit-Anteil nimmt in den Sommermonaten im Längsprofil ab, wobei der Gehalt an Dolomit im Schwebstoff bei Worms stets höher liegt als bei Koblenz und Bockum. Ab Oktober tritt eine Unregelmäßigkeit auf.
- Quarz und Feldspate (Abb.46 und Abb.47) zeigen keine Regelmäßigkeiten sowohl im Längs- als auch im Halbjahresprofil. Ihre Anteile sind wohl stark von den Witterungsverhältnissen abhängig. Auffällig ist der hohe Feldspate-Gehalt im Monat Oktober bei Koblenz

(7%) und Bockum (11%). Ansonsten liegt der Feldspate-Gehalt zwischen 2-6 Gew.-% im Rheinschwebstoff. Die Analysen der Monatsmischproben zeigten, daß Quarz in der Regel nach den Schichtsilikaten den zweitgrößten Anteil der Schwebstoffe bildet. Sein Gehalt liegt in diesem Rheinabschnitt zwischen 15-32%.

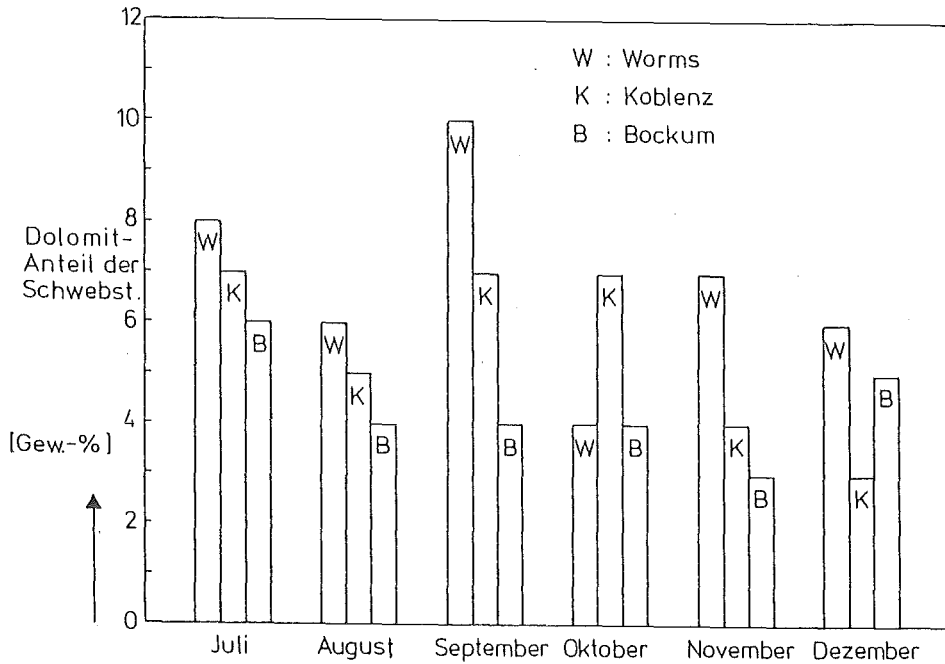


Abb.45 Anteile an Dolomit in den Schwebstoffen von Worms, Koblenz und Bockum

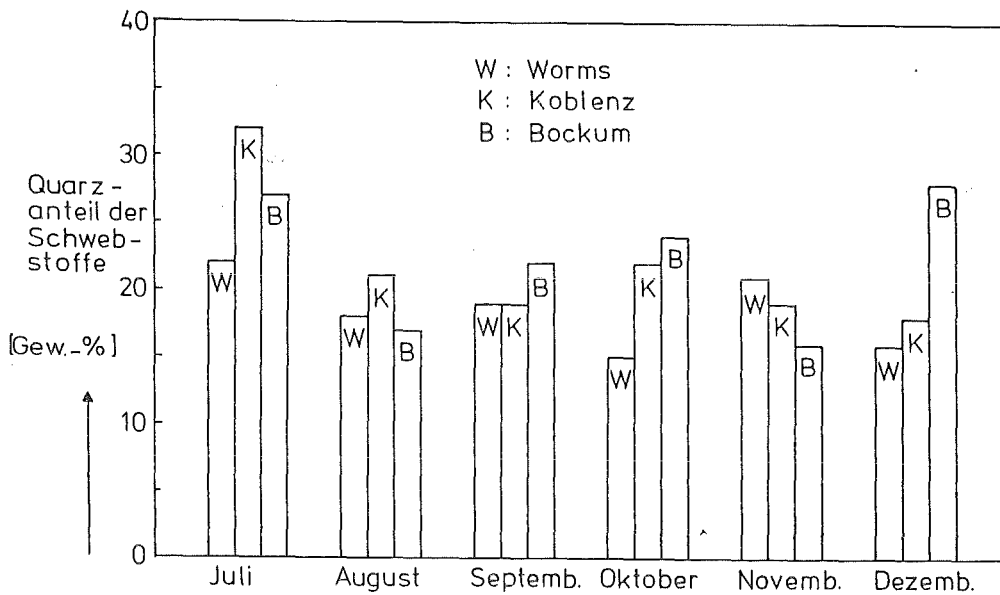


Abb.46 Anteile an Quarz in den Schwebstoffen von Worms, Koblenz und Bockum

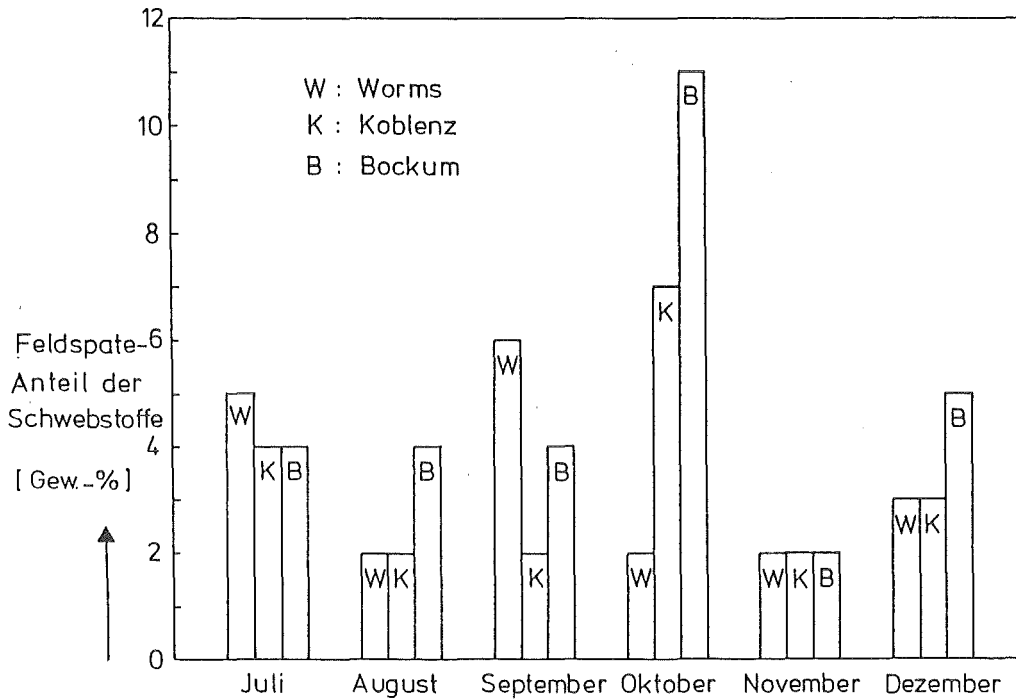


Abb. 47 Anteile an Feldspaten in den Schwebstoffen von Worms, Koblenz und Bockum

3.4.3. Bestimmung der Korngrößenverteilung der Schwebstoffe

Eine weitere Methode zur Charakterisierung von Schwebstoffen ist die Bestimmung der Korngrößenverteilung. Das geeignete Verfahren dazu stellt die Naßsiegung mit Mikropräzisionssieben verschiedener mesh-Größe dar. Dabei wurden von den getrockneten Schwebstoffproben etwa 200-250 mg eingewogen und in 50 ml reinstem Äthanol aufgeschwemmt. Diese Suspension wurde mit Ultraschall behandelt, um die Bildung von Agglomeraten zu verhindern bzw. bereits vorhandene zu beseitigen. Anschließend wurde die Schwebstoffsuspension auf das erste Sieb gegeben, welches zuvor bei 70°C getrocknet und gewogen war, und mit Hilfe eines Vibrators die Filtration durchgeführt. Das Sieb mit dem darauf zurückgebliebenem Schwebstoff wurde nach der Siebung bei 70°C getrocknet und gewogen. Die durch die Öffnungen des Siebes hindurchgegangenen Schwebstoffteilchen wurden in der alkoholischen Suspension auf ein weiteres Sieb mit kleineren Öffnungen gegeben und der Vorgang wiederholt. Für die Siebversuche in dieser Arbeit wurden Mikropräzisionssiebe aus Nickel mit folgenden Durchmessern der Öffnungen verwendet: 50 µm,

40 μm , 30 μm , 20 μm und 15 μm bzw. 10 μm . Eine weitere Auftrennung der Schwebstoffe unterhalb von 10 μm durch Sieben führt aufgrund der dafür erforderlichen weitaus stärkeren Vibrationskraft zur Brechung der Schwebstoffpartikel und somit zu falschen Ergebnissen. Zur Ermittlung der Partikelgrößenverteilung unterhalb von 10 μm kann ein Coulter Counter eingesetzt werden.

In einem Coulter Counter wird eine Suspension der zu bestimmenden Substanzen in einem Elektrolyten durch eine Meßöffnung geleitet, an welche eine Gleichspannung angelegt ist /38/. Der durch den Elektrolyten hervorgerufene Widerstand wird durch den gleichzeitigen Durchgang eines Schwebstoffpartikels geändert. Dieses macht sich durch einen Spannungsimpuls bemerkbar, welcher dem Volumen des die Öffnung passierenden Teilchens proportional ist. Aus der Anzahl und der Größe der Impulse, die nach Durchgang eines bestimmten Volumens der Suspension registriert wurden, läßt sich die Korngrößenverteilung unter 10 μm bzw. 15 μm bestimmen. Der in dieser Arbeit verwendete Elektrolyt war Isoton. Messungen mit dem Coulter Counter wurden in der Wasserchemie bereits für grundlegende Erforschungen wie die Bestimmung der Korngrößen von kolloidalen Substanzen eingesetzt /39-41/.

Durch Siebung und Einsatz des Coulter Counters ermittelte Partikelgrößenverteilungen sind in den Abbildungen 48-50 wiedergegeben. Es handelt sich hierbei um die Schwebstoffproben von Worms, Koblenz und Bockum des Monats Juli. Die Meßwerte der Siebanalysen bis 15 μm wurden mit Dreiecken gekennzeichnet, die Analysenwerte aus dem Coulter Counter mit Kreisen. Auf der Ordinate sind die Massenverteilungssumme Q_3 bzw. der Rückstand $1-Q_3$ aufgetragen. Sie zeigt die prozentuale Partikelgrößenverteilung. Die Abszisse gibt die Partikelgrößen in μm wieder.

Die so erhaltenen Kurven zeigen, daß sich die Korngrößenverteilungen in den verschiedenen Rheinschwebstoffen unterscheiden. Beim Schwebstoff aus Worms haben ca. 25% der Schwebstoffpartikel einen Durchmesser $< 15 \mu\text{m}$, beim Schwebstoff aus Bockum beträgt dieser Anteil jedoch ca. 50%. Derartige Kurven wurden von allen Schwebstoffproben der drei Entnahmeorte am Rhein der Monate Juli bis Dezember aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 51 in an-

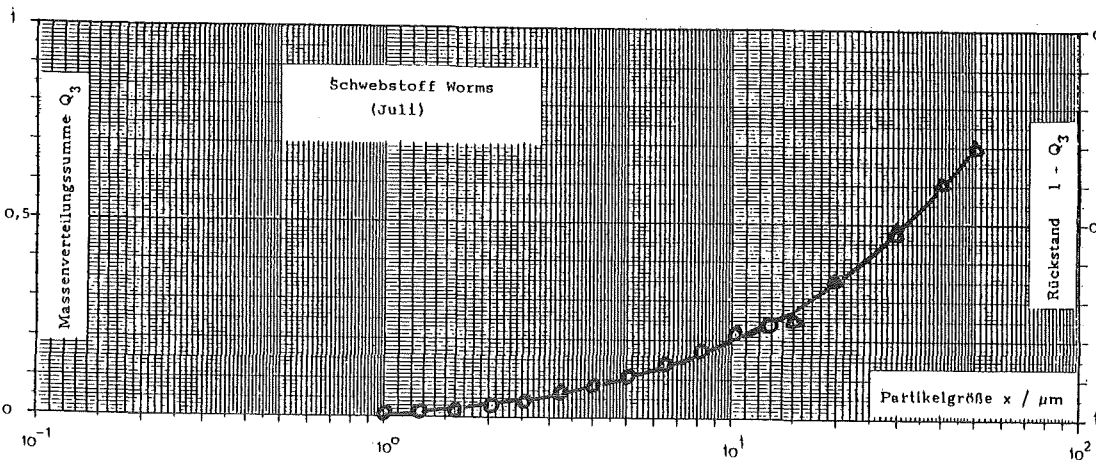


Abb.48 Partikelgrößenverteilung des Schwebstoffs von Worms der Monatsmischprobe Juli

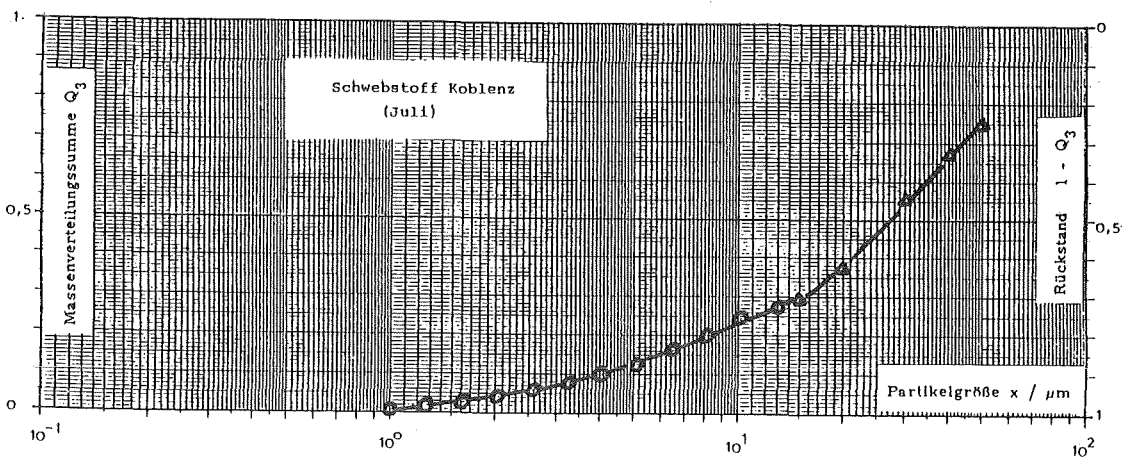


Abb.49 Partikelgrößenverteilung des Schwebstoffs von Koblenz der Monatsmischprobe Juli

derer Auftragung zur Veranschaulichung dargestellt. Die größten Anteile an der Korngrößenverteilung haben Schwebstoffpartikel,

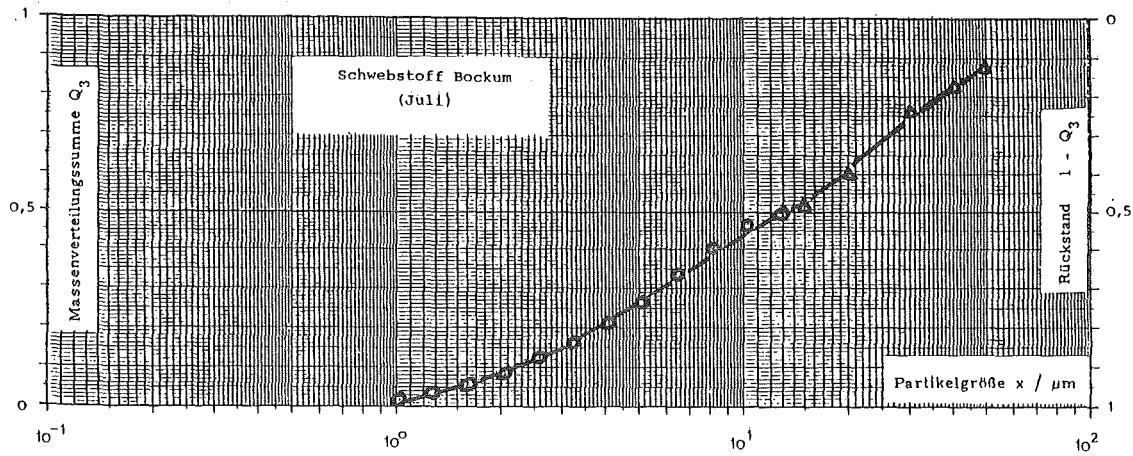








Abb.50 Partikelgrößenverteilung des Schwebstoffs von Bockum der Monatsmischprobe Juli

die größer als 50 µm sind, und solche, welche einen Durchmesser kleiner als 15 µm aufweisen. Die dazwischen liegenden Fraktionen bilden jeweils ca. 5-20% der Schwebstoffe. Es läßt sich jedoch sowohl im Längs- als auch im Halbjahresprofil keine Tendenz bezüglich der Zu- oder Abnahme einer Fraktion feststellen. Dies ist auch verständlich, wenn man bedenkt, daß die Partikelgrößenverteilung der Schwebstoffe stark abhängig ist von der Wasserführung, den Zuflüssen, der Strömungsgeschwindigkeit und der abgelagerten Schwebstofffracht. Bei Betrachtung der Partikelgrößenverteilung des Schwebstoffs bei Worms von Juli bis Dezember fällt z.B. auf, daß zunächst bis August der Gehalt an größeren Teilchen (>50 µm) abnimmt und anschließend wieder größer wird. Dies läßt sich mit einer höheren Fließgeschwindigkeit und einer größeren Wasserführung des Flusses in Verbindung bringen.

Um die mineralogische Zusammensetzung der nach den Korngrößen fraktionierten Schwebstoffe zu identifizieren, wurden die einzelnen Fraktionen der Schwebstoffprobe des Monats Juli von Bockum diffraktometrisch untersucht. Bei diesen Untersuchungen wurde als Sieb mit dem kleinstem mesh-Durchmesser ein 10 µm-Sieb verwendet. Die

> 50 μm 
40-50 μm 
30-40 μm 

20-30 μm 
10-20 μm 
< 10 μm 

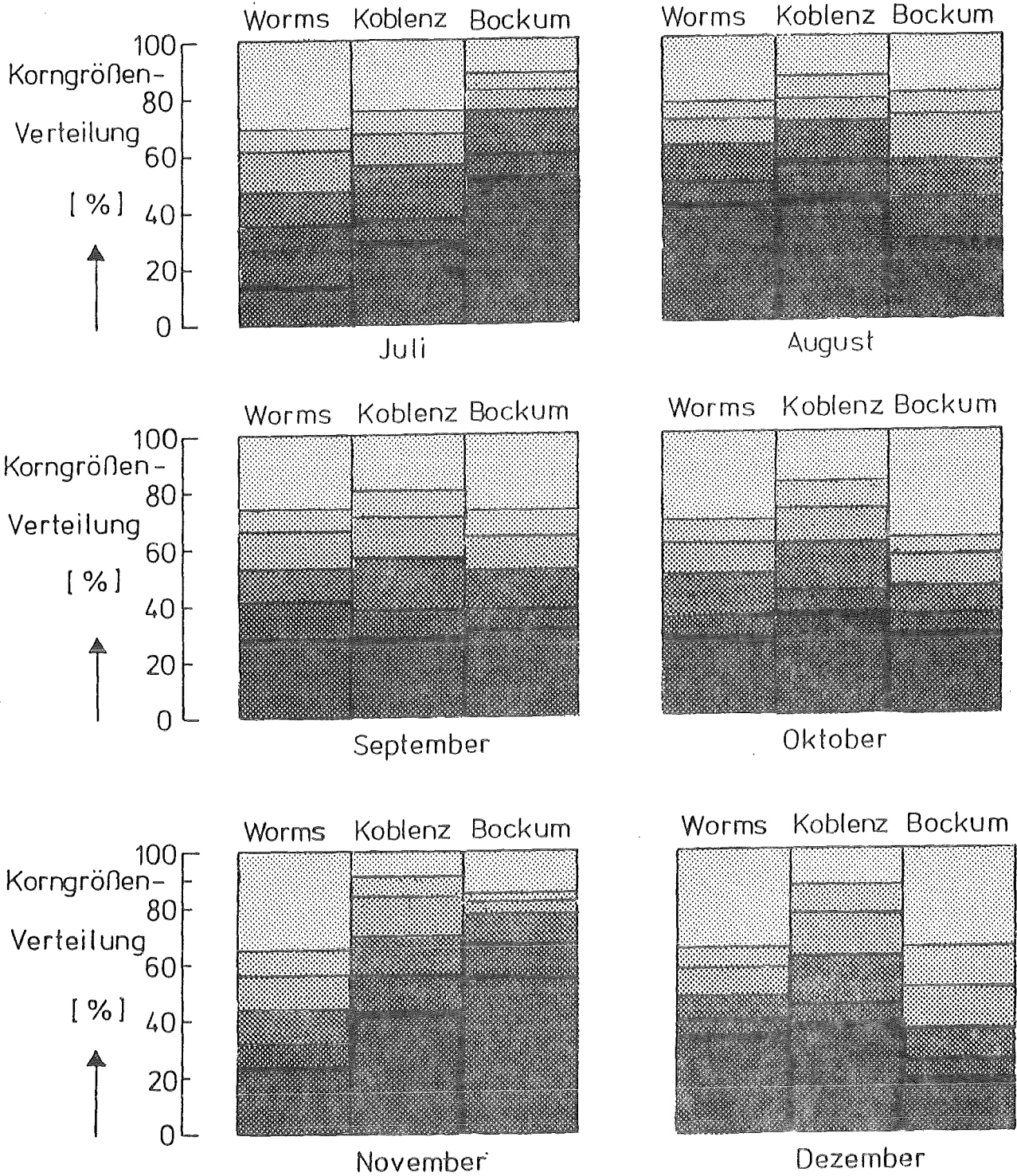


Abb.51 Korngrößenverteilungen von Schwebstoffen im Längsprofil des Rheins von Juli bis Dezember

zu jeder Fraktion gehörenden Röntgendiagramme sind im Anhang (Abb.A1-A6) wiedergegeben. Tabelle 9 zeigt die Auswertung dieser Diagramme. Für die Verteilung der Minerale in den verschiedenen Schwebstofffraktionen mit bestimmten Korngrößen ergab sich somit folgendes.

- Calcit kommt mit 10% am häufigsten in der Fraktion 40-50 µm vor, gefolgt von 9% in Partikeln von 10-20 µm Durchmesser.
- Bei Dolomit verhält es sich umgekehrt mit 6% in der 10-20 µm- und 5% in der 40-50 µm-Fraktion. Der geringste Dolomit-Anteil befindet sich in Partikeln >50 µm Durchmesser.
- Quarz kommt am stärksten in der Fraktion 40-50 µm (39%) vor, am geringsten in der Fraktion mit Partikeln <10 µm.
- Feldspate sind am wenigsten in der Fraktion <10 µm vertreten. Ihr Anteil ist am größten bei den Partikeln >50 µm.
- Die Schwebstoff-Fraktion <10 µm besteht zum größten Teil aus Schichtsilikaten (73%). Der kleinste Anteil konnte bei Fraktionen mit Korndurchmessern von 40-50 µm gefunden werden (41%).

Tab.9 Mineralien in den verschiedenen Fraktionen des Rheinschwebstoffs von Bockum des Monats Juli

	Calcit %	Dolomit %	Quarz %	Feldspate %	Schichtsilikate %
Schwebstoff Bockum	9	6	26	4	55
<10 µm	8	3	14	2	73
10-20 µm	9	6	25	3	57
20-30 µm	6	3	28	4	59
30-40 µm	6	3	33	7	51
40-50 µm	10	5	39	5	41
>50 µm	5	2	28	8	57

3.4.4. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

Anhand einer Vielzahl von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen konnten Schwebstoffpartikel genauer beobachtet werden. Bei stärkerer Vergrößerung und genauerer Betrachtung wurden Mineralien sichtbar, deren mineralogische Gestalt gut ausgeprägt ist (Abb. 58+60). Ein erfahrener Mineraloge würde möglicherweise allein aus solchen rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen auf die Art der Mineralien schließen können. Zu einer genaueren Aussage über die Natur solcher Partikel kann man jedoch mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenanalyse in Verbindung mit der Rasterelektronenmikroskopie kommen. Eine solche Untersuchung wird auch in dieser Arbeit für die Beantwortung einer speziellen Fragestellung in Kapitel 5 beschrieben.

3.5. Literatur zu Kapitel 3

- /1/ DIN 4049, September 1979
- /2/ Hellmann,H.: Die Belastung des Rheins mit ungelösten organischen Stoffen im Jahre 1967. Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen 12, 39-43 (1968)
- /3/ Schultz,D.: Zur Charakterisierung suspendierter Wasserinhaltsstoffe. Teil 2: Erste Ergebnisse der praktischen Anwendung der Analysemethoden. Acta hydrochim.hydrobiol. 8, 463-472 (1980)
- /4/ Hellmann,H. und Griffatong,A.: Herkunft der Sinkstoffablagerungen in Gewässern. Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen 16, 14-18 (1972)
- /5/ Burz,J.: Beitrag zur Klassifikation der Feststoffe. Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen 8, 29-38 (1964)
- /6/ Hinrich,H.: Schwebstoffgehalt, Gebietsniederschlag, Abfluß und Schwebstofffracht der Ems bei Rheine und Versen in den Jahren 1965 bis 1971. Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen 18, 85-95 (1974)
- /7/ Hinrich,H.: Schwebstoffgehalt, Schwebstofffracht und "Schwebstoffspende" der Saar in den Jahren 1963 bis 1977. Wasserwirtschaft 69, 118-125 (1979)
- /8/ Keith,L.H.: Analysis of organic pollutants. Env.Science Techn. 13, 1469-1471 (1979)
- /9/ Trussel,A.R. and Umphres,M.D.: An overview of the analysis of trace organics in water. J.Am.Water Works Assoc. 70, 595-603 (1978)
- /10/ Hellmann,H.: Zur Herkunft von Kohlenwasserstoffen in Sedimenten. Vom Wasser 43, 179-192 (1974)
- /11/ Hellmann,H. und Holeczek,M.: Kohlenwasserstoffe in (aeroben) Sedimenten der Binnengewässer der Bundesrepublik Deutschland. Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen 18, 96-100 (1974)

- /12/ Hellmann,H. und Bruns,F.-J.: Ein Beitrag zum Auftreten von Kohlenwasserstoffen natürlicher Herkunft in Gewässern. Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen 13, 54-62 (1969)
- /13/ Hellmann,H. und Bruns,F.-J.: Untersuchungen zur Kohlenwasserstofffracht des Rheins 1968/69 und Überlegungen zu deren Herkunft - ein Beitrag zur Frage der Mineralölverschmutzung der Gewässer. Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen 14, 14-18 (1970)
- /14/ Hellmann,H.: Auftreten, Herkunft und Abbau von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen im Rhein. gwf-Wasser/Abwasser 121, 178-184 (1980)
- /15/ Means,J.C. et al.: Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils. Env.Science Technol. 14, 1524-1528 (1980)
- /16/ de Jong; Hygiene-Institut des Ruhrgebiets, Gelsenkirchen, Jahresbericht 1977 über Forschungsvorhaben Wasser IIA77 vom 3.12.76 Nr.Z5-95820/77
- /17/ Kölle,W. und Stieglitz,L.: Petrochemische und biogene Kohlenwasserstoffe in den Sedimenten des Bodensees. Vom Wasser 43, 161-177 (1974)
- /18/ Grahl,K.: Spurenanalytik organischer Stoffe in der Wasserchemie - Fortschrittsbericht. Acta hydrochim.hydrobiol. 1, 223-229 (1973)
- /19/ Heertjes,P.M. und Meijers,A.P.: Untersuchung nach organischen Substanzen in Fluß- und Trinkwasser. gwf-Wasser/Abwasser 111, 61-66 (1970)
- /20/ Selenka,F. und Bauer,U.: Erfassung leicht flüchtiger organischer Chlorverbindungen in Wasser. aus: K.Aurand (Hrsg.) et al.: Organische Verunreinigungen in der Umwelt. Erkennen, Bewerten, Vermindern. Erich Schmidt Verlag 1978
- /21/ Grob,K. and Grob,C.: Organic substances in potable water and its precursors. Part II.Applications in the area of Zürich. J.Chromatography 90, 303-313 (1974)

- /22/ Grob,K., Grob,K.jr. and Grob,C.: Organic substances in potable water and its precursors. Part III.The closed-loop stripping procedure compared with rapid liquid extraction. J. Chromatography 106, 299-315 (1975)
- /23/ Stieglitz,L., Roth,W., Kühn,W. und Leger,W.: Das Verhalten von Organohalogenverbindungen bei der Trinkwasseraufbereitung. Vom Wasser 47, 437-377 (1976)
- /24/ Grob,K. and Zürcher,F.: Stripping of trace organic substances from water, equipment and procedure. J.Chromatography 117, 285-294 (1976)
- /25/ Liebmann,H.: Handbuch der Frischwasser- und Abwasser-Biologie. Bd.1. R.Oldenbourg, München 1962
- /26/ Streble,H.und Krauter,D.: Das Leben im Wassertropfen. Kosmos-Verlag, Stuttgart 1978. 336 S.
- /27/ Reinbothe,H.: Einführung in die Biochemie. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart 1975. 544 S.
- /28/ Uhlmann,D. und Albrecht,E.: Biogeochemische Faktoren der Eutrophierung von Trinkwasser-Talsperren. Limnologica 6, 225-245 (1968)
- /29/ Straškraba,M. et al.: Zur Methodik der Bestimmung und Bewertung des Chlorophyll-a in Oberflächengewässern. Acta hydrochim.hydrobiol. 7, 569-590 (1979)
- /30/ Förstner,U. und Müller,G.: Schwermetalle in Flüssen und Seen. Springer Verlag, 1974. 225 S.
- /31/ DFG-Forschungsbericht Schadstoffe im Wasser. Bd.I Metalle. Herausgegeben von J.Reichert und U.de Haar. Harald Boldt Verlag, Boppard 1982, 446 S.
- /32/ Schneider,H. und Block,W.: Zur Frage der Belastbarkeit des Rheins mit radioaktiven Nukliden. III.Mitteilung: Sorption von Radionukliden durch Sedimente des Rheins. gwf-Wasser/Abwasser 109, 1410-1415 (1968)

- /33/ Hellmann,H. und Sander: Ermittlung der Art und Herkunft der Sedimente im Rhein und in seinen Nebenflüssen im Bereich der Bundesrepublik. Jahresbericht 1967, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz 1968
- /34/ Hinrich,H.: Schwebstoffgehalt und Schwebstofffracht der Haupt- und einiger Nebenflüsse in der Bundesrepublik Deutschland. Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen 15, 113-129 (1971)
- /35/ Schultz,D.: Zur Charakterisierung suspendierter Wasserinhaltsstoffe. Teil 1: Analytische Methoden. Acta hydrochim. hydrobiol. 8, 175-180 (1980)
- /36/ Correns,C.W.: Einführung in die Mineralogie. Springer Verlag, 1968. 459 S.
- /37/ Hülsen,W. und Kubin,D.: Isolierung und Eigenschaften der Zellhülle der Grünalge Chlorella fusca. Z.Naturforschung 30c, 684-686 (1975)
- /38/ Coulter Counter Instruction Manual, Coulter Counter Model B Industrial Incorporating the Model M Converter. Coulter Electronics Ltd. Dunstable, Bedfordshire, England
- /39/ Neis,U.: Experimentelle Bestimmung der Stabilität anorganischer Schwebstoffe in natürlichen Gewässern. Dissertation Universität Karlsruhe 1974
- /40/ Birkner,F.B. and Morgan,J.J.: Polymer flocculation kinetics of dilute colloidal suspensions. J.Amer.Water Works Assoc. 60, 175-191 (1968)
- /41/ Ham,R.K. and Christman,R.F.: Agglomerate size changes in coagulation. J.Amer.Water Works Assoc. 61, 481-502 (1969)

4. Künstliches Rheinwasser (KRW)

Untersuchungen von chemischen und physikalisch-chemischen Wechselwirkungen zwischen Schwebstoffen und Wasser können meist nicht mit der natürlichen wäßrigen Phase vorgenommen werden. Das Einsetzen einer dem Gewässer entnommenen Wasserprobe ist nicht vorteilhaft, da sich die Zusammensetzung des Wassers zeitlich und örtlich ständig ändert und man selten bei mehrmaliger Probenahme Wasser mit genau denselben Eigenschaften erhalten kann. Es ist auf diese Weise nicht möglich, unter jeweils gleichen, definierten Bedingungen zu arbeiten. Verwendet man als Lösungsphase bidestilliertes Wasser oder mit NaCl und MgCl_2 versetztes bidestilliertes Wasser, wie beispielsweise zum Teil in der Meereschemie üblich, so bleibt der Einfluß von anderen Komponenten wie Sulfaten oder Carbonaten unberücksichtigt. Für die nachfolgenden Untersuchungen war daher die Herstellung eines Modellwassers, des sogenannten künstlichen Rheinwassers, notwendig, mit dem sich unter konstanten Versuchsbedingungen arbeiten läßt.

4.1. Herstellung des künstlichen Rheinwassers

Die Zusammensetzung des künstlichen Rheinwassers beruht auf den Jahresmittelwerten der Rheinwasseranalysen von Ochten, Strom-km 906, für das Jahr 1979 /1 /. Es wurden hierbei die anorganischen Hauptkonstituenten ausgewählt und die Grenze bei etwa 1 mg/l gesetzt. Ausnahmen sind Phosphat, Fluorid und NH_3 , welche als Bestandteile des Modellwassers aufgenommen wurden, obwohl ihre Konzentrationen geringer sind. Die verwendeten Analysendaten aus dem Jahresbericht der Rheinwasser-Kommission von 1979 sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Die Summe der Anionen ist hierbei um 2% größer als die Summe der Kationen. Für die experimentelle Realisierung des künstlichen Rheinwassers ist jedoch Elektroneutralität erforderlich. Daher wurde die Natrium-Konzentration entsprechend erhöht. Die Zusammensetzung des sich so ergebenden KRW1 ist in der zweiten Spalte von Tabelle 10 angegeben. Die Konzentrationen sind auf drei Stellen hinter dem Dezimalkomma angegeben, ebenfalls um eine ausgeglichene Ionenbilanz zu erreichen. Andere Unterschiede zwischen der Rheinwasseranalyse und den Konzentrationen von KRW1,

die jedoch nur geringfügig sind, ergaben sich dadurch, daß bei den Experimenten die Salzeinwaagen auf 0,1 mg gerundet wurden.

Tab.10 Konstituenten-Konzentrationen für die Berechnungen und Versuche zur chemischen Spezifikation des Rheinwassers

Ion	Rheinwasseranalyse Ochten 1979 µmol/l	KRW1 Für die Berechnung einge- setzte Konzentrationen ^{a)} µmol/l
Na ⁺	3780	3964,446
K ⁺	179	179,013
NH ₄ ⁺	49,3	48,605
Ca ²⁺	1996	1996,327
Mg ²⁺	485,2	485,252
Cl ⁻	4710	4710,287
NO ₃ ⁻	274	274,313
F ⁻	14,2	14,290
HCO ₃ ^{-c)}	2507	2506,934
SO ₄ ²⁻	812	811,216
HPO ₄ ²⁻	13,37	13,483
Summe Anionen µval/l	9155,9 ^{b)}	9155,323
Summe Kationen µval/l	8970,7	9155,323

a) auf 3 Stellen hinter dem Dezimal komma angegeben, um eine ausgeglichene Ionenbilanz zu erreichen.

b) bei pCH = pCOH = 7

c) Kohlensäuresumme

Aus den in Tabelle 10 angegebenen Konstituenten des künstlichen Rheinwassers wurden 10 leicht lösliche Salze gebildet. Die Konzentrationen dieser Salze wurden wie in Tabelle 11 gezeigt durch Subtraktion der Salzkonzentrationen von den Gesamtkonzentrationen der Konstituenten ermittelt.

Die Einwaage für 1 Liter künstliches Rheinwasser aus den so gebildeten Salzen ist in Tabelle 12 aufgeführt. Sofern es sich um wasserfreie Verbindungen handelte, wurden sie, außer NaHCO_3 , bei 110°C getrocknet und als 100% rein angenommen. Die wasserhaltigen Substanzen wurden durch gravimetrische Analysen auf ihren Salzgehalt untersucht, d.h. $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durch Oxalatfällung und Glühen zum CaO , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durch Bestimmung als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Es wurden zwei Stammlösungen mit der jeweils 100fachen Konzentration des Modellwassers hergestellt, so daß für 1 Liter KRW jeweils 10 ml abpipettiert werden mußten. Die Stammlösungen waren jeweils eine Lösung für $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und für die restlichen Salze, außer NaHCO_3 , mit aus Quarzgefäßen doppelt destilliertem sowie danach unter Argon ausgekochtem Wasser. Die Mischung des Modellwassers wurde in bei 20°C geeichten Meßkolben durch Thermostatisierung vorgenommen. Da sorgfältig darauf geachtet werden mußte, daß bei der Herstellung nur wenig Kontakt mit der Atmosphäre bestand, wurde weitgehend in Argonatmosphäre gearbeitet. Die Zugabe des NaHCO_3 erfolgte zum Schluß in fester Form.

Anhand eines Modells für die chemische Zusammensetzung des Rheinwassers in Verbindung mit dem Rechenprogramm MULTI4 /2 / können der pH-Wert und die Spezifikationen des künstlichen Rheinwassers rechnerisch ermittelt werden. Der berechnete pH von KRW1 bei 25°C ist 8,03. Wie in 4.2. noch näher zu beschreiben, ist das künstliche Rheinwasser mit dieser Salzeinwaage bei 25°C in bezug auf Calcit übersättigt. Bei Abschluß von der Atmosphäre ist es zwar einige Tage stabil, bei Luftkontakt verliert es jedoch schnell Kohlendioxid und somit tritt eine pH-Erhöhung ein. Durch Ersatz eines Teiles von Na_2SO_4 durch NaHSO_4 und sehr geringe Änderungen von anderen Salzkonzentrationen des KRW1 konnte ein in bezug auf den pH-Wert stabiles künstliches Rheinwasser (KRW2) berechnet und experimentell realisiert werden. Die Berechnung dieses Modellwassers wird im Anhang (Tab.A5) gezeigt. Der berechnete pH-Wert von KRW2 für 25°C

Tab. 11 Berechnung der einzusetzenden Salze für das künstliche Rheinwasser (KRW1)

	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HPO ₄ ²⁻
μmol/l	3964,446	179,013	48,605	1996,327	485,252	4710,287	274,313	14,290	2506,934	811,216	13,483
μval/l	3964,446	179,013	48,605	3992,654	970,504	4710,287	274,313	14,290	2506,934	1622,432	26,966
CaCl ₂ · 2H ₂ O				-3992,654		-3992,654					
				<u>0</u>		<u>717,633</u>					
MgSO ₄ · 2H ₂ O					-970,504					-970,504	
					<u>0</u>					<u>651,928</u>	
NaHCO ₃	-2506,934								-2506,934		
	<u>1457,512</u>								<u>0</u>		
NH ₄ Cl			-48,605			-48,605					
			<u>0</u>			<u>669,028</u>					
NaCl	-669,028					-669,028					
	<u>788,484</u>					<u>0</u>					
Na ₂ SO ₄	-651,928									-651,928	
	<u>136,556</u>									<u>0</u>	
Na ₂ HPO ₄ · 2H ₂ O	-26,966										-26,966
	<u>109,590</u>										<u>0</u>
NaF	-14,290							-14,290			
	<u>95,300</u>							<u>0</u>			
NaNO ₃	-95,300						-95,300				
	<u>0</u>						<u>179,013</u>				
KNO ₃		-179,013					-179,013				
		<u>0</u>					<u>0</u>				

ist 7,76. Bei den Experimenten konnte eine sehr gute Übereinstimmung des gemessenen pH von KRW2 mit dem berechneten Wert erzielt werden. Dieses Modellwasser hatte für die Durchführung der Versuche im Kapitel 6 eine große Bedeutung. Die Salzeinwaagen für KRW2 werden in Kapitel 6 angegeben.

Tab.12 Salzeinwaage für 1 Liter künstliches Rheinwasser (KRW1)

Nr.	Salz	Theoretische Einwaage für KRW1 (a)		Analytisch ermittelter Gehalt des Salzes	Tatsächliche Einwaage
		µmol/l	mg/l	%(a)	mg/l
1	CaCl ₂ ·2H ₂ O	1996,3270	293,500	92,3	318,0
2	MgSO ₄ ·7H ₂ O	485,2518	119,600	97,1	123,2
3	NaHCO ₃	2506,9339	210,600	100	210,6
4	NaCl	669,0279	39,100	100	39,1
5	Na ₂ SO ₄	325,9642	46,300	100	46,3
6	Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O	13,4831	2,400	99,5	2,4
7	NH ₄ Cl	48,6054	2,600	100	2,6
8	NaF	14,2898	0,600	100	0,6
9	KNO ₃	179,0130	18,100	100	18,1
10	NaNO ₃	95,2997	8,100	100	8,1

a) 100 : 100% angenommen

4.2. Berechnung der Gleichgewichtslage des künstlichen Rheinwassers in bezug auf feste Phasen

Mit dem erwähnten komplexchemischen Rheinwassermodell und dem Rechenprogramm MULTI4 kann die Gleichgewichtszusammensetzung des Rheinwassers unter Einbeziehung von festen Phasen beschrieben werden. Auf diese Weise läßt sich ohne weitere experimentelle Untersuchung voraussagen, ob das Rheinwasser z.B. in bezug auf bestimmte feste Phasen übersättigt oder untersättigt ist. Die in dem Rheinwassermodell enthaltenen Verbindungen, welche sich aus den in Tabelle 10 angegebenen Konstituenten zusammensetzen und ihre Bildungskonstanten, sind in /3 / aufgeführt (Anhang Tab.A6). Die Auswahl der schwerlöslichen Salze ergab sich aufgrund einer Abschätzung über die mögliche Existenz im Rheinwasser. Sie sind in Abbildung 43 (Kapitel 4.2.1.) enthalten. Insgesamt umfaßt der Datensatz für die Rechnungen 63 Spezies, worin die Konstituenten des künstlichen Rheinwassers, gelöste und schwerlösliche Verbindungen enthalten sind.

Das für die Berechnung der Spezifikationen entwickelte Computerprogramm benötigt als Eingabegrößen die Gesamtkonzentrationen der Konstituenten, so wie sie in Tabelle 10 angegeben sind. Daraus werden in einem iterativen Programmablauf die Konzentrationen der einzelnen Verbindungen berechnet. Die Gleichgewichtslage der gelösten Verbindungen ist durch das Massenwirkungsgesetz und die jeweilige Bildungskonstante charakterisiert. Die einzelnen Dissoziationsstufen der Säuren werden durch die pK-Werte angegeben. Für die Einbeziehung von schwerlöslichen Verbindungen ist die Kenntnis der Löslichkeitsprodukte notwendig. Zur Berechnung der Existenz von festen Phasen wird der Sättigungsindex verwendet.

$$SI = \lg \frac{a(\text{Kation})^r \cdot \gamma(\text{Kation})^r \cdot a(\text{Anion})^s \cdot \gamma(\text{Anion})^s}{LP} \quad (5)$$

- a : Aktivität
- γ : Aktivitätskoeffizient
- LP : Löslichkeitsprodukt
- r : Exponent
- s : Exponent

4.2.1. Gleichgewicht mit festen Phasen

Unter den beschriebenen Voraussetzungen wurde der Zustand des Rheinwassers in bezug auf feste Phasen berechnet. In Abbildung 52 sind die Sättigungsindizes von schwerlöslichen Verbindungen als Funktion des pH-Wertes bei 25°C aufgetragen. Die Rechnung wurde mit dem Programm MULTISAT, das MULTI4 als Unterprogramm enthält, durchgeführt. Abbildung 53 gibt den Gleichgewichts-pH-Wert, bei welchem sich das Rheinwasser in bezug auf die betreffende schwerlösliche Verbindung im Sättigungsgleichgewicht befindet, als Funktion der Temperatur wieder.

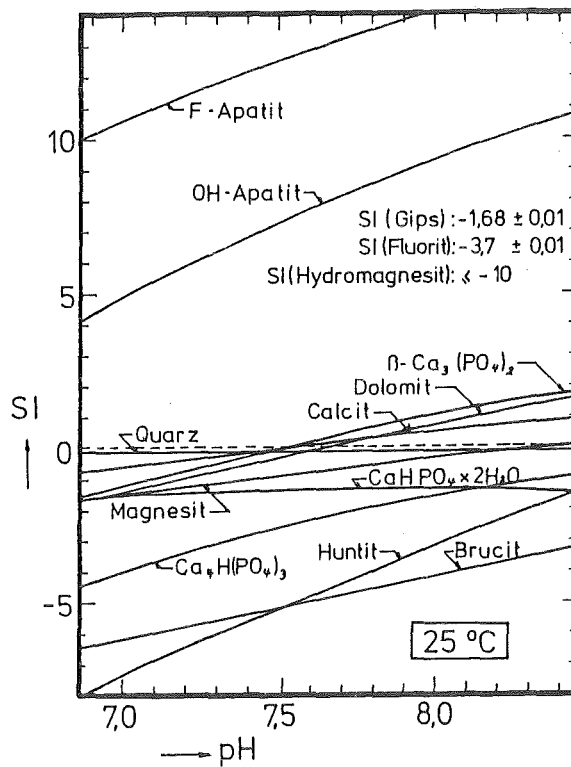


Abb. 52 Sättigungsindex schwerlöslicher Verbindungen im Rheinwasser als Funktion des pH-Wertes

- Phosphate: Im ganzen Temperaturintervall ist das Rheinwasser in bezug auf Hydroxylapatit und Fluorapatit extrem stark übersättigt. Für Tricalciumphosphat β -Ca₃(PO₄)₂ liegt unterhalb 20°C der Gleichgewichts-pH zwischen 7,7 und 7,8. Das Rheinwasser ist in bezug auf dieses Mineral gesättigt bis schwach untersättigt.

Es wurde jedoch bisher in den Schwebstoffen, wie auch in dieser Arbeit gezeigt wird, nicht nachgewiesen. In bezug auf Oktacalciumphosphat $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ /4 / und Dicalciumphosphat $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dagegen ist Rheinwasser stark untersättigt.

Wenn Löslichkeitsgleichgewicht herrschen würde, müßte praktisch das ganze Phosphat als Fluorapatit ausgefallen sein, die Konzentration in Lösung wäre in der Größenordnung 10^{-9} M. Das ist aber selbst bei längerem Stehen nicht beobachtet worden. Auch ergaben diesbezügliche röntgenographische Untersuchungen der Schwebstoffe keinen Hinweis auf die Anwesenheit dieses Minerals. Vermutlich ist die Übersättigung deswegen stabil, weil Kristallisationskeime fehlen. Thompson und Nancollas /5 / geben an, daß Apatit nicht direkt aus homogener Lösung gebildet wird. Jedoch konnten Avnimelech und Mitautoren /6 / durch Zugabe von Apatitkristallen zu einer Lösung von Ca^{2+} und Phosphat das Löslichkeitsgleichgewicht in 2-4 Tagen erreichen. Die Kristallisationsgeschwindigkeit ist also ausreichend, aber nicht die Keimbildungsgeschwindigkeit. Neuere Literaturangaben gehen davon aus, daß bei der Abwasserentphosphatung mit Kalk primär Oktacalciumphosphat ausfällt /7 /. Die Stabilität des Rheinwassers hinsichtlich der Bildung fester Phosphatphasen kann also darin begründet sein, daß dessen Löslichkeitsprodukt nicht überschritten ist und dies eine Vorbedingung für die Ausfällung darstellt, wenn keine Kristallisationskeime vorhanden sind.

Da jedoch aufgrund der nicht genügend großen Genauigkeit der Röntgenanalysen nicht sicher ausgeschlossen werden konnte, daß tatsächlich keine phosphathaltigen Minerale auf den Schwebstoffen vorkommen, wurde eine chemische Phosphoranalyse der Rheinschwebstoffe (22.-26. Woche 82) vorgenommen. Hierfür wurden in einer Dreifachbestimmung die Schwebstoffe zunächst bei 850°C geglüht und anschließend nach einem Salpetersäure-Aufschluß der Phosphorgehalt bestimmt (Meß- und Analysenverfahren). Das Ergebnis war $1553 \text{ mg P/ kg SST} \hat{=} 0,15\%$. Dieser geringfügige Phosphoranteil sollte nur biogenen Ursprungs sein. Bei Vorhandensein von phosphorhaltigen Mineralen in wesentlicher Konzentration müßte der P-Gehalt der Schwebstoffe weitaus höher liegen.

- Carbonate: Für Calcit, Dolomit und Magnesit steigt der Sättigungsindex von negativen Werten bei pH 7 auf positive Werte bei pH 8,5. Aus Abbildung 53 kann man ablesen, daß der Gleichgewichts-pH für Calcit und Dolomit im Temperaturintervall 5-20°C im pH-Bereich des Rheinwassers (7,2 - 8,2) liegt. Für beide Minerale sind daher die Existenzbedingungen zumindest zeitweise erfüllt, was bedeutet, daß das Rheinwasser in bezug auf diese schwerlöslichen Verbindungen übersättigt sein könnte. Das Löslichkeitsprodukt des Magnesits wird dagegen erst bei pH-Werten überschritten, die im Rhein normalerweise nicht vorkommen. Der Huntit $Mg_3Ca(CO_3)_4$ ist stark untersättigt (Abb.52).

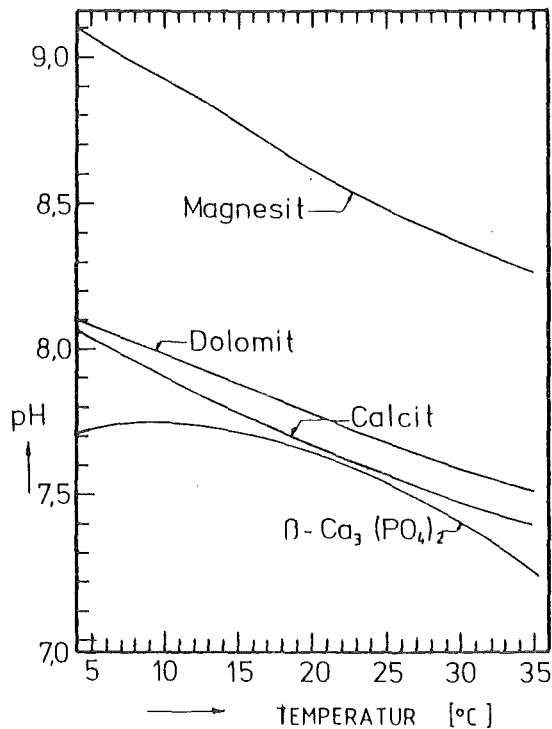


Abb.53 Gleichgewichts-pH-Wert schwerlöslicher Verbindungen im Rheinwasser als Funktion der Temperatur

- andere feste Phasen: Wie Abbildung 52 zeigt, ist im ganzen untersuchten pH-Bereich für Quarz, Fluorit, Gips und Brucit (Magnesiumhydroxid) das Löslichkeitsprodukt nicht überschritten. Bei Quarz errechnet sich $SI \approx 0,05$, d.h. Rheinwasser ist mit Quarz im Löslichkeitsgleichgewicht.

4.2.2. Chemische Spezifikation des Calciums unter Berücksichtigung von festen Phasen

Die meisten der aufgrund der Rechnung im Rheinwasser anzunehmenden Phasen sind Verbindungen des Calciums. Es wurde daher berechnet, welchen Anteil die festen Phasen an der Spezifikation des Calciums haben. Bei den Rechnungen wurden allerdings die beiden Apatite nicht berücksichtigt, weil, wie die Ausführungen im vorigen Abschnitt gezeigt haben, Rheinwasser mit diesen nicht im Gleichgewicht steht. Das Ergebnis für den Mittelwert der Rheinwassertemperatur (12°C) ist in Abbildung 54 dargestellt.

Die erste, mit ansteigendem pH-Wert sich bildende feste Phase ist $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ab pH 7,78. Sie macht maximal 0,5% des Gesamtcalciums aus. Calcit bildet sich ab pH 7,88, und zwar in erheblicher Menge. Bei pH 8,5 liegen rund 46% des Calciums als Calcit vor. Dolomit liegt im Gleichgewicht ab pH 8,18 vor. Darüber fällt jeweils so viel Calcit und Dolomit aus, daß in der Lösung das Verhältnis $\text{C}(\text{Ca}^{2+}) : \text{C}(\text{Mg}^{2+})$ konstant den Zahlenwert 2,73 hat. Da der pH im Rhein bis auf 8,2 steigt, ist zumindest zeitweise theoretisch die Existenzbedingung für Dolomit gegeben.

Bei 25°C betragen die Zahlenwerte : $\text{pH}(\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 7,59$;
 $\text{pH}(\text{Calcit}) = 7,61$; $\text{pH}(\text{Dolomit}) = 8,00$; $\text{C}(\text{Ca}^{2+}) : \text{C}(\text{Mg}^{2+}) = 2,38 : 1$; bei pH 8,5 macht das ausgefallene Calcit 57% des Gesamtcalciums aus.

Calcit scheint demnach die oberhalb eines bestimmten pH-Wertes, der durchaus gewässerrelevant ist, die am wahrscheinlichsten sich bildende feste Phase zu sein. Weiterhin könnten Dolomit und in geringer Menge $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ aus der Lösungsphase des Rheinwassers ausfallen. Dies müßte sich bei den am intensivsten mit der wäßrigen Phase im Kontakt stehenden Feststoffen eines Oberflächengewässers, den Schwebstoffen, bemerkbar machen.

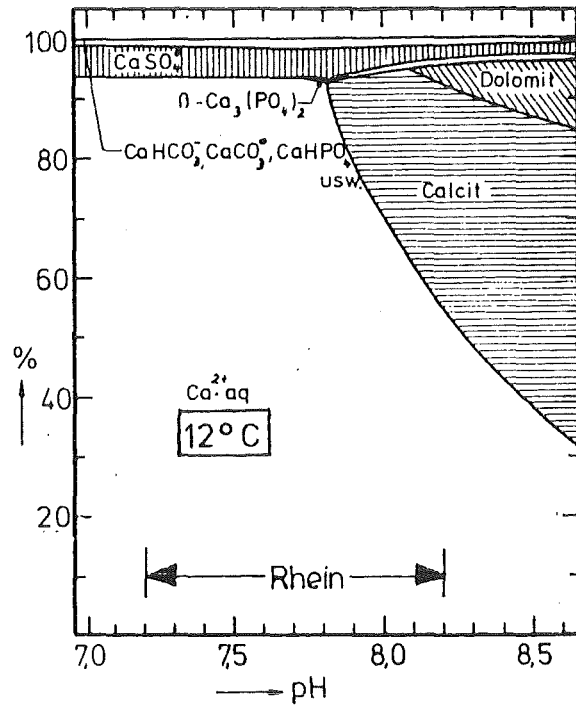


Abb.54 Chemische Spezifikation des Calciums im Rheinwasser unter Berücksichtigung der Bildung fester Phasen

4.3. Literatur zu Kapitel 4

- /1/ Rijncommissie Waterleidingbedrijven, Jahresbericht 1979
- /2/ Eberle, S.H., Hennes, E.-Ch. und Dehnad, F.: Berechnung und experimentelle Prüfung eines komplexchemischen Modells der Hauptkonstituenten des Rheinwassers. Z. Wasser Abwasser Forschung 15, 217-229 (1982)
- /3/ Hennes, E.-Ch.: Entwicklung und experimentelle Überprüfung eines komplexchemischen Gleichgewichtsmodells für Gewässer am Beispiel des Rheinwassers. Dissertation Universität Karlsruhe 1983
- /4/ Brown, W.E., Smith, J.P., Lehr, J.R. and Frazier, A.W.: Octacalciumphosphate and hydroxyapatite. Nature 196, 1048-1055 (1962)
- /5/ Thompson, M.B. and Nancollas, G.H.: Mineralization kinetics: A constant composition approach. Science 200, 1059-1060 (1978)
- /6/ Avnimelech, Y., Moreno, E.C. and Brown, W.E.: Solubility and surface properties of finely divided hydroxyapatite. J. Res. Nat. Bur. Stand. - A. Phys. a. Chem. 77A, 149-155 (1973)
- /7/ Zoltek, J.: Identification of orthophosphate solids formed by lime precipitation. J. Water Poll. Contr. Fed. 48, 179-182 (1976)

5. Auflösung und Ausfällung von Calcit im Rheinwasser

Die Berechnungen in Kapitel 4 haben gezeigt, daß das künstliche Rheinwasser an Calcit, Dolomit und $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ unter bestimmten pH- und Temperaturbedingungen übersättigt ist. Dabei ist die Übersättigung des Calcits am stärksten. Da das künstliche Rheinwasser so zusammengesetzt ist, daß es die Verhältnisse der anorganischen Hauptkomponenten möglichst wirklichkeitsgetreu wiedergibt, liegt die Vermutung nahe, daß im Rhein je nach Gewässerbedingungen in bezug auf besonders Calcit örtlich Untersättigung oder Übersättigung besteht. Die mögliche Übersättigung des Rheinwassers in bezug auf Calcit oder andere Minerale könnte zur Folge haben, daß diese aus der Lösungsphase ausfallen. Eine Untersättigung an bestimmten Mineralen könnte bei geeigneten Bedingungen eine Auflösung verursachen. Beide Zustände sollten für Maßnahmen der Trinkwasseraufbereitung von Bedeutung sein, wobei z.B. die Frage, ob ein Wasser kalkabscheidend oder kalkauflösend ist, eine wichtige Rolle spielt.

Eine Übersättigung an CaCO_3 und ein Ausfallen von Calcit wurde bereits für die oberen Schichten des Meerwassers gezeigt und beschrieben /1, 2/. Im Meerwasser ist auch die Bildung von Aragonit möglich. Die Wahrscheinlichkeit hierfür ist einmal von der Temperatur abhängig; Aragonit ist oberhalb 30°C die stabilere CaCO_3 -Modifikation. Die in den wärmeren Meeresgebieten zu findenden Perlen und Korallen bestehen denn auch aus Aragonit. Ein anderer Faktor ist das Verhältnis von Mg/Ca in dem betreffenden Gewässer. Ein hohes Mg/Ca-Verhältnis begünstigt die Entstehung von Aragonit, wie es im Meerwasser auftreten kann /3, 4/. In Binnengewässern, in denen die Ca-Konzentration größer ist als diejenige des Mg, ist dies jedoch unwahrscheinlich. Die Bildung von Dolomit tritt nach Angaben von Müller und Mitarbeitern /3/ nur bei einem Mg/Ca-Verhältnis größer als sieben auf. Ein Ausfallen von Dolomit aus dem Rheinwasser wäre demnach nicht zu erwarten.

Das Ausfallen von schwerlöslichen Salzen in einem Gewässer sollte sich am ehesten bei den Schwebstoffen bemerkbar machen, da diese

den intensivsten Kontakt mit der Lösungsphase haben. Die in Kapitel 3 beschriebenen diffraktometrischen Röntgenanalysen haben die Existenz von Calcit und Dolomit auf den Schwebstoffen gezeigt, wodurch sich allerdings nicht feststellen ließ, ob sie aus der Lösungsphase ausgefallen sind. Phosphatverbindungen wurden nicht gefunden. Auch bei den in diesem Kapitel zu beschreibenden rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen in Verbindung mit der energiedispersiven Röntgenanalyse (Kapitel 5.2.) ließen sich keine Hinweise auf von der Lösungsphase abgeschiedene phosphathaltige Minerale finden. Die Bildung von $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ wurde daher nicht weiter untersucht.

Die rechnerisch gefundene Übersättigung einiger Minerale im Rheinwasser sollte experimentell untersucht werden. Anhand von Laborversuchen wird die Löslichkeit von Calciumcarbonat im künstlichen Rheinwasser betrachtet. Die Frage, ob sich im Gewässer Calcit oder andere Minerale abscheiden, wurde versucht, über rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Schwebstoffen in Verbindung mit einer energiedispersiven Röntgenanalyse (EDAX) zu entscheiden. Um festzustellen, an welchen Stellen im Längsprofil des Rheins eine Abscheidung oder Auflösung stattfindet, bietet sich die Bestimmung der $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisse von Schwebstoff- und Wasserproben an.

5.1. Untersuchung des Kalkabscheidevermögens von künstlichem Rheinwasser

Zur Bestimmung der Löslichkeit von CaCO_3 im künstlichen Rheinwasser wurde wie folgt vorgegangen. KRW1, wie in Tabelle 12 beschrieben, wurde in 1,2 Liter Glas-Rührgefäße, die jeweils 8 g CaCO_3 (p.a.-Qualität der Firma Merck) enthielten, eingefüllt. Die Rührgefäße wurden blasenfrei mit Teflonband-umwickelten Glasstopfen verschlossen. Bei allen Versuchsschritten mußte darauf geachtet werden, daß möglichst kein CO_2 -Austausch der Probelösungen mit der Luft stattfand. Daher wurde in Argonatmosphäre gearbeitet und in den verwendeten Glasgefäßen vor Gebrauch die Luft durch Argon verdrängt. Die Ansätze wurden 48 Stunden lang im Wasserbad bei $25,0^\circ\text{C}$ gerührt. Die Rührgeschwindigkeit war so eingestellt,

daß die gesamte Probelösung mit dem nun suspendierten CaCO_3 in gutem Kontakt stand. Nach 4stündigem Absetzenlassen des Feststoffes wurde der Glasstopfen durch einen durchbohrten Gummistopfen, der mit einer pH-Glaselektrode versehen war, ersetzt. Dadurch konnte unter Vermeidung eines CO_2 -Austausches mit der Luft eine fehlerfreie pH-Messung direkt in den Rührgefäßen durchgeführt werden. Anschließend wurden die Lösungen in Argonatmosphäre durch Rundfilter (Schleicher+Schüll, Schwarzband) filtriert und nach Verwerfen der ersten 100 ml die Filtrate in mit Argon gefüllten Meßkolben aufgefangen. Die Lösungen für die Kohlensäure-Messung wurden in mit Argon gefüllte 100-ml-Erlenmeyerkolben mit Schliff bis zum Rand aufgefangen und blasenfrei verschlossen. Es wurden ebenfalls Proben des künstlichen Rheinwassers vor der Gleichgewichtseinstellung mit CaCO_3 genommen. Die Kohlensäure-Konzentration wurde im Maihak-TOC-Gerät und der Gehalt an Calcium sowohl durch Atomabsorptionsspektroskopie als auch gravimetrisch gemessen.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 13 zusammengefaßt. Es sind der pH-Wert, die Calcium-Konzentration und die Kohlensäuresumme aufgetragen. Als Calcium-Konzentrationen sind die Mittelwerte aus jeweils drei AAS-Analysen und zwei gravimetrischen Bestimmungen und die Standardabweichungen angegeben. Bei den Kohlensäuresummen handelt es sich um Mittelwerte aus drei Parallelbestimmungen. In der ersten Zeile sind die Meßwerte vor der Einstellung des Calciumcarbonat-Gleichgewichtes aufgetragen, in der zweiten Zeile diejenigen nach der Sättigung der Lösung mit CaCO_3 . Die Calcium-Konzentration und die Kohlensäuresumme vor CaCO_3 -Sättigung unterscheiden sich etwas von den vorausgesetzten Konzentrationen. Dafür ist vor allem die Inhomogenität des $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^+$ und des NaHCO_3^{++} verantwortlich. Ferner war insbesondere die Bestimmung der Gesamtkohlensäure nur auf etwa $\pm 1\%$ genau. Die Calcium-Konzentration und die Kohlensäuresumme sind nach der Gleichgewichtseinstellung des Modellwassers mit CaCO_3 deutlich geringer geworden. Dies zeigt, daß das künstliche Rheinwasser in bezug auf diese Verbindung übersättigt ist. Der experimentell bestimmte Sättigungsindex beträgt 0,45. Mangels Kristallisationskeimen bleibt die Lösung jedoch ohne Zugabe von CaCO_3 einige Tage stabil.

⁺) Wassergehalt

⁺⁺) teilweise Umwandlung in Na_2CO_3

Tab.13 Ergebnisse der Untersuchung des Kalkabscheidevermögens von künstlichem Rheinwasser (KRW1)

	pH	Calcium ^{a)} mmol/l	Carbonat ^{a)} mmol/l
1 Meßwert <u>vor</u> Calciumcarbonatsättigung	8,13	1,96 ± 0,01	2,45 ± 0,01
2 Meßwert <u>nach</u> Calciumcarbonatsättigung	7,68	1,86 ± 0,02	2,24 ± 0,04
3 Berechnet für Calciumcarbonatsättigung	7,65	1,88	2,34
4 Differenz von 2 und 3	0,03	0,02	0,10
5 Differenz in %	0,03	0,02	4,2
6 Aktivitätskoeffizient "nach Calciumcarbonatsättigung"	0,909	0,661	0,649
7 Konzentration der "freien" Ionen nach Calciumcarbonatsättigung aus (2)	---	1,72 ± 0,01	(6,61 ± 0,11) · 10 ⁻³
8 log Löslichkeitsprodukt	---	- 8,313 ± 0,011	---

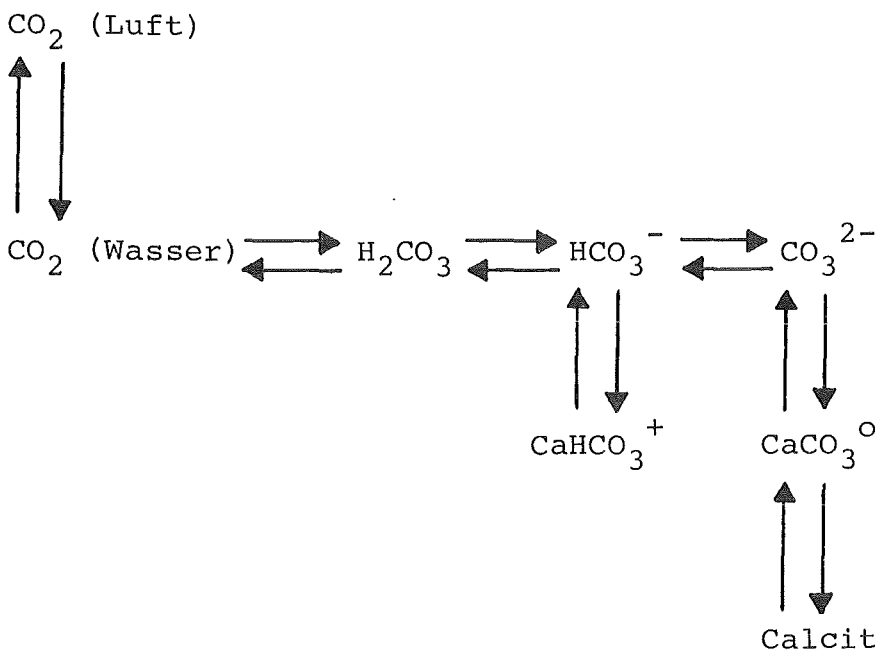
a) Soweit nicht anders angegeben Gesamtkonzentration, d.h. im Falle der Kohlensäure die "Kohlensäuresumme"

In Zeile 3 der Tabelle 13 sind die Ergebnisse für die Calciumcarbonatsättigung aus der Rechnung mit dem Rheinwassermodell und MULTI4 aufgetragen. Die Rechnung wurde mit den Anfangskonzentrationen von KRW1 und unter Einbeziehung von festen Phasen, außer der Apatite, durchgeführt. So fällt CaCO₃ rechnerisch aus der Lö-

sungsphase aus, und es ergeben sich neue Gesamtkonzentrationen an Calcium und Kohlensäure und ein neuer pH-Wert. Die Ergebnisse zeigen, daß Messung und Rechnung befriedigend übereinstimmen. Zum Vergleich sind in Zeile 4 und 5 die Differenzen zwischen den berechneten und den gemessenen Konzentrationen angegeben. Die etwas größere Abweichung bei der Kohlensäure-Konzentration ist auf CO_2 -Verluste bei der Abfiltration des CaCO_3 von der Lösungsphase, die an CaCO_3 übersättigt ist, zurückzuführen.

Aus den Analysen nach Calciumcarbonatsättigung lassen sich mit dem komplexchemischen Rheinwassermodell und MULTI4 die Konzentrationen und Aktivitätskoeffizienten der "freien" Ionen von Calcium und Carbonat berechnen. Sie sind ebenfalls in Tabelle 13 (Zeile 6 und 7) angegeben. Aus den Aktivitäten läßt sich das Löslichkeitsprodukt des Calcits bilden, welches nur von der Temperatur und nicht von der Ionenstärke der Lösung abhängt. Es ergibt sich zu $\lg LP = -8,313$.

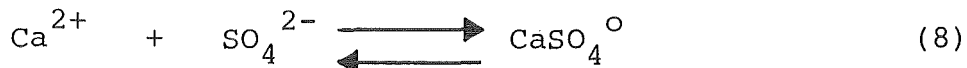
Das folgende Schema zeigt den Reaktionsablauf der Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichte. Dieses Schema gilt für ein Wasser, welches nur Calcium und Kohlensäure enthält.



Im Rhein bilden jedoch Calcium und Carbonat auch mit anderen Kom-

ponenten Verbindungen, wodurch die Konzentrationen der "freien" Ionen ebenfalls verringert werden.

Z.B.:



Diese Gleichgewichte haben auch einen Einfluß auf die Löslichkeit des CaCO_3 . Diese "Nebenreaktionen" müssen bei der Berechnung der Löslichkeit berücksichtigt werden.

Das im Rheinwassermodell enthaltene und den Rechnungen zugrunde liegende Löslichkeitsprodukt aus DIN 38404 von 1979 /5 / beträgt $\lg \text{LP} = -8,316$ für 25°C . Dieser Wert steht mit der praktischen Erfahrung in den Wasserwerken in Einklang und gilt als die z.Zt. verlässlichste Angabe über das für die Trinkwasserversorgung so wichtige Löslichkeitsprodukt des Calcits. Der durch das Experiment zum Kalkabscheidevermögen von künstlichem Rheinwasser gewonnene Wert stimmt gut mit diesem Literaturwert überein. Für das Löslichkeitsprodukt des Calcits werden in der Literatur um mehr als 10% differierende Zahlenwerte angegeben.

Literatur	$\lg \text{LP} (25^{\circ}\text{C}; I = 0)$
DIN 38404 /5 /	-8,316
Larson, Buswell /6 /	-8,342
Langmuir /7 /	-8,40
Jacobson, Langmuir /8 /	-8,42
Troilius /9 /	-8,271

Die großen Unterschiede lassen sich teilweise darauf zurückführen, daß entweder nur die Calcium-Konzentration bei der Bestimmung des Löslichkeitsproduktes gemessen oder die Kohlensäure-Konzentration über den pH-Wert bzw. m- oder p-Wert ermittelt

wurde. Die so durchgeführte Kohlensäurebestimmung hat den Nachteil, daß dabei die Anwesenheit von Carbonato-Komplexen, z.B. des Calciums, nicht berücksichtigt werden.

Wegen seiner Bedeutung für die Wasserchemie wurde das Löslichkeitsprodukt des Calcits im Temperaturbereich 10-30°C nach der oben beschriebenen Methode der Untersuchung des Kalkabscheidungsvermögens von künstlichem Rheinwasser im Rahmen einer Diplomarbeit /10/ noch einmal gemessen. Dabei wurden wie in der Auswertung des obigen Versuches (Tab.13) die Carbonato-Komplexe und andere gelöste Verbindungen im Modellwasser durch Rechnung mit MULTI4 berücksichtigt. Für die Kohlensäureanalyse wurde ein im Kernforschungszentrum Karlsruhe entwickeltes und von Perkin-Elmer in Lizenz hergestelltes Prozeßphotometer, Spectran 657 IR, mit einer Interferenzfilter-IR-Zelle verwendet. Mit diesem Gerät läßt sich die Kohlen säuresumme auf besser als $\pm 1\%$ genau bestimmen. Wegen dieses Vorteils wird es zur Zeit für die kontinuierliche Kohlensäurebestimmung in einem Wasserwerk weiterentwickelt. Zur Auswertung der Analysen und zur Berechnung des Löslichkeitsproduktes wurde das Programm LP aufgestellt, das MULTI4 als Unterprogramm enthält und wodurch sich alle in der Lösung vorliegenden Verbindungen berücksichtigen lassen. Als Ergebnis wurden die folgenden Konstanten erhalten.

T °C	lg LP
10	-8,164 \pm 0,010
15	-8,191 \pm 0,010
20	-8,245 \pm 0,007
25	-8,310 \pm 0,017
30	-8,351 \pm 0,015

Der Zahlenwert für 25°C unterscheidet sich um 0,7% von dem im ersten Versuch nur für diese Temperatur gemessenen Wert. Dies ist wahrscheinlich auf die andere Bestimmung der Kohlen säuresumme zurückzuführen.

5.2. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Durch die Aufnahme von Röntgendiagrammen konnte, wie in Kapitel 3 beschrieben, die mineralogische Zusammensetzung der Rheinschwebstoffe ermittelt werden. Die Mittelwerte für die Anteile an Calcit und Dolomit am Rheinschwebstoff im Flußabschnitt Worms bis Bockum betragen: Calcit: $6,6 \pm 2,1\%$ und Dolomit: $5,6 \pm 1,9\%$. Durch Röntgendiagramme läßt sich jedoch nicht feststellen, ob diese Minerale in den Schwebstoffen aus der Lösungsphase ausgefallen sind oder ob sie in kristalliner Form aus dem Flußbett aufgeschwemmt wurden. Die Vermutung, daß Calcit aus der Lösungsphase des Rheins ausgefallen ist, ist das Ergebnis der Rechnungen und Experimente zum Kalkabscheidevermögen von KRW. Durch Übersättigung ausgefallene Minerale sollten auf den Schwebstoffen optisch als Aufwuchs erkennbar sein.

Eine Betrachtung der Schwebstoffe kann wegen der sehr geringen Korngröße der Rheinschwebstoffe nur nach starker Vergrößerung, z.B. unter dem Rasterelektronenmikroskop, erfolgen. Bei etwa 2500 facher Vergrößerung waren neben Biomasse gerundete, eckige, aber auch ideomorph ausgebildete Mineralpartikel, darunter häufig Quarz, Feldspate und Calcit zu erkennen. Viele Partikel ließen eine Art "Bewuchs" erkennen. (Abb.55).

Für eine chemische Identifizierung dieser aufgewachsenen Schicht wäre eine selektive Isolierung der Aufwachsung vom darunter liegenden Schwebstoff-Partikel notwendig. Da die bewachsenen Partikel höchstens einen Durchmesser von $50 \mu\text{m}$ aufweisen und der unter dem Aufwuchs liegende Partikel von gleicher chemischer Natur sein könnte, erschien ein Ablösen durch chemische oder physikalische Methoden nicht möglich. Die weiteren Untersuchungen wurden daher mit einem Philips Rasterelektronenmikroskop, PSEM 500X, mit einem energiedispersiven Röntgenanalysator, Firma Philips EDAX-System F, durchgeführt. Mit dieser Gerätekombination kann am Einzelkorn eine visuelle Mineralidentifikation und eine qualitative energiedispersiv-röntgenanalytische Elementbestimmung vorgenommen werden. Die analytische Bestimmung wird so durchgeführt, daß man den unter dem Rasterelektronenmikroskop beobachteten Partikel gleichzeitig mit

einem Röntgenstrahl abtastet. Auf dem Bildschirm des energiedispersiven Analysators kann man die Energielinien der Elemente der bestrahlten Fläche registrieren. Die Emission der charakteristischen Strahlung ist u.a. abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit der Probe, vom Einfallswinkel des Primärstrahls, von der Ordnungszahl und von einem elementspezifischen Absorptionskoeffizienten. Die energiedispersive Röntgenanalyse ist für Elemente mit Ordnungszahlen größer als 7 anwendbar. Elemente mit Ordnungszahlen kleiner als 7 können nicht ohne weiteres energiedispersiv bestimmt werden /11/.

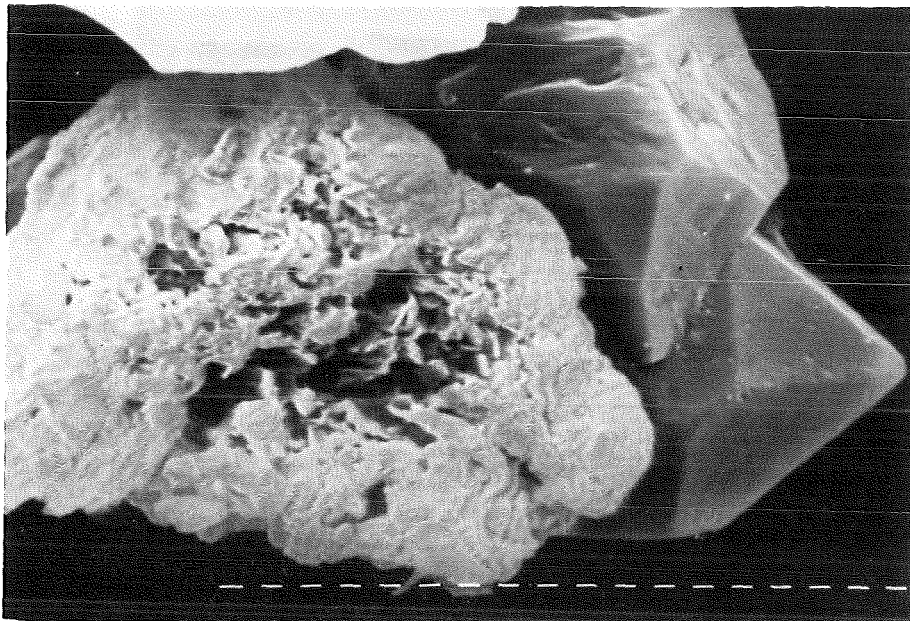


Abb. 55 Quarz aus Rheinschwebstoff mit aufgewachsenem Calcit
(2750fache Vergrößerung)

Die Aufwachsung in Abbildung 55 wurde auf diese Weise als CaCO_3 auf Quarz identifiziert. Dies wurde durch energiedispersive Röntgenanalyse so gezeigt, daß an diesem Partikel je eine Stelle der freien Partikeloberfläche und des Bewuchses mit dem Elektronenstrahl abgetastet wurde (Durchmesser des Brennflecks ca. $0,125 \mu\text{m}$). Abbildung 56 zeigt die EDAX-Aufnahme der Quarzfläche. Neben dem Peak des Besputtungsmaterials Gold (Au M 2,14 keV) ist nur ein Si-

Peak (Si K_{α} 1,74 keV) zu erkennen.

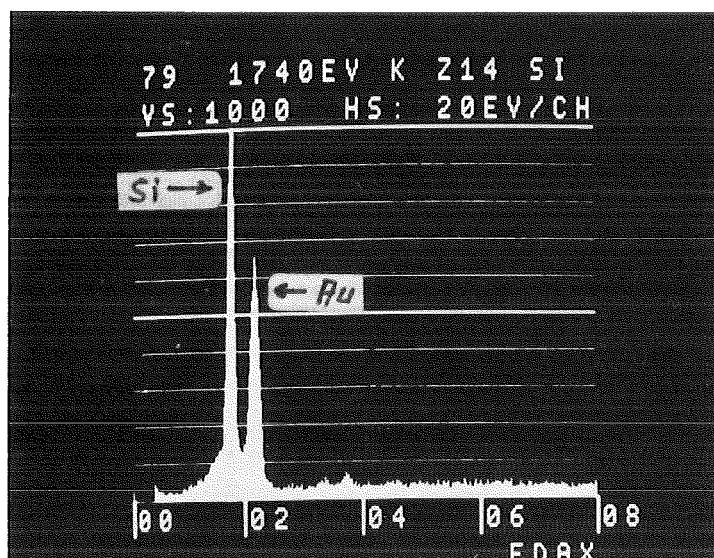


Abb.56 EDAX-Aufnahme der freien Quarzfläche des Partikels von Abbildung 55

Die EDAX-Aufnahme des Bewuchses (Abb.57) zeigt neben Gold und Silicium deutlich noch zwei Peaks des Calciums ($Ca K_{\alpha}$ 3,69 keV; $Ca K_{\beta}$ 4,01 keV) und einen von Eisen ($Fe K_{\alpha}$ 6,40 keV) mit geringer Intensität. Derartige Schichten wurden auch auf anderen Mineralarten beobachtet, vor allem auch auf Calcitkristallen selbst. An diesen läßt sich natürlich mittels EDAX nicht zwischen Aufwuchs und Untergrund differenzieren, wohl aber beweisen, daß beide chemisch identisch sind. Gelegentlich zeigte der Aufwuchs neben Calcium schwach die Linie des Magnesiums. Die Intensitätsverhältnisse sprechen jedoch nicht für Dolomit, sondern allenfalls für einen Magnesium-Calcit.

$CaCO_3$ in kristalliner Modifikation wurde ebenfalls unter den Schwebstoffpartikeln gefunden. Abbildung 58 zeigt einen Kristall, der als Calcit rhomboedrischer Form identifiziert wurde. Die EDAX-Aufnahme dieses Partikels ist in Abbildung 59 wiedergegeben.

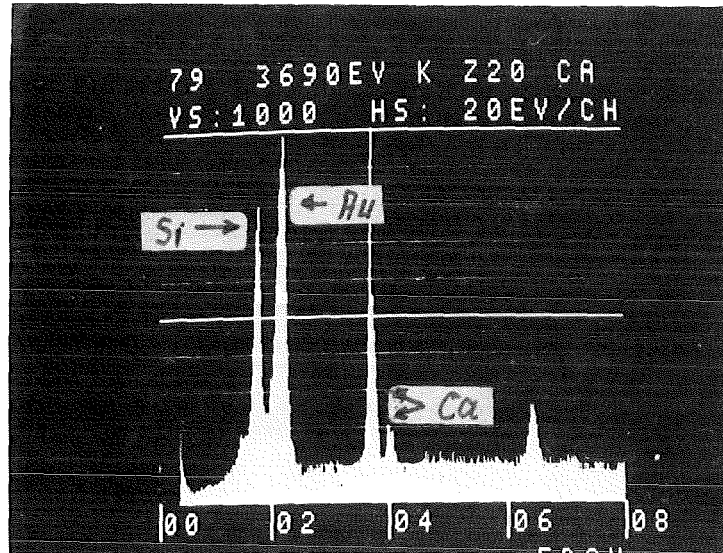


Abb.57 EDAX-Aufnahme der Bewuchsfläche des Partikels von Abbildung 55

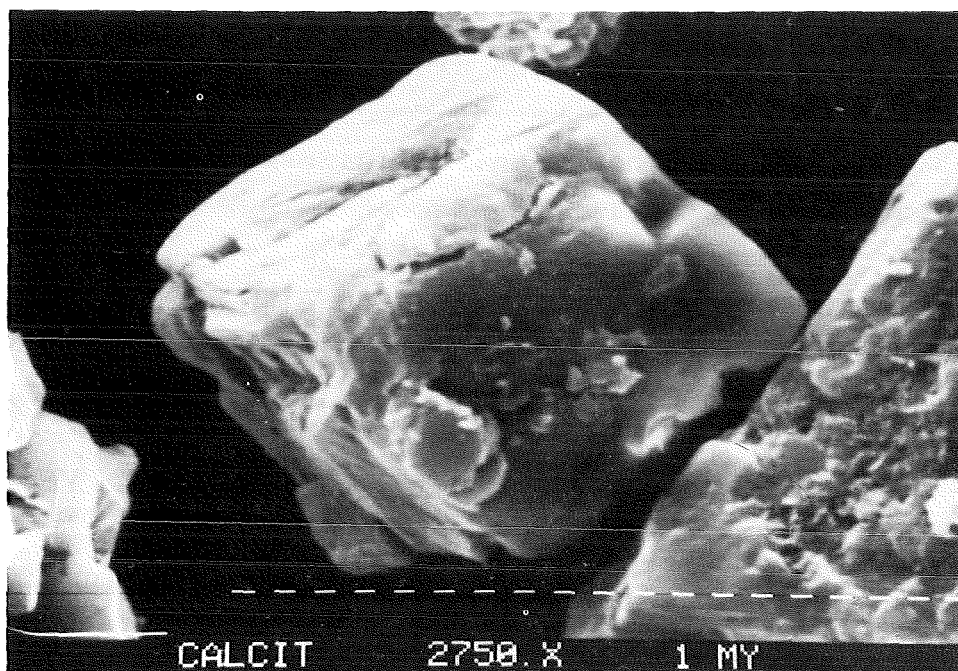


Abb.58 Rhomboedrische Calcitkristalle in Rheinschwebstoffen

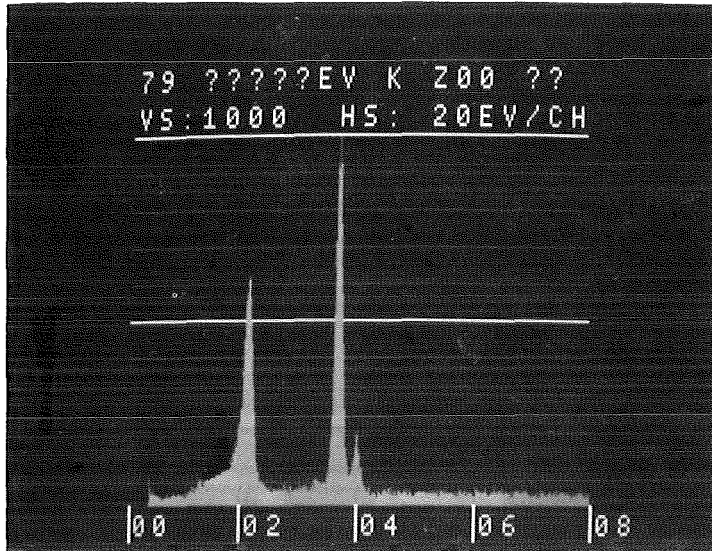


Abb.59 EDAX-Aufnahme des Calcitkristalls von Abbildung 58

Das Diagramm in Abbildung 59 zeigt nur die beiden Energielinien des Calciums und eine weitere Energielinie des Besputtungsmaterials Gold. Man erkennt also beim Abtasten des ganzen Partikels mit dem Röntgenstrahl, daß dieser aus einer kristallinen Verbindung besteht, die als Kation Calcium enthält. Der anionische Teil muß aus Elementen bestehen, die eine kleinere Ordnungszahl als 7 haben. In diesem Fall kann das Anion nur Carbonat sein. Somit konnte der Partikel auf Abbildung 58 als rhomboedrischer Calcit analysiert werden. Die gleichen Überlegungen bezüglich des Anions gelten selbstverständlich auch für die Identifikation der Minerale auf Abbildung 55.

In Abbildung 60 ist eine andere morphologische Form des Calcits zu erkennen, die auf die gleiche Weise analysiert wurde. Es handelt sich hierbei um einen Skalenoeder. In den Rheinschwebstoffen tritt Calcit demnach in zwei kristallinen Formen auf: langgestreckte skalenoedrische und rhomboedrische Kristalle. Diese Partikel dürften primär, d.h. als Gesteinsabrieb in das Rheinwasser eingetragen worden sein.

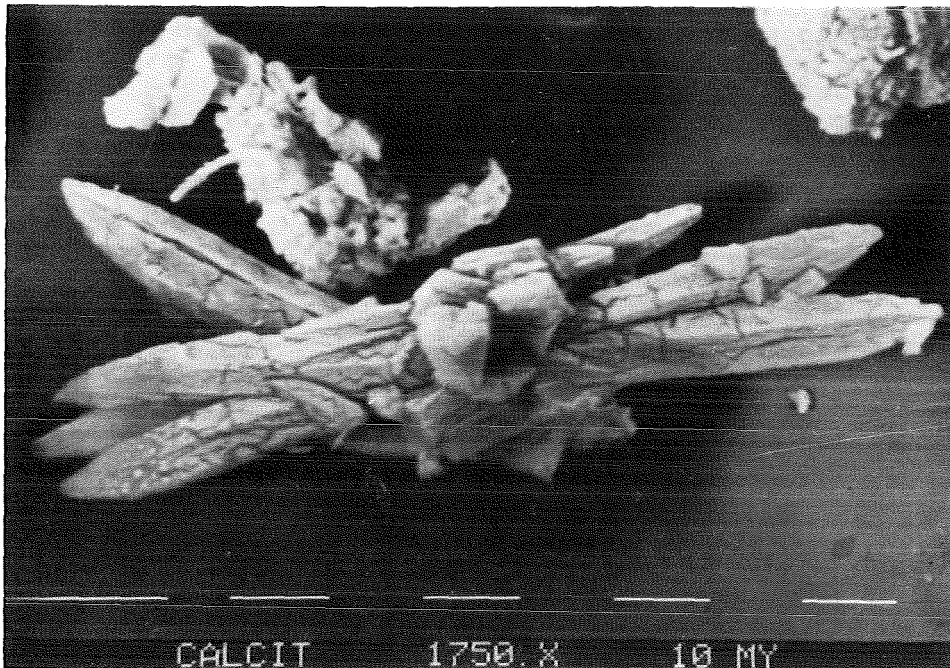


Abb.60 Skalenoedrische Calcitkristalle in Rheinschwebstoffen

Das Erscheinungsbild der CaCO_3 -Schichten und die Tatsache, daß sie auch auf Calcit-Kristalliten auftreten, lassen sich nur damit erklären, daß es sich um eine sekundäre Bildung im Rheinwasser selbst handelt. Das aber entspricht der Schlußfolgerung aus den Berechnungen über das Löslichkeitsgleichgewicht des Calcits im Rheinwasser. Daß sich Calcit im Rhein nicht nur abscheidet, sondern bei Untersättigung auch auflöst, braucht nicht gezeigt zu werden, da die Auflösung nicht durch Mangel an Kristallisationskeimen behindert ist.

Der Nachweis des Dolomits läßt das Rechenergebnis aus Abschnitt 4.1. verstehen, daß Rheinwasser stets nahezu im Gleichgewicht mit diesem Mineral ist und auch übersättigte Zustände vorkommen. Die letzteren können für das Auftreten von Magnesium-Calcit verantwortlich sein. Die Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß der Calcium- und Magnesiumgehalt des Rheinwassers wesentlich von der Wechselwirkung mit den Schwebstoffen kontrolliert werden sollte.

5.3. Bestimmung der $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisse von Schwebstoffcarbonaten und gelöstem Carbonat im Längsprofil des Rheins

Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen haben das Ergebnis der Versuche mit künstlichem Rheinwasser bestätigt, daß das Rheinwasser bei Leopoldshafen an CaCO_3 übersättigt ist und sich Calcit auf den Schwebstoffen abscheidet. Um diesen Effekt entlang des Rheins zu verfolgen, wurden Kohlenstoffisotopenuntersuchungen des Rheinwassers und der Schwebstoffe von verschiedenen Probenahmestellen vom Bodensee-Auslauf Öhningen (Strom-km 22) bis Düsseldorf (Strom-km 731,3) vorgenommen. Hierdurch können sich Hinweise auf den Beginn der Aufwachsungsvorgänge und eine eventuell stattfindende Wiederauflösung dieser Schicht ergeben.

5.3.1. Allgemeines über Isotopenuntersuchungen

Die meisten Elemente bestehen aus mehreren Isotopen, die gleiche Kernladungszahlen aufweisen aber verschiedene Massenzahlen. Die sich aus den ungleichen Atommassen ergebenden Unterschiede in den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente bzw. der aus ihnen aufgebauten Verbindungen werden als Isotopieeffekte bezeichnet. Besonders ausgeprägt sind die Differenzen von physikalischen Eigenschaften des Wassers mit jeweils einem der beiden stabilen Wasserstoffatome. H_2O und D_2O unterscheiden sich erheblich in bezug auf ihre Dichte, die Temperatur ihres Dichtemaximums oder ihren Schmelzpunkt. Beim Wasserstoff wirken sich die verschiedenen Massen der Isotope besonders stark aus, da ihre relativen Massenunterschiede groß sind. Elemente mit höherer Ordnungszahl zeigen weniger starke Isotopieeffekte. Sie können dennoch für die Aufklärung von chemischen Vorgängen in der Natur, wie in der vorliegenden Arbeit, oder auch in der Technik von Bedeutung sein. Für letzteres ist ein wichtiges Beispiel die Trennung der Uranisotope bei der Brennstoffherstellung.

Aufgrund der physikalisch-chemischen Unterschiede von Molekülen mit jeweils verschiedenen Isotopen eines Elementes sind Umwandlungen oder Phasenübergänge von Substanzen im allgemeinen mit Isotopenfraktionierung verbunden. Dies führt dazu, daß sich die Isotopenverhältnisse des betreffenden Elementes in verschiedenen chemischen Verbindungen oder die Isotopenverhältnisse einer Verbindung in verschiedenen Phasen unterscheiden. Isotopenfraktionierung wird verursacht durch Isotopenaustauschreaktionen und kinetische Prozesse, die im wesentlichen auf den unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der Isotope-Moleküle beruhen /12/.

Die Messung der Isotopenverhältnisse verschiedener Substanzen ist eine in der Geologie häufig angewandte Methode zur Bestimmung der Herkunft und der Entstehungsgeschichte von Gesteinen. Auch in der Wasserchemie könnten Isotopenuntersuchungen für die Beantwortung spezieller Fragen sehr hilfreich sein, wie in den nachfolgenden Untersuchungen gezeigt wird. Eine ausführliche Beschreibung der Methodik und der Anwendung auf verschiedene Elemente gibt Hoefs in "Stable Isotope Geochemistry" /12/.

5.3.2. Kohlenstoffisotopenuntersuchungen

Zur Untersuchung der Aufwachsung von Calcit auf Rheinschwebstoffen durch Messung der Isotopenverhältnisse eignet sich am besten das Element Kohlenstoff, da an diesem Vorgang sowohl die Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichte sowie biologische Prozesse Anteil haben. Kohlenstoff findet sich in der Natur in zwei stabilen Isotopen: C-12 und C-13, mit einer mittleren Isotopenhäufigkeit von 98,90% an C-12 und 1,10% an C-13 /13/. Die Isotopenverhältnisse $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ in verschiedenen kohlenstoffhaltigen Substanzen werden massenspektrometrisch gemessen und mit einem Standard verglichen. Der für Kohlenstoffuntersuchungen am häufigsten verwendete Standard ist der sogenannte PDB-Standard, ein Carbonatgestein marinen Ursprungs aus der Cretaceous Pedee Formation, South Carolina. Die Ergebnisse werden als $\delta^{13}\text{C}$ -Werte angegeben, wobei der Meßwert mit dem $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Wert des Standards verglichen wird.

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C}) \text{ Probe} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C}) \text{ Standard}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C}) \text{ Standard}} \cdot 1000 \text{ ‰} \quad (10)$$

Die $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisse in anorganischen Kohlensäurespezies bzw. Sedimentcarbonaten und in biologischen Substanzen unterscheiden sich meßbar. Als die beiden hauptsächlichen Vorgänge, die zu Isotopenfraktionierung beim Kohlenstoff führen, beschreibt Hoefs zum einen die Photosynthese, welche zu einer Abnahme von ^{12}C im nicht verbrauchten CO_2 und zu einer Konzentrierung des leichteren ^{12}C im synthetisierten organischen Material führt (kinetischer Effekt), und zum zweiten die Gleichgewichtseinstellung zwischen atmosphärischem CO_2 und gelöstem HCO_3^- , welche eine Anreicherung des ^{13}C im Bicarbonat zur Folge hat (chemischer Austauscheffekt). Abbildung 61 zeigt eine Übersicht über die Kohlenstoffisotopenverhältnisse verschiedener C-haltiger Substanzen im marinen und Süßwasserbereich /14/.

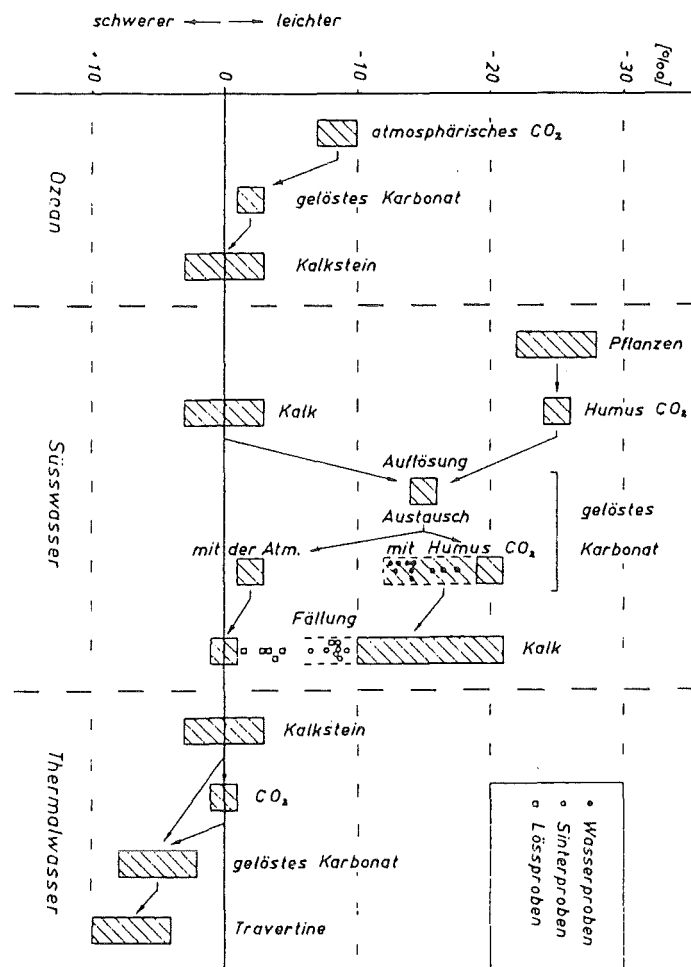


Abb.61 Isotopengehalt des Kohlenstoffs in natürlichen Systemen (Ordinate: $\delta^{13}\text{C}$ -Werte) /14/

Die Kohlenstoffisotopenwerte des biologischen Materials bzw. der aus diesen entstandenen kohlenstoffhaltigen Substanzen, wie z.B. Kohlensäure, sind stark negativ verschoben und liegen z.B. bei Pflanzen von -20 bis -30. Andere Autoren geben für biologisch synthetisiertes organisches Material, wie z.B. Methan, noch kleinere Werte bis sogar ca. -100 an /15-17/. Eichinger und Merkel /18/ haben ebenfalls in einer Literaturstudie die für $\delta^{13}\text{C}$ von verschiedenen Autoren gemessenen Werte zusammengestellt. Diese $\delta^{13}\text{C}$ -Bereiche stimmen weitgehend mit den Bereichen der Übersicht von Vogel (Abb.61) überein.

Unter Berücksichtigung der bisherigen Kenntnisse über die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte und mit Hilfe von Kohlenstoffisotopenuntersuchungen im Rheinwasser und dessen Schwebstoffen läßt sich auf die Kalk-Kohlensäure-Vorgänge im Rhein rückschließen. Hinsichtlich des Aufwachsens von Calcit auf Rheinschwebstoffe kann man von folgenden Annahmen ausgehen:

- Schon vorhandene carbonatische Schwebstoffe müßten aus der Verwitterung von marinen Kalken der Alpen stammen und Kohlenstoffisotopenverhältnisse $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ aufweisen, die um 0‰ schwanken /12,19/. Schwebstoffe, die keine Aufwachsung erfahren haben, sollten demzufolge in diesem Bereich liegen.
- Gelöstes Carbonat im Flußwasser schwankt generell zwischen -1 und -24‰ /20/ und sollte für den speziellen Fall des Rheins einen Mischwert zwischen 0‰ (Auflösung von Kalkstein) und -24‰ (biogenes Kohlendioxid) /21/ aufweisen. Entsprechende Mischwerte, die zwischen -8 und -12‰ liegen, gibt Vogel /14/ an. Für den Rhein in Holland erhielt Salomons /22/ Mischwerte zwischen -9 und -11‰.
- Somit sollten beim Ausfällen von Carbonat aus dem Rhein deutlich negativere Isotopenwerte erzeugt werden, als die angenommenen primären Schwebstoff-Carbonate aufweisen; jedes Aufwachsen müßte also mit einer Isotopenverschiebung zu leichteren Isotopenverhältnissen verbunden sein.

5.3.3. Isolierung der Proben und Messung der $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisse

Für die $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenuntersuchungen entlang des Rheins wurden Schwebstoffproben von Öhningen bis Düsseldorf verwendet. Zusätzlich wurde für die Isolierung des gelösten Carbonats von den Entnahmestellen der Einzelproben jeweils 10 l Wasserprobe in Polyäthylen-Behälter bis zum Überlauf gefüllt und blasenfrei verschlossen. Diese Proben wurden im Labor durch Filtration von den Feststoffen befreit und der pH-Wert der Filtrate auf etwa pH 8 eingestellt. Das gelöste Carbonat wurde mit BaCl_2 -Lösung als BaCO_3 gefällt, über einen Faltenfilter isoliert und bei 105°C getrocknet.

Die Kohlenstoffisotopenverhältnisse des aus der wäßrigen Phase gefällten BaCO_3 und der Carbonate der Suspensa wurden nach der Methode von McCrea /23/ gemessen. Das Carbonat wird dabei mit 100%iger Phosphorsäure in Reaktionsröhrchen evakuiert und bei 25°C CO_2 in Freiheit gesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 24 Std. wird das entstandene CO_2 durch Umfrieren gereinigt und ins Massenspektrometer eingelassen. Die Messungen erfolgten an einem VG-Micromass 602C Massenspektrometer gegen den erwähnten PDB-Standard^{+) .} Diese Carbonatgesteinsprobe wird in gleicher Weise mit Phosphorsäure behandelt. Ihr $\delta^{13}\text{C}$ -Wert ist definitionsgemäß 0‰ /12/. Der Gesamtfehler der Bestimmungen (Präparation und Messungen) ist geringer als $\pm 0,2$ ‰ /24/.

Die Ergebnisse der Kohlenstoffisotopenmessungen sind in Tabelle 14 aufgelistet. In Abbildung 62 sind sie in Abhängigkeit von den Probenahmestellen aufgetragen. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Schwebstoff-Carbonate zeigen einen Sprung zwischen Waldshut und Neuenburg sowie

^{+) Diese Untersuchungen wurden im Institut für Petrographie und Geologie, Universität Karlsruhe, durchgeführt. Ich bedanke mich bei dem Leiter des Institutes, Herrn Professor Dr.H.Puchelt, für die zur Verfügungstellung des Massenspektrometers und der Laboreinrichtungen. Ebenfalls bedanke ich mich bei Herrn Dr.H.-W.Hubberten für seine wertvollen Hilfestellungen bei der Durchführung und Auswertung der Messungen.}

einen kontinuierlichen Anstieg am leichten Isotop ^{12}C ab Sasbach. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte liegen für das gelöste Carbonat zwischen -9 und -10,5‰ und fallen damit in den erwarteten Bereich. Auffallend ist der plötzliche, starke Sprung von ca. -9 auf -10‰ zwischen Neuenburg und Sasbach.

Tab.14 Kohlenstoffisotopenverhältnisse ($\delta^{13}\text{C}$ -Werte) von Schwebstoff-Carbonaten und gelösten Kohlensäurespezies im Rhein von Öhningen bis Düsseldorf

Probenahmestelle	Strom-km	Material	$\delta^{13}\text{C}$ -Werte
Öhningen	22,0	Schwebstoff	-2,87
"	"	gelöstes Carbonat	-8,88
Waldshut	105,0	Schwebstoff	-3,02
"	"	gelöstes Carbonat	-9,14
Neuenburg	199,5	Schwebstoff	-2,59
"	"	gelöstes Carbonat	-8,95
Sasbach	241,6	Schwebstoff	-2,48
"	"	gelöstes Carbonat	-10,08
Plittersdorf	340,3	Schwebstoff	-2,66
"	"	gelöstes Carbonat	-10,21
Leopoldshafen	370,0	Schwebstoff	-2,66
"	"	gelöstes Carbonat	-10,53
Wiesbaden	507,7	Schwebstoff	-3,08
"	"	gelöstes Carbonat	-
Koblenz	590,3	Schwebstoff	-2,97
"	"	gelöstes Carbonat	-
Düsseldorf	731,3	Schwebstoff	-3,20
"	"	gelöstes Carbonat	-10,53

5.3.4. Diskussion der Meßergebnisse

Das Kohlenstoffisotopenverhältnis der carbonatischen Suspensa ist von dem Herkunftsort der Carbonate bestimmt, sofern keine Zufuhr durch neugebildete isotopisch unterschiedliche Carbonate stattfindet. Wenn man davon ausgeht, daß die carbonatischen Schwebstoffe ursprünglich im Alpenraum in das Rheinwasser eingebracht wurden, so sollten sie ein Kohlenstoffisotopenverhältnis aufweisen, das dem normaler mariner Carbonate entspricht, d.h. $\delta^{13}\text{C}$ um 0‰ /12,19/. Der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der Schwebstoffe von Öhningen (Auslauf des Bodensees) beträgt jedoch -2,9‰. Dies zeigt, daß die Schwebstoffe bereits mit Calcit anderer Herkunft und somit anderen $\delta^{13}\text{C}$ -Werten angereichert ist. In Waldshut mißt man sogar einen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von -3,0‰. Das kommt dadurch zustande, daß Rheinwasser in diesem Stromabschnitt bereits mit Aare-Wasser in Berührung gekommen ist. Die Schwebstoff- und gelösten Carbonate in der Aare haben eine ganz andere isotopische Zusammensetzung. Die Untersuchungen in Kapitel 3 haben auch gezeigt, daß das Rheinwasser bis Öhningen kein Dolomit enthält. Erst mit dem Zufluß der Aare gelangt Dolomit in den Rhein. Der Sprung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von -3‰ auf -2,5‰ zwischen Waldshut und Sasbach (Abb.62) kann damit erklärt werden, daß in diesem Flußabschnitt ein Teil der ausgefallenen Carbonate mit leichteren Isotopenverhältnissen wieder gelöst werden. Dies kann verschiedene Ursachen haben, wie z.B. die Einleitung von sauren Abwässern.

Ab Sasbach beobachtet man eine nahezu kontinuierliche Verschiebung der Kohlenstoffisotopenverhältnisse von schwereren ($\delta^{13}\text{C} = -2,5‰$) zu leichteren ($\delta^{13}\text{C} = -3,2‰$) Werten bei Düsseldorf. Da die aufgewachsenen Carbonate, wie erwähnt, ein leichteres Isotopenverhältnis aufweisen, entspricht diese Verschiebung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Sasbach bis Düsseldorf dem rasterelektronenmikroskopischen und röntgenenergiegedispersiven Nachweis für auf den Schwebstoffen aufgewachsenen Calcit.

Die Verschiebung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte beim Aufwachsen von Calcit ist erwartungsgemäß gering, aber signifikant. Die Unterschiede zwischen $\delta^{13}\text{C}$ -Werten können nicht größer sein, weil ein Teil der un-

tersuchten Schwebstoffe ursprünglich aus Carbonatmineralien mit schwereren $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnissen wie z.B. Alpen-Carbonate mit etwa 0‰ und sonstige bis -2,5‰. bestehen. Aus präparativen Gründen konnte jedoch lediglich das Pauschalisotopenverhältnis bestimmt werden, und daher sind die Verschiebungen nicht sehr groß.

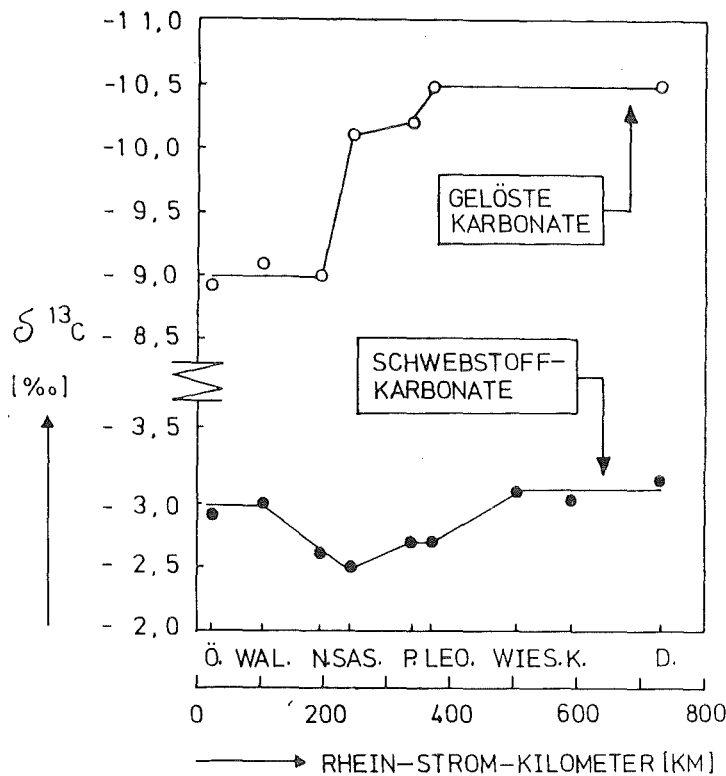
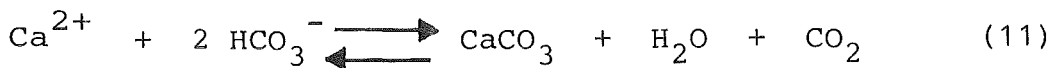


Abb.62 Isotopenverschiebung in Schwebstoffen und gelösten Carbonaten entlang des Rheins

Das Isotopenverhältnis der aufgewachsenen Carbonate wird durch dasjenige der gelösten Carbonatspezies bestimmt. Bei den im Rhein herrschenden pH-Werten (7,3 - 8,3) liegt Kohlensäure zu mehr als 90% in Form von HCO_3^- vor. Carbonat fällt in diesem System nach folgender Reaktion aus:



Die hierbei auftretenden Isotopenfraktionierungen sind gering.

Im Gleichgewicht ist das entstandene CaCO_3 um 1,85‰ im Vergleich zum gelösten HCO_3^- bei 20°C an ^{13}C angereichert /25/. Bei niederen Temperaturen und bei Ungleichgewichtsreaktionen, wie sie sich in dem offenen System des Rheins abspielen, kann der Betrag von 1,85‰ sogar noch geringer sein. Usdowski und Mitautoren /26/ haben gezeigt, daß das gefällte Carbonat isotopisch mehr dem gelösten Carbonat entspricht. Es kann demnach davon ausgegangen werden, daß das Carbonat, welches auf den Schwebstoffen aufgewachsen ist, nur unwesentlich andere Isotopenverhältnisse aufweist, als das im Rhein gelöste Bicarbonat.

Die an der gelösten Kohlensäure ermittelten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, die zwischen ca. -9 und -10,5‰ schwanken, wobei die isotopisch schwereren Kohlensäurespezies im Gebiet zwischen Öhningen und Neuenburg beobachtet wurden, bevor sie sich ab Sasbach sprunghaft ändern (Abb.62). Für das Kohlenstoffisotopenverhältnis im HCO_3^- können verschiedene Quellen verantwortlich sein /14,27/, die zu den unterschiedlichsten Werten führen können. Hitchon und Krouse /20/ bestimmten für Gewässer in den USA Werte zwischen -1 und -24‰. Dieser Bereich wird durch die unterschiedlichen Quellen des Flußwassers bestimmt, die vor allem aus Schmelzwasser, Regenwasser und Grundwasser bestehen. Da sowohl Regen- als auch Schmelzwasser nur geringe Carbonatgehalte aufweisen /28/, muß die überwiegende Menge an Carbonat mit dem Grundwasser in die Flüsse gebracht werden. Obwohl das Grundwasser hauptsächlich durch Niederschläge gespeist wird, entstammt sein Bicarbonat anderen Quellen. Im Boden entstehen große Mengen von biogenem CO_2 durch verwesendes Pflanzenmaterial und durch den Stoffwechsel von Wurzeln und Bodenorganismen. Durch einen kinetischen Isotopeneffekt, bedingt durch die bevorzugte Verarbeitung des leichten Kohlenstoffisotops ^{12}C durch die organische Substanz, ist das entstehende CO_2 an ^{13}C verarmt, die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte liegen bei -25‰ /21,27/. Das durch Lösen von Boden- CO_2 entstandene leicht saure Grundwasser vermag das in den meisten Böden vorhandene anorganische Carbonat zu lösen. Wenn nun Carbonate mit einer Zusammensetzung von +1,5‰ (typische marine Carbonate) /29/ durch ein Grundwasser mit einem Bicarbonat-Wert von -24,5‰ gelöst werden, wird das Kohlenstoffisotopenverhältnis in der entstehenden Lösung -11,5‰ betragen /14/. Da das gelöste

Carbonat im Rhein ab der Station Sasbach etwa in diesem Bereich liegt (-10,5‰), dürfte dieser Ablauf auch für die ermittelten Isotopenwerte verantwortlich sein. Die etwas schwereren Isotopenwerte, die zwischen Öhningen und Neuenburg beobachtet wurden, sind möglicherweise auf einen geringeren Einfluß von biogenem CO₂ zurückzuführen.

Geht man davon aus, daß bei der Fällung von Carbonat aus dem Rhein eine Isotopenfraktionierung von maximal 1,5‰ erfolgt /25/, muß sich das Isotopenverhältnis dieses gefällten Carbonats zwischen -10,5 und -8,5‰ bewegen. Dies bedeutet, daß das ursprüngliche Isotopenverhältnis der Schwebstoffe von -2,5‰ vom Beginn des Aufwachsens an zu negativeren Werten verschoben worden ist ($\delta^{13}\text{C} = -3,2\text{‰}$ bei Düsseldorf).

5.4. Literatur zu Kapitel 5

- /1/ Correns, C.W.: Einführung in die Mineralogie. Springer Verlag, 1968. 458 S.
- /2/ Schindler, P.W.: Heterogeneous equilibria involving oxides, hydroxides, carbonates, and hydroxide carbonates. Advances in Chemistry Series 67, 196-221 (1967)
- /3/ Müller, G. Irion, G. and Förstner, U.: Formation and diagenesis of inorganic Ca-Mg carbonates in the lacustrine environment. Naturwissenschaften 59, 158-164 (1972)
- /4/ Bohm, L.: Hydrochemische Ergebnisse zur Aufbereitung stark belasteter Oberflächenwässer und Uferfiltrate mit Kalziumhydroxid, Teil 1. Acta hydrochim. hydrobiol. 11, 215-222 (1983)
- /5/ DIN 38404, Mai 1979
- /6/ Larson, T.E. and Buswell, A.M.: Calcium carbonate index and alkalinity interpretations. J. Amer. Water Works Assoc. 34, 1677-1684 (1942)
- /7/ Langmuir, D.: Stability of calcite based on aqueous solubility measurements. Geochim. Cosmochim. Acta 32, 835-851 (1968)
- /8/ Jacobson, R.L. and Langmuir, D.: Dissociation constants of calcite and CaHCO_3^+ from 0 to 50°C. Geochim. Cosmochim. Acta 38, 301-318 (1974)
- /9/ Troilius, C.: Kalziumkarbonats löslighetsprodukt. Teknisk Tidskrift 1958, 211-212
- /10/ Schwanhäuser, P.: Das Löslichkeitsprodukt von Calcit im Temperaturbereich von 10°C bis 30°C unter simultanen Bedingungen des Rheinwassers. Diplomarbeit Universität Karlsruhe, 1982
- /11/ Reimer, L. und Pfefferkorn, G.: Rasterelektronenmikroskopie. 2. Aufl. Springer Verlag 1977

- /12/ Hoefs, J.: Stable Isotope Geochemistry. Springer Verlag 1980. 208 S.
- /13/ Seelmann-Eggebert, W. et al.: Karlsruher Nuklidkarte. Kernforschungszentrum Karlsruhe, November 1981
- /14/ Vogel, J.C.: Über den Isotopengehalt des Kohlenstoffs in Süßwasser-Kalkablagerungen. Geochim.Cosmochim.Acta 16, 236 (1959)
- /15/ Sackett, W.M. and Moore, W.S.: Isotope variations of dissolved inorganic carbon. Chemical Geology 1, 323-328 (1966)
- /16/ Wong, W.W. and Sackett, W.M.: Fractionation of stable carbon isotopes by marine phytoplankton. Geochim.Cosmochim.Acta 42, 1809-1815 (1978)
- /17/ Stahl, W.J.: Carbon Isotopes in Petroleum Geochemistry. Springer Verlag 1979
- /18/ Eichinger, L. und Merkel, B.: Untersuchungen zum Kohlenstoffhaushalt der ungesättigten und gesättigten Zone in einem Karbonatschotter - Methoden und erste Ergebnisse. Beiträge über hydrologische Tracermethoden und ihre Anwendung. GSF-Bericht R 290, 113-132, April 1982
- /19/ Baertschi, P.: Messung und Deutung relativer Häufigkeitsverteilungen von ^{18}O und ^{13}C in Karbonatgesteinen und Mineralien. Schweiz. Miner.Petr.Mitt. 37, 73-152 (1957)
- /20/ Hitchon, B. and Krouse, H.R.: Hydrochemistry of the surface waters on the Mackenzie river drainage basin, Canada. - III. Stable isotopes of oxygen, carbon and sulphur. Geochim.Cosmochim.Acta 36, 1337-1357 (1972)
- /21/ Galimov, E.M.: Carbon isotopes in soil CO_2 . Geochem.Intern. 3, 889-897 (1966)
- /22/ Salomons, W.: Chemical and isotopic composition of carbonates during an erosion - sedimentation cycle. Dissertation Universität Groningen 1973

- /23/ McCrea, J.M.: The isotope chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *J.Chem.Phys.* 18, 849 (1950)
- /24/ Hoefs, J.: Kohlenstoff- und Sauerstoff-Isotopenuntersuchungen an Karbonatkonkretionen und umgebendem Gestein. *Contr. Mineral. and Petrol.* 27, 66-79 (1970)
- /25/ Emrich, K., Ehhalt, D.H. and Vogel, J.C.: Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate. *Earth Planet.Sci.Let.* 8, 363-371 (1970)
- /26/ Usdowski, E., Hoefs, J. and Menschel, G.: Relationship between ^{13}C und ^{18}O fractionation and changes in major element composition in a recent calcite-depositing spring - A model of chemical variations with inorganic CaCO_3 precipitation. *Earth Planet.Sci.Let.* 42, 267-276 (1979)
- /27/ Deines, P., Langmuir, D. and Harmon, R.S.: Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters. *Geochim.Cosmochim.Acta* 38, 1147-1164 (1974)
- /28/ Gorham, E.: On the acidity and salinity of rain. *Geochim. Cosmochim.Acta* 7, 231-239 (1955)
- /29/ Veizer, J. and Hoefs, J.: The nature of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ secular trends in sedimentary carbonate rocks. *Geochim. Cosmochim.Acta* 40, 1387-1395 (1976)

6. Remobilisierung von Schwermetallen aus Feststoffen in Oberflächengewässern durch Nitrilotriessigsäure

Ein für die Selbstreinigung der Gewässer wichtiger Vorgang ist der Übergang von Schwermetallen aus der Lösungsphase auf Feststoffe. Wie in Kapitel 3.4. beschrieben, können Schwermetalle als Folge dieses Phasenübergangs auf Schwebstoffen oder Sedimenten adsorbiert bzw. durch Mitfällung in ausgefallenen schwerlöslichen Verbindungen gebunden sein. Befinden sich im Gewässer starke organische Komplexbildner, welche meist antropogenen Ursprungs sind, ist eine Störung dieses Selbstreinigungsprozesses möglich.

Die Wirkung eines solchen Komplexbildners wurde in der vorliegenden Arbeit am Beispiel der Nitrilotriessigsäure (NTA : $N(CH_2COOH)_3$) untersucht. NTA ist ein möglicher Ersatzstoff für Phosphate in Wasch- und Reinigungsmitteln. Da nach §2 und 3 der Verordnung über Höchstmengen für Phosphate in Wasch- und Reinigungsmitteln vom 4. Juni 1980 eine weitere Phosphatreduzierung der Waschlaugen ab dem 1.1.84 vorgeschrieben ist, wäre ein Eintrag in die Gewässer in beträchtlicher Menge denkbar. Vollersatz des Phosphates der Waschmittel würde in der Bundesrepublik eine Menge in der Größenordnung von ca. 100000 t Na_3NTA in den Waschmitteln bedeuten, die bestimmungsgemäß in das Abwasser gelangt. NTA kann insbesondere in zweifacher Hinsicht die Sorption von Schwermetallen auf Gewässerfeststoffe beeinflussen. Zum einen können Metallionen, die durch kommunale oder industrielle Abwässer oder auf andere Weise ins Gewässer gelangen, daran gehindert werden, an Schwebstoffe oder Sedimente adsorbiert zu werden. Zum anderen vermag NTA bereits in Schwebstoffen oder Sedimenten in verschiedener Form physikalisch oder chemisch gebundene Metallionen zu remobilisieren. In beiden Fällen wird eine Erhöhung der Schwermetallionen in der Lösungsphase eintreten, was eine erhöhte Toxizität für aquatische Organismen zur Folge hat.

Versuche über die Hemmung der Metallsorption auf Feststoffe im Gewässer in Gegenwart von NTA beschreiben Förstner und Mitarbeiter /1 /. Sie haben an definierten Feststoffphasen in Abwasser und Oberflächengewässern einen beträchtlichen Einfluß von NTA auf die Schwermetallsorption vor allem für Cadmium und Zink festgestellt. Salomons und Van Pagee /2 ,3 / haben ähnliche Versuche an natürlichen Flußsedimenten unter Einsatz des entsprechenden Flußwassers

und nach Zugabe von Schwermetallen und NTA durchgeführt. Auch sie konnten eine teilweise Verhinderung der Adsorption insbesondere für Zink, Nickel und Cadmium feststellen.

Zur Remobilisierung von Schwermetallen aus Gewässersedimenten sind eine Reihe von Untersuchungen vorgenommen worden, die jedoch zum Teil widersprüchliche Ergebnisse bezüglich der relevanten NTA-Konzentrationen zeigten /2, 4-14/. So fanden Dietz und Mitautoren /13/ bei Behandlung von Ruhrsedimenten mit 1 mg/l NTA bereits eine signifikante Freisetzung von Zink und etwas geringer auch von Nickel und Kupfer. Nach Allen und Boonlayongoor /14/ soll die Metallfreisetzung bei ca. 1-2 mg/l NTA jedoch relativ unwesentlich sein. Diese Diskrepanz liegt wohl daran, daß die experimentellen Bedingungen in den einzelnen Arbeiten unterschiedlich waren. Außerdem spielt der Schwermetallgehalt der eingesetzten Feststoffe sowie die Bindungsform der Schwermetalle eine große Rolle.

Gegenstand der nachfolgend zu beschreibenden Versuche war die Untersuchung der Remobilisierung von Schwermetallen aus unterschiedlichen Feststoffen durch relativ kleine NTA-Konzentrationen (0; 0,1; 0,5 und 2 mg/l H_3NTA). Um dies zu realisieren, wurden neben einer Rheinschwebstoffmischprobe (22.-26. Woche 82) aus Koblenz zum Vergleich der Remobilisierungswirkung von NTA drei besonders ausgesuchte Feststoffe aus anderen Gewässern gewählt. Dies war zum einen eine Sedimentprobe des Neckars bei Lauffen, die eine besonders hohe Cadmiumbelastung aufweist. Als Beispiel für ein Binnengewässer mit langsamer Fließgeschwindigkeit wurde die Remobilisierung aus dem Sediment des Baldeney-Sees untersucht, das einen relativ zu den übrigen Feststoffproben hohen Schwermetallgehalt hat. Für die Untersuchungen der besonderen Verhältnisse im Übergangsbereich Fluß/Meer wurde das Sediment des Hamburger Hafens gewählt. Um die Ergebnisse aller Versuche direkt miteinander vergleichen zu können, wurde immer unter denselben definierten Bedingungen gearbeitet. Insbesondere wurde ein einheitliches Modellwasser (KRW2) verwendet und ebenfalls die Remobilisierung ohne Zusatz des Komplexbildners in das Versuchswasser gemessen.

⁺) Für die Zusendung der Feststoffproben danke ich Herrn Dr.H.Hellmann, Bundesanstalt für Gewässerkunde in Koblenz, Herrn Professor Dr.U.Förstner, Institut für Umwelttechnik der Technischen Universität Hamburg-Harburg und Herrn Dr.P.Koppe, Ruhrverband in Essen.

6.1. Durchführung der Remobilisierungsversuche

6.1.1. Charakterisierung der eingesetzten Feststoffe

Die für die Remobilisierungsexperimente ausgewählten Feststoffe wurden zunächst auf ihre mineralogische Zusammensetzung durch kristallographische Röntgenanalyse, wie in Kapitel 3.4.2. beschrieben, untersucht. Die Röntgendiagramme für die Sediment- und Schwebstoffproben sind im Anhang (Abb.A7-A10) wiedergegeben. Sie wurden auf die gleiche Weise halbquantitativ ausgewertet und ergaben die in Tabelle 15 aufgelisteten Mineralanteile.

Tab.15 Prozentuale mineralogische Verteilung in den untersuchten Feststoffen

Probenahmeort	Quarz %	Feldspate %	Dolomit %	Calcit %	Schichtsilikate %
Rhein/ Koblenz (22.-26. Wo 82)	30	6	7	7	50
Neckar/Lauffen	25	4	5	6	60
Hafenschlamm/ Hamburg	25	4	3	3	65
Baldeney-See	30	4	-	-	66

Die Feststoffe der vier untersuchten Gewässer bestehen hauptsächlich aus den Mineralen Quarz, Feldspate, Dolomit, Calcit und Schichtsilikate. Der Anteil der Schichtsilikate beträgt beim Rheinschwebstoff 50% und bei den übrigen Feststoffen zwischen 60-66%. Schichtsilikate weisen eine sehr starke Adsorptionsfähigkeit für Kationen auf. Daher sind Schwebstoffe und Sedimente in einem Oberflächengewässer wichtige Abnehmer für Schwermetalle sowie andere Schadstoffe. Man konnte außerdem feststellen, daß im Schwebstoff des Rheins der Gehalt an Carbonat-Mineralen (Dolomit und Calcit) größer als im Neckarsediment und im Hamburger Hafenschlamm ist. Im

Baldeney-See-Sediment wurde kein Calcit und kein Dolomit gefunden.

Die Bestimmung der Metallgehalte wurde, wie in Kapitel 3.4.1. erwähnt, vorgenommen. Es wurden die Elemente Ca, Mg, Ni, Cd, Cu, Zn, Fe und Pb durch Atomabsorption gemessen. Die Gehalte der Feststoffe an diesen Metallen sind in Tabelle 16 aufgeführt.

6.1.2. Experimentelle Durchführung

Für die Remobilisierungsexperimente wurde ein in bezug auf Calcit stabiles künstliches Rheinwasser (KRW2) hergestellt. Dieses Wasser wurde so realisiert, daß ein Teil des Na_2SO_4 -Salzes (Tab.12) durch NaHSO_4 ersetzt wurde. Dadurch verringerte sich beim Ausgleich der Ionenbilanz der Gehalt von Na gegenüber KRW1; er beträgt $3863,459 \mu\text{mol/l}$. Die Tabelle zur Berechnung der Salzzusammensetzung ist im Anhang (Tab.A5) angegeben. Auf diese Weise stellte sich ein pH-Wert von 7,76 ein. Bei der experimentellen Durchführung zeigte KRW2 im Gegensatz zu KRW1 einen weitaus geringeren pH-Anstieg nach Kontakt mit Luft- CO_2 , und somit war sein pH-Wert für einige Tage nach Herstellung in geschlossenen Flaschen konstant. Die Zusammensetzung des KRW2 ist in Tabelle 17 wiedergegeben.

Die Simulation natürlicher Wässer ist grundsätzlich dahingehend schwierig, daß die meisten Oberflächen- und Grundwässer stark übersättigt sind in bezug auf CO_2 und sie sich daher beim Stehenlassen an der Luft schnell verändern. Wenn man sie auf einen pH-Wert einstellt, der dem Gleichgewicht des Gasaustausches mit der Atmosphäre entspricht, liegt man zumeist außerhalb des natürlichen pH-Bereiches des betreffenden Gewässers. Dies ist insbesondere beim Rheinwasser der Fall. Die Einstellung des Zustandes des Löslichkeitsgleichgewichtes mit Calcit ist dagegen innerhalb dieses Bereiches möglich.

Für KRW2 wurden 3 Stammlösungen für $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, für NaHCO_3 und für die restlichen Salze in der jeweils 100-fachen Konzentration hergestellt. Die eingesetzten Salze waren stets von p.a.-Qualität. Dennoch enthalten sie zum Teil geringe Schwermetallverunrei-

Tab.16 Metallgehalte der Feststoffe vor der Remobilisierung

Probenahmeort		Ca	Mg	Ni	Cd
Rhein / Kob- lenz (22.-26.Wo.82)	µg/g	66490	13297	46,3	0,64
	µmol/g	1658,9	546,7	0,787	0,0057
	% i.d. TS	6,65	1,33	0,005	0,00006
Neckar/ Lauffen	µg/g	45550	17517	81,4	49,94
	µmol/g	1136,5	720,3	1,386	0,444
	% i.d. TS	4,56	1,75	0,008	0,005
Baldeney-See	µg/g	4200	5130	184,33	8,475
	µmol/g	104,8	210,8	3,14	0,075
	% i.d. TS	0,42	0,51	0,018	0,0009
Hafenschlamm/ Hamburg	µg/g	8860	6670	110,7	16,77
	µmol/g	221,1	274,3	1,89	0,149
	% i.d. TS	0,89	0,67	0,011	0,002
		Cu	Zn	Fe	Pb
Rhein/ Kob- lenz (22.-26.Wo.82)	µg/g	64,0	348,2	21600	42,5
	µmol/g	1,007	5,327	386,7	0,205
	% i.d. TS	0,006	0,035	2,16	0,004
Neckar/ Lauffen	µg/g	268,4	936,7	33850	97,8
	µmol/g	4,224	14,33	606,12	0,472
	% i.d. TS	0,027	0,10	3,39	0,01
Baldeney-See	µg/g	505,5	2739	45100	243,3
	µmol/g	7,96	41,9	807,56	1,174
	% i.d. TS	0,05	0,27	4,51	0,024
Hafenschlamm/ Hamburg	µg/g	1952,1	2342	46890	610
	µmol/g	30,72	35,83	830,62	2,944
	% i.d. TS	0,2	0,23	4,69	0,06

nigungen. Da es bei dieser Untersuchungsreihe auf die Messung von Schwermetallen in gegebenenfalls kleiner Konzentration ankam, wurden die Eichlösungen für die AAS-Bestimmung mit KRW2 hergestellt. Auf diese Weise haben Eichlösung und Meßlösung die gleiche Matrix und der Schwermetallgehalt der Chemikalien braucht bei der Auswertung nicht berücksichtigt zu werden.

Zur Herstellung der Nitrilotriessigsäure-Stammlösung wurde das neutral reagierende Dinatriumsalz der NTA eingesetzt, um keine pH-Verschiebung bei der Remobilisierung zu bekommen. Es wurden eingewogen:

$$1,2375 \text{ g/l Na}_2\text{HNTA} \hat{=} 1,0006 \text{ g/l H}_3\text{NTA}$$

Tab.17 Salzeinwaage für 1 Liter künstliches Rheinwasser (KRW2)

Nr.	Salz	Einwaage	
		µmol/l	mg/l
1	CaCl ₂ ·2H ₂ O	1996,008	293,4531
2	MgSO ₄ ·7H ₂ O	485,497	119,6604
3	NaHCO ₃	2507,490	210,6467
4	NaCl	669,108	39,1047
5	NH ₄ Cl	49,338	2,6392
6	NaF	14,212	0,5368
7	KNO ₃	179,019	18,1006
8	NaNO ₃	95,153	8,0875
9	Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O	13,232	2,3553
10	Na ₂ SO ₄	224,516	31,8903
11	NaHSO ₄	102,000	12,2461

Für die Durchführung der Remobilisierungsversuche wurden in Dreifachbestimmungen die Feststoffe in gereinigte Polyäthylen-Flaschen (Volumen 270 ml) eingewogen und mit künstlichem Rheinwasser verschiedener NTA-Gehalte versetzt. In den Schraubdeckeln war zum Luft-

ausgleich ein Röhrchen mit den Maßen $L = 40$ mm und $d = 2,2$ mm eingeklebt. Die Lösungen in den verschlossenen Flaschen wurden im Wasserbad bei 25°C 70 Stunden gerührt. Nach dieser Reaktionszeit kann man davon ausgehen, daß sich das Remobilisierungsgleichgewicht eingestellt hat /14/. Nach der pH-Messung wurden die Suspensionen über Membranfilter ($0,45 \mu\text{m}$) filtriert und die Metallgehalte in den Filtraten gemessen. Die pH-Werte wurden nach der Remobilisierung mit dem Meßgerät der Firma Knick, Typ Portamess 902, bei 25°C bestimmt. Die Elektrode wurde mit vier Meßlösungen ebenfalls bei 25°C geeicht (Meß- und Analysenmethoden).

Für die Bestimmung der Metallgehalte in den Remobilisat-Lösungen (Membranfiltrate) durch AAS wurden diese in den für die Messung optimalen Konzentrationsbereich verdünnt. Hierfür wurde künstliches Rheinwasser verwendet.

6.2. Remobilisierung von Schwermetallen aus Feststoffen verschiedener Gewässer

In der vorliegenden Versuchsreihe wurden die vier Feststoffe nebeneinander untersucht, wodurch ein direkter Vergleich der Ergebnisse möglich ist. Es werden zunächst die Gesamtre mobilisierungsgrade für die einzelnen Schwermetalle angegeben. In der Diskussion wird zusätzlich eine Tabelle der remobilisierten Schwermetalle nach Abzug der Metall-Freisetzung durch KRW2 allein angegeben. Außerdem konnte anhand einer statistischen Auswertung für jeden Feststoff die NTA-Konzentration zur Freisetzung signifikanter Schwermetallmengen angegeben werden.

Es wurde in dieser Untersuchung mit einer Feststoff-Konzentration von 1000 mg/l und NTA-Konzentrationen von 0 ; $0,1$; $0,5$ und 2 mg/l H_3NTA und bei 25°C gearbeitet. Durch diese Konzentrationen sind gewässernahe Verhältnisse gegeben, was bei einer Aussage über die Wirkung der NTA auf die Schwermetall-Konzentrationen im Gewässer gefordert ist. Die einzelnen Meßergebnisse sind im Anhang (Tab.A7-A13) aufgeführt. In den folgenden Kapiteln (6.2.1.-6.2.6.) wurden die remobilisierten Schwermetall-Konzentrationen in Balkendiagrammen nebeneinander dargestellt. Der obere Teil der Abbildungen zeigt die freigesetzten Konzentrationen in $\mu\text{g/l}$ KRW2, der untere Teil gibt die prozentuale Remobilisierung bezogen auf den Gehalt im Feststoff wieder.

6.2.1. Nickel

In Abbildung 63 wurden die Remobilisierungsergebnisse für alle untersuchten Feststoffe dargestellt. Bereits durch das Modellwasser (KRW2) ohne Zugabe von NTA wurde Nickel aus dem Baldeney-See-Sediment (17,50 µg/l), dem Hafenschlamm Hamburg (4,67 µg/l) und Neckarsediment (4,00 µg/l) freigesetzt. Aus Rheinschwebstoff von Koblenz ging durch KRW2 Nickel nicht meßbar in Lösung. Nach Zugabe von 0,1 mg/l H₃NTA konnte eine signifikante Remobilisierung bei allen Feststoffen gemessen werden. Die höchste freigesetzte Nickel-Konzentration von 49,67 µg/l durch 2 mg/l H₃NTA wurde beim Baldeney-See-Sediment beobachtet. Das entspricht etwa 26% der Gesamtnickel-Menge auf dem betreffenden Sediment.

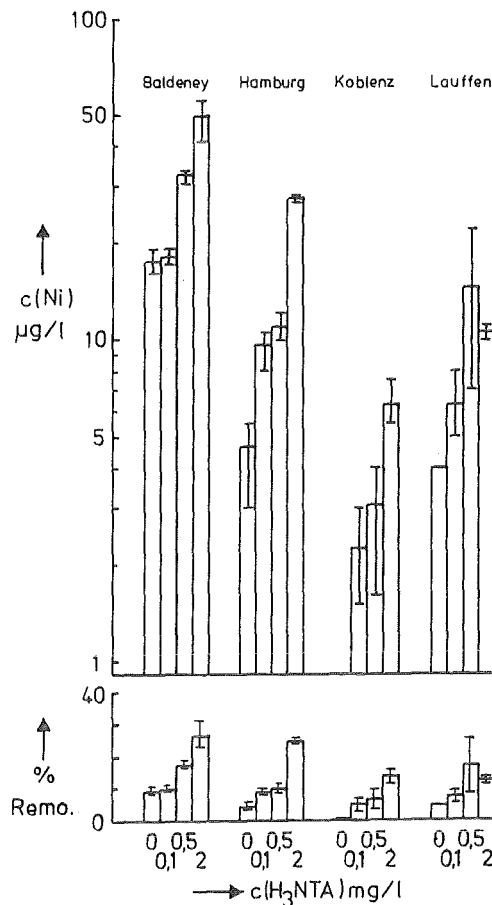


Abb.63 Remobilisierung von Nickel aus Feststoffen mit KRW2 und NTA (L/S = 1000 ml KRW2 / 1000 mg Fst.)

6.2.2. Cadmium

Eine deutliche Cadmium-Remobilisierung ist bei den Feststoffen des Baldeney-See, Hafenschlamm Hamburg und Neckarsediment zu beobachten (Abb.64). Dabei werden durch KRW2 ohne Komplexbildner-Zusatz etwa 1,0 - 1,6 µg/l Cd gelöst. Beim Rheinschwebstoff ist die resultierende Cd-Konzentration erheblich geringer, jedoch ist die Remobilisierung in bezug auf den Gehalt im Schwebstoff hoch, nämlich 40-45% bei 0-2mg/l H₃NTA. Obwohl der Cd-Gehalt im Neckarsediment aus Lauffen gegenüber den anderen Feststoffen besonders hoch ist (ca. 50 µg/g Sediment), liegt der prozentuale Remobilisierungsgrad sowohl ohne als auch mit NTA-Zugabe erheblich unter den anderen Meßwerten.

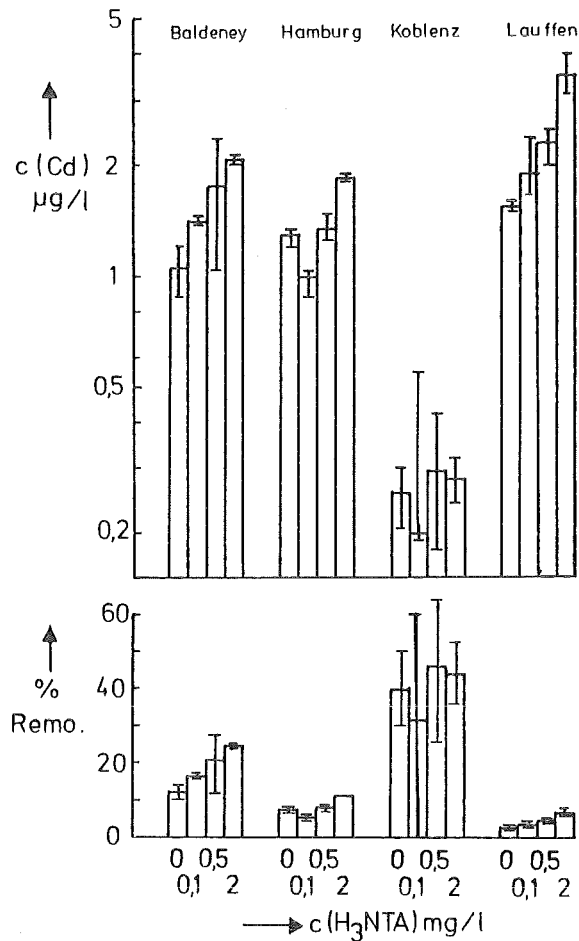


Abb.64 . Remobilisierung von Cadmium aus Feststoffen mit KRW2 und NTA (L/S = 1000 ml KRW2 / 1000 mg Fst.)

6.2.3. Zink

Die Ergebnisse für die Zink-Remobilisierung sind in Abbildung 65 zusammengefaßt. Aus Rheinschwebstoff und Neckarsediment wird ohne NTA-Zugabe kein Zink remobilisiert. Dagegen setzt KRW2 aus dem Baldeney-See-Sediment bereits 166,7 µg/l Zink frei, aus dem Hafenschlamm Hamburg 55,0 µg/l Zink. Auch nach NTA-Zugabe wird Zink am stärksten aus dem Baldeney-See-Sediment freigesetzt (235,0 µg/l durch 2 mg/l H₃NTA). Aus Rheinschwebstoff geht erst ab einer NTA-Dosierung von 0,5 mg/l H₃NTA Zink in Lösung.

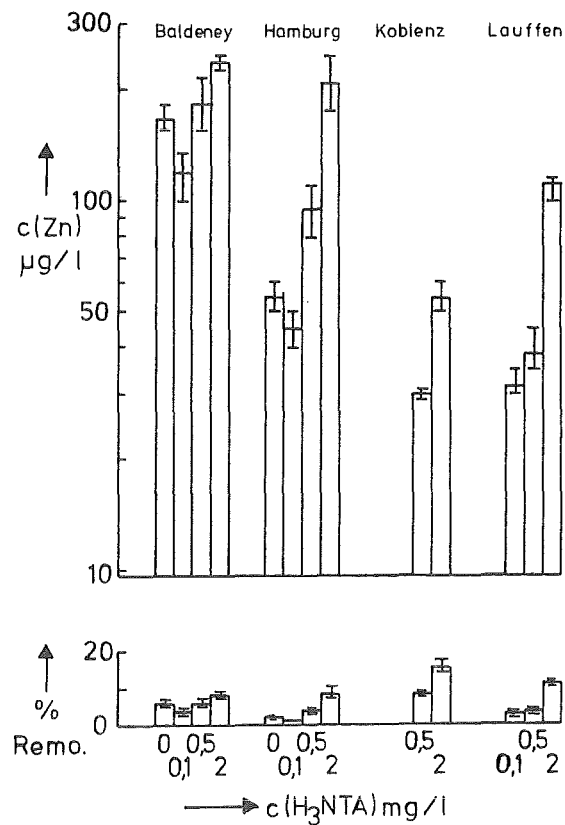


Abb.65 Remobilisierung von Zink aus Feststoffen mit KRW2 und NTA
(L/S = 1000 ml KRW2 / 1000 mg Fst.)

6.2.4. Blei

Die Ergebnisse der Remobilisierung von Blei (Abb.66) zeigten, daß Blei aus Neckarsediment durch das Modellwasser auch nach Zugabe von NTA nicht meßbar remobilisiert wird (Nachweisgrenze 1 µg/l). Die Messungen der Blei-Remobilisierung aus Hafenschlamm Hamburg ergaben ebenfalls Konzentrationen, die kleiner als die Nachweisgrenze sind. Die nicht mehr aussagekräftigen Konzentrationen unterhalb 1 µg/l lagen allerdings etwas höher als bei Neckarsediment. Aus Baldeney-See-Sediment gehen maximal ca. 2,5 µg/l nach der Remobilisierung in Lösung, wobei jedoch erwähnt werden soll, daß die Meßergebnisse wegen der niedrigen Konzentrationen an Blei starke Schwankungen zeigen.

Die prozentuale Remobilisierung von Blei ist am deutlichsten in Abbildung 66 bei den Versuchen mit Rheinschwebstoff zu erkennen, woraus eine zunehmende Remobilisierung ab 0,1 mg/l H₃NTA hervorgeht.

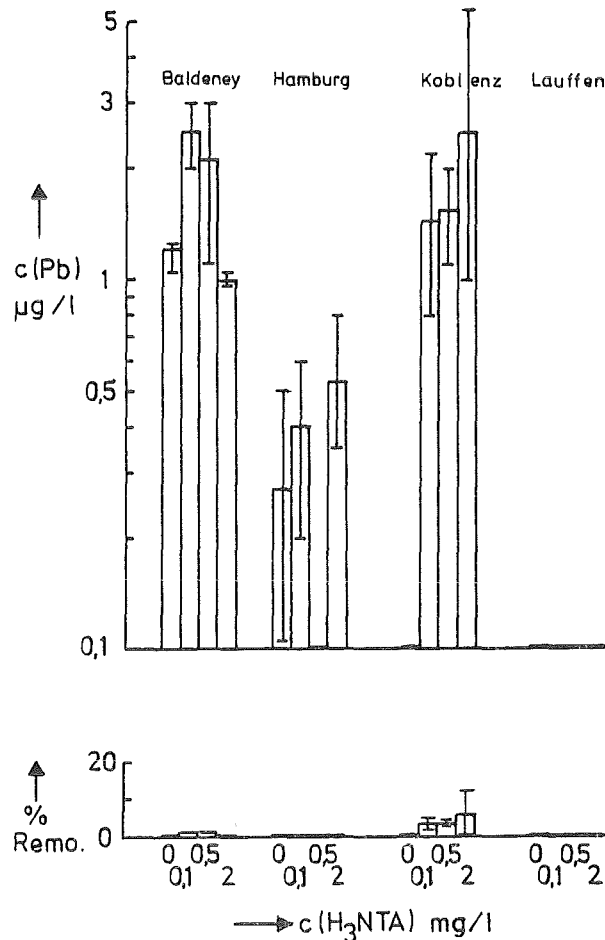


Abb.66 Remobilisierung von Blei aus Feststoffen mit KRW2 und NTA
(L/S = 1000 ml KRW2 / 1000 mg Fst.)

6.2.5. Kupfer

Kupfer wird durch das Modellwasser (KRW2) und NTA, wie in Abbildung 67 dargestellt, aus den vier untersuchten Feststoffen deutlich remobilisiert. Am stärksten ist die Kupfer-Freisetzung aus dem Hamburger Hafenschlamm, bei 2 mg/l H₃NTA 81,17 µg/l. Bei den übrigen Feststoffen betragen die durch 2 mg/l H₃NTA remobilisierten Kupfer-Konzentrationen jedoch nur ca. 4-6 µg/l. Der prozentuale Remobilisierungsgrad ist beim Rheinschwebstoff trotz niedriger absoluter Konzentration an freigesetztem Kupfer im Vergleich zu den übrigen Feststoffen hoch, ca. 2-7,5%. Dies beruht darauf, daß Rheinschwebstoff den niedrigsten Kupfer-Gehalt (64 µg/g SST) der untersuchten Feststoffe aufweist.

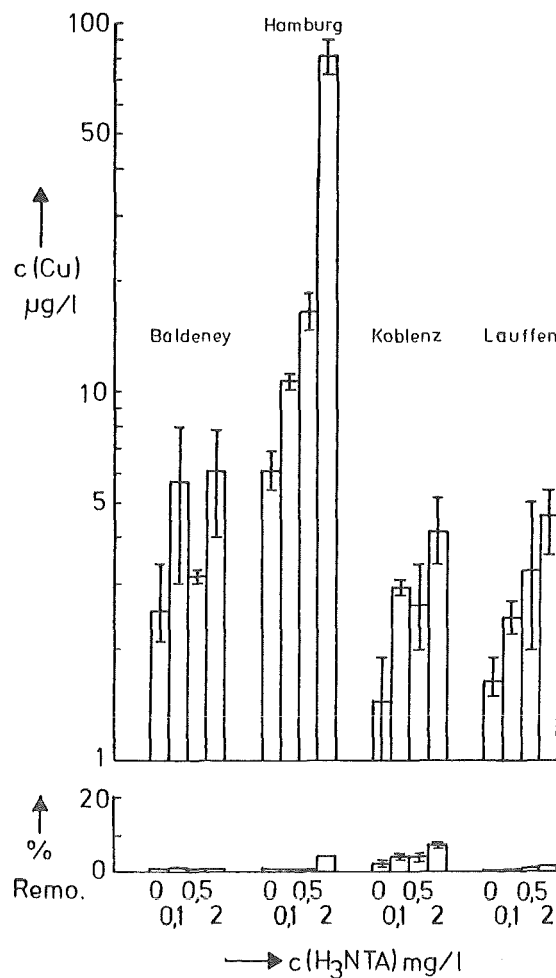


Abb.67 Remobilisierung von Kupfer aus Feststoffen mit KRW2 und NTA (L/S = 1000 ml KRW2 / 1000 mg Fst.)

6.2.6. Eisen

Eine signifikante Eisen-Remobilisierung wird im Fall des Rheinschwebstoffes schon bei 0,1 mg/l H₃NTA gemessen (Abb.68). Bei anderen Feststoffen konnte eine signifikante Remobilisierung durch NTA zwar beobachtet werden, aber wegen der starken Meßwertstreuung läßt sich keine sichere Aussage machen, ab welcher NTA-Konzentration eine signifikante Freisetzung des Eisens eintritt. Die Schwankungen der Meßergebnisse sind darauf zurückzuführen, daß Eisen nicht nur durch Komplexbildungsreaktionen in Lösung geht, sondern auch als Eisenhydroxid in kolloidaler Form "aufgeschwemmt" wird. In dieser Form passiert es zum Teil die verwendeten Filter (0,45 µm). Die höchste remobilisierte Eisenkonzentration konnte beim Versuch mit Baldeney-See-Sediment und nach Zugabe von 2 mg/l H₃NTA gemessen werden und beträgt 35 ± 8,5 µg/l Eisen.

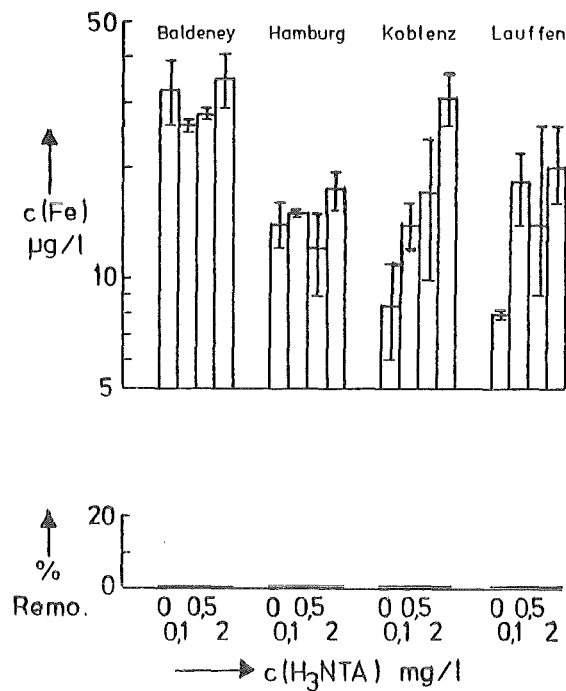


Abb.68 Remobilisierung von Eisen aus Feststoffen mit KRW2 und NTA
(L/S = 1000 ml KRW2 / 1000 mg Fst.)

6.2.7. Diskussion

Die Untersuchungen zur Remobilisierung von Schwermetallen aus Rheinschwebstoffen sowie den anderen drei Feststoffen haben gezeigt, daß auch bei Abwesenheit von NTA Schwermetalle aus den Feststoffen in erheblichem Ausmaß in Lösung gehen, d.h. das Wasser setzt sich mit dem Feststoff ins Löslichkeitsgleichgewicht. Die resultierenden Konzentrationen liegen in der gleichen Größenordnung wie man sie auch in Gewässern findet. NTA bewirkt eine von seiner Konzentration abhängige zusätzliche (eigentliche) Remobilisierung, deren Ausmaß von der Art des Feststoffes bzw. dessen Schwermetall-Bindungsverhältnissen abhängig ist. Darauf soll im nächsten Abschnitt näher eingegangen werden.

Tabelle 18 zeigt die Summe der jeweils in Lösung gegangenen Schwermetalle Blei, Cadmium, Nickel, Kupfer und Zink. Eisen wurde in dieser Aufstellung nicht berücksichtigt, da seine Meßwerte, wie erwähnt, starke Schankungen aufweisen. Hieraus läßt sich ersehen, daß KRW2 ohne Zusatz von NTA aus den verschiedenen Feststoffen unterschiedliche Schwermetall-Konzentrationen löst. Den größten Remobilisierungsgrad ohne organischen Komplexbildner zeigte das Sediment des Baldeney-Sees mit ca. 2,9 µmol/l, den kleinsten der Rheinschwebstoff mit 0,025 µmol/l. Da die Versuche unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurden, ist diese unterschiedliche Freisetzung der Schwermetalle durch KRW2 ein Hinweis auf die verschiedenartige Bindung der Schwermetalle in den Feststoffen.

Um für die einzelnen Schwermetalle eine Aussage über die signifikante Remobilisierung machen zu können, wurden die Untersuchungsergebnisse (Tab.A7-A12) auf zwei verschiedene Weisen nach Abzug der Null-Remobilisierung ausgewertet. Zum einen wurden die absoluten Zahlenwerte der freigesetzten Schwermetalle, aus den Mittelwerten berechnet, betrachtet (Tab.A14-A19). Zum anderen wurde eine statistische Auswertung der Einzelwerte vorgenommen (Tab.19).

Tab.18 Summe der remobilisierten Schwermetalle Pb, Cd, Ni, Cu und Zn

mg/l H ₃ NTA	0	0,1	0,5	2
µmol/l H ₃ NTA	0	0,523	2,616	10,464
Σ SM in KRW2	µmol/l	µmol/l	µmol/l	µmol/l
Σ SM in KRW2 abzüglich C _{Fe}	%	%	%	%
Baldeney-See	2,90	2,23	3,43	4,56
	5,35	4,11	6,69	8,41
Hafenschlamm	1,03	1,03	1,92	4,96
Hamburg	1,35	1,32	2,51	6,47
Neckar/	0,57	0,66	0,91	1,94
Lauffen	2,73	3,12	4,36	9,30
Rhein/ Koblenz	0,025	0,093	0,56	1,03
22.-26.Wo. 82	0,34	1,27	7,68	14,04

6.2.7.1. Direkter Vergleich der Analysendaten

Bei der Auswertung der Tabellen A14-A19 wurden die Zahlenwerte der Maßtabellen A7-A12 so entnommen, daß für die durch AAS nicht meßbaren (n.m.) Schwermetalle in den Lösungen Null eingesetzt wurde. Außerdem wurden bei der Berechnung der Mittelwerte in den Meßwerttabellen die analytischen Ausreißer nicht berücksichtigt. Diese Werte sind in Klammern gesetzt. Bei der noch zu beschreibenden statistischen Auswertung wäre diese Vorgehensweise jedoch nicht zulässig. Daher war in bezug auf die unter der Nachweisgrenze liegenden Meßergebnisse ein besonderes Vorgehen erforderlich, welches in 6.2.7.2. beschrieben wird.

Die Betrachtung der Analysendaten führt zu folgenden Feststellungen:

- Nickel : Nickel zeigt bei allen vier Feststoffen ab 0,1 mg/l H_3NTA einen Remobilisierungseffekt. Dies wird besonders deutlich beim Feststoff des Hamburger Hafens und beim Baldeney-See-Sediment ab 0,5 mg/l H_3NTA (15,0 $\mu g/l$ Ni).
- Cadmium : Aus Neckar-Sediment und Feststoff des Baldeney-Sees wird Cadmium schon bei kleineren NTA-Konzentrationen freigesetzt, wobei aus Neckar-Sediment bei 0,1 mg/l H_3NTA 0,35 $\mu g/l \hat{=} 0,7\%$ und aus Baldeney-See-Sediment 0,37 $\mu g/l \hat{=} 4,37\%$ remobilisiert werden. Hamburger Hafenschlamm zeigt eine signifikante Cd-Freisetzung erst bei 2 mg/l H_3NTA (0,54 $\mu g/l \hat{=} 3,2\%$). Rheinschwebstoff weist bis 2 mg/l H_3NTA keine deutliche Cd-Remobilisierung auf.
- Kupfer : Aus allen Feststoffen wird Kupfer schon bei 0,1 mg/l H_3NTA remobilisiert, wobei diese beim Hamburger Hafenschlamm am ausgeprägtesten ist (4,7 $\mu g/l \hat{=} 0,24\%$).
- Zink : Zink wird im allgemeinen aus allen vier Feststoffen deutlich ab 0,5 mg/l H_3NTA freigesetzt. Bei 2 mg/l H_3NTA führt die Remobilisierung zu einer sehr starken Zn-Freisetzung (Baldeney-See: 68,3 $\mu g/l \hat{=} 2,5\%$; Hafenschlamm Hamburg: 153,3 $\mu g/l \hat{=} 6,7\%$; Neckar-Sediment: 108,3 $\mu g/l \hat{=} 11,6\%$; Rheinschwebstoff: 55 $\mu g/l \hat{=} 15,8\%$).
- Blei : Aus Neckar-Sediment erfolgt keine meßbare Remobilisierung. Bei Hafenschlamm Hamburg ist ein Remobilisierungseffekt zwar sichtbar, jedoch ist eine sichere Aussage erst ab einer höheren NTA-Konzentration als 2 mg/l H_3NTA möglich. Bei Rheinschwebstoff findet man bei 0 mg/l H_3NTA keine meßbare Freisetzung und ab 0,1 mg/l H_3NTA eine signifikante Remobilisierung von 1,5 $\mu g/l \hat{=} 3,4\%$. Aus Baldeney-See-Sediment wird bei 0,1 mg/l H_3NTA Blei remobilisiert (1,3 $\mu g/l$). Diese Konzentration wird ab 0,5 mg/l H_3NTA kleiner (0,87 $\mu g/l$).
- Eisen : Eisen wird auch bei 2 mg/l H_3NTA nur zu einem geringen Teil remobilisiert, z.B. aus Feststoff des Baldeney-Sees 35 $\mu g/l \hat{=} 0,076\%$.

Zur Kontrolle, inwieweit NTA für die Schwermetall-Remobilisierung "ausgenutzt" wird, wurde ein Diagramm erstellt unter der Annahme der 1:1-Komplexbildung (Abb.69). Es wurde die Summe der remobilisierten Kationen (außer Ca und Mg) in $\mu\text{mol/l}$ gegen die eingesetzte NTA-Konzentration ebenfalls in $\mu\text{mol/l}$ aufgetragen. Für die Gerade des theoretischen quantitativen Stoffumsatzes (gestrichelte Linie) wurde der Nullpunkt entsprechend dem Wert für $0 \text{ mg/l H}_3\text{NTA}$ auf dem Ordinatenabschnitt verschoben. Dabei wurde festgestellt, daß bis $0,1 \text{ mg/l H}_3\text{NTA} \hat{=} 0,523 \mu\text{mol/l}$ nur bei Neckar-Sediment 100% der NTA "ausgenutzt" werden. Bei den anderen Feststoffen und bei Neckar-Sediment ab $0,1 \text{ mg/l H}_3\text{NTA}$ wurde die Komplexbildungskapazität der NTA durch Bindung der untersuchten Schwermetalle nicht voll ausgenutzt, d.h. es können nicht mehr Schwermetallkationen durch Remobilisierung freigesetzt werden.

Aus den Abbildungen 69 und 70, letztere zeigt die Summe der prozentualen Remobilisierung der Schwermetalle, ersieht man, daß die Feststoffe des Baldeney-Sees und Hafenschlamm Hamburg den höchsten Gesamtemobilisierungsgrad aufweisen und auch die höchsten Gesamt-

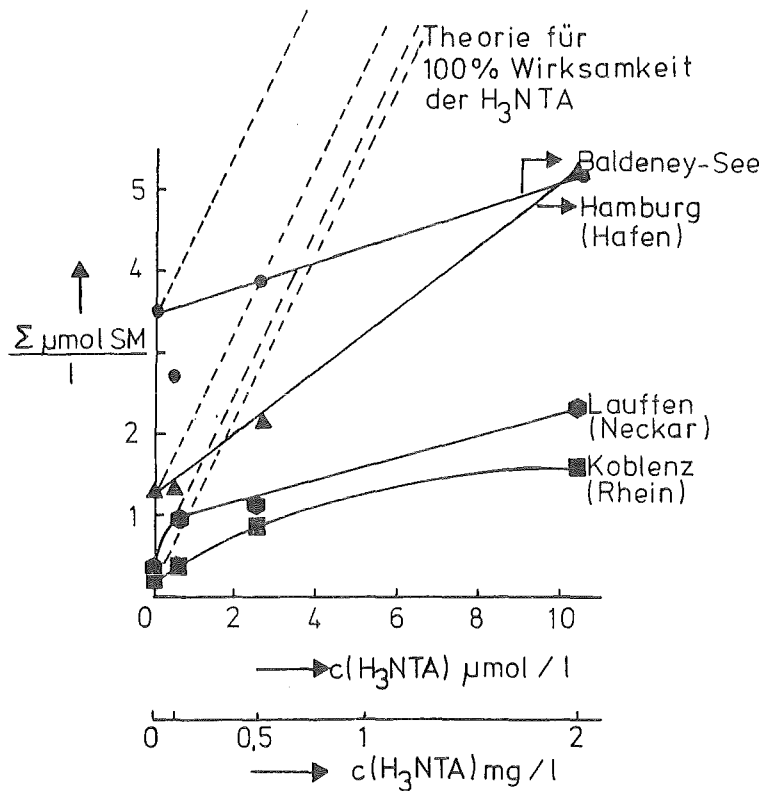


Abb.69 Summe der Schwermetall-Konzentrationen nach Behandeln der Feststoffe mit KRW2 und NTA

schwermetall-Konzentrationen in Wasser ergeben. Bei maximaler NTA-Zugabe (2 mg/l) werden aus Rheinschwebstoff ca. 1,6 $\mu\text{mol/l}$ SM herausgelöst, aus Neckar-Sediment mit ca. 2,3 $\mu\text{mol/l}$ SM deutlich mehr. Die prozentuale Remobilisierung von Schwermetallen ist aber beim Rheinschwebstoff kaum größer als beim Neckar-Sediment, ca. 0,40% bzw. 0,37%.

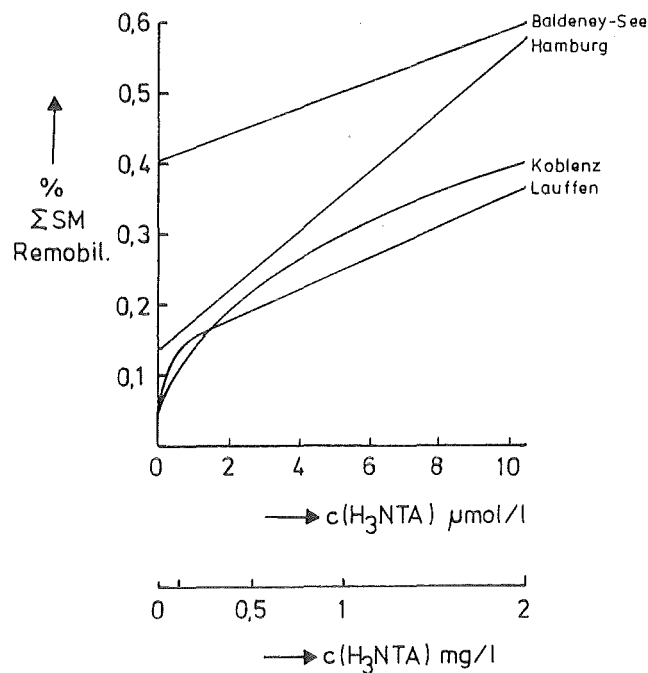


Abb.70 Summe der prozentualen Remobilisierung von Schwermetallen aus Feststoffen beim Äquilibrieren mit KRW2 und NTA

6.2.7.2. Statistischer Signifikanztest

Der Signifikanztest wurde von der Fa. Procter & Gamble in deren Rechenzentrum durchgeführt als Beitrag zur "Studie über die aquatische Umweltverträglichkeit von Nitrilotriessigsäure (NTA)" /15/, die von der GDCH für das Bundesinnenministerium angefertigt wurde⁺⁾. Dieser Test wird hier zur Information kurz wiedergegeben, um zu zeigen, daß derartige statistische Prüfungen, welche vor allem die Meßwertstreuung bewerten, zu Aussagen führen, die dem visuellen Eindruck der Meßdaten nicht immer entsprechen.

^{+) Herrn Professor Dr.H.Bernhardt, dem Obmann des NTA-Ausschusses, möchte ich für seine freundliche Unterstützung der Untersuchungen zur Remobilisierung herzlich danken.}

Für alle Meßpunkte wurden drei Versuche ausgeführt, wobei ein wesentliches Kriterium der "Signifikanz" die Standardabweichung ist. In den Fällen, in welchen die AAS-Analyse das Resultat "unter der Nachweisgrenze" lieferte, wurde von der Statistikabteilung der Fa. Procter & Gamble ein Verfahren angewandt, welches darauf beruht, daß Ersatzmeßwerte von 50%, 75% und 100% der Nachweisgrenze eingesetzt wurden (natürlich nur für die statistische Auswertung). Außerdem mußten auch die analytischen Ausreißer berücksichtigt werden.

Die statistische Auswertung (einseitiger T-Test, P = 95%) /16/ über alle Einzelergebnisse und mit Berücksichtigung der Meßfehlerbereiche hat zu den in Tabelle 19 zusammengestellten Zahlenwerten geführt. Eine Betrachtung der Tabelle zeigt, ab welcher Konzentration die von NTA bewirkte Remobilisierung statistisch gesichert ist. Es ist zu berücksichtigen, daß die "statistische Signifikanz" maßgeblich von der Streuung der Meßergebnisse beeinflusst wird und die aus den Mittelwerten erkennbare Tendenz nicht wiederzugeben vermag. Daher sind für eine Gesamtbetrachtung die Balkendiagramme mit einzubeziehen. Zur Verdeutlichung der Unterschiede zwischen der visuellen Betrachtung der Analysendaten und des statistischen Signifikanztestes sei folgendes Beispiel herangezogen. Im Fall Cd/Baldeney-See-Sediment kommt die statistische Auswertung zu dem Ergebnis, daß eine Remobilisierung durch NTA erst ab 2 mg/l H₃NTA signifikant ist. Abbildung 64 läßt aber deutlich erkennen, daß sowohl der Anstieg der

Tab.19 Statistische Auswertung der Remobilisierungsexperimente
(signifikante NTA-Konzentration in mg/l H₃NTA)

Kation	Baldeney- See-Sediment	Hafenschlamm Hamburg	Neckar-Sediment/ Lauffen	Rheinschweb- stoff/Koblenz
Zn	2	> 0,1	0,5	> 0,5
Cd	2 (0,5)	2	0,5	2
Ni	0,5	0,1	> 0,1	2
Cu	2	0,1	> 0,5	2
Pb	2	2	2	2

Cd-Konzentration im Wasser als auch die Abnahme des Cd-Gehaltes der eingesetzten Feststoffe direkt der NTA-Konzentration proportional ist. Man kommt so zu der Schlußfolgerung, daß bei jeder NTA-Konzentration eine gewisse Remobilisierung erfolgt, wie auch theoretisch zu erwarten ist. Ohne EDV-Programm würde man sagen, daß jedenfalls schon bei der niedrigsten untersuchten NTA-Konzentration der Effekt eindeutig erkennbar ist. Das anderslautende Ergebnis des EDV-Signifikanztestes kommt allein durch die große Standardabweichung des Meßpunktes bei 0,5 mg/l H₃NTA zustande ($c_{Cd} = 1,7 \pm 0,7 \mu\text{g/l}$).

6.3. Überlegungen zum Mechanismus der Remobilisierung

Die Remobilisierungsversuche mit NTA im vorhergehenden Abschnitt haben für die einzelnen Schwermetalle in den Feststoffproben sehr unterschiedliche Ergebnisse gezeigt, die sich nicht nur durch den Gehalt und die Bindungsart der Schwermetalle in den jeweiligen Feststoffen erklären lassen. Ein Beispiel dafür ist die Remobilisierung von Blei, welche aus dem Baldeney-See-Sediment und Rheinschwebstoff größer ist als aus dem Hamburger Hafenschlamm, obwohl der Hamburger Hafenschlamm die größte Blei-Konzentration aufweist. Aus dem Neckarsediment läßt sich durch NTA meßbar kein Blei remobilisieren. Andererseits ist jedoch die Nickel-Freisetzung aus dem Neckarsediment beträchtlich, obwohl das Neckar-Sediment weniger Nickel als Blei enthält. In Abbildung 71 ist die Kupfer-Freisetzung aus Rheinschwebstoff und Hafenschlamm Hamburg aufgetragen.

Aus dem Rheinschwebstoff, welcher ca. 64 $\mu\text{g Cu / g SST}$ enthält, löst sich beträchtlich weniger Kupfer mit der gleichen Komplexbildner-Konzentration als aus dem Hamburger Hafenschlamm mit ca. 1950 $\mu\text{g Cu / g Fst}$. Hierbei spielt sicherlich auch der hohe Gehalt an Schwermetall im Feststoff eine Rolle. Die Kupfer-Remobilisierung aus dem Rheinschwebstoff strebt ab 2 mg/l H₃NTA einem Grenzwert zu. Beim Hamburger Hafenschlamm steigt die Remobilisierungskurve im untersuchten NTA-Konzentrationsbereich jedoch immer noch steil an.

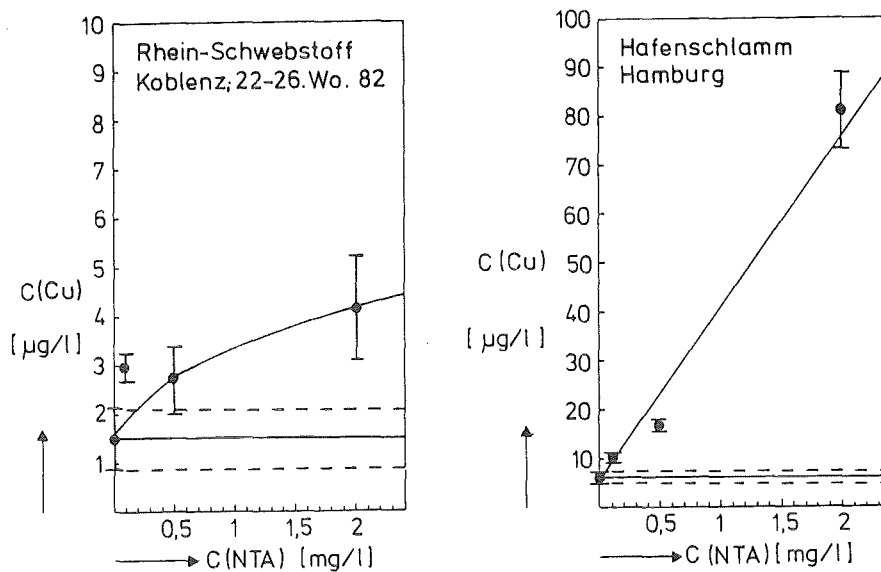


Abb.71 Kupfer-Remobilisierung aus Rheinschwebstoff und Hafenschlamm Hamburg durch NTA (1 g Fst. / l KRW2)

Diese Ergebnisse, die sich in gleicher Weise auch bei anderen Feststoffen zeigen, lassen darauf schließen, daß die Schwermetalle in unterschiedlichen Bindungsarten vorliegen. Ein Überblick über die möglichen Bindungsformen der Schwermetalle in den Feststoffen eines Gewässers läßt sich folgendermaßen geben.

- Schwerlösliche Verbindungen
(z.B. Oxide, Hydroxide, Sulfide, Carbonate, Phosphate)
- Adsorption an die Feststoffe und die Biomasse (z.B. nach Freundlich)
- Mitfällung mit schwerlöslichen Salzen (z.B. CaCO_3)
 - durch isomorphen Ersatz
 - durch nicht-isomorphen Einbau
- Bestandteil der ursprünglichen sedimentären Gesteine

Die Schwermetalle können zum einen als schwerlösliche Verbindungen vorliegen, wie Oxide, Sulfide, Carbonate oder Phosphate. Weiterhin können sie adsorbiert an Feststoffen oder Biomasse sein,

deren Adsorptionsisotherme sich, worauf noch näher eingegangen werden soll, z.B. nach der Freundlich-Gleichung beschreiben läßt. Aus der Lösungsphase können Schwermetalle zusammen mit schwerlöslichen Salzen gefällt werden, wie z.B. mit CaCO_3 . Die Schwermetalle können auf diese Weise isomorph eine Stelle im Kristallgitter ersetzen oder nicht-isomorph eingebaut sein. Außerdem können Schwermetalle als Bestandteile sedimentärer Gesteine vorliegen, z.B. in Schichtsilikaten.

Der größte Beitrag zur Remobilisierung durch organische Komplexbildner ist von den ersten beiden Bindungsarten zu erwarten. Dagegen erfordert die Rücklösung aus schwerlöslichen Salzen, die Schwermetalle in ihrer Matrix eingebaut enthalten, die Auflösung der Matrix. Das wäre in der Natur z.B. durch pH-Erniedrigung infolge Abwassereinleitungen oder durch den sauren Regen denkbar. Der Einfluß von Komplexbildnern, wie NTA, auf die Remobilisierung von Schwermetallen in dieser Bindungsform ist somit als sekundär anzusehen. Auf Schwermetalle in der vierten aufgeführten Bindungsart können Komplexbildner keinen Einfluß ausüben, da sie nur durch einen chemischen Aufschluß der Minerale in wesentlichem Umfang in Lösung gebracht werden können.

6.3.1. Rücklösung aus einfachen schwerlöslichen Salzen

Um näher untersuchen zu können, in Form welcher schwerlöslicher Salze die Schwermetalle auf den Feststoffen eventuell vorkommen können, wurde mit Hilfe des Gewässermodells in Verbindung mit dem Programm MULTI die Löslichkeit folgender Schwermetall-Verbindungen im Rheinwasser berechnet: MeCO_3 , Me(OH)_2 , MeO , $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$, MeS und für Kupfer auch Malachit $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (Me = zweiwertiges Metallkation). Dazu wurde die der angenommenen "Konzentration" des Schwebstoffes im Wasser entsprechende Schwermetall-Konzentration vorgelegt und berechnet, ob bzw. in welchem Ausmaß die betrachtete Verbindung im Gleichgewicht ausgefallen sein würde. Es wurden 35, 100 und 250 mg/l SST zugrunde gelegt und bei pH 7,7 und für 25°C die Schwermetall-Verteilung zwischen Feststoff und Lösungsphase berechnet. Eine Auflistung der Bildungskonstanten der berücksichtigten Schwermetallkomplexe in Lösung und der Löslichkeitsprodukte

der schwerlöslichen Schwermetallsalze ist im Anhang (Tab.A20 und A21) angegeben. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tabelle 20 zusammengestellt.

Bei der folgenden Betrachtung wurde davon ausgegangen, daß die einfachen Salze, wenn sie in Schwebstoffen vorliegen, ungefähr im Löslichkeitsgleichgewicht mit der wäßrigen Phase sein sollten, da in den untersuchten Gewässern eine ausreichende Kontaktzeit (eine Woche bis ein Jahr) gegeben ist.

- Carbonate: Die einfachen Carbonate von Cu, Zn, Cd, Pb und Ni sind stets zu 100% gelöst, d.h. sie können nicht in den Schwebstoffen vorliegen. Malachit ist ab einer Schwebstoff-Konzentration von 100 mg/l zum Teil ausgefallen, die verbleibende Konzentration an gelöstem Kupfer ist aber wesentlich größer als im Rhein gefunden wird. Da nun die überwiegende Menge des Kupfers sehr wahrscheinlich in gelöster Form in den Rhein eingetragen und dort an Schwebstoffe gebunden wird, ist auch das Vorkommen von Malachit sehr unwahrscheinlich.
- Oxide und Hydroxide: Die Hydroxide von Cu, Zn, Cd, Pb und Ni sind unter den angegebenen Bedingungen vollständig gelöst. Eisen ist dagegen zu mehr als 99,99% ausgefallen, d.h. nur 8 ng/l Fe sind in Lösung. Andere Untersuchungen haben tatsächlich ergeben /17/, daß vermutlich der größte Teil des im filtrierten Rheinwasser meßbaren Eisens als amorphes Hydroxid vorliegt.
- Phosphate: Die Phosphate aller hier betrachteten Metalle sind unter den angenommenen Bedingungen vollständig gelöst. Bei der Berechnung der Eisen-Löslichkeit aus FePO_4 (Strengit) entspricht das Ergebnis demjenigen der Rechnung mit Fe(OH)_3 . Der im Gegensatz zu Fe(OH)_3 leichter lösliche Strengit "wandelt" sich rechnerisch in Fe(OH)_3 um.
- Sulfide: Die Sulfide von Cu, Cd, Pb, Ni und Zn sind unter den angegebenen Bedingungen zu mehr als 99% ausgefallen. Die Löslichkeit im Gleichgewicht ist jedoch weitaus geringer als die tatsächlich gemessene Konzentration im Rheinwasser. Das bedeutet, daß die Sulfide entweder nicht vorliegen oder aber die Konzentration der Schwermetalle nicht von der Löslichkeit der Sulfide bestimmt wird. Bei der relativ hohen Sauerstoff-Konzentration

Tab.20 Berechnung der Löslichkeit von Schwermetallverbindungen im Rheinwasser (pH : 7,7 ; T : 25°C)
(Angabe der gelösten Schwermetallkonzentrationen)

SST mg/l		35	100	250
- dem Gehalt des Schwebstoffes entsprechende "Ausgangskonzentration" in µg/l	Cu^{2+} Zn^{2+} Cd^{2+} Pb^{2+} Ni^{2+} Fe^{3+}	7,49 35,49 0,075 7,012 2,277 700	21,4 101,4 0,214 20,03 6,505 2000	53,5 253,5 0,534 50,09 16,26 5000
im Gleichgewicht in Lösung				
- Carbonate MeCO_3		Cu, Zn, Cd, Pb, Ni : 100%		
- Malachit $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$		100%	96%	39%
- Hydroxide $\text{Me}(\text{OH})_2$		Cu, Zn, Cd, Pb, Ni : 100%		
		Fe ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) : 0,0001%		
- Oxide MeO		Cu, Zn, Cd, Pb, Ni : 100%		
- Phosphate $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$		Cu, Zn, Cd, Pb, Ni : 100%		
- Sulfide MeS		Cu, Pb, Ni : weniger als 0,01%		
	Zn	0,24%	0,17%	0,07%
	Cd	1,6%	1,2%	0,48%

des Rheinwassers ist die Konzentration des Sulfid-Anions sehr gering. Es wäre auch plausibel, daß Sulfid-Minerale nur eine sehr geringe Lösegeschwindigkeit im Rheinwasser haben.

Zusammenfassend führen die Berechnungen zu der Schlußfolgerung, daß die betrachteten Verbindungen, mit Ausnahme des Eisens, nicht für die Konzentration der gelösten Schwermetalle im Rheinwasser und für die Remobilisierung durch NTA verantwortlich gemacht werden können.

6.3.2. Maximale Remobilisierbarkeit

Hinsichtlich der Remobilisierbarkeit liegen die Schwermetalle in zwei verschiedenen Arten vor. Dies sind zum einen solche, die beim Vorhandensein von Komplexbildner remobilisierbar sind, und andere, die nicht in Lösung gehen. Interessant war in diesem Zusammenhang, welche Menge an Schwermetall durch NTA maximal in Lösung gebracht werden kann. Dazu wurden die vier für die Versuche in Kapitel 6.2. verwendeten Feststoffe mit jeweils 1 g/l H_3NTA pro 1 g/l Fst. versetzt und die Remobilisierung von Kupfer, Nickel und Zink gemessen. Durch dieses hohe NTA/Feststoff-Verhältnis war gewährleistet, daß NTA in größerer Konzentration als die Summe der Schwermetalle vorliegt. Die in Lösung gegangenen Schwermetall-Konzentrationen sind in Tabelle 21 zusammengefaßt.

Von der gesamten Kupfer-Menge auf den Feststoffen sind ca. 65-80% remobilisierbar. Nickel geht aus dem Neckarsediment und dem Rheinschwebstoff weniger in Lösung (ca. 35-45%) als aus den beiden übrigen Feststoffen (ca. 70-80%). Die Freisetzung von Zink liegt etwas über derjenigen von Kupfer, bei ca. 75-85%. Es ist demnach ein beträchtlicher Teil der Schwebstoffe durch starke Komplexbildner nicht in Lösung zu bringen, liegt also in anderen Bindungsformen vor.

Tab.21 Durch 1 g/l H₃NTA remobilisierbare Konzentrationen
an Kupfer, Nickel und Zink (1 g/l Fst)

	Vers.- Nr.	Einwaage Fst mg	KRW2 ml	pH-Wert nach nach Versuchsende
Rhein/	1	268,1	268,6	7,06
Koblenz	2	254,7	264,7	6,60
	3	255,5	265,3	6,82

Hafenschlamm	1	264,4	269,7	6,28
Hamburg	2	255,0	267,6	6,19
	3	261,8	266,8	6,45

Neckar/	1	263,7	265,3	6,63
Lauffen	2	265,5	265,5	6,66
	3	265,9	265,1	6,53

Baldeney-	1	260,7	266,6	6,59
See	2	252,6	266,6	6,16
	3	260,0	268,5	6,20

Kupfer

	Vers.- Nr.	Konzentration im Fst µg/g Fst	remobilisierte SM-Konzentrationen Mittelwerte			
			µg/l KRW2	% Fst	µg/l KRW2	% Fst
Rhein/	1		42	65,7	41,7	66,8
Koblenz	2	64,0	46	74,7	± 4,5	± 7,4
	3		37	60,0		

Hafenschlamm	1		1160	60,6		
Hamburg	2	1952,1	1376	74,0	1285,3	67,8
	3		1320	68,9	± 112,1	± 6,8

Fortsetzung der Tab.21

	Vers.- Konzentration		remobilisierte SM-Konzentrationen			
	Nr.	im Fst µg/g Fst	µg/l KRW2	% Fst	Mittelwerte µg/l KRW2 % Fst	
Neckar/	1		217	82,6	205,3	77,5
Lauffen	2	268,4	161	60,7	± 39,8	± 14,9
	3		238	89,1		

Nickel

	Vers.- Konzentration		remobilisierte SM-Konzentrationen			
	Nr.	im Fst µg/g Fst	µg/l KRW2	% Fst	Mittelwerte µg/l KRW2 % Fst	
Rhein/	1		13	28,1	16,0	35,6
Koblenz	2	46,3	24	53,9	± 7,0	± 16,0
	3		11	24,7		
Hafenschlamm	1		62	57,1	74,3	69,0
Hamburg	2	110,7	60	56,9	± 23,1	± 20,8
	3		101	93,0		
Neckar/	1		38	47,0	35,3	43,5
Lauffen	2	81,4	35	43,0	± 2,5	± 3,3
	3		33	40,4		
Baldeney-	1		138	76,6	136,0	76,5
See	2	184,33	135	77,3	± 1,7	± 0,9
	3		135	75,6		

Fortsetzung der Tab.21

Zink

	Vers.- Nr.	Konzentration	remobilisierte SM-Konzentrationen			
		im Fst µg/g Fst	µg/l KRW2	% Fst	Mittelwerte µg/l KRW2	% Fst
Rhein/ Koblenz	1	348,2	265	79,1	252,5	75,4
	2		240	71,6	± 17,7	± 5,3
Hafenschlamm	1	2342	1940	84,5	1836,7	80,7
Hamburg	2		1795	80,4	± 90,0	± 3,7
	3		1775	77,2		
Neckar/ Lauffen	1	936,7	745	80,0	716,0	76,5
	2		668	71,3	± 41,9	± 4,6
	3		735	78,2		
Baldeney- See	1	2739	2338	90,1	2263	86,3
	2		2188	82,5	± 106,1	± 5,4

6.3.3. Beschreibung des Remobilisierungsvorganges von Zink durch NTA mit Hilfe einer modifizierten Freundlich-Gleichung

Unter der Voraussetzung, daß die remobilisierbaren Schwermetalle adsorbiert auf den Feststoffen vorliegen, könnte man den Remobilisierungsvorgang als eine Umkehrung der Adsorption auffassen. Er sollte sich nach einer der bekannten Adsorptionsisothermen beschreiben lassen. Um dies zu überprüfen, wurden das Neckarsediment und ein Rheinschwebstoff mit jeweils 1; 2,5; 5; 10; 15 und 20 mg/l H₃NTA versetzt und die Rücklösung von Zink gemessen, dessen remobilisierbarer Anteil, wie zuvor gezeigt, am größten ist. Für diese Experimente wurde eine andere Schwebstoffprobe (vom 24.5.82) mit einem Zink-Gehalt von 1014 µg/g SST verwendet. Bei den Versuchen über die Remobilisierung von Zink aus Rheinschwebstoff wurde KRW1 eingesetzt. Dieses Modellwasser hat an der Luft einen höheren pH als KRW2. Die Ergebnisse sind in Tabelle 22 zusammengestellt.

Die Meßwerte wurden nach einer modifizierten Freundlich-Gleichung ausgewertet.

$$\text{Freundlich-Gleichung} : \quad Q = A \cdot c_M^R \quad (12)$$

mit Q : Restbeladung am betreffenden Schwermetall

A : Konstante

c_M : in Lösung gegangene Konzentration an freiem Metallkation

R : Exponent

Die Konzentration des freien Kations läßt sich unter Berücksichtigung der Komplexbildung mit dem Liganden X anhand der folgenden beiden Gleichungen ableiten:

$$K = \frac{c_{MX}}{c_M \cdot c_X} \quad (13)$$

$$c_{MO} = c_M + c_{MX} \quad (14)$$

mit K : Komplexbildungskonstante

c_{MX} : Konzentration des Komplexes

c_X : Ligandenanionen-Konzentration

c_{MO} : Gesamtkonzentration an Metall in Lösung

Tab.22 Remobilisierung von Zink aus Rheinschwebstoff und Neckarsediment

Rheinschwebstoff (3020 mg/l SST)

Konzentration an H ₃ NTA mg/l	Zink-Konzentrationen in KRW1 - Mittelwerte nach der Remobilisierung			
	µg/l	µmol/l	%	pH
0	54,0 ± 9,90	0,826 ± 0,151	1,76 ± 0,32	8,24
1	183,0 ± 9,90	2,799 ± 0,151	5,98 ± 0,31	8,25
2,5	396,5 ± 14,85	6,065 ± 0,227	12,94 ± 0,48	8,27
5	667,0 ± 63,64	10,202 ± 0,973	21,98 ± 2,10	8,46
10	954,0 ± 14,14	14,592 ± 0,216	30,73 ± 0,46	8,53
15	1095,0 ± 77,78	16,748 ± 1,190	35,98 ± 2,56	8,41
20	1227,5 ± 10,61	18,775 ± 0,162	40,35 ± 0,35	8,49

Neckarsediment (1200 mg/l Fst)

Konzentration an H ₃ NTA mg/l	Zink-Konzentrationen in KRW2 - Mittelwerte nach der Remobilisierung			
	µg/l	µmol/l	%	pH
0	n.m.	n.m.	n.m.	7,64
1	114,0 ± 22,6	1,744 ± 0,346	10,34 ± 2,26	7,73
2,5	212,5 ± 10,6	3,250 ± 0,162	18,86 ± 1,08	7,89
5	295,5 ± 31,8	4,520 ± 0,486	26,24 ± 2,21	7,80
10	410,5 ± 17,7	6,279 ± 0,271	37,75 ± 1,70	7,74
15	470,0 ± 14,2	7,189 ± 0,220	41,75 ± 0,06	7,81
20	414,0 ± 22,6	6,332 ± 0,346	36,60 ± 2,28	7,70

Nachweisgrenze : 30 µg/l Zn (Flamme) n.m. = nicht meßbar

Somit ergibt sich:

$$c_M = \frac{c_{MO}}{1 + K \cdot c_X} \quad (15)$$

Diese Gleichung wird in (12) eingesetzt. Nach Logarithmieren erhält man:

$$\log Q = \log A + R \cdot \log c_{MO} - R \cdot \log (1 + K \cdot c_X) \quad (16)$$

Unter der Voraussetzung, daß die Komplexbildner-Konzentration die Gesamtkonzentration an Zentralatom übersteigt, bei konstantem pH und bei großer Bildungskonstante, welches für Schwermetall-NTA-Komplexe zutrifft, läßt sich die Ligandenanionen-Konzentration c_X durch die Gesamtkonzentration an Ligand c_{XO} ersetzen. Damit ist für $(1 + K \cdot c_X)$ näherungsweise c_{XO} einsetzbar und Gleichung (16) wird zu:

$$\log Q = \log A + R' \cdot \log \frac{c_{MO}}{c_{XO}} \quad (17)$$

Die Remobilisierungsexperimente für Zink aus Rheinschwebstoff und Neckarsediment wurden aufgrund der Annahme dieser Geradengleichung zur Beschreibung des Remobilisierungsverlaufs ausgewertet (Tab.23) und $\log Q$ gegen $\log c_{MO} / c_{XO}$ aufgetragen. Mit dieser Darstellung wird im Gegensatz zu der sonst üblichen Auftragung über der Gleichgewichtskonzentration an Metall-Kation allein auch der Einfluß des Komplexbildners auf den Verlauf der Remobilisierung zum Ausdruck gebracht. Die Darstellung der Ergebnisse befindet sich in Abbildung 72. Bei jeder der beiden Meßserien ist ein Punkt als analytischer "Ausreißer" zu betrachten. Sie wurden bei der Auftragung in Abbildung 72 ausgelassen.

Die Auswertungen ergaben Geraden mit fast gleicher Steigung (1,887 bzw. 1,818). Die Rücklösung von Zink aus den Feststoffen läßt sich somit gut unter Annahme einer mit Komplexbildung gekoppelten Desorption beschreiben und bestätigt die Annahme, daß der remobilisierbare Anteil dieses Schwermetalls adsorbiert vorliegt.

Tab.23 Auswertung der Remobilisierungsversuche für Zink nach Gleichung (17)

Zink aus Rheinschwebstoff (24.5.82)

Konzentration im Rheinschwebstoff : 1014 µg/g SST

75% des Zinks sind remobilisierbar : $Q_0 = 760,5$ µg/g SST

c_{Xo}	c_{Zn} aus 3020 mg SST	c_{Mo} c_{Zn} aus 1000 mg SST	$Q = Q_0 -$ c_{Mo}	log Q	log $\frac{c_{Mo}}{c_{Xo}}$
mg/l H ₃ NTA	µg/l	µg/l	µg/g	µg/g	
1	129,0	42,72	717,8	2,856	-1,369
2,5	342,5	113,4	646,8	2,811	-1,343
5	613,0	203,0	557,5	2,746	-1,391
10	900,0	298,0	462,5	2,665	-1,526
15	1041,0	344,7	415,8	2,619	-1,638
20	1173,5	388,6	371,9	2,570	-1,712

Zink aus Neckarsediment

Konzentration im Neckarsediment : 936,7 µg/g Fst

77% des Zinks sind remobilisierbar : $Q_0 = 721,3$ µg/g Fst

c_{Xo}	c_{Zn} aus 1200 mg Fst	c_{Mo} c_{Zn} aus 1000 mg Fst	$Q = Q_0 -$ c_{Mo}	log Q	log $\frac{c_{Mo}}{c_{Xo}}$
mg/l H ₃ NTA	µg/l	µg/l	µg/g	µg/g	
1	114,0	95,0	626,3	2,797	-1,022
2,5	212,5	177,1	544,2	2,736	-1,150
5	295,5	246,3	475,0	2,677	-1,308
10	410,5	342,1	379,2	2,579	-1,466
15	470,0	391,7	329,6	2,518	-1,583
20	414,0	345,0	376,3	2,576	-1,763

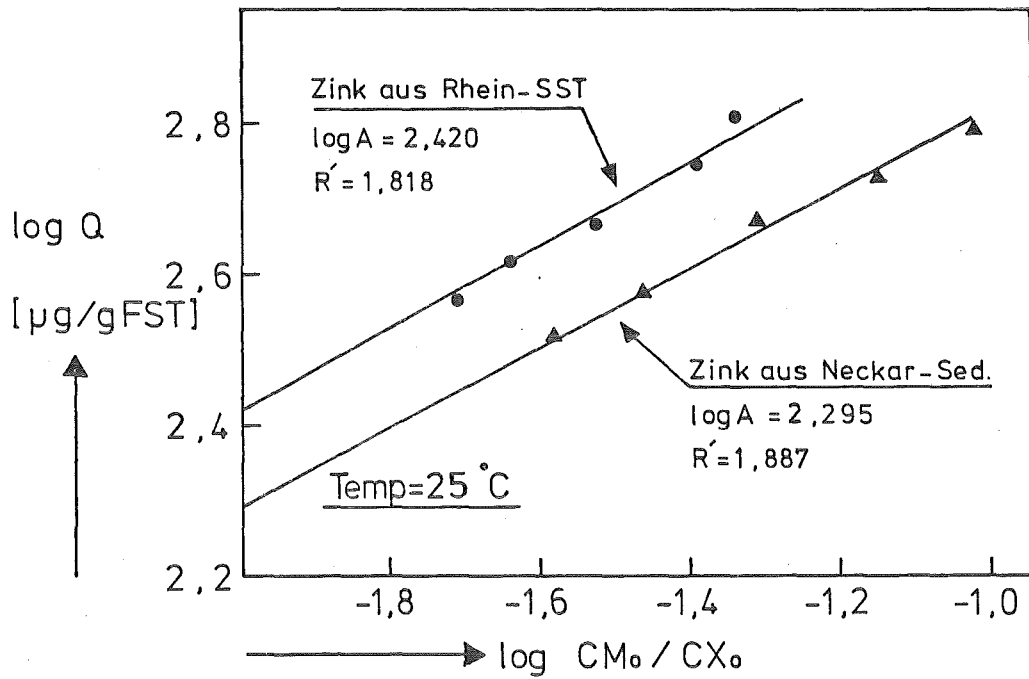


Abb.72 Remobilisierung von Zink aus Neckarsediment und Rheinschwebstoff (Auswertung nach Gleichung (17))

6.4. Literatur zu Kapitel 6

- /1/ Förstner,U. et al.: Einfluß von NTA auf die Sorption von Schwermetallen an definierten Feststoffphasen (Calcit, Illit, Montmorillonit, Algenzellwände). Vom Wasser 61 (1983) in Vorbereitung
- /2/ Salomons,W. und Van Pagee,J.A. : Invloed van Fosfaatsubstituenten op Metaalconcentraties in de Nederlandse Wateren. Verslag Literatuuronderzoek. Delft Hydraulics Laboratory (1980)
- /3/ Salomons,W. and Van Pagee,J.A.: Prediction of NTA levels in river systems and their effect on metal concentration. Proc.Intern.Conf. Heavy Metals in the Environment. Amsterdam, Sept. 1981, pp.694-697
- /4/ Banat,K., Förstner,U. and Müller,G.: Experimental mobilization of metals from aquatic sediments by nitrilotriacetic acid. Chem.Geol. 14, 199-207 (1974)
- /5/ Chau,Y.K. and Shiomi,M.T.: Complexing properties of nitrilotriacetic acid in the lake environment. Water, Air and Soil Pollution 1, 149-164 (1972)
- /6/ Gregor,C.D.: Solubilization of lead in lake and reservoir sediments by NTA. Environ.Sci.Technol. 6, 278-279 (1972)
- /7/ Meisch,H.U. und Becker,L.J.M.: Die Remobilisierung von Blei aus Flußsedimenten in Gegenwart von Komplexbildnern. Vom Wasser 50, 75-92 (1978)
- /8/ Müller,G. and Förstner,U.: Experimental mobilization of copper and zinc from aquatic sediments by some polyphosphate substitutes in detergents. Z.Wasser Abwasser Forschung 9, 150-152 (1976)
- /9/ Sanchez,I. and Lee,G.F.: Sorption of copper on Lake Monona sediments - effect of NTA on copper release from sediments. Water Research 7, 587-593 (1973)

- /10/ Singer, P.C.: Influence of dissolved organics on the fate of metals in aquatic systems. Preprints of papers. National Meet. Div. Environ. Chem. Amer. Chem. Soc. 15, 43-46 (1975)
- /11/ Zitko, V. and Carson, W.V.: Release of heavy metals from sediments by nitrilotriacetic acid (NTA). Chemosphere 3, 113-118 (1972)
- /12/ Taylor, J.K. et al.: Interaction of nitrilotriacetic acid with suspended and bottom material. U.S. EPA, Water Pollution Control Research Series, 16020 GFR 07/71, 31 pp. (1971)
- /13/ Dietz, F., Frank, H.-D. und Koppe, P.: Bestimmung des Remobilisierungspotentials von Wässern gegenüber Schwermetallverbindungen. Z. Wasser Abwasser Forschung 8, 104-113 (1975)
- /14/ Allen, H.E. and Boonlayongoor, C.: Mobilization of metals from sediment by NTA. Verh. Internat. Verein. Limnol. 20, 1956-1962 (1978)
- /15/ Bernhardt, H. (Hrsg.) u. Mitarbeiter: Studie über die aquatische Umweltverträglichkeit von Nitrilotriessigsäure (NTA). Durchgeführt im Auftrag des BMI, mit Mitteln des BMFT von der NTA-Koordinierungsgruppe im Hauptausschuß Phosphate und Detergentien. Fachgruppe Wasserchemie in der GDCH. 1984
- /16/ Heinhold, J. und Gaede, K.-W.: Ingenieur-Statistik. R. Oldenbourg Verlag. München Wien 1972, 388 S.
- /17/ Palmer, W.: Untersuchungen über die Natur der hohen Eisenkonzentration im Rheinwasser. Diplomarbeit Universität Karlsruhe, Dezember 1983

7. Meß- und Analysenverfahren

pH-Wert

Zur Messung der pH-Werte wurde ein Knick-Präzisions-pH-Meter, Typ 540, und eine Glas-Kalomeleinstabmeßkette der Firma Schott verwendet. Für die Eichung der Elektrode wurden vier NBS-Standardpuffer-Lösungen eingesetzt, deren pH-Werte im Temperaturbereich 5-30°C in folgender Tabelle zusammengestellt sind.

Tab.24 pH-Werte der Pufferlösungen bei 5-30°C /1 /

Temperatur °C	0,05 M KH-Phtalat	0,025 M KH ₂ PO ₄ 0,025 M Na ₂ HPO ₄	0,008695 M KH ₂ PO ₄ 0,03043 M Na ₂ HPO ₄	0,01 M Na ₂ B ₄ O ₇ · 10 H ₂ O
5	3,999	6,951	7,500	9,395
10	3,998	6,923	7,472	9,332
15	3,999	6,900	7,448	9,276
20	4,002	6,881	7,429	9,225
25	4,008	6,865	7,413	9,180
30	4,015	6,853	7,400	9,139

Die Elektrodenpotentiale E für diese Puffer bei jeweils gleicher Temperatur wurden in mV auf dem Meßgerät abgelesen und durch lineare Regression die Konstanten der Elektrodengleichung $pH = pH_0 + St \cdot E$ berechnet (mit pH_0 : Elektrodennullpunkt, St : reziproke Elektrodensteilheit). Der pH-Wert der Meßlösungen ließ sich so durch Messen des Potentials E und Umrechnen mit der Elektrodengleichung ermitteln. Es wurden jeweils vor und nach einer Serie von Meßlösungen die Elektrodenkonstanten ermittelt und jeweils die Mittelwerte zur Auswertung verwendet.

Kohlensäure

Die Bestimmung der Kohlensäuresumme (TIC) in den KRW-Lösungen wurde durch Messung des anorganischen Kohlenstoffs im Maihak-UV-DOC-Analysator UN-4N1 vorgenommen. Vor und nach Eingabe der Meßlösungen wurden jeweils zweimal drei Eichpunkte gemessen, deren Mittelwerte in einem Diagramm aufgetragen eine Eichgerade für die Analyse der Kohlensäure in den KRW-Proben ergaben. Die Eichlösungen waren Lösungen mit verschiedenen Einwaagen an Na_2CO_3 , die so gewählt wurden, daß die zu bestimmenden TIC-Werte innerhalb der Eichgeraden lagen.

Eichlösungen:

25 mg/l $\text{C}_{\text{anorg.}}$: 44,2 mg Na_2CO_3 / 200 ml Lösung
30 mg/l $\text{C}_{\text{anorg.}}$: 53,0 mg Na_2CO_3 / 200 ml Lösung
35 mg/l $\text{C}_{\text{anorg.}}$: 61.8 mg Na_2CO_3 / 200 ml Lösung

Das verwendete Na_2CO_3 (p.a. Substanz, Firma Merck) wurde zuvor im Platintiegel bei 280°C 2 Stunden lang getrocknet. Die Herstellung der Eichlösungen erfolgte unter Argon-Atmosphäre mit im Argonstrom ausgekochtem, doppelt destilliertem Wasser.

Calcium

Der Ca-Gehalt der CaCl_2 -Stammlösungen zur Herstellung des künstlichen Rheinwassers wurde gravimetrisch bestimmt. Bei den Untersuchungen zum Kalkabscheidevermögen des KRW (Kap.5) wurden sowohl gravimetrische Analysen als auch Messungen mit einem Atomabsorptionsspektrometer (Perkin-Elmer-Gerät, Typ 2380) durchgeführt und der Mittelwert aus allen Bestimmungen eingesetzt.

Die gravimetrische Analyse wurde nach Treadwell /2 / durch Fällen als CaC_2O_4 und Auswiegen als CaO vorgenommen. Bei der CaCl_2 -Stammlösung konnte direkt mit 0,1 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung CaC_2O_4 gefällt werden. Bei den Lösungen aus den Untersuchungen mit KRW war die Ca-Konzentration für die gravimetrische Analyse zu gering, so daß zuvor eine Konzentrierung erfolgen mußte. Es wurden hierfür 500 ml Probelösung nach Zugabe von Ammoniakpuffer ($\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$) und Verset-

zen mit 12 ml 0,1 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung auf etwa 200 ml eingedampft. Anschließend mußte erneut etwas NH_3 zugegeben werden, um den pH-Wert wieder auf ungefähr 8 einzustellen. Der ausgefallene Niederschlag wurde in beiden Fällen über Nacht stehen gelassen und anschließend über eine Filterfritte (1 A1) abgutscht. Nach Trocknen der Filterfritte bei 100°C im Trockenschrank wurde zweimal im Simons-Müller-Ofen bei 1000°C geglüht und das so erhaltene CaO bei Wägezimmertemperatur ausgewogen.

Für die Ca-Bestimmungen im künstlichen Rheinwasser durch AAS wurde das Spektrometer mit Lösungen geeicht, die Ca in der gleichen Matrix wie die Meßlösungen enthielten. Es wurden hierfür drei Verdünnungen des künstlichen Rheinwassers hergestellt, dessen Ca^{2+} -Gehalt zuvor durch gravimetrische Analyse bestimmt worden war. Folgende drei Eichlösungen kamen zum Einsatz:

2,07 mg/l Ca^{2+}	:	6,0 ml KRW / 250 ml Lösung
4,32 mg/l Ca^{2+}	:	12,5 ml KRW / 250 ml Lösung
6,22 mg/l Ca^{2+}	:	18,0 ml KRW / 250 ml Lösung

Die Probelösungen wurden vor der Messung mit H_2O bidest. 1:20 verdünnt, d.h. 12,5 ml Probelösung auf 250 ml Meßlösung.

Aluminium

Aluminium wurde nach einer Vorschrift von Merck durch Titration mit Xylenolorange als Indikator bestimmt. Diese Analysenmethode gilt für Lösungen mit einem Al-Gehalt zwischen etwa 10-100 mg Al. Hierfür wurde die zu bestimmende Probe mit 50 ml 0,1 M Titriplex-III-Lösung (Äthylendinitrilotetraacetat Dinatriumsalz) und 2 ml 1 N HCl versetzt, kurz aufgeköcht und 10 Minuten auf dem siedenden Wasserbad belassen. Nach dem Abkühlen wurde durch Zugabe von Natriumacetat ein pH-Wert von 5-6 eingestellt. Anschließend wurden etwa 30-50 mg Xylenolorange-Indikator-Verreibung zugesetzt und mit 0,1 M Zinksulfat-Lösung bis zum deutlichen und scharfen Umschlag von Gelb nach Rot titriert.

Schwermetallverunreinigungen der Aufschlußsäure

Die für den Naßaufschluß der Schwebstoffe verwendeten Reagenzien weisen laut Herstellerangaben bereits Schwermetallverunreinigungen auf, welche bei der AAS-Bestimmung als Blindwert berücksichtigt werden müssen.

Tab.25 Maximale Verunreinigungen von HNO₃ und HClO₄ laut Herstellerangaben (Merck-Chemikalien)

	Ca	Mg	Pb	Fe	Cd	Cu	Ni	Zn
	µg/l Reagenz							
HClO ₄	300	300	30	600	30	60	60	60
HNO ₃	357	71,4	7,1	14,3	7,1	7,1	-	35,7

Für den Naßaufschluß wurden 31 ml Aufschlußsäure (HNO₃/HClO₄ = 6/4) eingesetzt. Nach Tabelle 25 ergibt sich daraus der in Tabelle 26 angegebene Metallgehalt der Aufschlußsäure.

Tab.26 Metallgehalt der eingesetzten Aufschlußsäure

	Ca	Mg	Pb	Fe	Cd	Cu	Ni	Zn
	µg / 31 ml Aufschlußsäure bzw. µg/100 ml Meßlösung							
theor.	10,36	5,05	0,508	7,71	0,50	0,88	0,74	1,41
gemes.	-	-	nm	-	0,13	nm	1,1	nm

Um die Genauigkeit der Messungen zu erhöhen, wurden die Kationen in der Aufschlußsäure mit AAS gemessen. Außer Cadmium und Nickel konnten wegen ihrer geringen Konzentrationen keine weiteren Schwermetalle gefunden werden. Daher wurden bei der Auswertung der AAS-Analysenwerte nur die Cadmium- und Nickelwerte in der Aufschlußsäure berücksichtigt.

Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

Die Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs der Rheinwasserproben erfolgte nach der Methode von Wagner /3 /. Es wurden in einem 500 ml Schliff-Erlenmeyerkolben 5 ml der Probelösung mit 50 ml bidestilliertem Wasser verdünnt und 1 g (entspricht etwa 1 Spatelspitze) HgO zur Maskierung von Chloridionen, wobei unzersetzbares HgCl₂ entsteht, zugegeben. Die Oxidation der organischen Inhaltsstoffe des Wassers erfolgte durch Chromschwefelsäure, dem als Katalysator Ag₂SO₄ beigelegt war. Zu der Lösung im Erlenmeyerkolben wurden 50 ml Chromschwefelsäure gegeben und die Lösung 2 h lang bei 140°C im Trockenschrank gehalten. Das nicht verbrauchte Dichromat wurde nach Beendigung der Oxidation und nach Abkühlen mit (NH₄)₂Fe(SO₄)₂-Lösung unter Verwendung von Ferroin als Indikator zurücktitriert. Zu jeder Probeserie wurden parallel zwei "Blindproben" bestehend aus bidestilliertem Wasser gemessen.

Phosphat

Die Phosphatanalyse der Schwebstoffe erfolgte nach der "Molybdänblau"-Methode in einer von Robertson /4 / modifizierten Form. Um den Gesamtphosphatgehalt zu bestimmen, wurden die Schwebstoffe zunächst auf 800°C erhitzt, wobei die die Phosphatanalyse störenden organischen Stoffe entfernt wurden, und danach ein HNO₃-Aufschluß vorgenommen (24 Stunden kochen). Nach Filtration über eine 1A1-Fritte wurden 30 ml der Aufschlußlösung in einen 100 ml-Meßkolben pipettiert. Dazu wurden 10 ml Säure-Molybdat-Reagenz gegeben und rasch erhitzt, bis die maximale Gelbfärbung des Ammonium-Molybdat-Phosphates eingetreten war (etwa nach 5 Minuten). Nach dem Abkühlen auf ca. 20°C wurde die Lösung mit bidest. Wasser auf fast 100 ml verdünnt, 2 ml Reduktionslösung zugesetzt und genau bis zur Eichmarke aufgefüllt. Die maximale Farbintensität des Molybdänblaus war nach etwa 5 Minuten erreicht. Anschließend wurde die Extinktion dieser Färbung an einem Spektralphotometer der Firma Zeiss, Typ PMQ 2, bei einer Wellenlänge von 700 nm gemessen. Als Blindprobe zur Einstellung des Nullwertes der Extinktion diente bidest. Wasser

Es wurde jeweils eine Dreifachbestimmung vorgenommen. Die Berechnung der P-Konzentrationen aus den Extinktionskoeffizienten erfolgte nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz : $E = \epsilon \cdot c_p \cdot d$ (mit E: gemessene Extinktion, ϵ : Extinktionskoeffizient, c_p : P-Konzentration, d: Küvettenschichtdicke). Der Extinktionskoeffizient ϵ wurde aus der Steigung einer Eichgeraden abgelesen, deren Punkte mit Eichlösungen bekannter P-Konzentration nach der oben beschriebenen Methode ermittelt wurden. Das Lambert-Beer'sche Gesetz ist bis 20 mg/l PO_4 erfüllt, bei höheren Konzentrationen muß verdünnt werden.

Das Säure-Molybdat- und das Reduktionsreagenz wurden wie nachfolgend beschrieben hergestellt.

Säure-Molybdat-Reagenz: 9,15 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ wurden in ca. 700 ml bidest.Wasser gelöst und dazu eine Lösung von 1,5 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ in 191 ml konz.HNO₃ gegeben. Nach Auffüllen auf 1 Liter wurde die Lösung in einer braunen Glasstopfenflasche im Kühlschrank aufbewahrt.

Reduktionsreagenz: 0,75 g 1-Amino-2-naphtol-4-sulfonsäure, 41,92 g Na_2SO_3 und 69,85 g $Na_2S_2O_5$. Die Sulfonsäure wurde mit etwas Natriumsulfit in einem kleinem Mörser pulverisiert. Die übrigen Substanzen wurden in ca. 950 ml bidest.Wasser gelöst, die Sulfonsäure zugegeben und auf 1 Liter aufgefüllt. Die Lösung wurde ebenfalls in brauner Flasche im Kühlschrank aufbewahrt.

7.1. Literatur zu Kapitel 7

- /1/ Bates, R.G.: Determination of pH. Theory and Practice. 435 pp. J. Wiley & Sons, 1964
- /2/ Treadwell, F.P. und Treadwell, W.D.: Kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie, II. Band, 757 S., Franz Deuticke, Leipzig und Wien, 1949
- /3/ Wagner, R.: Eine Modifikation der Kaliumdichromatmethode zur Bestimmung des totalen Sauerstoffbedarfs organischer Stoffe. Vom Wasser 41, 1-26 (1973)
- /4/ Robertson, R.S.: Rapid method for estimation of total phosphate in water. J. Amer. Water Works Assoc. 52, 483-491 (1960)

8. Anhang

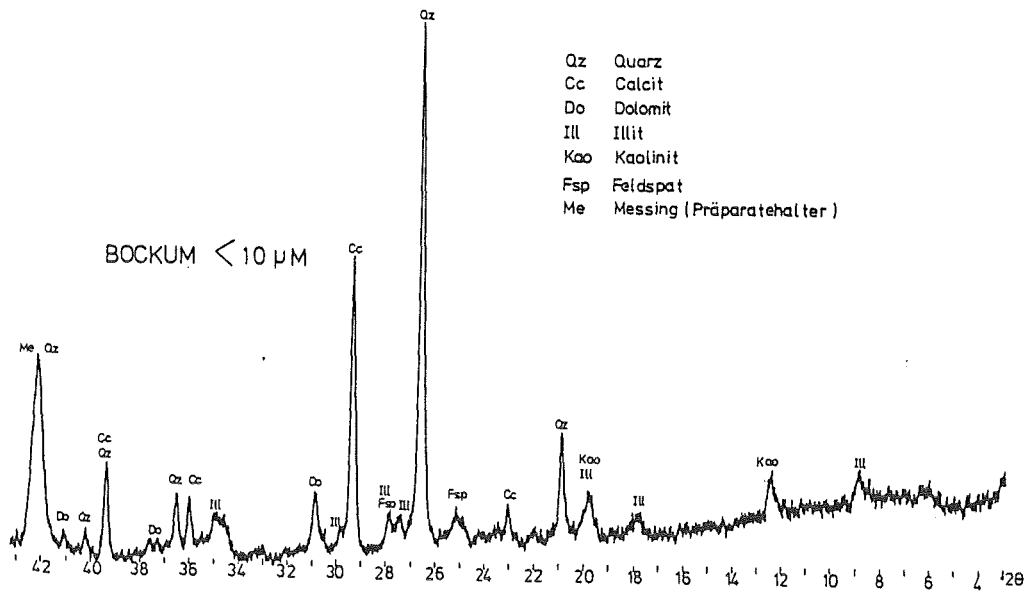


Abb.A1 Röntgendiagramm der Korngrößenfraktion $< 10 \mu\text{m}$ des Rheinschwebstoffs von Bockum des Monats Juli

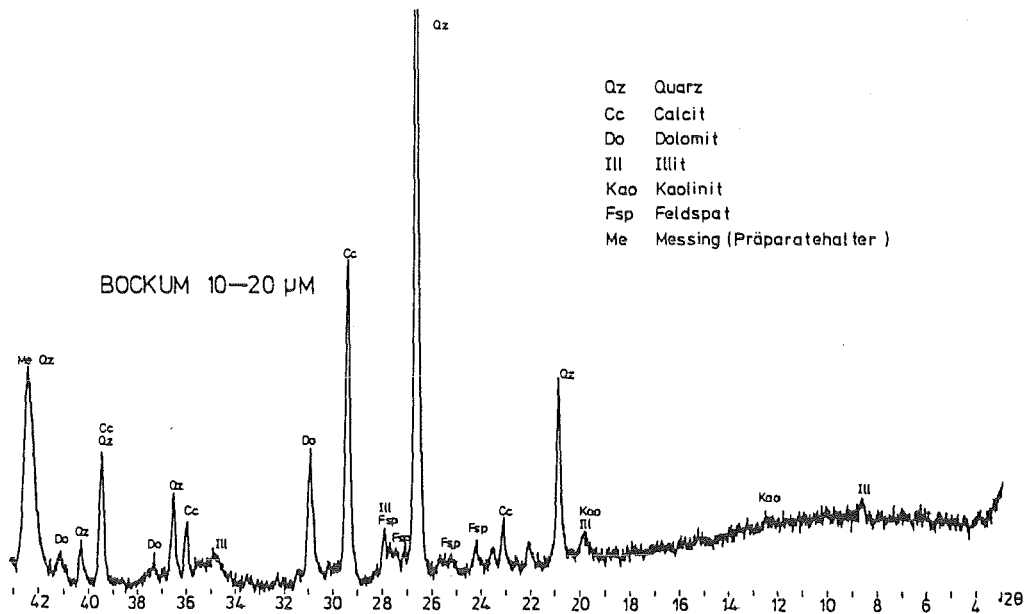


Abb.A2 Röntgendiagramm der Korngrößenfraktion $10-20 \mu\text{m}$ des Rheinschwebstoffs von Bockum des Monats Juli

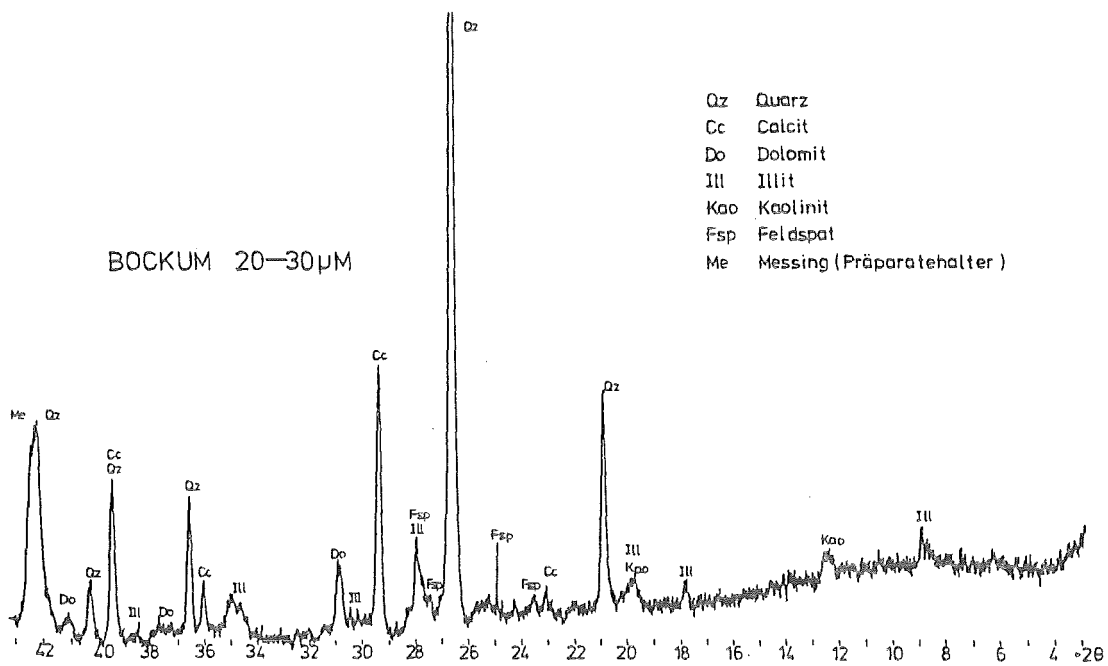


Abb.A3 Röntgendiagramm der Korngrößenfraktion 20-30 µm des Rheinschwebstoffs von Bockum des Monats Juli

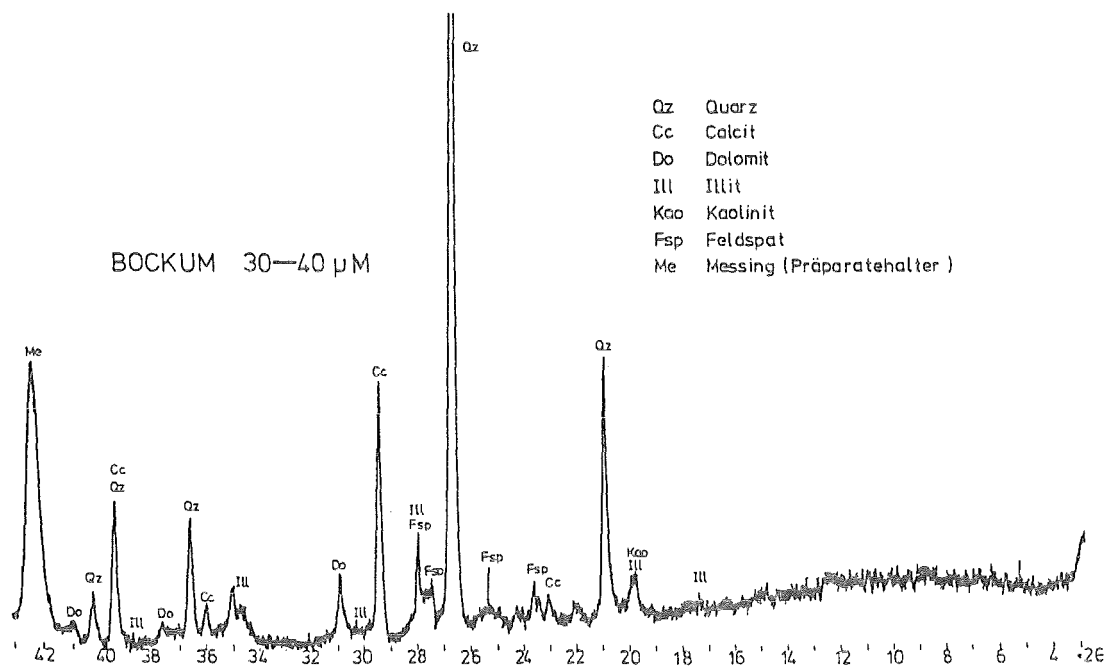


Abb.A4 Röntgendiagramm der Korngrößenfraktion 30-40 µm des Rheinschwebstoffs von Bockum des Monats Juli

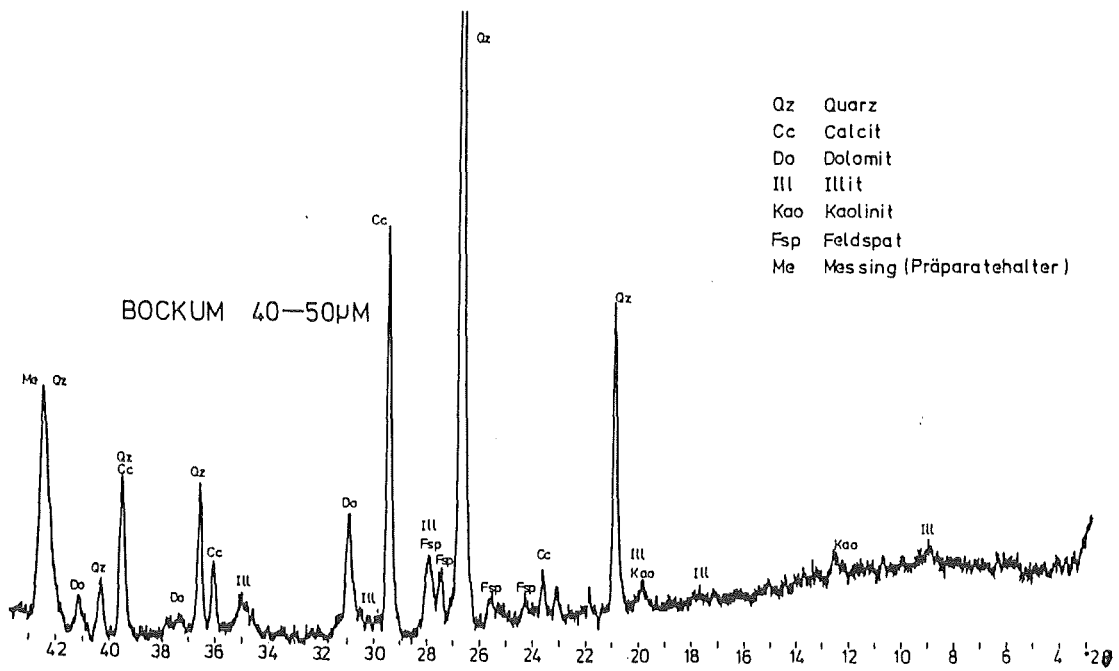


Abb.A5 Röntgendiagramm der Korngrößenfraktion 40-50 µm des Rheinschwebstoffs von Bockum des Monats Juli

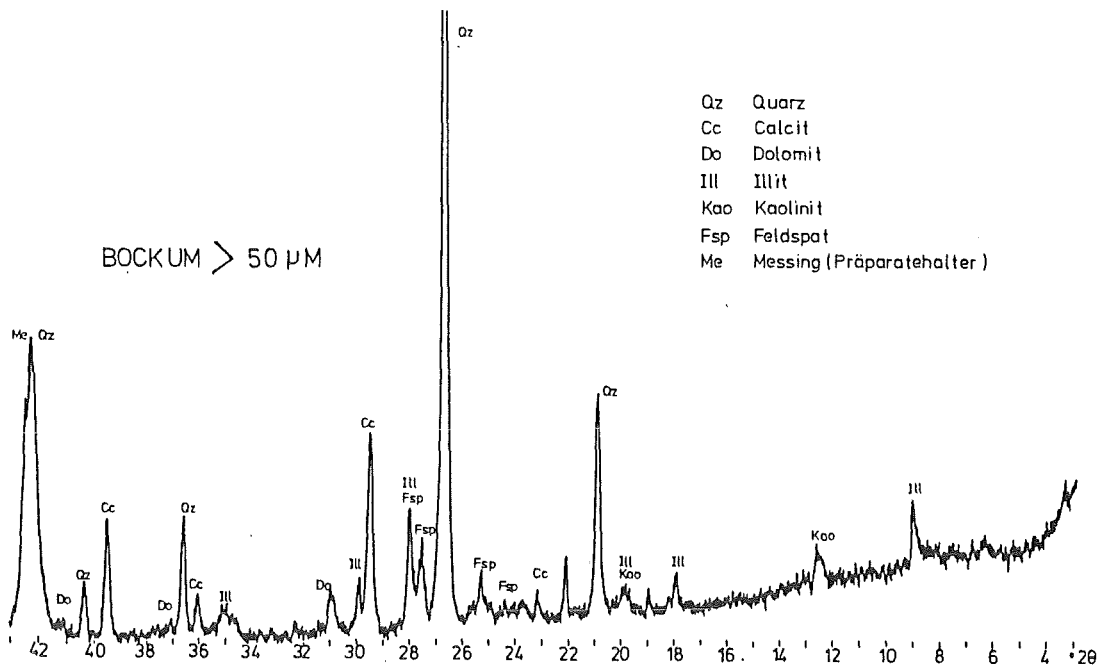


Abb.A6 Röntgendiagramm der Korngrößenfraktion >50 µm des Rheinschwebstoffs von Bockum des Monats Juli

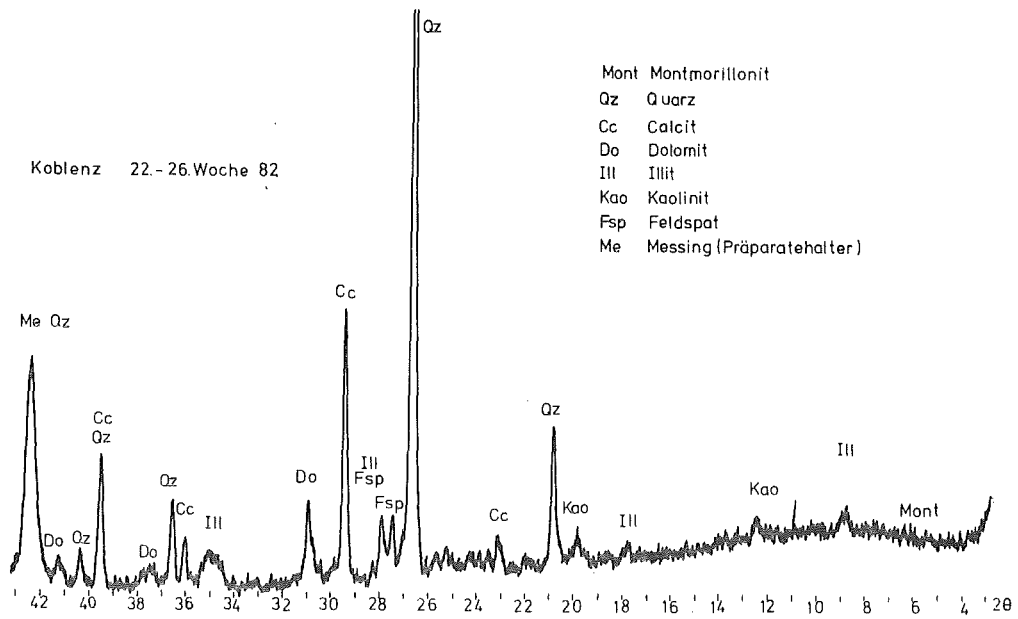


Abb.A7 Röntgendiagramm des Rheinschwebstoffs von Koblenz (22.-26. Woche 82)

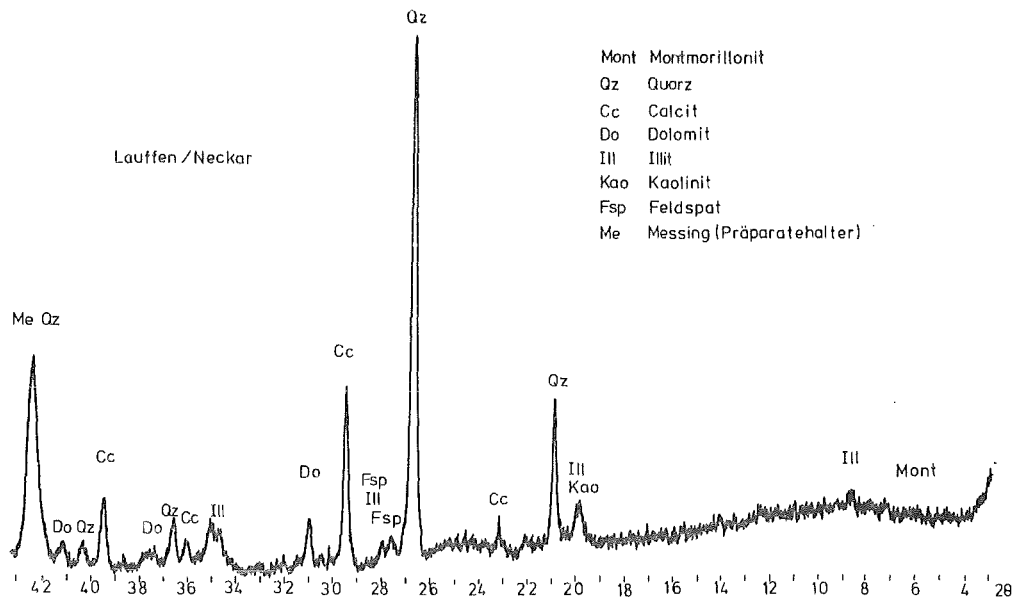


Abb.A8 Röntgendiagramm des Neckarsedimentes von Lauffen

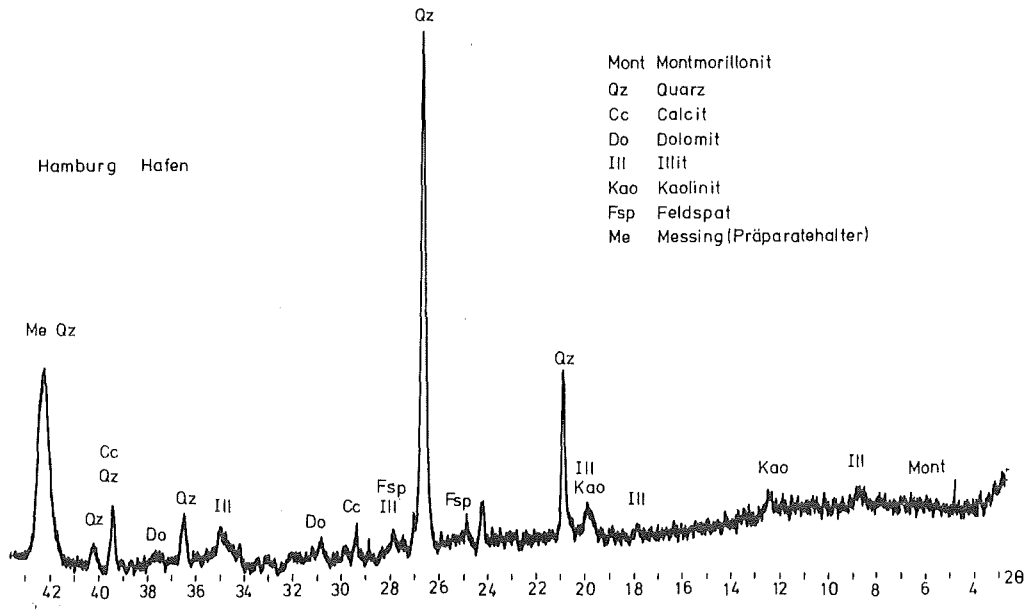


Abb.A9 Röntgendiagramm des Hamburger Hafenschlammes

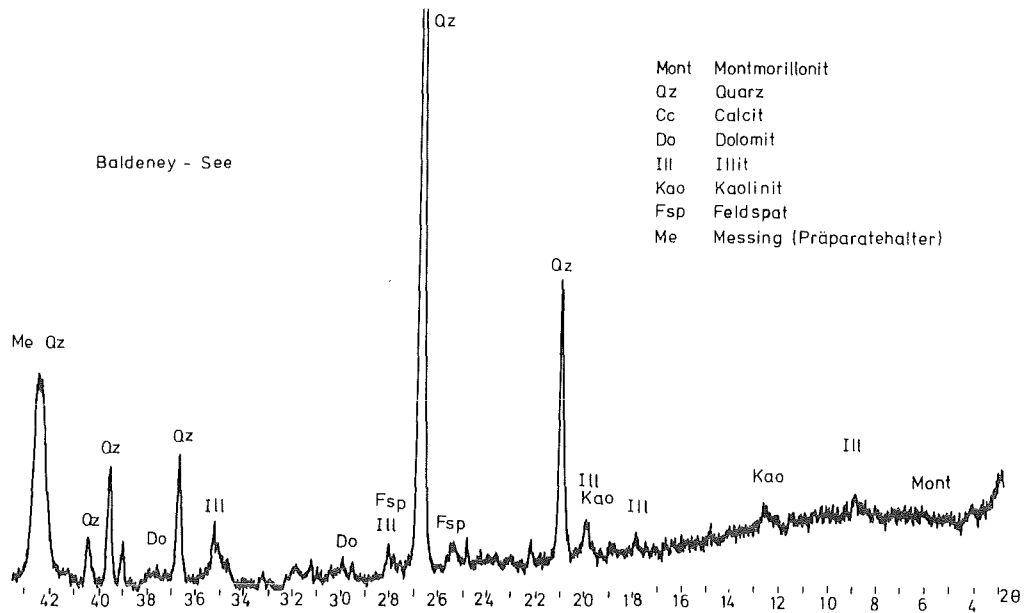


Abb.A10 Röntgendiagramm des Baldeney-See-Sedimentes

Tab.A1 Durchlaufgeschwindigkeit der kontinuierlichen Zentrifuge in Abhängigkeit von der hydrostatischen Höhe
(= Abstand vom Wasserspiegel im Niveaugefäß zur Oberkante des Zentrifugengehäuses (Zentrifugenauslauf))
(Meßwerte zu Abb.4)

Höhe cm	Durchlauf- geschwindigkeit l/h	Höhe cm	Durchlauf- geschwindigkeit l/h
46,5	48,9	22,8	39,0
43,3	48,2	20,5	36,0
42,8	48,0	19,7	36,6
40,6	47,4	16,8	34,1
40,0	47,0	14,7	36,6
38,2	47,0	13,8	31,2
37,0	44,4	12,8	31,2
32,0	43,8	11,2	29,4
30,5	43,2	10,5	30,6
29,5	43,0	9,7	28,6
28,0	42,6	8,7	28,2
26,7	41,2	8,5	28,8
24,0	39,4	7,3	27,6

Tab.A2 Änderung von CSB und Trübung in Abhängigkeit von der Durchlaufgeschwindigkeit der kontinuierlichen Zentrifuge und Vergleich mit den Ergebnissen anderer Meßverfahren (Meßwerte zu Abb.5 und 6)

	Durchlauf- geschwindigkeit l/h	Trübung NTU	CSB mg/10 ₂
Probe vom 8.2.80 (17,7 mg/l SST)			
Rheinwasser	-	6,25	25,0
bidest. Wasser	-	0,05	-
Filtration (0,45 µm)	-	0,34	14,2
Zentrifugation (60 min)	-	0,34	13,8
Durchlaufzentrifugation	28,8	0,36	14,4
	33,6	0,37	14,6
	37,2	0,37	14,6
	39,6	0,38	14,9
	42,0	0,38	15,9
	43,2	0,42	16,8
	45,6	0,43	18,0
	48,0	0,43	20,0

Probe vom 17.3.80 (6,66 mg/l SST)			
Rheinwasser	-	3,5	36,5
bidest. Wasser	-	0,05	-
Filtration (0,45 µm)	-	0,45	24,8
Zentrifugation (60 min)	-	0,50	24,7
Durchlaufzentrifugation	28,8	0,44	26,6
	32,4	0,45	26,6
	38,0	0,48	26,8
	39,6	0,50	26,7
	42,0	0,52	28,0
	44,2	0,53	29,3
	45,9	0,54	30,3
	48,0	0,58	31,7

Fortsetzung von Tab.A2 auf S.

Fortsetzung von Tab.A2

	Durchlauf- geschwindigkeit l/h	Trübung NTU	CSB mg/10 ₂
Probe vom 24.3.80 (7,09 mg/l SST)			
Rheinwasser	-	4,75	31,7
bidest. Wasser	-	0,05	-
Filtration (0,45 µm)	-	0,60	21,6
Zentrifugation (60 min)	-	0,60	21,6
Durchlaufzentrifugation	29,3	0,61	22,0
	35,3	0,61	22,5
	39,0	0,61	22,8
	43,2	0,66	23,9
	43,8	0,65	24,4
	47,0	0,70	27,1
	48,0	0,71	27,8

Probe vom 26.3.80 (6,77 mg/l SST)			
Rheinwasser	-	3,95	26,7
bidest. Wasser	-	0,05	-
Filtration (0,45 µm)	-	0,30	20,0
Zentrifugation (60 min)	-	0,30	20,2
Durchlaufzentrifugation	29,0	0,32	20,3
	35,0	0,33	20,3
	39,0	0,34	20,3
	43,2	0,35	20,7
	45,7	0,40	21,6
	47,0	0,39	22,6
	48,0	0,40	23,6

Tab.A3 Meßergebnisse der mineralogischen Analysen der Schwebstoffe von Öhningen bis Düsseldorf (zu Abb.42)

Probenahmeort	Strom-km	Calcit %	Dolomit %	Quarz %	Feldspate %	Schichtsilikate %
Öhningen (11.3.82)	22,0	4	-	5	-	91
Waldshut (10.3.82)	105,0	7	5	14	1	73
Sasbach (10.3.82)	241,6	5	4	8	~1	82
Plittersdorf (10.3.82)	340,3	4	2	5	1	88
Leopoldshafen (8.2.82)	370,1	5	3	11	2	79
Wiesbaden (8.2.82)	507,7	13	3	4	2	78
Koblenz (8.2.82)	590,3	4	3	16	1	76
Düsseldorf (9.2.82)	731,3	3	3	18	2	74

Tab.A4 Meßergebnisse der mineralogischen Analysen der Schwebstoffe von Worms, Koblenz und Bockum (zu Abb.43-47)

		Calcit	Dolomit	Quarz	Feldspate	Schichtsilikate
		%	%	%	%	%
Worms	Juli	12	8	22	5	53
	August	8	6	18	2	66
	September	7	10	19	6	58
	Oktober	6	4	15	2	73
	November	10	7	21	2	60
	Dezember	6	6	16	3	69

Koblenz	Juli	7	7	32	4	50
	August	7	5	21	2	65
	September	5	7	19	2	67
	Oktober	5	7	22	7	59
	November	6	4	19	2	69
	Dezember	6	3	18	3	70

Bockum	Juli	9	6	26	4	55
	August	6	4	17	4	69
	September	6	4	22	4	64
	Oktober	4	4	24	11	57
	November	4	3	16	2	75
	Dezember	4	5	28	5	58

Mittelwerte		6,6±	5,6±	20,8±	3,9±	63,2±
		2,1	1,9	4,46	2,4	7,17

Tab. A5 Berechnung der einzusetzenden Salze für das künstliche Rheinwasser (KRW2) -162-

	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HSO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻
μmol/l	3863,459	179,019	49,338	1996,008	485,497	4710,462	274,172	14,212	2507,490	710,013	102,000	13,232
μval/l	3863,459	179,019	49,338	3992,016	970,994	4710,462	274,172	14,212	2507,490	1420,026	102,000	26,464
CaCl ₂ ·				-3992,016		-3992,016						
2H ₂ O				<u>0</u>		<u>718,446</u>						
MgSO ₄ ·					-970,994					-970,994		
7H ₂ O					<u>0</u>					<u>449,032</u>		
NaHCO ₃	-2507,490								-2507,490			
	<u>1355,969</u>								<u>0</u>			
NH ₄ Cl			-49,338			-49,338						
			<u>0</u>			<u>669,108</u>						
NaCl	-669,108					-669,108						
	<u>686,861</u>					<u>0</u>						
Na ₂ HPO ₄ ·	-26,464											-26,464
2H ₂ O	<u>660,397</u>											<u>0</u>
NaF	-14,212							-14,212				
	<u>646,185</u>							<u>0</u>				
KNO ₃		-179,019					-179,019					
		<u>0</u>					<u>95,153</u>					
NaNO ₃	-95,153						-95,153					
	<u>551,032</u>						<u>0</u>					
Na ₂ SO ₄	-449,032									-449,032		
	<u>102,000</u>									<u>0</u>		
NaHSO ₄	-102,000										-102,000	
	<u>0</u>										<u>0</u>	

Tab.A6 Spezies und Stoffdaten des komplexchemischen Modells der Hauptkomponenten des Rheinwassers für die Berechnungen in Kapitel 4, 5 und 6 aus / E.-Ch.Hennes: Entwicklung und experimentelle Überprüfung eines komplexchemischen Gleichgewichtsmodells für Gewässer am Beispiel des Rheinwassers. KfK 3599, September 1983/

Nr.	Spezies	ion-size Parameter	logK 25°C	$\Delta H_{Ref}^{25°C}$ cal/mol	$\Delta CP_{Ref}^{25°C}$ cal/mol.grd.
1	H ⁺	9,0			
2	OH ⁻	3,3			
3	CO ₃ ²⁻	4,5			
4	SO ₄ ²⁻	3,1			
5	Cl ⁻	3,0			
6	Na ⁺	4,5			
7	K ⁺	3,0			
8	Mg ²⁺	7,8			
9	Ca ²⁺	6,0			
10	F ⁻	3,3			
11	NO ₃ ⁻	3,0			
12	PO ₄ ³⁻	3,9			
13	NH ₃	3,0			
14	H ₂ SiO ₄ ²⁻	4,5			
15	H ₂ O	3,0	15,742	-13 528	48
16	H ₂ CO ₃	3,0	16,681	- 5 814	154
17	HCO ₃ ⁻	4,5	10,329	- 3 590	65
18	HSO ₄ ⁻	4,0	1,987	4 910	0
19	HPO ₄ ²⁻	3,9	12,345	- 6 060	-35
20	H ₂ PO ₄ ⁻	4,5	19,544	- 7 017	23
21	H ₃ PO ₄	3,0	21,692	- 5 197	62
22	NH ₄ ⁺	2,4	9,244	-12 450	0
23	HF	3,0	3,170	3 200	0
24	H ₄ SiO ₄	3,0	22,960	-15 000	0
25	H ₃ SiO ₄ ⁻	4,5	13,100	-10 000	0
26	Mg(OH) ⁺	3,0	2,332	2 076	14
27	Ca(OH) ⁺	3,0	1,395	1 843	117
28	Na(CO ₃) ⁻	3,0	1,268	8 911	0
29	Mg(HCO ₃) ⁺	3,0	11,636	- 1 827	96
30	Mg(CO ₃) ^o	3,0	2,888	3 199	131
31	Ca(HCO ₃) ⁺	3,0	11,334	1 931	145
32	Ca(CO ₃) ^o	3,0	3,163	4 596	130
33	Na(SO ₄) ⁻	3,0	0,722	1 139	0
34	K(SO ₄) ⁻	3,0	0,841	3 254	-11
35	Mg(SO ₄) ^o	3,0	2,269	4 858	22
36	Ca(SO ₄) ^o	3,0	2,308	1 939	54
37	Mg(F) ⁺	3,0	1,800	4 674	0
38	Ca(F) ⁺	3,0	1,100	3 500	0
39	Ca(NO ₃) ⁺	3,0	0,700	-6 000	0

Fortsetzung der Tab.A6

Nr.	Spezies	ion-size Parameter	logK 25°C	$\Delta H_{\text{Ref}} 25^{\circ}\text{C}$ cal/mol	$\Delta CP_{\text{Ref}} 25^{\circ}\text{C}$ cal/mol.grd.
40	$\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{\ddagger}$	3,0	20,984	-3 570	-47
41	$\text{Mg}(\text{HPO}_4)^{\circ}$	3,0	15,455	-2 685	-5
42	$\text{Mg}(\text{PO}_4)^{-}$	3,0	6,470	3 177	61
43	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{+}$	3,0	20,629	-5 339	-353
44	$\text{Ca}(\text{HPO}_4)^{\circ}$	3,0	14,785	- 1 906	115
45	$\text{Ca}(\text{PO}_4)^{-}$	3,0	6,459	3 100	0
46	$\text{Mg}(\text{H}_3\text{SiO}_4)^{+}$	3,0	14,275	0	0
47	$\text{Mg}(\text{H}_2\text{SiO}_4)^{\circ}$	3,0	5,560	0	0
48	$\text{Ca}(\text{H}_3\text{SiO}_4)^{+}$	3,0	14,120	0	0
49	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{SiO}_4)^{\circ}$	3,0	4,590	0	0
50	*Brucit	3,0	-11,204	850	0
51	*Quarz	3,0	-26,966	-8 780	0
52	*Magnesit	3,0	- 8,029	-6 169	0
53	*Hydromagnesit	3,0	-36,762	-25 520	0
54	*Calcit	3,0	- 8,316	- 4 886	-12
55	*Dolomit	3,0	-17,000	- 9 280	-224
56	*Huntit	3,0	-29,968	-25 760	0
57	*Gips	3,0	- 4,611	- 240	-62
58	*OH-Apatit	3,0	-58,517	- 2 373	-264
59	*F-Apatit	3,0	-62,287	- 2 706	250
60	*Fluorit	3,0	- 9,046	1 530	0
61	*CaHPO ₄	3,0	-19,235	1 648	-35
62	*Ca ₃ (PO ₄) ₂	3,0	-28,923	-13 320	- 1 469
63	*Ca ₄ H(PO ₄) ₃	3,0	-46,900	0	0

Tab.A7 Nickel

Ort	CNTA mg/l KRW	SM	Einzel- messung µg/l	SM-Konz. im KRW, Mittelwerte nach der Remobilisierung mit KRW2 u. H ₃ NTA		
				µg/l ± Δc	µmol/l ± Δc	% ± Δ%
Baldeney-See	0	Ni	16,0 17,5 19,0	17,50 ± 1,50	0,298 ± 0,026	9,24 ± 0,65
	0,1	Ni	(25,0) 17,0 19,0	18,00 ± 1,41	0,307 ± 0,024	9,70 ± 0,66
	0,5	Ni	30,5 33,5 33,5	32,50 ± 1,73	0,554 ± 0,029	17,56 ± 1,07
	2	Ni	52,75 55,5 40,75	49,67 ± 7,80	0,846 ± 0,133	26,49 ± 4,14
Hafenschlamm Hamburg	0	Ni	5,5 5,5 3,0	4,67 ± 1,44	0,080 ± 0,025	4,23 ± 1,30
	0,1	Ni	11,0 10,0 8,0	9,67 ± 1,53	0,165 ± 0,026	8,96 ± 0,98
	0,5	Ni	(18,0) 12,0 10,0	11,00 ± 1,41	0,187 ± 0,024	9,83 ± 1,37
	2	Ni	28,0 26,5	27,67 ± 1,04	0,471 ± 0,018	24,46 ± 0,99

Nachweisgrenze in Matrix KRW 2:2 µg/l
(L/S = 1000 ml KRW 2/1000 mg Fst.)

Fortsetzung der Tab.A7

Ort	c _N TA mg/l KRW	SM	Einzel- messung µg/l	SM-Konz. im KRW, Mittelwerte nach der Remobilisierung mit KRW2 u.H ₃ NTA		
				µg/l ± Δc	µmol/l ± Δc	% ± Δ%
Neckar/Lauffen	0	Ni	(1,5) 4,0 4,0	4,00±0,00	0,068±0,000	4,80±0,00
	0,1	Ni	5,0 6,0 8,0	6,33±1,53	0,108±0,026	7,46±1,72
	0,5	Ni	7,0 22,0 14,0	14,33±7,50	0,244±0,128	16,84±8,44
	2	Ni	10,0 11,0 (19,0)	10,50±0,71	0,179±0,012	12,40±1,01
Rhein/Koblenz 22.-26.Woche 1982	0	Ni	n.m. n.m. n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
	0,1	Ni	n.m. 3,0 1,5	2,25±1,06	0,038±0,018	4,86±2,35
	0,5	Ni	1,6 3,5 4,0	3,03±1,27	0,052±0,022	6,53±2,81
	2	Ni	6,0 5,5 7,5	6,33±1,04	0,108±0,018	13,48±2,38

Nachweisgrenze in Matrix KRW 2 : 2 µg/l
(L/S = 1000 ml KRW 2/ 1000 mg Fst.)

Tab.A8 Cadmium

Ort	C _N TA mg/l KRW	SM	Einzel- messung µg/l	SM-Konz. im KRW, Mittelwerte nach der Remobilisierung mit KRW2 u. H ₃ NTA		
				µg/l ± Δ c	µmol/l ± Δ c	% ± Δ %
Baldeney-See	0	Cd	0,88	1,04 ± 0,23	0,0093 ± 0,0020	12,09 ± 2,42
			1,20			
			n.m.			
			(0,70)			
	0,1	Cd	1,44	1,41 ± 0,04	0,0125 ± 0,0004	16,60 ± 0,65
			1,38			
	0,5	Cd	1,04	1,74 ± 0,66	0,0155 ± 0,0059	20,65 ± 7,95
			2,34			
			1,85			
	2	Cd	2,03	2,08 ± 0,05	0,0185 ± 0,0004	24,21 ± 0,05
			2,12			
			2,08			
Hafenschlamm Hamburg	0	Cd	1,35	1,30 ± 0,09	0,0116 ± 0,0008	7,80 ± 0,53
			1,36			
			1,20			
	0,1	Cd	1,06	0,99 ± 0,09	0,0088 ± 0,0008	5,83 ± 0,47
			0,88			
			1,02			
	0,5	Cd	1,48	1,35 ± 0,12	0,0120 ± 0,0011	8,01 ± 0,80
			1,24			
			1,33			
	2	Cd	1,84	1,84 ± 0,02	0,0164 ± 0,0002	10,74 ± 0,17
			1,86			
			1,82			

Nachweisgrenze in Matrix KRW 2: 0,4 µg/l
(L/S = 1000ml KRW 2/ 1000 mg Fst.)

Fortsetzung der Tab.A8

Ort	c _{NTA} mg/l KRW	SM	Einzel- messung µg/l	SM-Konz. im KRW, Mittelwerte nach der Remobilisierung mit KRW2 u. H ₃ NTA		
				µg/l ± Δc	µmol/l ± Δc	% ± Δ%
Neckar/Lauffen	0	Cd	1,54	1,55 ± 0,05	0,0138 ± 0,0004	3,02 ± 0,09
			1,60			
			1,50			
	0,1	Cd	1,68	1,90 ± 0,41	0,0169 ± 0,0036	3,65 ± 0,75
			2,37			
			1,65			
	0,5	Cd	1,98	2,29 ± 0,28	0,0204 ± 0,0025	4,42 ± 0,46
			2,50			
			2,40			
	2	Cd	3,30	3,48 ± 0,48	0,0310 ± 0,0043	6,78 ± 1,05
			3,12			
			4,02			
Rhein/Koblenz 22.-26. Woche 82	0	Cd	0,21	0,25 ± 0,06	0,0022 ± 0,0005	39,53 ± 9,57
			0,30			
			(0,66)			
	0,1	Cd	n.m.	0,20 ± 0,34	0,0018 ± 0,0030	30,87 ± 53,46
			0,59			
			n.m.			
	0,5	Cd	0,28	0,29 ± 0,12	0,0026 ± 0,0011	45,64 ± 19,22
			0,18			
			0,42			
	2	Cd	(0,56)	0,28 ± 0,06	0,0025 ± 0,0005	43,89 ± 8,70
			0,24			
			0,32			

Nachweisgrenze in Matrix KRW 2: 0,4 µg/l
(L/S = 1000 ml KRW 2/ 1000 mg Fst.)

Tab.A9 Zink

Ort	cNTA mg/l KRW	SM	Einzel- messung µg/l	SM-Konz.im KRW,Mittelwerte nach der Remobilisierung mit KRW 2 u. H ₃ NTA		
				µg/l± Δc	µmol/l±Δc	%± Δ%
Baldeney-See	0	Zn	155,0 185,0 160,0	166,7±16,1	2,550±0,246	5,93±0,54
	0,1	Zn	135,0 100,0 120,0	118,3±17,6	1,809±0,269	4,26±0,60
	0,5	Zn	155,0 215,0 180,0	183,3±30,1	2,804±0,460	6,67±1,16
	2	Zn	245,0 225,0 (305)	235,0±14,2	3,594±0,216	8,45±0,74
Hafenschlamm Hamburg	0	Zn	55,0 60,0 50,0	55,0±5,0	0,841±0,076	2,35±0,22
	0,1	Zn	45,0 40,0 50,0	45,0±5,0	0,688±0,076	1,89±0,18
	0,5	Zn	110,0 80,0 95,0	95,0±15,0	1,453±0,229	4,04±0,67
	2	Zn	245,0 205,0 175,0	208,3±35,1	3,186±0,537	8,70±1,55

Nachweisgrenze für Matrix KRW 2: 30 µg/l (Flamme)
(L/S = 1000 ml KRW 2/ 1000 mg Fst.)

Fortsetzung der Tab.A9

Ort	C _{NTA} mg/l KRW	SM	Einzel- messung µg/l	SM-Konz. im KRW.Mittelwerte nach der Remobilisierung mit KRW 2 u. H ₃ NTA		
				µg/l ± Δc	µmol/l ± Δc	% ± Δ%
Neckar/Lauffen	0	Zn	n.m. n.m. n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
	0,1	Zn	30,0 35,0 30,0	31,70 ± 2,89	0,485 ± 0,044	3,25 ± 0,27
	0,5	Zn	35,0 35,0 45,0	38,30 ± 5,77	0,586 ± 0,089	4,00 ± 0,59
	2	Zn	115,0 100,0 110,0	108,30 ± 7,64	1,656 ± 0,116	11,22 ± 0,75
Rhein/Koblenz 22.-26.Woche 1982	0	Zn	n.m. n.m. n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
	0,1	Zn	n.m. n.m. n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
	0,5	Zn	30,0 30,0 30,0	30,00 ± 0,00	0,459 ± 0,000	8,57 ± 0,14
	2	Zn	50,0 55,0 60,0	55,00 ± 5,00	0,841 ± 0,076	15,75 ± 1,56

Nachweisgrenze in Matrix KRW 2 : 30µg/l (Flamme)
(L/S = 1000 ml KRW 2/1000 mg Fst.)

Tab.A10 Blei

Ort	C _N TA mg/l KRW	SM	Einzel- messung µg/l	SM-Konz. im KRW, Mittelwerte nach der Remobilisierung mit KRW 2 u. H ₃ N ₂ A		
				µg/l ± Δc	µmol/l ± Δc	% ± Δ%
Baldeney-See	0	Pb	n.m. 1,20 1,20	1,20±0,00	0,0058±0,0001	0,48±0,007
	0,1	Pb	3,0 (6,6) 2,0	2,50±0,71	0,0121±0,0034	1,01±0,28
	0,5	Pb	2,0 3,0 1,2	2,07±0,90	0,0100±0,0043	0,85±0,38
	2	Pb	1,0 n.m. 1,0	1,00±0,00	0,0848±0,000	0,41±0,007
Hafenschlamm Hamburg	0	Pb	0,8 n.m. n.m.	0,80	0,0038	0,13
	0,1	Pb	n.m. n.m. 1,20	1,20	0,0058	0,20
	0,5	Pb	n.m. n.m. n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
	2	Pb	1,60 n.m. n.m.	1,60	0,0077	0,26

Nachweisgrenze in Matrix KRW 2: 1µg/l
(L/S = 1000 ml KRW 2/ 1000 mg Fst.)

Fortsetzung der Tab.A10

Ort	C _N TA mg/l KRW	SM	Einzel- messung µg/l	SM-Konz. im KRW, Mittelwerte nach der Remobilisierung mit KRW 2 u. H ₃ NTA		
				µg/l ± Δc	µmol/l ± Δc	% ± Δ%
Neckar/Lauffen	0	Pb	n.m. n.m. n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
	0,1	Pb	n. m. n.m. n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
	0,5	Pb	n.m. n.m. n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
	2	Pb	n.m. n.m. n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
Rhein/Koblenz 22.-26.Woche 1982	0	Pb	n.m. n.m. n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
	0,1	Pb	0,80 1,40 2,20	1,47 ± 0,70	0,0071 ± 0,0034	3,44 ± 1,61
	0,5	Pb	1,50 1,20 2,00	1,57 ± 0,40	0,0076 ± 0,0019	3,68 ± 0,98
	2	Pb	n.m. 2,20 5,40	2,53 ± 2,72	0,0122 ± 0,0131	5,98 ± 6,40

Nachweisgrenze in Matrix KRW 2: 1 µg/l
(L/S = 1000 ml KRW 2/ 1000 mg Fst.)

Tab.A11 Kupfer

Ort	C _N TA mg/l KRW	SM	Einzel- messung µg/l	SM-Konz. im KRW.Mittelwerte nach der Remobilisierung mit KRW 2 u. H ₃ N ₂ A		
				µg/l ± Δc	µmol/l ± Δc	% ± Δ%
Baldeney-See	0	Cu	2,2	2,57 ± 0,72	0,040 ± 0,011	0,49 ± 0,14
			2,1			
			3,4			
	0,1	Cu	5,7	5,70 ± 2,70	0,090 ± 0,042	1,12 ± 0,54
			8,4			
			3,0			
	0,5	Cu	3,3	3,1 ± 0,17	0,049 ± 0,003	0,61 ± 0,03
			3,0			
			3,0			
	2	Cu	6,6	6,13 ± 2,04	0,096 ± 0,032	1,19 ± 0,39
			7,9			
			3,9			
Hafenschlamm Hamburg	0	Cu	6,9	6,13 ± 0,75	0,096 ± 0,012	0,31 ± 0,04
			5,4			
			6,1			
	0,1	Cu	10,2	10,83 ± 0,57	0,170 ± 0,009	0,55 ± 0,03
			11,0			
			11,3			
	0,5	Cu	18,4	16,60 ± 1,85	0,261 ± 0,029	0,85 ± 0,10
			16,7			
			14,7			
	2	Cu	81,0	81,17 ± 8,25	1,277 ± 0,130	4,06 ± 0,42
			89,5			
			73,0			

Nachweisgrenze in Matrix KRW 2 : 0,5 µg/l
(L/S = 1000 ml KRW 2 / 1000 mg Fst.)

Fortsetzung der Tab.A11

Ort	c _N TA mg/l KRW	SM	Einzel- messung µg/l	SM-Konz. im KRW, Mittelwerte nach der Remobilisierung mit KRW 2 u. H ₃ NTA		
				µg/l ± Δ c	µmol/l ± Δ c	% ± Δ %
Neckar/Lauffen	0	Cu	1,6 1,5 1,9	1,67±0,21	0,026±0,003	0,60±0,08
	0,1	Cu	2,2 2,7 2,5	2,47±0,25	0,039±0,004	0,88±0,08
	0,5	Cu	2,3 5,5 2,0	3,27±1,94	0,051±0,030	1,16±0,66
	2	Cu	5,4 3,6 4,9	4,63±0,93	0,073±0,015	1,68±0,33
Rhein/Koblenz 22.-26. Woche 1982	0	Cu	(4,6) 1,9 1,0	1,45±0,64	0,023±0,010	2,26±0,96
	0,1	Cu	3,1 2,8 (1,3)	2,95±0,21	0,046±0,003	4,65±0,35
	0,5	Cu	2,6 2,0 3,4	2,67±0,70	0,042 ±0,011	4,15±1,13
	2	Cu	3,0 5,1 4,5	4,20±1,08	0,066±0,017	7,53±0,69

Nachweisgrenze in Matrix KRW 2 : 0,5 µg/l
(L/S = 1000 ml KRW 2/ 1000 ml Fst.)

Tab.A12 Eisen

Ort	C _{NTA} mg/l KRW	SM	Einzel- messung µg/l	SM-Konz. im KRW, Mittelwerte nach der Remobilisierung mit KRW 2 u. H ₃ NTA		
				µg/l ± Δc	µmol/l ± Δc	% ± Δ%
Baldeney -See	0	Fe	26,0 39,0 n.m.	32,50±9,20	0,582±0,165	0,071±0,019
	0,1	Fe	24,0 n.m. 28,0	26,00±2,83	0,466±0,051	0,057±0,006
	0,5	Fe	27,0 29,0 28,0	28,00±1,00	0,501±0,018	0,062±0,003
	2	Fe	n.m. 41,0 29,0	35,00±8,50	0,627±0,152	0,076±0,018
Hafenschlamm Hamburg	0	Fe	(34,0) 12,0 16,0	14,00±2,83	0,251±0,051	0,030±0,006
	0,1	Fe	15,0 (9,0) 15,0	15,0±0,00	0,269±0,000	0,032±0,000
	0,5	Fe	(31,0) 14,0 10,0	12,00±2,83	0,215±0,051	0,026±0,006
	2	Fe	(25,0) 19,0 16,0	17,50±2,12	0,313±0,038	0,036±0,004

Nachweisgrenze in Matrix KRW 2: 4 µg/l

(L/S = 1000 ml KRW 2/ 1000 mg Fst.)

Fortsetzung der Tab.A12

Ort	C _N TA mg/l KRW	SM	Einzel- messung µg/l	SM-Konz. im KRW, Mittelwerte nach der Remobilisierung mit KRW 2 u. H ₃ NTA		
				µg/l ± Δ c	µmol/l ± Δ c	% ± Δ %
Neckar/Lauffen	0	Fe	8,0 8,0 (40,0)	8,00 ± 0,07	0,143 ± <0,001	0,023 ± <0,001
	0,1	Fe	22,0 14,0 19,0	18,30 ± 4,04	0,328 ± 0,072	0,052 ± 0,012
	0,5	Fe	9,0 11,0 22,0	14,00 ± 7,00	0,251 ± 0,125	0,040 ± 0,020
	2	Fe	16,0 18,0 26,0	20,00 ± 5,30	0,358 ± 0,095	0,058 ± 0,016
Rhein/Koblenz 22.-26. Woche 1982	0	Fe	(33,0) 6,0 11,0	8,50 ± 3,54	0,152 ± 0,063	0,040 ± 0,018
	0,1	Fe	16,0 (32,0) 12,0	14,00 ± 2,83	0,251 ± 0,051	0,065 ± 0,014
	0,5	Fe	10,0 (53,0) 24,0	17,00 ± 9,90	0,304 ± 0,177	0,079 ± 0,047
	2	Fe	26,0 36,0 (52,0)	31,00 ± 7,07	0,555 ± 0,127	0,144 ± 0,035

Nachweisgrenze in Matrix KRW 2 : 4 µg/l
(L/S = 1000 ml KRW 2/1000 ml Fst.)

Tab.A13 pH-Werte nach Einstellung des Remobilisierungsgleichgewichtes

pH von KRW2 : 7,76				
Feststoff- probe	0	0,1	0,5	2
	mg H ₃ NTA / l KRW2			
Rhein-SST	7,74	7,69	7,90	7,83
Baldeney-See	7,53	7,70	7,68	7,86
Hafenschlamm Hamburg	7,60	7,84	7,64	7,75
Neckar/Lauffen	7,79	7,73	7,80	7,62

Feststoff	c_{Ni} im Fst. $\mu\text{g/g}$ Fst.	c_{H_3NTA} mg/l KRW 2	c_{Ni} remobilis. durch KRW2u.NTA $\mu\text{g/l}$	c_{Ni} remobilis. durch H_3NTA $\mu\text{g/l}$	c_{Ni} remobilis. NTA bez.auf c_{Ni} im Fst. %
Baldeney-See	184,33	0,1	18,00	0,50	0,27
		0,5	32,50	15,00	8,14
		2,0	49,67	32,17	17,45
Hamburg/ Hafen	110,7	0,1	9,67	5,00	4,52
		0,5	11,00	6,33	5,72
		2,0	27,67	23,00	20,78
Neckar/Lauffen	81,4	0,1	6,33	2,33	2,86
		0,5	14,33	10,33	12,69
		2,0	10,50	6,50	7,99
Rhein/Koblenz (22.-26.Woche 1982)	46,3	0,1	2,25	2,25	4,86
		0,5	3,03	3,03	6,54
		2,0	6,33	6,33	13,67

Feststoff	c_{Cd} im Fst. $\mu\text{g/g Fst.}$	C_{H_3NTA} mg/l KRW 2	c_{Cd} remobilis. durch KRW2u.NTA $\mu\text{g/l}$	c_{Cd} remobilis. durch H_3NTA $\mu\text{g/l}$	c_{Cd} remobilis.NTA bez.,auf c_{Cd} im Fst. %
Baldey-See	8,475	0,1	1,41	0,37	4,37
		0,5	1,74	0,70	8,26
		2,0	2,08	1,04	12,27
Hamburg/Hafen	16,770	0,1	0,99	0,00	0,00
		0,5	1,35	0,05	0,30
		2,0	1,85	0,54	3,22
Neckar/Lauffen	49,94	0,1	1,90	0,35	0,70
		0,5	2,29	0,74	1,48
		2,0	3,48	1,93	3,86
Rhein/Koblenz (22.-26. Woche 1982)	0,64	0,1	0,20	0,00	0,00
		0,5	0,29	0,04	6,25
		2,0	0,28	0,03	4,69

Feststoff	c _{Zn} im Fst. µg/g Fst.	c _{H₃NTA} mg/l KRW 2	c _{Zn} remobilis. durch KRW2 u. NTA µg/l	c _{Zn} remobilis. durch H ₃ NTA µg/l	c _{Zn} remobilis. NTA bez. auf c _{Zn} im Fst. %
Baldeney-See	2739,0	0,1	118,3	0,00	0,00
		0,5	183,3	16,60	0,61
		2,0	235,0	68,30	2,49
Hamburg/Hafen	2342,0	0,1	45,0	0,00	0,00
		0,5	95,0	40,00	1,71
		2,0	208,3	153,3	6,55
Neckar/Lauffen	936,7	0,1	31,7	31,7	3,38
		0,5	38,3	38,3	4,09
		2,0	108,3	108,3	11,56
Rhein/Koblenz (22.-26. Wo. 1982)	348,2	0,1	n.m.	0,00	0,00
		0,5	30,0	30,00	8,62
		2,0	55,0	55,00	15,80

Feststoff	c_{Pb} im Fst. $\mu\text{g/g Fst.}$	$c_{H_3 NTA}$ mg/l KRW 2	c_{Pb} remobilis. durch KRW 2 u. NTA $\mu\text{g/l}$	c_{Pb} remobilis. durch $H_3 NTA$ $\mu\text{g/l}$	c_{Pb} remobilis. NTA bez. auf c_{Pb} im Fst. %
Baldeney-See	243,3	0,1	2,50	1,30	0,53
		0,5	2,07	0,87	0,36
		2,0	1,00	0,00	0,00
Hamburg/Hafen	610,0	0,1	0,40	0,13	0,02
		0,5	n.m.	0,00	0,00
		2,0	0,53	0,26	0,04
Neckar/Lauffen	97,8	0,1	n.m.	0,00	0,00
		0,5	n.m.	0,00	0,00
		2,0	n.m.	0,00	0,00
Rhein/Koblenz (22.-26. Wo. 1982)	42,5	0,1	1,47	1,47	3,46
		0,5	1,57	1,57	3,69
		2,0	2,53	2,53	5,95

Feststoff	c_{Cu} im Fst. $\mu\text{g/g Fst.}$	c_{H_3NTA} mg/l KRW 2	c_{Cu} remobilis. durch KRW2u.NTA $\mu\text{g/l}$	c_{Cu} remobilis. durch H_3NTA $\mu\text{g/l}$	c_{Cu} remobilis. NTA bez. auf c_{Cu} im Fst. %
Baldeney-See	505,5	0,1	5,70	3,13	0,62
		0,5	3,10	0,53	0,11
		2,0	6,13	3,53	0,70
Hamburg/Hafen	1952,1	0,1	10,83	4,70	0,24
		0,5	16,60	10,47	0,54
		2,0	81,17	75,04	3,84
Neckar/Lauffen	268,4	0,1	2,47	0,80	0,30
		0,5	3,27	1,60	0,60
		2,0	4,63	2,96	1,10
Rhein/Koblenz (22.-26. Woche 1982)	64,0	0,1	2,95	1,50	2,34
		0,5	2,67	1,22	1,91
		2,0	4,20	2,75	4,30

Tab. A18 Kupfer

Feststoff	c _{Fe} im Fst. µg/g Fst.	c _{H₃NTA} mg/l KRW 2	c _{Fe} remobilis. durch KRW 2 u. NTA µg/l	c _{Fe} remobilis. durch H ₃ NTA µg/l	c _{Fe} remobilis. NTA bez. auf c _{Fe} Fst. %
Baldeney-See	45100	0,1	26,0	0,00	0,000
		0,5	28,0	0,00	0,000
		2,0	35,0	2,50	0,006
Hamburg/Hafen	46890	0,1	15,0	1,00	0,002
		0,5	12,0	0,00	0,000
		2,0	17,5	3,50	0,007
Neckar/Lauffen	33850	0,1	18,3	10,30	0,030
		0,5	14,0	6,00	0,018
		2,0	20,0	12,00	0,035
Rhein/Koblenz (22.-26. Woche 1982)	21500	0,1	14,0	5,5	0,025
		0,5	17,0	8,5	0,039
		2,0	31,0	22,5	0,104

Tab.A20 Bildungskonstanten der Schwermetallverbindungen in der Lösungsphase des Rheinwassers bei 25°C für die Berechnungen in Kapitel 6 aus / E.-Ch.Hennes: Entwicklung und experimentelle Überprüfung eines komplexchemischen Gleichgewichtsmodells für Gewässer am Beispiel des Rheinwassers. KfK 3599, September 1983/

Nr.	Spezies	ion-size Parameter	logK 25°C
1	Cu ²⁺	6,0	
2	Zn ²⁺	6,0	
3	Cd ²⁺	5,0	
4	Pb ²⁺	4,5	
5	Fe ³⁺	9,0	
6	Ni ²⁺	6,0	
7	Hg ²⁺	5,0	
8	NTA ³⁻	6,0	
9	Cu(OH) ⁺	3,0	6,30
10	Cu(OH) ₂ ⁰	3,0	12,80
11	Cu(CO ₃) ₂ ⁰	3,0	6,75
12	Cu(CO ₃) ₂ ²⁻	3,0	9,92
13	Cu(SO ₄) ⁰	3,0	2,34
14	Cu(Cl) ⁺	3,0	0,40
15	Cu(F) ⁺	3,0	1,23
16	Cu(NO ₃) ⁺	3,0	0,54
17	Cu(HPO ₄) ⁰	3,0	15,545
18	Cu(NH ₃) ₂ ²⁺	3,0	4,01
19	Zn(OH) ⁺	3,0	5,00
20	Zn(OH) ₂ ⁰	3,0	11,10
21	Zn(CO ₃) ⁰	3,0	5,00
22	Zn(SO ₄) ⁰	3,0	2,27
23	Zn(Cl) ⁺	3,0	0,43
24	Zn(F) ⁺	3,0	1,15
25	Zn(NO ₃) ⁺	3,0	0,42
26	Zn(HPO ₄) ⁰	3,0	15,645
27	Zn(NH ₃) ₂ ²⁺	3,0	2,21
28	Cd(OH) ⁺	3,0	3,90
29	Cd(OH) ₂ ⁰	3,0	7,70
30	Cd(CO ₃) ⁰	3,0	4,00
31	Cd(SO ₄) ⁰	3,0	2,46
32	Cd(Cl) ⁺	3,0	1,98
33	Cd(F) ⁺	3,0	0,46

Fortsetzung der Tab.A20

Nr.	Spezies	ion-size Parameter	logK 25°C
34	$\text{Cd}(\text{NO}_3)^+$	3,0	0,46
35	$\text{Cd}(\text{NH}_3)^{2+}$	3,0	2,55
36	$\text{Pb}(\text{OH})^+$	3,0	6,30
37	$\text{Pb}(\text{OH})_2^0$	3,0	10,90
38	$\text{Pb}(\text{CO}_3)^0$	3,0	7,00
39	$\text{Pb}(\text{SO}_4)^0$	3,0	2,75
40	$\text{Pb}(\text{Cl})^+$	3,0	1,59
41	$\text{Pb}(\text{F})^+$	3,0	0,80
42	$\text{Pb}(\text{NO}_3)^+$	3,0	1,11
43	$\text{Pb}(\text{HPO}_4)^0$	3,0	15,445
44	$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	3,0	11,81
45	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	3,0	22,30
46	$\text{Fe}(\text{OH})_3^0$	3,0	28,40
47	$\text{Fe}(\text{OH})_4^-$	3,0	34,40
48	$\text{Fe}(\text{NO}_3)^{2+}$	3,0	1,00
49	$\text{Fe}(\text{HPO}_4)^+$	3,0	21,295
50	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$	3,0	23,014
51	$\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$	3,0	4,04
52	$\text{Fe}(\text{F})^{2+}$	3,0	6,00
53	$\text{Fe}(\text{Cl})^{2+}$	3,0	1,48
54	$\text{Fe}(\text{Cl})_2^+$	3,0	2,130
55	$\text{Ni}(\text{OH})_2^0$	3,0	4,10
56	$\text{Ni}(\text{OH})_2^0$	3,0	8,00
57	$\text{Ni}(\text{CO}_3)^0$	3,0	5,00
58	$\text{Ni}(\text{SO}_4)^0$	3,0	2,32
59	$\text{Ni}(\text{F})^+$	3,0	0,50
60	$\text{Ni}(\text{NO}_3)^+$	3,0	0,45
61	$\text{Ni}(\text{HPO}_4)^0$	3,0	2,08
62	$\text{Ni}(\text{NH}_3)^{2+}$	3,0	2,72
63	$\text{Hg}(\text{OH})^+$	3,0	10,60
64	$\text{Hg}(\text{OH})_2^0$	3,0	21,80
65	$\text{Hg}(\text{SO}_4)^0$	3,0	1,42
66	$\text{Hg}(\text{Cl})^+$	3,0	6,74
67	$\text{Hg}(\text{F})^+$	3,0	1,60
68	$\text{Hg}(\text{NO}_3)^+$	3,0	0,11
69	$\text{Hg}(\text{NH}_3)^{2+}$	3,0	8,80

Tab.A21 Löslichkeitsprodukte der schwerlöslichen Schwermetallverbindungen bei 25°C für die Berechnungen in Kapitel 6 aus / Smith, R.M. and Martell, A.E.: Critical Stability Constants. Vol.4, 257 pp., Plenum Press, New York 1976/

CuCO ₃	- 9,63	CdO	-13,64
ZnCO ₃	-10,0	PbO	-15,3
CdCO ₃	-13,74	NiO	-17,19
PbCO ₃	-13,13	Cu ₃ (PO ₄) ₂	-36,9
NiCO ₃	- 6,87	Zn ₃ (PO ₄) ₂	-35,3
Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂ ⁺	-33,78	Cd ₃ (PO ₄) ₂	-32,6
Cu(OH) ₂	-19,32	Pb ₃ (PO ₄) ₂	-42,1
Zn(OH) ₂	-15,52	Ni ₃ (PO ₄) ₂	-30,3
Cd(OH) ₂	-14,35	FePO ₄ ⁺⁺	-26,43
Pb(OH) ₂	-15,1	CuS	-36,1
Ni(OH) ₂	-15,2	ZnS	-24,7
Fe(OH) ₃	-38,8	CdS	-27,0
CuO	-19,9	PbS	-27,5
ZnO	-17,05	NiS	-26,6

⁺) Malachit

⁺⁺) Strengit

```

VMULTI4[ ]V
V Z←X MULTI4 Y;MA;MN;ZDH;ZTEMP;F;VZ2;ZST;IST;TN
[1] AMD:1=I 2=Z 3=K1 4=K2 5=K3 6=K4 7=HK1 8=HK2 9=LAMBDA0
[2] A 10=PQ0 11=PCT 12=F 13=PQ 14=KAPPA
[3] A X 2] IST DIE ZAHL DER SIGNIFIKANTEN STELLEN DER KONZENTRATIONEN
[4] MN←((ZS+1+ρY),10)+Y
[5] →NN×10÷X/IST+3+X
[6] ZST←ρIST←ZS
[7] NN:R2+R×R←(0,9)+(0,1)+Y+(ZS,Z+(1+ρY)÷10)ρ2,Y←(0,10)+Y
[8] ZDH←TDE 2]× TDE.1]+273.16+ZTEMP+TDE[1] 0ρTDE←Y[1 2 3 ;7]
[9] A←(ρMD[;7]←(1823000÷ZDH×1.5)×VZ2+MD[;2]×2),0ρMD←((ZS,10)ρY[(;19),2]),ZSp50
[10] N0:MD[;8]←MD ;8]×50.3÷ZDH×0.5
[11] IKI←(0<MD[IK;1])/IK←(2≥|MD[;1])/IS←ZS
[12] IL←(MD[IC;2]≠0)/IC←(|MD[;1]|≤4)/IS
[13] I4U←(MD[I4;1]=4)/I4←(4=|MD[;1])/IS
[14] I5U←(MD[I5;1]=5)/I5←(5=|MD[;1])/IS
[15] IK5←((+/[1] R[I5;IK]=0)>)/IK
[16] MD[IKI;11]←-10×CG[IKI],0ρ(K←10×MD[;3]),.CG←(Q+10×-MD[;10])+.×R
[17] Q5M←R.I5;IK]←(ρIK).1)ρCG IK
[18] JU←J1+J3+1+0,ZJ1←1+X[3],J1M←X[2]
[19] ZT←0.1,(J1Mρ10× J1M) 0ρP1A←I1+1+ MD ;1]=1)/IS
[20] E←((J1M+1),A)ρE,E,(Ap0.5),((J1M-1)×A←ρE←1+1+[/|QR[;IK])ρ0.5
[21] N1:F←P←ZSp1+1.J1←0[ZJ1
[22] N2:→N21×J1=1+0,J3←J3+1+1,Q[IKI]←CG[IKI][Q[IKI]×P[IKI]*.E[1+|J1;IKI]
[23] F←10×-MD[;7]÷MD[;8]+÷ CIT←0.5×+/VZ2 IC]×Q[IC])×0.5
[24] N21:Q[I4]←(K[I4]÷P[I4])×(AK←Q[IK]×F[IK])×.×QR[I4;]
[25] →N3×(J1<2)V ρI5)=0
[26] A ZI5←(÷((Q+.×R[;IK5])÷Q[IK5])×0.5)×Q[IK5]+.×QR2[I5;IK5]
[27] ZI5←+/R I5;IK5]÷(ρI5)ρ1)×Q+.×R2[I5;IK5]-0×R2 I5;IK5]×Q[I5]×(ρIK5)ρ1
[28] Q[I5]←Q[I5]×(P[IKI]*.E[1+|J1;IKI])×.×QR[I5;IKI]=0
[29] Q[I5]←(Q5M×1.1)l0[Q[I5]+0.1×A×(Q5M÷B+2)]DA×A←DA←(1÷P[I5]+0.0001[(AK[IK5]×.×QR[I5;IK5])÷K[I5]])÷ZI5
[30] N3:→N4×J1≤1+1, D1←.D2←CG. IKI] Q+.×R[;IKI] ÷Q+.×R2 ;IKI]
[31] D40←((0÷C)×1E-12)[ZT:1+|J1]×C←(B,B)ρ(1+B←ρIKI)×A10×1+[/×(A←+/-D2÷CG[IKI])÷ZS)- 1 10 +1E-14
[32] D1←D2D40+D4←.D5←(ρIKI)ρ1)×Q)×QR[;IKI])+.×R ;IKI]
[33] A (4 0 VJ1,J3),8 5 V10ρP[3 46 47 51]
[34] N4:→N2×10÷+/ZT 1+|J1]≤(1+P[I5]),|1-P IKI]+0.1[1+D1
[35] →((J1M≥J1+J1+1),0≥I1)/(N2,N42)
[36] →N2×ZT[J1M+1]≤|((P1A←P[I1])÷A)-J1+1+1,(A←P1A),P[I1]←1+(+/A)÷+/((A←Q×MD[;2])×,R[;I1]
[37] N42:→N43×10≥+/I4U,I5U
[38] →N43×1×/ZT[J1M+1]≥|1-÷CG)×ZG←(ZQ+Q+(IS∈I4U,I5U)×(10×-MD[;10])-Q)+.×R
[39] →N2×J1=J1+1+2,(Q+ZQ),MD[ IKI;11]←-10×CG IKI]+ZG. IKI],0ρJU←JU+1
[40] N43:→0×X[1]=1+0,Z←J3,CIT,Q,F,0ρ(ρMD←((MD,F),-10×(1E-50)[Q].0),ZV←ρIV←IS,0ρICB←+/MD[;2]×Q
[41] →0×X 1]=1+10,.Z←MA←(Q÷Q+.×R ;IK]×R[;IK]
[42] 'TEMPERATUR...:',(10 4 VZTEMP),' GRAD CELSIUS',0ρ□+' '
[43] 'IONENSTAERKE...:' (10 4 VCIT),' VAL/LITER'.Z←0ρ0
[44] →N44×12≥|1+X[1].0ρ□+' ITERATIONEN...:', 10 0 VJ3
[45] MD[IL;14]←1000000× TDE LSDOP Y[IL; 2 9 8] Q IL])
[46] →N6×X[1]=1+3,0ρ□+'KAPPA(GESAMT)...:',(10 4 V+/MD[IL;14]),' MUE-S/CM'
[47] N44:→N5×X 1]>ZST-ZST+ρIST
[48] ZST←ρIST←(0,((1 2 4 =|X[1])/ 1 1 1))+Q(2,ρIST)ρ((MD[;13]<25),((+/MA>0.0005)>0))/IS,IS
[49] N5:→ (2=|X 1])V 4=|X[1])/N7
[50] N6:' FORMEL TYP LOG(K1) LOG(K2) LOG(K3) LOG(K4) F PC PQ KAPPA ',0ρ□+' '
[51] TN←(4 0 V(ZST 1)ρIST) (ZST 1)ρ' '
[52] →1+0,0ρ□+TN.MN[IST;],(3 0 V.ZST,1)ρMD[IST;1]), 9 4 VMD[IST; 3 4 5 6 12 10 13 14]
[53] N7:'FORMEL F ANTEIL BEI KOMPONENTE'
[54] (24ρ' '), 6 0 VIK,Z+0ρ0
[55] (3 0 V(ZST,1)ρIST),((ZST,1)ρ' '),MN[IST;], 6 3 VMD[IST; 13 12],MA[IST;]
[56] →N6×14=|X 1]
V

```

Programm MULTISAT

```

VMULTISAT.[]V
V Z+X MULTISAT Y;MA;MN;ZDH;A;ZTEMP;F;VZ2;ZST;IST;D40
[1] AMD:1=I 2=Z 3=K1 4=K2 5=K3 6=K4 7=HK1 8=HK2 9=LAMBDA0
[2] A 10=PQ0 11=PCT 12=P 13=PQ 14=KAPPA
[3] A X 2] IST DIE ZAHL DER SIGNIFIKANTEN STELLEN DER KONZENTRATIONEN
[4] MN+((ZS+1+PY),10)+Y
[5] +NN*10**/IST+3+X
[6] ZST+P IST+ZS
[7] NN:R2+R*R+(0,9)+(0,-1)+Y+(ZS,Z+(1+PY)/10)P1,Y+(0,10)+Y
[8] ZDH+Y[2;7]*273 16+ZTEMP+Y 1;7]
[9] A+(PMD[;7]+(1823000+ZDH*1.5)*VZ2+MD[;2]*2),0PMD+((ZS,10)PY[;(19),Z]),(ZS,4)P50,1,50,0
[10] NO:MD[;8]+MD[;8]*50.3+ZDH*0 5
[11] D40+1E^25*0*A°=A+P IKI+(0<MD[IK;1])/IK+(2>|MD[;1])/IS+ZS
[12] IC+LC+4>|MD[;1])/IS 0P I5+(5=|MD[;1])/IS
[13] I4U+(MD[I4;1]=4)/I4+(4=|MD[;1])/IS
[14] MD[IKI;1]+-10*CG[IKI] 0P K+10*MD[;3]),CG+LC/Q+10*-MD[;10])+*R[IC;]
[15] JU+J1+J3+1+0,ZJ1+1+X[3],J1M+X[2]
[16] ZT+0.1 J1M*10*-J1M),0P P1A+I1+1+(MD[;1]=1)/IS
[17] E+((J1M+1),A)PE,E,(A*0.5),((J1M-1)*A+PE+1+1+[/|R[;IK])P0.5
[18] N1:F+P+ZSp1+1,J1+0[ZJ1
[19] 'NAME DER VARIATIONS-SPECIE ALS ALPHAZEICHEN MIT 10 STELLEN ODER 'ENDE' '
[20] +0*x/'ENDE'=4+ZVN+.[]
[21] +NV1*x1(ZV1>1)^ZS>ZV1+(MN*. =ZVN)/IS
[22] +NV0,0P'SPECIE NICHT IN EINGABEMATRIX - WIEDERHOLEN ODER 'ENDE' '
[23] NV1:'NEG. LOG KONZENTRATIONEN DER SPECIE'
[24] ZVJ+1+1 ZV+P,ZVC+10*-,[]
[25] MS+((3+P I5),0)P0
[26] NV2:Q ZV1]+ZVC ZVJ]
[27] N2:+N21*x1J1=1+0,J3+J3+1+1,Q[IKI]+CG[IKI]Q[IKI]*P[IKI]*,E[1+|J1;IKI]
[28] A (4 0 vJ1 J3), 8 5 v10*P IK]
[29] F+10*-MD[;7]+MD[;8]+((CIT+0.5**/VZ2[IC]*Q[IC])*0.5
[30] N21:Q I4]+(K[I4]+F[I4])*AK+Q,IK]*F[IK])**QR I4;]
[31] N3:+N4*x1J1<1+2,,D1+(D2+CG[IKI]-Q+*R[;IKI])Q+*R2[;IKI]
[32] D1+D2BD40+D4+ ((P IKI)P1)*Q)*QR[;IKI])+*R[;IKI]
[33] N4:+N2*10**/ZT[1+|J1]|1-P[IKI]+0.1[1+D1
[34] +((J1M>J1+J1+1),0>I1)/N2,N42)
[35] +N2*x1ZT[J1M+1]|((P1A+P[I1])+A)-J1+1+1,(A+P1A),P[I1]+1+(+/A)+/(A+Q*MD[;2])*R[;I1]
[36] N42:+N43*x10>+/I4U
[37] +N43*x1/ZT[J1M+1]|1-(+CG)*ZG+(ZQ+Q+(ISEI4U)*(10*-MD[;10])-Q)+*R
[38] +N2*x1J1=J1+1+2,(Q+ZQ),CG+ZG 0P JU+JU+1
[39] N43:A+0P(MD[IC;12]+F[IC]),MD,IC;13]+-10*(1E^50)[Q[IC]
[40] MS+MS,A+MD[ZV1;13],MD ZV1;13]-10*MD[ZV1;12]) J3,,MD I5;14]+10* AK*. *QR I5;])÷K I5]
[41] +NV2*x1ZV>ZVJ+ZVJ+1+1,J1+2+J3+0
[42] 'TEMPERATUR....':(10 4 vZTEMP) ' GRAD CELSIUS' 0P[]+' '
[43] 'IONENSTAERKE...':(10 4 vCIT)' VAL/LITER',Z+0P0
[44] MSN+ 3 6 P'LOG C LOG A ' ' [1]((P I5),6)P'LOG C '
[45] MSN+MSN,((3,10)P,(MN[ZV1,ZV1;110]),'J3 ' '),'[1] MN[I5;]
[46] MSN. 10 4 vMS
[47] +NV1*x1(/'JA'=2+[]),0P[]+'WEITERE KONZENTRATIONEN? JA/NEIN'
V

```

Programm LP

```

      VLP[ ]V
      V X LP Y;PH;CA;MG;HCO3;Z;FH;PRINT
[1]  A X 1]=0 SETZEN
[2]  NO:'KONZENTRATIONEN IN -LOG MOL/L'
[3]  'EINGABE DES PH-WERTES:'
[4]  PH←[ ]
[5]  'EINGABE DER CA-KONZENTRATION:'
[6]  CA←[ ]
[7]  'EINGABE DER MG-KONZENTRATION:'
[8]  MG←[ ]
[9]  'EINGABE DER GESAMT-CO3-KONZENTRATION:'
[10] HCO3←[ ]
[11] Y[1 2 9 8 16 ; (-10↑1(1+ρY))]← 5 10 ρ 10 5 √PH,(14-PH),CA,MG,HCO3
[12] Y 1;(10↑120)]← 10 5 √-2
[13] Z←X MULTI4 Y
[14] FH←MD 1;12]
[15] PCH←PH+10⊗FH
[16] Y[1;(-10↑1(1+ρY))]← 10 5 √PCH
[17] Z←X MULTI4 Y
[18] LPCALCIT←10⊗((×/MD[3 9 ;12])×(×/10*-MD[3 9 ;13]))
[19] PRINT← 6 13 ρ'PCH          :PC CA)          :F(CA)          :PC(CO3)          :
      F(CO3)          :LOG-LPCALCIT:'
[20] PRINT 6 8 ρ 8 4 √PCH MD 9; 13 12] MD 3; 13 12].LPCALCIT
[21] 'WEITERE RECHNUNG. JA ODER NEIN.'
[22] →NO×1'J'=1↑[ ]
      V

```

1 4 0 0 MULTI4 KRWMN MULTIMAT 0 25 MULTITEMP KRWMS) KRWMC1

TEMPERATUR....: 25.0000 GRAD CELSIUS
 IONENSTAERKE...: 0116 VAL/LITER
 ITERATIONEN...: 65

FORMEL	TYP	LOG(K1)	LOG(K2)	LOG(K3)	LOG(K4)	F	PC	PQ	KAPPA
1 H	1	.0000	.0000	.0000	.0000	.9085	7.0000	7.5971	.0000
2 OH	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.8929	7.0000	6.3091	.0000
3 CO3	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.6462	25.0000	5.1934	.0000
4 SO4	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.6338	3.0904	3.1695	.0000
5 CL	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.8919	2.3270	2.3270	.0000
6 NA	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.8966	2.4017	2.4027	.0000
7 K	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.8919	3.7471	3.7484	.0000
8 MG	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.6726	3.3141	3.3492	.0000
9 CA	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.6587	2.6994	2.7518	.0000
10 F	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.8929	4.8477	4.8621	.0000
11 NO3	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.8919	3.5622	3.5648	.0000
12 PO4	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.3676	50.0000	9.5891	.0000
13 NH3	2	.0000	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	5.9725	.0000
14 H2O	4	15.7418	.0000	.0000	.0000	1.0000	1.7447	1.7447	.0000
15 H2CO3	4	16.6810	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	3.9796	.0000
16 HCO3	4	10.3290	.0000	.0000	.0000	.8966	2.6009	2.6454	.0000
17 HSO4	4	1.9870	.0000	.0000	.0000	.8919	50.0000	8.9698	.0000
18 HPO4	4	12.3450	.0000	.0000	.0000	.6410	4.8739	5.1243	.0000
19 H2PO4	4	19.5440	.0000	.0000	.0000	.8966	50.0000	5.7099	.0000
20 H3PO4	4	21.6920	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	11.2481	.0000
21 NH4	4	9.2440	.0000	.0000	.0000	.8899	4.3072	4.3166	.0000
22 HF	4	3.1700	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	9.3801	.0000
23 MG(OH)	4	2.3320	.0000	.0000	.0000	.8919	50.0000	7.4980	.0000
24 CA(OH)	4	1.3950	.0000	.0000	.0000	.8919	50.0000	7.8467	.0000
25 NA CO3	4	1.2680	.0000	.0000	.0000	.8919	50.0000	6.5155	.0000
26 MG(HCO3)	4	11.5130	.0000	.0000	.0000	.8919	50.0000	4.9806	.0000
27 MG(CO3)	4	2.8880	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	6.0164	.0000
28 CA(HCO3)	4	11.2920	.0000	.0000	.0000	.8919	50.0000	4.6132	.0000
29 CA(CO3)	4	3.1630	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	5.1531	.0000
30 NA(SO4)	4	.7220	.0000	.0000	.0000	.8919	50.0000	5.0461	.0000
31 K(SO4)	4	.8410	.0000	.0000	.0000	.8919	50.0000	6.2751	.0000
32 MG(SO4)	4	2.2690	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	4.6201	.0000
33 CA(SO4)	4	2.3080	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	3.9927	.0000
34 MG(F)	4	1.8000	.0000	.0000	.0000	.8919	50.0000	6.5831	.0000
35 CA(F)	4	1.1000	.0000	.0000	.0000	.8919	50.0000	6.6947	.0000
36 CA(NO3)	4	.7000	.0000	.0000	.0000	.8919	50.0000	5.7979	.0000
37 MG(H2PO4)	4	20.9840	.0000	.0000	.0000	.8919	50.0000	7.7890	.0000
38 MG(HPO4)	4	15.4550	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	5.7289	.0000
39 MG(PO4)	4	6.4700	.0000	.0000	.0000	.8919	50.0000	7.0254	.0000
40 CA(H2PO4)	4	20.6290	.0000	.0000	.0000	.8919	50.0000	7.5557	.0000
41 CA(HPO4)	4	14.7850	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	5.8106	.0000
42 CA(PO4)	4	6.4590	.0000	.0000	.0000	.8919	50.0000	6.4481	.0000
43 *BRUCIT	5	11.2040	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	50.0000	.0000
44 *MAGNESIT	5	8.0290	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	50.0000	.0000
45 *H-MAGNSIT	5	36.7620	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	50.0000	.0000
46 *CALCIT	5	8.3160	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	4.0455	.0000
47 *DOLOMIT	5	17.0000	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	50.0000	.0000
48 *HUNTITE	5	29.9680	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	50.0000	.0000
49 *GIPS	5	4.6110	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	50.0000	.0000
50 *FLUORIT	5	9.0460	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	50.0000	.0000

1 4 0 0 MULTISAT KRWMN MULTIMAT 0 25 MULTITEMP KRWMS) KRWMC1

NAME DER VARIATIONS-SPECIE ALS ALPHAZEICHEN MIT 10 STELLEN ODER 'ENDE'

□:

KRWMN\1;]

NEG. LOG KONZENTRATIONEN DER SPECIE

□:

6.5 7 7.5 8 8.5 9

TEMPERATUR....: 25.0000 GRAD CELSIUS

IONENSTAERKE...: .0116 VAL/LITER

LOG C H	6.5000	7.0000	7.5000	8.0000	8.5000	9.0000
LOG A H	6.5414	7.0418	7.5419	8.0420	8.5419	9.0418
J3	49.0000	17.0000	16.0000	16.0000	16.0000	17.0000
LOG C *BRUCIT	-7.2229	-6.2264	-5.2287	-4.2309	-3.2357	-2.2484
LOG C *MAGNESIT	-2.1253	-1.5058	-.9620	-.4528	.0331	.4807
LOG C *H-MAGNSIT	-22.2822	-18.8077	-15.6347	-12.6001	-9.6611	-6.8838
LOG C *CALCIT	-1.2311	-.6106	-.0666	.4415	.9234	1.3601
LOG C *DOLOMIT	-2.7015	-1.4614	-.3736	.6437	1.6115	2.4958
LOG C *HUNTITE	-10.0421	-7.5631	-5.3876	-3.3519	-1.4122	.3671
LOG C *GIPS	-1.6672	-1.6715	-1.6741	-1.6772	-1.6845	-1.7036
LOG C *FLUORIT	-3.6856	-3.6893	-3.6918	-3.6951	-3.7033	-3.7249

WEITERE KONZENTRATIONEN? JA/NEIN

NEIN