

KfK 4281

KfK 4281
August 1987

**Untersuchungen über die
Freisetzungskinetik von Blei aus
Tonmineralen in Gegenwart von
Nitrilotriacetat**

P. Spallek
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Kernforschungszentrum Karlsruhe
Institut für Radiochemie

KfK 4281

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE FREISETZUNGSKINETIK VON BLEI
AUS TONMINERALEN IN GEGENWART VON NITRILOTRIACETAT

PATRICIA SPALLEK

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe
angenommene Dissertation

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE FREISETZUNGSKINETIK VON BLEI AUS TONMINERALEN IN GEGENWART VON NITRILOTRIACETAT

KURZFASSUNG

Untersucht wurde der Verlauf der Freisetzungskinetik von Blei aus einigen Tonmineralen in Gegenwart von NTA. In der Kaolinit-Suspension wird das Desorptionsgleichgewicht bereits nach wenigen Minuten erreicht. In den Montmorillonit- und Illit-Suspensionen jedoch folgt der anfänglichen, schnellen Desorption eine Pb-Rückadsorption durch diese Tone innerhalb mehrerer Stunden und Tage. Die Pb-Konzentration in der Lösung sinkt dabei auf bis zu 25% der anfänglichen Maximalkonzentration.

PH-Wert-Einflüsse, NTA- oder Pb-NTA-Adsorptionseffekte konnten als Ursache des Rückadsorptionseffektes ausgeschlossen werden. Die These zweier thermodynamisch und kinetisch signifikant unterschiedlicher Adsorptionen wurde durch kinetische Experimente, röntgendiffraktometrische Untersuchungen und elektrophoretische Messungen bestätigt.

Eine theoretische Simulation mit zwei verschiedenen Adsorptionsreaktionen und Komplexgleichgewichten ist möglich. Die in bestimmten Fällen beobachteten Oszillationen der Pb-Konzentration in der Lösung kann mit einem Modell schlüssig erklärt werden, das durch kolloid-chemische Experimente unterstützt wird (Sinkgeschwindigkeit, Partikelgrößen, Sedimentationscharakteristika).

STUDIES OF THE DESORPTION KINETIC OF LEAD FROM CLAY
MINERALS BY NITRILOTRIACETAT (NTA)

ABSTRACT

The kinetic behavior of Pb-desorption by nitrilotriacetic acid (NTA) from some clay minerals was studied. In the kaolinite suspension the desorption equilibrium is reached already after a few minutes. In the montmorillonite and illite suspensions, however, the rapid initial desorption is followed by a Pb-readsorption by these clays lasting from hours to days. Therefore the Pb-concentration in the solution decreases to about 25 % of the initial maximum concentration.

An influence of pH, NTA- or Pb-NTA-adsorption effects could be excluded being responsible for the readsorption effect. The thesis of two thermodynamical and kinetical significantly different adsorption positions was confirmed by kinetic, x-ray and electrophoretic measurements. A theoretical simulation with two different adsorption reactions and complex equilibria is possible. The oscillation of the Pb-concentration in the solution - observed in special cases - is well explained by a model, supported by colloid-chemical experiments (turbidity, particle size, sedimentation characteristics).

ZUSAMMENFASSUNG

Die Untersuchung der Freisetzungskinetik von Pb aus den Tonmineralen Montmorillonit, Illit und Kaolinit durch Nitrilotriacetat (NTA) unter gewässerrelevanten Bedingungen liefert einige interessante und unerwartete Ergebnisse.

Während sich bei dem nicht quellfähigen Zweischichtsilicat Kaolinit, das nur äußere, für den Kationenaustausch leicht zugängliche Oberfläche besitzt, bereits wenige Minuten nach der NTA-Zugabe das Desorptionsgleichgewicht einstellt, ergibt sich für die Dreischichtsilicate Montmorillonit und Illit mit vorwiegend innerer Oberfläche bei Zugabe von NTA ein ungewöhnlicher Desorptionsverlauf. Dabei wird das Pb nach anfänglich schneller Desorption innerhalb mehrerer Stunden und Tage wieder an das Tonmineral rückadsorbiert, wobei die Pb-Konzentration in der Lösung bei manchen Versuchssystemen bis auf 25 % des anfangs hohen Maximums absinkt. Dieses Phänomen war unabhängig von Wassertyp (mit bzw. ohne Ca) und unterschiedlichen NTA-Konzentrationen zu beobachten.

Untersuchungen ergaben, daß weder pH-Wert - Einflüsse noch NTA-Adsorption bzw. Adsorption von Pb-NTA-Komplexspezies als Ursache für die Rückadsorption in Frage kommen. Es wird die These aufgestellt, daß die beobachteten Effekte auf zwei voneinander unabhängigen Arten von Adsorptionsstellen der Tonminerale, die sich sowohl in Bindungsstärke als auch Bildungskinetik deutlich voneinander unterscheiden, basieren. Sie interpretiert das Verhalten des Pb mit einem schnellen Austausch an den leicht zugänglichen planaren Bindungspositionen der äußeren Oberfläche und mit einer langsamen Bildungskinetik an Zwischenschichtplätzen (Interlayer-Positionen) der inneren Oberfläche, für

welche der Vorgang durch die Diffusion des Pb ins Innere der Teilchen bestimmt ist.

Die durchgeführten röntgendiffraktometrischen Untersuchungen zeigen in diesem Zusammenhang einen deutlichen Einfluß von Pb auf Interlayer-Positionen auf das Quellverhalten des Tonminerals. Dabei hängt die Intensität dieses Einflusses offensichtlich vor allem vom Ca/Pb-Verhältnis der Zwischenschichtkationen ab.

Auch elektrophoretische Messungen bestätigen, daß die Bindung auf den Interlayer-Positionen stabiler ist, die Gleichgewichtseinstellung aber nur langsam vonstatten geht. Damit stimmt auch überein, daß mit zunehmender Annäherung an einen Gleichgewichtszustand vor Beginn der Desorptionsreaktion (zunehmende Beladungszeit) der Effekt der Rückadsorption weniger ausgeprägt ist, um schließlich fast ganz zu verschwinden.

Mit Hilfe eines Rechenmodells konnte gezeigt werden, daß die Überlagerung von zwei verschiedenen Adsorptionsreaktionen und von Komplexbildungsreaktionen zu dem beobachteten zeitlichen Verlauf der Desorption und Adsorption führt.

Bei Versuchen mit nur kurzzeitig beladenem Tonmineral, das noch weit vom Gleichgewicht entfernt ist, wurde ein weiteres Phänomen beobachtet:

Die Pb-Konzentration der Lösung zeigt reproduzierbar einen oszillierenden Verlauf, der mit fortschreitender Reaktionsdauer eine Dämpfung erfährt. Die Amplituden der Oszillationen liegen zumindest zu Beginn der Reaktion deutlich außerhalb des Meßfehlers.

Es wird versucht, diese Oszillationen auf Basis kolloidchemischer Eigenschaften der untersuchten Tonmineralsuspensionen zu interpretieren. Dabei wird von einer durch Pb hervorgerufenen co-planaren Agglomeration der

Tonmineralteilchen ausgegangen, die während der Desorptionsreaktion mit NTA zumindest teilweise aufgehoben wird. Durch diese Deaggregation wird "quasi-innere" Oberfläche in äußere Oberfläche umgewandelt, was eine schnelle Freisetzung von Pb durch NTA zur Folge hat.

Untersuchungen über die Änderung der Sedimentationsgeschwindigkeiten unterstützen diese Annahmen. Auch die Analyse der Korngrößenverteilungen zeigt die Tendenz zu größeren Teilchendurchmessern bei Zugabe von Pb und zu kleineren Korngrößen bei NTA-Zugabe. Die vermutete Aggregation und deren Abbau durch NTA läßt sich auch an rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen erkennen.

Die Reaktionsbedingungen, unter denen die Oszillationen beobachtet wurden, erfüllen darüberhinaus die wichtigsten Voraussetzungen, die für das Auftreten von Oszillationen in einem chemischen System gefordert sind.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung	6
2. Einige Bemerkungen zum Kationenaustausch- vermögen der Schichtsilicate	10
3. Schwermetallanalytik	14
4. Charakterisierung der eingesetzten Ton- minerale	15
4.1. Montmorillonit	16
4.2. Illit	17
4.3. Kaolinit	19
5. Experimentelles zu den Kinetikversuchen	20
5.1. Reinigung	20
5.2. Herstellung der Suspensionen und Ver- suchsdurchführung	21
5.3. Filtrationstechnik und Probenahmezeiten	24
6. Versuche zur Desorptionskinetik von Pb in Gegenwart von NTA	26
6.1. Montmorillonit	26
6.2. Illit	28
6.3. Kaolinit	30
6.4. Vergleich der remobilisierten Pb-Mengen	32
7. Erklärungsmöglichkeiten für die Rückad- sorption	33
7.1. pH-Wert - Änderung	34
7.2. NTA-Adsorption	37
7.3. Adsorption von Pb-NTA-Komplexen	39
7.4. Verschiedene Bindungsformen Pb-Tonmineral	43
7.4.1. Desorptionsversuche mit Variation der Beladungszeit	48

7.4.1.1.	Montmorillonit	48
7.4.1.2.	Illit und Kaolinit	52
7.4.2.	Untersuchungen zum Nachweis des Einbaus von Pb auf Interlayer-Positionen des Montmorillonit	54
7.4.2.1.	Elektrophoretische Beweglichkeit	54
7.4.2.2.	Röntgendiffraktometrische Untersuchungen	57
8.	Einfaches Rechenmodell zur Beschreibung der Remobilisierungskinetik	61
9.	Oszillationen der Pb-Konzentration in der Lösung	67
9.1.	Untersuchungen mit höherer Auflösung der Anfangsgeschwindigkeit	67
9.2.	Erklärungsmöglichkeiten	69
10.	Kolloidchemische Untersuchungen	74
10.1.	Trübungsmessungen	74
10.2.	Korngrößenverteilungen	75
10.3.	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	77
11.	Zusammenfassende Beschreibung eines Modells zur Desorptionskinetik	81
	Anhang	88
	A: Meß- und Analysenmethoden	88
	B: Tabellen	95
	Literaturverzeichnis	117

1. EINLEITUNG

Während man Wasser zumindest bezüglich der anorganischen Hauptkonstituenten in ihrer natürlichen Zusammensetzung mit verschiedenen Modellen (z.B. MULTI /1/) physikalisch-chemisch als Multikomponentensystem befriedigend beschreiben kann, treten ernsthafte Schwierigkeiten auf, geht man zu naturnäheren, d.h. komplexeren Systemen über. Sind nämlich feste Phasen vorhanden, deren Wechselwirkungen mit der Lösungsphase nicht über einfache Lösungsgleichgewichte beschrieben werden können, was für den Großteil der Sedimentbestandteile zutrifft, beeinflussen meist komplizierte Austauschvorgänge, über die man noch sehr wenig Kenntnisse hat, die Lösungsphase. Eine Verbesserung der diesbezüglichen Kenntnisse stellt sich heute auch deshalb als vordringliche Aufgabe, weil die in den Sedimenten der Oberflächengewässer angereicherten Schadstoffe, wie z.B. Schwermetalle, unter bestimmten Bedingungen remobilisiert werden können. Für die Schwermetalle ist hier vor allem die Anwesenheit organischer Komplexbildner in der Lösungsphase von Bedeutung.

In diesem Zusammenhang wurden gerade in jüngster Zeit die Auswirkungen eines Eintrages von Nitriilotriacetat (NTA), das als Phosphatersatzstoff bei Waschmitteln diskutiert wird, in Oberflächengewässer im Rahmen einer Studie untersucht /2/. Ein Ergebnis dieser Untersuchungen war, daß das Ausmaß einer möglichen Schwermetallremobilisierung aufgrund der wenigen Kenntnisse über die Einflußfaktoren nur schwer abschätzbar ist. In allerjüngster Zeit hat sich herausgestellt, daß Ethylen-diamintetraacetat (EDTA) in manchen Gewässern in Konzentrationen bis zu 100 µg/l vorliegt /2a/. Die Tatsache, daß selbst bei sonst gleichen Versuchsbedingungen ein und dasselbe Metall je nach Sediment in

ganz unterschiedlichen Größenordnungen remobilisiert wird, weist auf die entscheidende Bedeutung der verschiedenen Bindungsformen des Metalls im Sediment hin. Deren Bedeutung wird auch bei der kontroversen Diskussion deutlich, die um den Einfluß organischer Komplexbildung auf die Adsorptionscharakteristika von Schwermetallen an Sedimente geführt wird und die aufgrund widersprüchlichster experimenteller Resultate zustande kommt. Von Sorptionshemmung über "keinen Effekt" bis zur Sorptionsförderung durch organische Komplexbildner wird in der Literatur /3/ alles berichtet.

Aber selbst die Kenntnis thermodynamischer Größen - nämlich die Lage der Gleichgewichte - ermöglicht weder eine richtige Vorhersage noch die Berechnung eines tatsächlichen Remobilisierungseffektes im Gewässer, da hier vor allem kinetische Faktoren das Ausmaß der Remobilisierung bestimmen. Ohne Kenntnis der Kinetik führen - wie verschiedene Autoren bestätigen /4/ - Modelle zur Berechnung der Metallremobilisierung bei Sedimenten natürlicher Gewässer immer wieder zu unbrauchbaren Ergebnissen.

Während bezüglich der Frage nach den Bindungsformen verschiedene Autoren wichtige Ansatzpunkte liefern /3,5/, lassen die wenigen, bislang veröffentlichten Untersuchungen, die sich mit der Kinetik der Schwermetallremobilisierung aus Sedimenten befassen /6-10/, einige wesentliche Fragen offen. Vielfach werden die Versuchsbedingungen so gewählt, daß die beträchtlichen Abweichungen von den Verhältnissen in natürlichen Oberflächengewässern die Übertragbarkeit der Versuchsergebnisse auf solche Systeme stark einschränken. Dort, wo natürliches Sediment eingesetzt wird, fehlt in den meisten Fällen eine auch nur annähernde Charakterisierung der Feststoffphasen, aus denen sich das Sediment

zusammensetzt. Wenn natürliches Sediment und das zugehörige natürliche Wasser im Remobilisierungsexperiment eingesetzt werden, sind die Bedingungen vor allem auch wegen der Vielzahl unbekannter Faktoren so speziell und kaum reproduzierbar, so daß die Kinetik allenfalls grob qualitativ beschrieben, nicht aber eine Erklärung durch prinzipielle Mechanismen der ablaufenden Vorgänge gefunden werden kann.

Aus dieser Problematik ergab sich die Aufgabenstellung dieser Arbeit. Ihr Ziel war es, die Freisetzungskinetik von Schwermetallen aus Sedimenten an Systemen unter möglichst naturnahen Bedingungen zu untersuchen, die aber auch gleichzeitig Rückschlüsse auf die dabei ablaufenden Mechanismen ermöglichen sollten. Dies sollte genauere Kenntnisse liefern über die Wechselwirkungen zwischen Feststoff, Metallionen und Lösung, wenn ein Komplexbildner wie NTA in die Lösung eingebracht wird.

So ergaben sich folgende Forderungen an die Rahmenbedingungen der durchzuführenden Versuche:

Die Feststoffphasen sollten ausreichend gut definierbar sein, aber gleichzeitig auch einen Hauptbestandteil natürlicher Gewässersedimente repräsentieren. Darüberhinaus sollten sie bei den Wechselwirkungen mit gelösten Komponenten in natürlichen Systemen in nennenswertem Umfang eine Rolle spielen. Diese Anforderungen werden von den Schichtsilicaten Montmorillonit, Illit und Kaolinit in besonderer Weise erfüllt. Ihr Anteil an Schwebstoffen und oberen Sedimentschichten beträgt 50 % bis zu 90 %, wie mineralogische Untersuchungen von Sedimenten verschiedener Gewässer in der Bundesrepublik ergaben /2,11/. Außerdem vermögen diese Tonminerale aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften gerade Schwermetalle in hohem Maße zu sorbieren /12/.

Die Forderung an die Lösungsphase war, bei möglichst einfacher, d.h. überschaubarer Zusammensetzung trotzdem die wichtigsten Charakteristika eines natürlichen Wassers aufzuweisen, zumindest bezüglich pH-Wert und Puffer-System, Ionenstärke und Konstituenten.

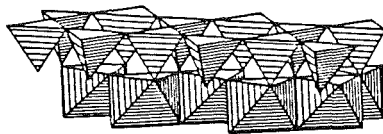
Als in den Versuchen einzusetzendes Schwermetall erschien das Blei von besonderem Interesse, da es durch seine weite Verbreitung aufgrund vielfältigen industriellen Einsatzes zu einer Art Gradmesser für die Umweltverschmutzung geworden ist.

2. EINIGE BEMERKUNGEN ZUM KATIONENAUSTAUSCHVERMÖGEN DER SCHICHTSILICATE

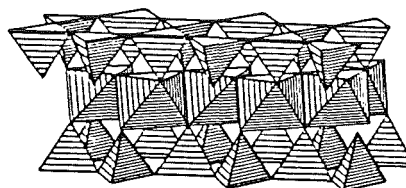
Zur Orientierung bezüglich der zu erwartenden Remobilisierungskinetik und zum besseren Verständnis der Austauschvorgänge an Oberflächen von Schichtsilicaten ist ein Blick auf Struktur und Eigenschaften dieser Schichtsilicate nützlich.

- Struktur -

In den Kristallgittern der Tonminerale bilden vor allem Si und Al die Zentralteilchen. Sie sind von O-Atomen und OH-Gruppen in tetraedrischer bzw. oktaedrischer Anordnung umgeben. In der Regel sind alle Tetraederlücken besetzt, während die Oktaederlücken je nach Mineral auch nur 2/3-Besetzung aufweisen können. Durch flächenhafte Vernetzung entstehen Tetraeder- und Oktaederschichten. Die Kondensation der $[\text{SiO}_4]$ -Tetraederschichten und der $[\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6]$ -Oktaederschichten veranschaulicht das folgende Bild /14a/:



Zweischichtsilicat
(z.B. Kaolinit)



Dreischichtsilicat
(z.B. Montmorillonit
und Illit)

Die Aufeinanderfolge dieser Schichten dient zur Klassifizierung der Schichtsilicate.

Der Kaolinit besteht aus einer regelmäßigen Folge von Oktaeder- und Tetraederschichten, daher auch die Bezeichnung Zweischichtsilicat. Montmorillonit und Illit

sind Dreischichtsilicate, bestehend aus einer Folge von Tetraeder-, Oktaeder- und Tetraederschichten.

Jeweils eine solche Folge bezeichnet man als Silicatschicht. Das eigentliche Kristallblättchen wird durch mehrere Silicatschichten gebildet, die einen bestimmten charakteristischen Basisabstand $d(001)$ aufweisen. Der Durchmesser der Blättchen liegt meist bei $\leq 2 - 3 \mu\text{m}$, die Dicke (5 - 15 Silicatschichten) bei 1 - 20 nm /13/, was einem Durchmesser/Dicke-Verhältnis von ca. $10^3:1$ entspricht.

- Schichtladung - /13/

Die negative Schichtladung der Tonminerale, die ja Hauptursache für deren Kationenaustauschvermögen ist, kommt nun dadurch zustande, daß z.B. in den Tetraederlücken Si durch Al und in den Oktaederlücken Al durch Fe und Mg ersetzt sind. Da sich das (O,OH)-Gerüst nicht ändert, entsteht aus einem Überschuß an negativer Ladung die Schichtladung, die durch den Einbau einer entsprechenden Menge Kationen zwischen die Schichten bzw. Sorption an die äußere Oberfläche neutralisiert wird.

Die elektrostatische Wechselwirkung der Zwischenschichtkationen (Interlayer-Kationen) mit den angrenzenden negativ geladenen Silicatschichten ist mit bestimmend für den Zusammenhalt der Schichten und deren Basisabstand $d(001)$.

Bei manchen Schichtsilicaten, z.B. beim Montmorillonit und beim Illit an den Schichträndern, kann Wasser zwischen die Schichten eintreten. Der Basisabstand wird dadurch vergrößert: das Mineral quillt, und die Zwischenschichtkationen werden damit prinzipiell einem Austausch mit Kationen aus der Lösung besser zugänglich. Je nach Art der Interlayer-Kationen kann der Basis-

abstand bei dem Quellvorgang so groß werden, daß der Zusammenhalt der Schichten verlorengelht und die Kristallblättchen regelrecht aufblättern /14/. Umgekehrt können diese Interlayer-Kationen auch dafür verantwortlich sein, daß ein Tonmineral gerade nicht quillt: z.B. bewirkt das Kalium einen sehr starken Zusammenhalt der Schichten beim Illit - eine Tatsache, die für die Eigenschaften von Böden von entscheidender Bedeutung ist (K-Fixierung). Das Eindringen von Wasser wird erst durch allmählichen Ersatz des Kalium durch andere Kationen vom Rand der Schichten her ermöglicht: ein sehr langsamer Prozess.

- Spezifische Oberfläche -

Die bisherigen Betrachtungen führen zu einer genaueren Spezifizierung der für den Kationenaustausch zur Verfügung stehenden Oberfläche der eingesetzten Tonminerale.

1) Die an der äußeren Oberfläche (äußere Basisflächen) befindlichen Kationen sind am leichtesten zugänglich und austauschbar. Diese Oberfläche ist abhängig von der Korngröße.

Der Kaolinit besitzt praktisch nur äußere Oberfläche. Bei ihm werden die Schichten durch H-Brücken zusammengehalten, welche das Eindringen von Wasser sehr erschweren. Beim Montmorillonit beträgt dieser Anteil an der gesamten spezifischen Oberfläche 10 - 20 %, beim Illit 20 - 30 % /13/.

2) Die "innere" Oberfläche hängt von der Aufweitbarkeit der Schichten des Tonminerals ab. Beim Montmorillonit beträgt diese Oberfläche 80 - 90 % der gesamten spezifischen Oberfläche. Die Geschwindigkeit des Kationenaustausches wird hier vor allem durch Diffusionsprozesse innerhalb der Schichten bestimmt

sein. Der Illit hat sehr viel weniger aufweitbare Schichten und damit deutlich weniger zugängliche innere Oberfläche als der Montmorillonit.

- 3) Der Anteil der Seitenflächen an der Gesamtoberfläche ist durch die extrem flache Form der Kristallblättchen naturgemäß sehr gering. Hier treten funktionelle Gruppen auf, die oberhalb ihres isoelektrischen Punktes Protonen abspalten, also eine pH-abhängige Ladung aufweisen. Sie entstehen beim Bruch von Si-O-Si- und Si-O-Al - Bindungen bei der Zerkleinerung der Kristalle durch Verwitterung oder durch Beendigung des Kristallwachstums.

- Selektivität und Kationenfixierung -

Noch zwei weitere Eigenschaften der Tonminerale sind für die nachfolgenden Untersuchungen von Bedeutung: ihre hohe Selektivität gegenüber Schwermetallen, wenn diese nur in geringen Konzentrationen in der Lösung vorhanden sind, und ihr sogenanntes "Rückhaltevermögen" von Schwermetallen.

Letzteres beschreibt die Beobachtung vieler Autoren /15/, daß Schwermetalle weit über die eigentliche Austauschkapazität der untersuchten Schichtsilicate hinaus von diesen sorbiert werden und diese Sorption oft weitgehend irreversibel erscheint (d.h. nicht desorbierbar mit neutralen Salzen bzw. schwachen Säuren).

Eine Reihe von Mechanismen werden zur Erklärung dieses Phänomens vorgeschlagen: Chemisorption an den Seitenflächen der Tonminerale, spezifische Sorption in hexagonale Vertiefungen auf den Flächen der Silicatschichten (wie es z.B. für die K-Fixierung diskutiert wird), Sorption von Metallion-Komplexen und schließlich Fällung von Metallhydroxiden oder schwerlöslichen Salzen.

3. SCHWERMETALLANALYTIK

Die Methode der Wahl bei der Schwermetallanalytik sollte bei hoher Meßgenauigkeit im zu erwartenden Konzentrationsbereich (1 - 200 µg/l Pb) die Messung direkt in der Probenmatrix ohne vorherige Aufkonzentrierung ermöglichen. Diese Voraussetzung erfüllt die Differentielle Pulsinversvoltammetrie (DPASV: Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry), die als moderne voltammetrische Methode bezüglich der Spurenbestimmung toxischer Metalle in aquatischen Systemen immer mehr an Bedeutung gewinnt /16/. Sie beinhaltet, daß dem eigentlichen Bestimmungsvorgang eine Anreicherungs-elektrolyse vorgeschaltet wird. Dabei lassen sich die Probenvolumina genügend groß wählen, um Pipettierfehler und Kontaminationseffekte klein zu halten - ein Umstand, der bei der Atomadsorptionsspektroskopie (AAS) neben der Notwendigkeit zur Aufkonzentrierung wegen der geringen Probenvolumina ein großes Problem darstellt.

Der zunächst ebenfalls in Erwägung gezogene Einsatz einer ionensensitiven Elektrode (ISE), der den großen Vorteil einer kontinuierlichen Messung direkt im Versuchsgefäß geboten hätte, scheiterte vor allem an zwei Tatsachen: entsprechende Untersuchungen ergaben zum einen, daß im zu erwartenden Konzentrationsbereich der Meßfehler der Elektrode stark zunahm (über ± 30 % bei $c < 10^{-6}$ mol/l Pb), während die Einstellzeiten bis auf 30 min anstiegen. Zum andern werden mit der ISE nur die "freien" Metallionen in der Lösung erfaßt. Bei den eingesetzten Metall- und Komplexbildnerkonzentrationen war aber zu erwarten, daß der überwiegende Teil der in Lösung befindlichen Metallionen in komplexierter Form vorlag /1/.

Im Gegensatz hierzu wird mittels der gewählten DPASV die Gesamtkonzentration des Pb in der Lösung - also die Summe aus komplexiertem und unkomplexiertem Pb - erfaßt. Dabei stört der Komplexbildner die Schwermetallbestimmung nicht, wenn man geeignete Bedingungen schafft. Dies ergaben eigene Untersuchungen.

Umgekehrt konnte neben dem Schwermetall mit der Differentiellen Pulspolarographie (DPP) unter Verwendung der gleichen Meßanordnung die Komplexbildnerkonzentration bis zu 0,1 mg/l NTA erfaßt werden /17/.

Der hauptsächliche Nachteil der voltammetrischen Methode - nämlich der im Vergleich zur AAS sehr geringe Probendurchsatz - wurde mit Einsatz des Polarographen PAR 384 B zum Teil kompensiert. Mit diesem modernen Halbautomaten konnte die Länge des Meßvorganges einer Probe mit zweifacher Standardaddition zur Konzentrationsbestimmung auf 15 - 18 min begrenzt werden.

Eine detaillierte Beschreibung der verwendeten Meßgeräte und Methoden findet sich im Anhang A (S.88).

4. CHARAKTERISIERUNG DER EINGESETZTEN TONMINERALE

Der besseren Übersicht wegen sind im folgenden die durchgeführten Analysen und Vorversuche und deren Ergebnisse weitgehend tabellarisch festgehalten. Die erhaltenen Daten - soweit an dieser Stelle nicht aufgeführt - und die Beschreibung der angewendeten Methoden finden sich im Anhang.

4.1. Montmorillonit

Das verwendete Material ist ein Ca-Montmorillonit aus Moosberg/ Bayern (Fa. Bassermann, Mannheim).

Analysemmethode	Ergebnisse
Röntgendiffraktometrie	80 % Montmorillonit, 5 % Illit/ Muskovit, Kaolinit, 15 % Quarz
Röntgenfluoreszenz	Elementanalyse bestätigt einen für die Versuchszwecke ausreichend reinen Ca-Montmorillonit /18/.
Korngrößenanalyse	Mittl. Teilchen-Ø: 4,0 µm Anzahl-Verteilung: 5,9 % ≤ 1,1 µm 50,9 % ≤ 3,5 µm 97,0 % ≤ 10 µm
Oberflächenmessung nach der BET-Methode	56 m ² /g
pH-Wert von 1g/l in H ₂ O	6,88
Pb-Kontamination von 1 g in je 1 l:	Pb i.d. Lsg:
- H ₂ O	< 1 µg/l
- Versuchslsg. W1/W2* ¹)	< 1 µg/l
- NTA-Lsg. (0,1-1mg/l)	< 3 µg/l
nach Aufschluß* ²)	< 6 µg/g

*1) s.S.21

*2) s.S.93

Analysenmethode	Ergebnisse
<hr/>	
Sorptionsversuche	
- je 500 µg/l Pb an 0,1 - 1,5 g Mont. in je 1 l H ₂ O	Pb wird vollständig sorbiert
<hr/>	
- je 100 mg/l Pb an 0,25 - 10 g Mont. in je 1 l H ₂ O	Auswertung nach Freundlich möglich /19/
<hr/>	

Die Sorptionsversuche bestätigen das bereits in Kap. 2 beschriebene Phänomen, daß Schwermetalle an Tonminerale ganz spezifisch und weit über die Austauschkapazität hinaus (die man üblicherweise aus der Menge der eingetauschten Ba- oder NH₄-Ionen im Anschluß an die Verdrängung der austauschbaren Kationen ermittelt /13/) sorbiert werden können. Während man in der Literatur /13/ für den Montmorillonit Austauschkapazitäten von 40 - 75 mmol/100g findet, liegen die sorbierten Mengen bei den eigenen Versuchen bei bis zu 170 mmol/100g, was noch nicht der Grenzbeladung entspricht. Die übliche Bestimmung der Austauschkapazität erfaßt im wesentlichen nur den reversiblen Anteil der sorbierten Kationen und ist deshalb zur Beschreibung der spezifischen und hochselektiven Sorption von Schwermetallen an Tonminerale weniger geeignet.

4.2. Illit

Der verwendete Illit stammt aus den Lagerstätten in Eisenberg/Pfalz (Didier-Werke Köln).

Analysemethode	Ergebnisse
Röntgendiffraktometrie	75 % Illit, 3-7 % Kaolinit 18 % Quarz
Röntgenfluoreszenz	bestätigt ausreichende Reinheit
Korngrößenanalyse	Mittl. Teilchen-Ø: 4 µm Anz.-Verteilung: 6,9 % ≤ 1,1 µm 55,9 % ≤ 3,5 µm 97,5 % ≤ 10 µm
Oberflächenmessung nach der BET-Methode	69 m ² /g
pH-Wert von 1 g/l in H ₂ O	6,88
Pb-Kontamination von 1 g in je 1 l: - H ₂ O - Versuchs-lsg. W1/W2* ¹) - NTA-Lsg. (0,1-1mg/l) nach Aufschluß* ²)	Pb i.d. Lsg: ≤ 1 µg/l ≤ 1 µg/l ≤ 2 µg/l ≤ 6 µg/g
Sorptionsversuche - je 500 µg/l Pb an 0,1 - 1,5 g Illit in je 1 l H ₂ O	Pb wird vollständig sorbiert Ausnahme bei 0,1g: 92 % sorbiert
* ¹) s.S.21	* ²) s.S.93

Die Sorptionsversuche zeigen die erwartungsgemäß geringere spezifische Beladung des Illit (bei vergleichbarer Korngröße und sogar größerer äußerer Oberfläche gegenüber dem Montmorillonit) deutlich.

4.3. Kaolinit

Das Kaolinit-Mineral stammt aus dem Abbauggebiet in Schneidenbach/Oberpfalz (Fa. Bassermann, Mannheim).

Analysenmethode	Ergebnisse
Röntgendiffraktometrie	85 % Kaolinit, 3-5 % Illit, 10-12 % Quarz
Röntgenfluoreszenz	bestätigt ausreichende Reinheit
Korngrößenanalyse	Mittl. Teilchen-Ø: 3,3 µm Anz.-Verteilung: 8,3 % ≤ 1,1 µm 65,7 % ≤ 3,5 µm 99,5 % ≤ 10 µm
Oberflächenmessung nach der BET-Methode	7,52 m ² /g
pH-Wert von 1 g/l in H ₂ O	6,80
Pb-Kontamination von 1 g in je 1 l: - H ₂ O - Versuchslsg. W1/W2* ¹) - NTA-Lsg. (0,1-1mg/l) nach Aufschluß* ²)	Pb i.d. Lsg.: < 1 µg/l < 1 µg/l < 1 µg/l < 2 µg/g
Sorptionsversuche - je 500 µg/l Pb an 0,1 - 1,5 g Kaolinit in je 1 l H ₂ O	Auswertung nach Langmuir möglich /19/ Grenzbeladung: q _{max} = 2,69 g/kg

*¹) S.S.21

*²) S.S.93

Die Resultate der Sorptionsversuche weisen auf eine deutlich geringere Selektivität des Kaolinit gegenüber Pb hin. Die ermittelte Grenzbeladung liegt im Rahmen bekannter Austauschkapazitäten des Kaolinit /13/ (2-8 mmol/100g).

5. EXPERIMENTELLES ZU DEN KINETIKVERSUCHEN

5.1. Reinigung

Zur Vermeidung von Kontamination durch Schwermetalle war es notwendig, sämtliche Versuchs- und Probengefäße sowie verwendete Pipetten ausschließlich mit bidestilliertem Wasser zu spülen, mindestens 3 Tage mit HCl_{suprapur} (Fa. Merck) in Kontakt zu bringen, um dann nochmals sehr sorgfältig mit bidestilliertem Wasser zu spülen. Die Gefäße wurden gut verschlossen und abgedeckt (bzw. staubfrei) aufbewahrt.

5.2. Herstellung der Suspensionen, Versuchsdurchführung

Das Herstellen der Suspensionen erfolgte immer auf die gleiche Weise, um möglichst konstante und reproduzierbare Versuchsbedingungen zu realisieren. Etwaige Modifikationen sind im Text an entsprechender Stelle vermerkt.

Tonmineralmenge	1 g in 1 l Suspension
Zugegebene Pb-Menge (als PbCl ₂)	200 µg zu 1 l Suspension

Zur Herstellung der Susp.

eingesetzte Lösungen

W 1: NaCl 4,0 mmol/l
Na₂SO₄ 0,5 mmol/l
NaHCO₃ 2,0 mmol/l
HCl 0,12 mmol/l
pH(gem) = 7,5
pH(ber) = 7,52*

W 2: CaCl₂ 2,0 mmol/l
Na₂SO₄ 0,5 mmol/l
NaHCO₃ 2,0 mmol/l
HCl 0,11 mmol/l
pH(gem) = 7,5
pH(ber) = 7,53*

Temperatur 20° C

Rührgeschwindigkeit 400 U/min

Zugabe von NTA 1 mg NTA = 1,24 mg Na₂HNTA
(als Na₂HNTA) = 8,90 µmol

*berechneter pH nach /1a/

Es wurde ausschließlich bidestilliertes Wasser verwendet, worauf im Text nicht mehr ausdrücklich hingewiesen wird.

Die Lösungen W 1 und W 2 enthalten vereinfacht die wesentlichen Bestandteile von Oberflächengewässern in relevanten Konzentrationen bzw. Ionenstärken /20/. Sie unterscheiden sich nur durch das Vorhandensein von Ca²⁺-Ionen, um deren Einfluß untersuchen zu können.

In diesen Lösungen sind 200 µg Pb ohne Ausfällung von

PbCO₃ gerade noch löslich /1/, was experimentell verifiziert wurde.

Die Zugabe von meist 1 mg NTA pro 1 l Suspension entspricht einem Molverhältnis Pb:NTA von ca. 1:5 und stellt somit einen deutlichen NTA-Überschuß während der gesamten Reaktionsdauer sicher.

- Betrachtung der Pb-Speziesverteilung in den Lösungen -

Eine Verteilung der Pb-Spezies in der Lösung wurde mit Hilfe des Programms WASA 2T (für Pb und NTA ergänzt) /1a/ berechnet.

Die nachfolgende Aufstellung zeigt als wichtigstes Ergebnis, daß Pb in beiden Lösungen (mit bzw. ohne Ca) und bei fast allen eingesetzten NTA-Konzentrationen zu über 99 % als Pb-NTA-Komplex vorliegt. Lediglich bei einer Konzentration von 0,1 mg NTA/l (= 0,8 µmol/l) sinkt der komplexierte Pb-Anteil auf 91 %.

Pb-Speziesverteilung [%] in den Lösungen:

Pb-Gesamtkonzentration: 0,5 µmol/l

	ohne NTA		mit NTA (4 µmol/l)	
	W 1	W 2	W 1	W 2
Pb ²⁺	5,5	5,8	0,001	0,054
PbCO ₃ ⁰	91,8	91,6	0,014	0,78
PbSO ₄ ⁰	0,71	0,6	< 0,001	< 0,01
Pb(OH) ⁺	2,0	2,0	< 0,001	0,02
PbNTA ⁻	0	0	99,985	99,14

NTA [$\mu\text{mol/l}$]	Pb als PbNTA-Komplex	
	W 1 (ohne Ca) [%]	W 2 (mit Ca) [%]
8,0	99,99	99,63
4,0	99,89	99,14
0,8	99,82	91,29

- Verfahrensweise bei der Herstellung der Suspensionen -

Je 1g Tonmineral wurde in einen 1l Meßkolben eingewogen, mit der entsprechenden Lösung W 1 oder W 2 aufgefüllt und anschließend in Polypropylenflaschen überführt. Zur Konditionierung des Tonminerals erfolgte 16 h Rühren, danach erst erfolgte die Zugabe von 200 $\mu\text{g/l}$ Pb.

Die Kontaktzeit des Pb mit dem konditionierten Tonmineral in der Suspension (ohne NTA) wird im folgenden als Beladungszeit bezeichnet.

Nach dieser Beladungszeit erst erfolgte die NTA-Zugabe, was dem Startpunkt der kinetischen Untersuchung entspricht.

Nach dem Start der Reaktion wurde zu entsprechenden Zeiten aus dem sonst gasdicht verschlossenem Versuchsgefäß Suspension entnommen und einer Druckfiltration unterzogen. Im Filtrat wurde mittels DPASV die Gesamtkonzentration an Pb in der Lösung gemessen.

Die Meßgenauigkeit betrug im Konzentrationsbereich 1 - 20 ppb Pb: $\pm 5 \%$ und > 20 ppb Pb: $\pm 2,5 \%$.

Die Meßgenauigkeit entspricht der Reproduzierbarkeit.

An dieser Stelle sei grundsätzlich darauf hingewiesen, daß in dieser Arbeit das Symbol Pb anstelle von Pb^{2+} verwendet wird.

5.3. Filtrationstechnik und Probenahmezeiten

Da die Desorptionsreaktion anhand der sich ändernden Pb-Konzentration in der Lösung verfolgt wurde, war es von entscheidender Bedeutung für die Güte der Messung, wie schnell eine Trennung von Tonmineral und Lösung zu erreichen war.

Am besten hat sich dabei das Antilla-Druckpumpensystem (Fa. Schleicher u. Schüll) mit auswechselbaren Filterhaltern bewährt, da für jede Probenahme ein gereinigter Filterhalter zur Verfügung stand, es zudem leicht handhabbar und gut zu reinigen war. Für eine Suspension mit Ca-haltiger Lösung (W 2) ließ sich damit eine Filtrationszeit von 30 sec/25 ml bzw. 40-60 sec/50 ml erreichen (Zellulosenitrat-Membranfilter, Porengröße: 0,1 μ m, Durchmesser: 47 mm).

Ein Abstand von 5 min zwischen den Probenahmen erschien bei dieser Filtrationszeit erreichbar.

Probleme ergaben sich mit Suspensionen der Dreischichtsilicate Montmorillonit und Illit, wenn die Lösungen kein Ca enthielten (W 1).

Die Tatsache, daß diese Lösungen neben niedriger Salzkonzentration kaum 2-wertige Kationen enthielten, führte zu einer Dispergierung der Tonmineralkolloide /13/. Die dabei entstandenen feinsten Teilchen verstopften den Membranfilter und bildeten einen festen, kaum zu durchdringenden Filterkuchen. Die Filtrationszeiten betragen hier mehr als 10 min/50 ml ! Bei den W 2 - Suspensionen wurde offensichtlich die Bildung von Aggregaten und "Flocken" durch die Anwesenheit der Ca-Ionen begünstigt, was in diesem Falle zu einem lockeren, besser

durchlässigen Filterkuchen führte.

Dieses unterschiedliche Verhalten der Suspensionen ließ sich auch sehr gut am Absetzverhalten der Tonmineralteilchen beobachten, wenn nicht mehr gerührt wurde. Während die W 2 - Suspensionen (mit Ca) schon nach wenigen Stunden eine fast klare Lösung über dem abgesetzten Feststoff zeigten, war bei den W 1 - Suspensionen (ohne Ca) noch nach Tagen eine deutliche Trübung sichtbar.

Der Versuch, durch geringe Zugabe von Ca-Ionen eine bessere Flockung der W 1 - Suspensionen zu erreichen und trotzdem noch einen deutlichen Unterschied im Ca-Gehalt der beiden Lösungen zu bewahren, brachte nicht die gewünschten Resultate, ebensowenig wie eine Stufenfiltration durch mehrere Filter.

Das Problem wurde umgangen, indem die Druckfiltration der W 1 - Suspensionen mit Dialysezellen (Fa. Kontron) durchgeführt wurde (N_2 , 3,5 bar). Trotzdem betrug die Filtrationszeit immer noch ca. 5 min/50 ml, so daß der Abstand der Probenahmen hier zunächst auf mindestens 20 min verlängert werden mußte.

Später konnte unter Verwendung von Dialysezellen größeren Filterquerschnittes (62 mm), Verringerung der Probenvolumina und Rationalisierung der Arbeitsabläufe eine Filtrationszeit von 1 min/25 ml erreicht werden und damit eine Verkürzung der Probenahmezeiten auf 5 min. Allerdings war bei der Auswertung der Meßergebnisse die immer noch doppelte Filtrationszeit der W 1 - Suspensionen zu berücksichtigen.

6. VERSUCHE ZUR DESORPTIONSKINETIK VON PB IN GEGENWART VON NTA

- Versuchsbedingungen -

Die Versuche wurden mit den Tonmineralen Montmorillonit, Illit und Kaolinit bei verschiedenen NTA-Konzentrationen (0,1, 0,5 und 1 mg/l NTA) und mit den Lösungen W 1 (ohne Ca) und W 2 (mit Ca) durchgeführt. Die Herstellung der Suspensionen erfolgte gemäß Kapitel 5.2. Der pH-Wert der Suspensionen betrug durchschnittlich 7,68 - 7,78. Nach 12-stündiger Beladungszeit wurde NTA zugegeben und der zeitliche Verlauf der Pb-Desorption wie beschrieben verfolgt.

- Ergebnisse -

6.1. Montmorillonit

Der zeitliche Verlauf der Pb-Konzentration in der Lösung nach NTA-Zugabe zeigt bei allen NTA-Konzentrationen und bei beiden Suspensionstypen (W 1 und W 2) ein unerwartetes Verhalten (s. Abb. 1 und 2). Zunächst steigt die Pb-Konzentration in der Lösung schnell an, d.h. eine schnelle Pb-Desorption findet statt. Innerhalb der nächsten Stunden sinkt jedoch die Konzentration an gelöstem Pb wieder deutlich ab. Das kann nur bedeuten, daß Pb in irgendeiner Form wieder an das Tonmineral sorbiert wird, da sowohl die Untersuchung wie auch Berechnungen zur Spezifikation der Konstituenten in den Versuchslösungen /1/ die Ausfällung eines Pb-Salzes ausschließen, wie bereits in Kap. 5.2. erwähnt wurde.

Dieser Rückadsorptionsmechanismus führt bei den vorliegenden Versuchen zu einer Konzentrationsverringerung in

der Lösung auf bis zu 50 % des anfänglich desorbierten Pb. Der Effekt findet bei beiden Suspensionstypen statt (W 1 und W 2), wird also nicht ursächlich durch Ca-Ionen beeinflusst.

Hiervon sehr deutlich beeinflusst wird allerdings der Betrag des sowohl anfänglich als auch nach 48 h desorbierten Pb. Die Remobilisierung ist ohne zugesetztes Ca nach 48 h um den Faktor 3 höher und zeigt damit die deutliche Konkurrenzreaktion von Pb- und Ca-Komplexierung durch das NTA.

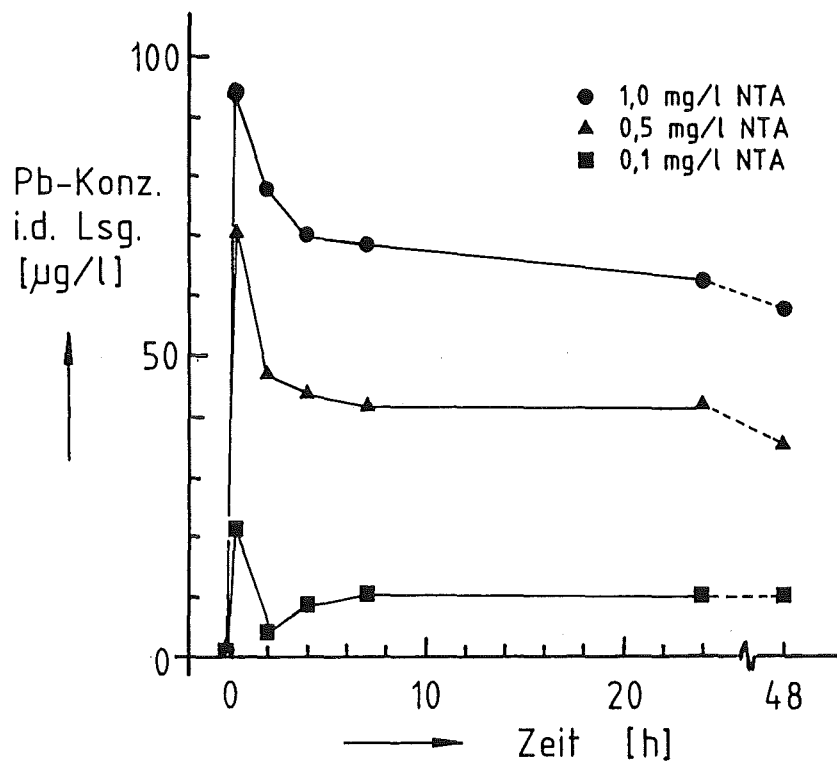


Abb.1 : Pb-Desorption von Montmorillonit in der Versuchslösung W 1 (ohne Ca) bei verschiedenen NTA-Konzentrationen

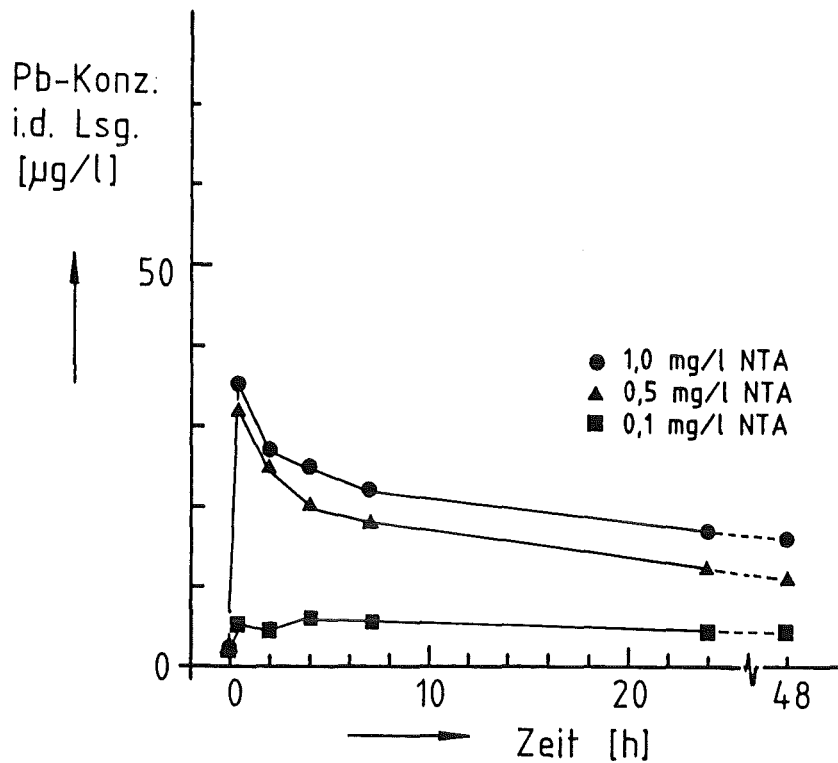


Abb.2 : Pb Desorption von Montmorillonit in der Versuchslösung W 2 (mit Ca) bei verschiedenen NTA-Konzentrationen

6.2. Illit

Die Desorptionskurven beim Illit ergeben ein ganz ähnliches Bild wie beim Montmorillonit (s. Abb.3 und 4). Wieder tritt das gleiche Phänomen auf: einer schnellen Desorption scheint ein Adsorptionsvorgang von kleinerer Geschwindigkeit überlagert zu sein, der zu einem Absinken der anfänglichen Pb-Konzentration in der Lösung um bis zu 30 % führt.

Da der Illit strukturell sehr verwandt ist mit dem Montmorillonit, legt die Ähnlichkeit der Desorptionskinetik nahe, die vorliegenden Beobachtungen mit der Struktur der Dreischichtsilicate in Verbindung zu bringen.

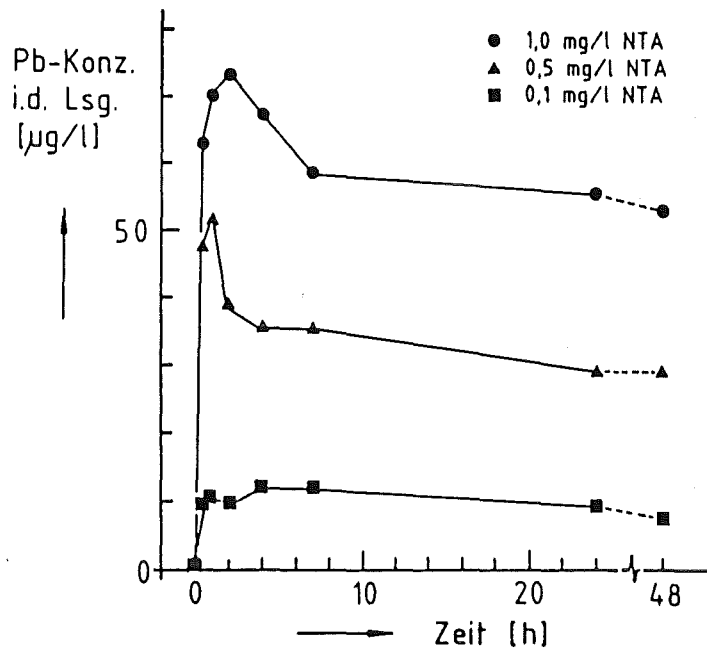


Abb.3 : Pb-Desorption von Illit in der Versuchslösung W 1 (ohne Ca) bei verschiedenen NTA-Konzentrationen

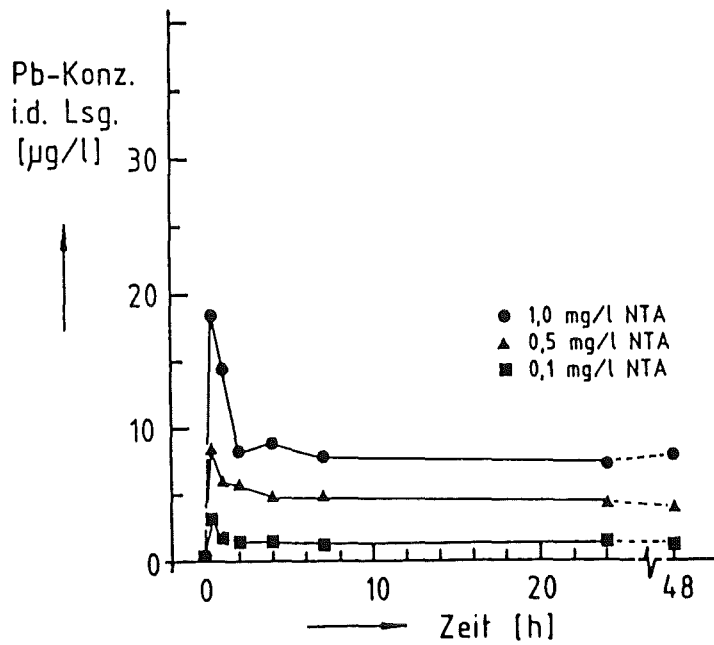


Abb.4 : Pb-Desorption von Illit in der Versuchslösung W 2 (mit Ca) bei verschiedenen NTA-Konzentrationen

6.3. Kaolinit

Der Unterschied zu den Desorptionsverläufen der Dreischichtsilicate ist ausgesprochen deutlich. Die Desorptionsreaktion (s. Abb.5 und 6) verläuft hier schneller, bei der Ca-freien Lösung (W 1) teilweise etwas langsamer als bei der Ca-haltigen (W 2).

Wenn auch eine stärkere Streuung der Meßwerte auffällt, kann hier nicht von einem deutlichen Rückadsorptionseffekt gesprochen werden. Das Desorptionsgleichgewicht scheint vergleichsweise schnell erreicht.

Diese Beobachtung und darüberhinaus der hohe Betrag an remobilisiertem Pb bestätigt zunächst die Erwartungen, daß die Austauschplätze beim Kaolinit leicht zugänglich und die Pb-Kationen im Vergleich zu den Dreischichtsilikaten "labil" sorbiert sind.

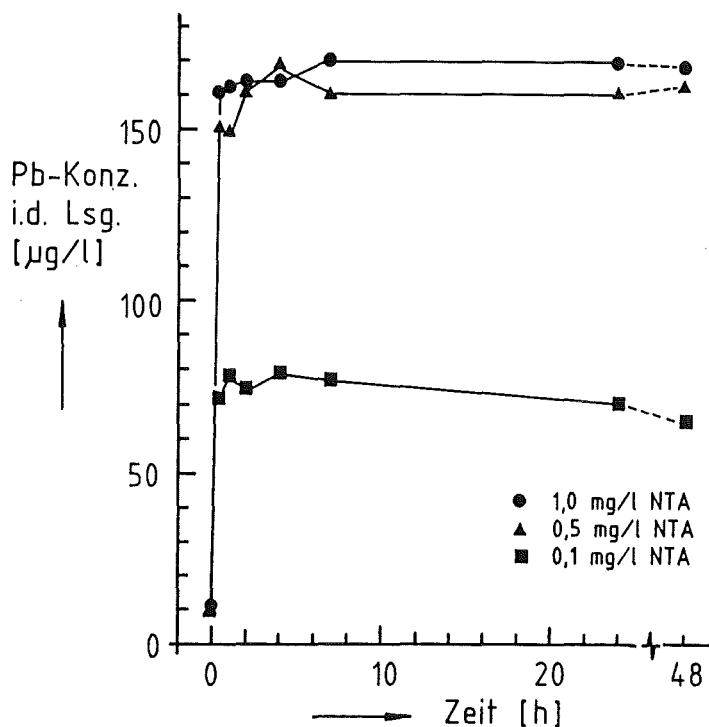


Abb.5 : Pb-Desorption von Kaolinit in der Versuchslösung W 1 (ohne Ca) bei verschiedenen NTA-Konzentrationen

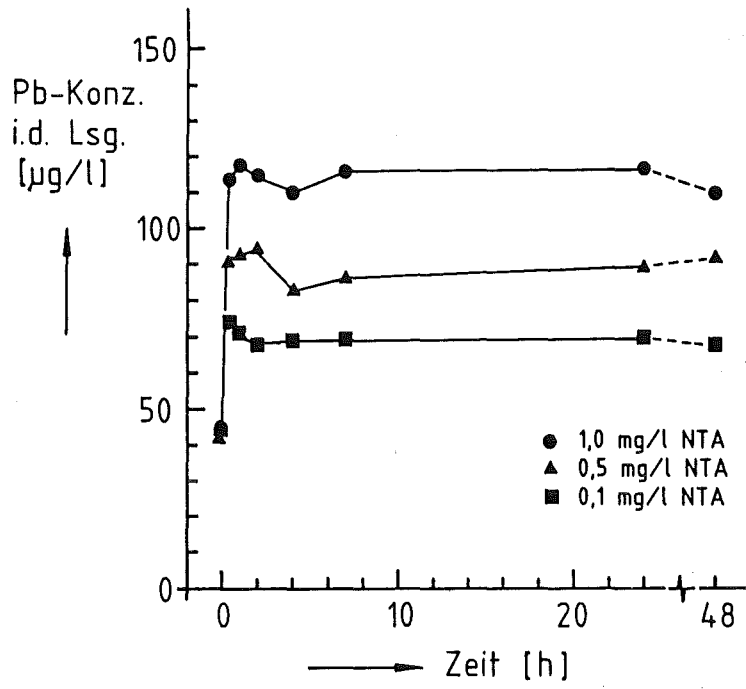


Abb.6 : Pb-Desorption von Kaolinit in der Versuchslösung W 2 (mit Ca) bei verschiedenen NTA-Konzentrationen

6.4. Vergleich der remobilisierten Pb-Mengen

Der Vergleich der nach 48 h remobilisierten Pb-Mengen dient dazu, den Einfluß verschiedener Parameter auf die Remobilisierung deutlich zu machen (s. Abb.7).

Sehr dominant ist die Rolle des Ca in der Lösung: sinkt der Ca-Anteil, so steigt das Remobilisierungsvermögen des NTA deutlich.

Ebenso steigt die Remobilisierung bei zunehmender NTA-Konzentration.

Darüberhinaus läßt sich das unterschiedliche Rückhaltevermögen der einzelnen Tonminerale gegenüber Pb gut erkennen.

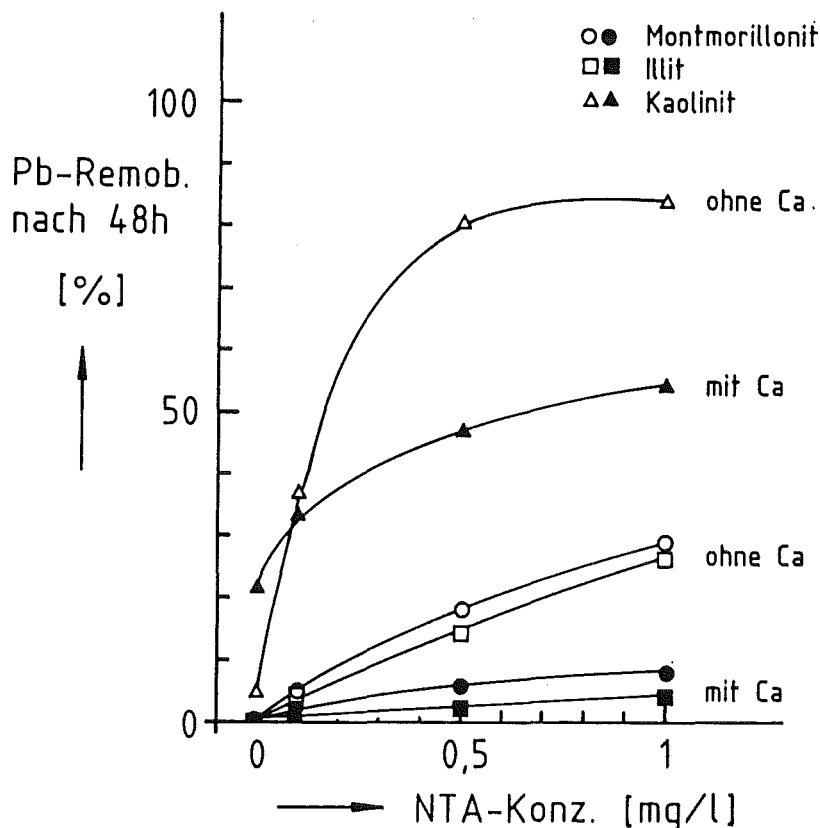


Abb.7 : Vergleich der nach 48 h desorbierten Pb-Mengen in den Versuchslösungen W 1 (ohne Ca) und W 2 (mit Ca) bei verschiedenen NTA-Konzentrationen

7. ERKLÄRUNGSMÖGLICHKEITEN FÜR DIE RÜCKADSORPTION

Ganz ähnliche Effekte wurden von einigen Autoren bei der Behandlung von stark schwermetallbelasteten Flußsedimenten mit NTA beobachtet.

So erwähnt Gregor (1972) /8/ ohne weiteren Kommentar, daß bei seinen Versuchen nach 24 h NTA-Behandlung deutlich weniger Pb in Lösung nachzuweisen war als nach 1 h. Banat, Förstner und Müller (1974) /6/ berichten von einer "stark negativen Korrelation der Pb- und Zn-Gehalte mit der Schüttelzeit und einer stark positiven Korrelation mit der NTA-Konzentration". Sie vermuten als Ursache den biologischen Abbau von NTA-Komplexen.

Meisch und Becker (1978) /7/ machen die Adsorption verschiedener Pb-Spezies an die Glasoberfläche ihrer Versuchsgefäße im Verlauf der Desorptionsreaktion für diesen Effekt verantwortlich.

Schließlich stellen Randell und Batley (1980) /21/ bei ihren Untersuchungen zur Tauglichkeit verschiedener Schwermetallextraktionsmittel fest, daß in Gegenwart der meisten getesteten Extraktionsmittel eine signifikante Adsorption von Pb, Cd und Cu an unbelastetes Flußsediment zu beobachten war. Sie weisen auf das Problem einer möglichen Rückadsorption bei der Extraktion hin. Deshalb warnen sie vor ernstlichen Fehlinterpretationen der Daten aus Extraktionsversuchen, die ja Aufschluß geben sollen über die verschiedenen Bindungsformen der Schwermetalle in den Sedimenten.

Bei eigenen Untersuchungen können für die vorliegenden Versuchssysteme die von manchen Autoren angeführten Ursachen der Rückadsorption ausgeschlossen werden. Da sich bei dieser Arbeit die Systeme nur aus anorganischen Bestandteilen zusammensetzen, ist ein biologischer Abbau des NTA nahezu ausgeschlossen, zumal dieser Abbau selbst in biologischen Systemen ohne gezielte Adaption

entsprechender Bakterien nur sehr zögernd vorstatten geht /2/.

Weiter ergaben eigene Untersuchungen, daß auch eine Adsorption an die Versuchsgefäße aus Polypropylen im vorliegenden Fall als mögliche Ursache ausscheidet.

Demgegenüber wurden folgende Möglichkeiten als Erklärung für die signifikante Rückadsorption in Betracht gezogen:

- pH-Wert - Änderung im Verlauf der Desorptionsreaktion und damit Verschiebung des Desorptionsgleichgewichtes
- Adsorption von NTA an das Tonmineral und damit Verschiebung der Desorptionsgleichgewichte
- Adsorption von Pb-NTA-Komplexspezies an das Tonmineral
- verschiedene Bindungsformen Pb - Tonmineral, die sich in Bildungskinetik und Bindungsstärke deutlich voneinander unterscheiden

Diese vier Möglichkeiten wurden nun anhand entsprechender Experimente überprüft. Im folgenden werden jeweils grundlegende Überlegungen, Versuchsbeschreibung und Ergebnisse dargestellt.

7.1. pH-Wert - Änderung

Der pH-Wert der Suspensionen betrug vor der NTA-Zugabe durchschnittlich 7,68 (W 2) bzw. 7,78 (W 1) und änderte sich bei NTA-Zugabe nicht. Während des Versuchs stieg der pH-Wert auf ca. 8,05 an. Da dieser Anstieg bei allen Versuchen nahezu gleich verlief, war zu vermuten, daß die Austreibung von CO₂ aus der Lösung diesen Anstieg

verursachte. Die Suspensionen mußten gerührt werden, und bei jeder Probenahme vergrößerte sich der Gasraum über der Lösung in dem sonst gasdichten Gefäß. Dies erforderte eine Neueinstellung des CO_2 - Partialdruckes nach jeder Probenahme, was zur Verringerung der CO_2 - Konzentration in der Lösung und damit zum pH-Wert - Anstieg führte.

Diese Tatsache wurde durch die Beobachtung bestätigt, daß der pH-Verlauf vor allem durch Variation der Dimension von Versuchsgefäßen und Probenvolumina beeinflusst werden konnte. Die größte pH-Stabilität wies dabei ein System auf, bei dem großes Suspensionsvolumen, geringe Austauschfläche Flüssigkeit/Gas und kleines Gasvolumen über der Lösung zusammentrafen. Diese Bedingungen konnten mit 1 l Enghalsflaschen aus Polypropylen am besten realisiert werden.

Zu überprüfen war jetzt, ob dieser von äußeren Versuchsbedingungen abhängige pH-Wert - Anstieg die Ursache der beobachteten Effekte sein konnte.

- Versuchsbeschreibung -

Der Versuch wurde exemplarisch mit Montmorillonit durchgeführt; hier waren die Effekte am deutlichsten aufgetreten. Als Lösung wurde ein modifiziertes W 1 - Wasser verwendet. Zu seiner Herstellung wurde bidestilliertes Wasser mehrere Stunden unter Argon ausgekocht, um CO_2 auszutreiben. Mit Ausnahme von NaHCO_3 wurden die in Kap. 5.2. aufgeführten W 1 - Salze verwendet. Das NaHCO_3 wurde durch eine äquivalente Menge NaClO_4 ersetzt, um die Ionenstärke gegenüber den vorherigen Versuchen nicht zu verändern. Mit 0,1 molarer HCl bzw. NaOH erfolgte die Einstellung je eines bestimmten pH-Wertes.

Mit diesen Lösungen unterschiedlicher pH-Werte, aber

sonst gleicher Zusammensetzung, wurden die Suspensionen wie in Kap. 5.2. beschrieben hergestellt. Nach 12 h Beladungszeit wurde die Desorptionsreaktion durch Zugabe von 1 mg/l NTA gestartet.

Der gesamte Versuch wurde, soweit möglich, unter Argonatmosphäre durchgeführt. Trat dennoch eine pH-Änderung auf (z.B. durch Verlust von Argonatmosphäre nach längerer Zeit oder beim Öffnen der Versuchsgefäße während der Probenahme), wurde sie durch Zugabe von 0,1 molarer HCl bzw. NaOH korrigiert.

- Ergebnisse -

Der Kurvenverlauf in Abb.8 macht deutlich, daß der pH-Wert im untersuchten Bereich (pH = 7,2 - 8,3) die Rückadsorption nicht ursächlich beeinflusst.

Ein solcher Einfluß wäre zum einen denkbar gewesen über die pH-abhängige Ladung an den Seitenflächen des Tonminerals. Da deren Anteil aber, wie in Kap.2. bereits erwähnt, äußerst gering ist, erschien selbst eine spezifische Adsorption an diese Positionen zumindest in der beobachteten Größenordnung als Ursache nicht in Frage zu kommen. Darüberhinaus hätte der pH-Wert über die Verschiebung bestimmter Metallkomplex-Gleichgewichte durch pH-Anstieg während des Versuchsverlaufes Einfluß nehmen können. Die eventuell gebildeten Metall-Spezies (z.B. Hydroxo-, Sulfat-, Carbonat- oder andere Komplexe) könnten möglicherweise weitaus spezifischer als andere Metall-Spezies sorbiert werden. Über ähnliche Phänomene wird von vielen Autoren berichtet /3/, allerdings meist in Zusammenhang mit der Adsorption an reine Oxidoberflächen (z.B. Al_2O_3 , Fe_2O_3).

Aufgrund der eigenen Untersuchungen und soweit sich die Ergebnisse der genannten anderen Arbeiten auf die vorliegenden Systeme übertragen lassen, kann eine pH-Wert-Änderung als wesentliche Einflußgröße auf die Rückadsorption ausgeschlossen werden.

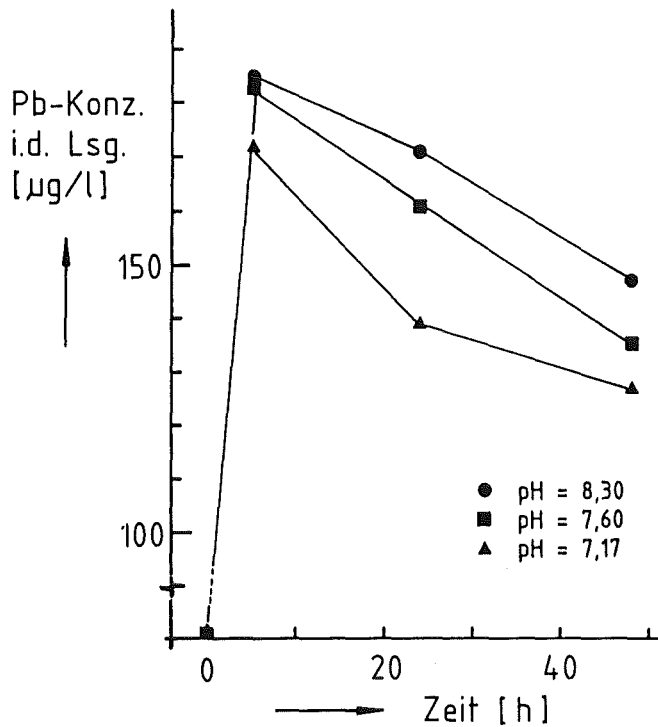


Abb.8: Pb-Desorption von Montmorillonit in einer modifizierten W 1 - Lösung bei verschiedenen pH-Werten

7.2. NTA-Adsorption

Die Adsorption von NTA an das Tonmineral hängt vor allem auch von der Verteilung der NTA-Spezies unter den gegebenen Bedingungen ab. Eine Berechnung dieser Verteilung /1/ ergab für die Systeme ohne Pb, daß hauptsächlich $\text{Ca}(\text{NTA})^-$, CaHNTA^0 und H_2NTA^- - Spezies in

den W 2 - Lösungen (mit Ca) und H_2NTA^- - Spezies in den W 1 - Lösungen (ohne Ca) vorlagen.

Das Tonmineral müßte also bei Adsorption des Komplexbildners ungeladene und/oder einen Teil der negativ geladenen Spezies sorbieren. Für die letztgenannten gilt dies als recht unwahrscheinlich, da das Tonmineral eine ausgeprägte, durch isomorphen Ersatz bedingte negative Schichtladung trägt. Ein Auftreten positiver Ladung am Tonmineral ist, wenn überhaupt, nur unterhalb des isoelektrischen Punktes möglich, den Stumm und Morgan (1970) /22/ für Montmorillonit bei $pH = 2,6$ und für Kaolinit bei $pH = 4,6$ unter den Bedingungen eines natürlichen Wassers ansetzen.

- Versuchsbeschreibung -

Die Experimente wurden mit Montmorillonit, Illit und Kaolinit bei verschiedenen NTA-Konzentrationen durchgeführt. Die Herstellung der Suspensionen erfolgte wie in Kap. 5.2. beschrieben, jedoch ohne Pb-Zugabe. D.h. nach der 16-stündigen Konditionierung wurde die entsprechende Menge NTA zugegeben und der zeitliche Verlauf der NTA-Konzentration in der Lösung durch Probenahme nach geeigneten Zeitschritten und Analyse mit DPP verfolgt.

- Ergebnisse -

Die Meßergebnisse belegen eindeutig - wie Abb.9 am Beispiel der W 1 -Suspensionen (ohne Ca) zeigt -, daß keine signifikante Adsorption von NTA-Spezies während des Versuches stattfindet, jedenfalls nicht in der Größenordnung, die man als Ursache für eine Gleichgewichtsverschiebung in Richtung Pb-Rückadsorption an das Tonmineral erwarten müßte.

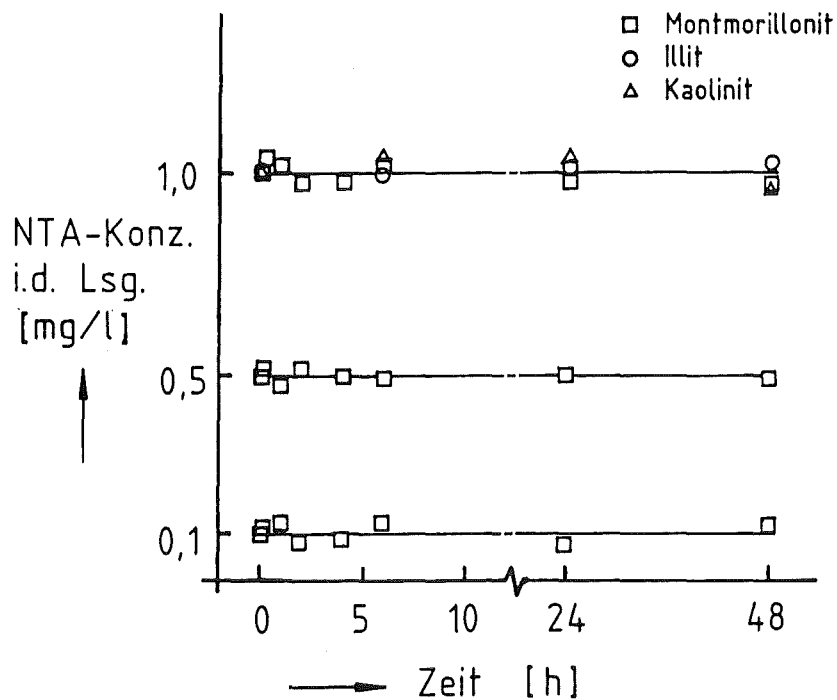


Abb.9 : Zeitlicher Verlauf der NTA-Konzentrationen in den W 1 - Suspensionen (ohne Ca) von Montmorillonit, Kaolinit und Illit

7.3. Adsorption von Pb-NTA-Komplexen

Untersuchungen, die sich mit der Adsorption von organischen Metallkomplexen an Tonminerale befassen, sind häufig beschrieben worden /3,15/. In einigen Fällen wurde eine signifikant erhöhte Affinität der Metallkomplex-Spezies im Vergleich zum "freien" Metallion angegeben.

Als ein besonders bemerkenswertes Beispiel sei hier die Erhöhung des Selektivitätskoeffizienten von Cu^{2+} an einen Ca-Montmorillonit um ein Dreifaches in Gegenwart

von Ethylendiamin (en) angeführt /23/:

Die Ursache hierfür liegt in dem Einbau des Cu(en)_2^{2+} - Komplexes in quadratisch-planarer Koordination zwischen die Schichten des Montmorillonit, wobei das Cu-Ion axial mit den O-Atomen des Schichtgitters koordiniert ist (anstatt mit H_2O -Molekülen wie in der freien Lösung). Die Schichtladung übt hier offensichtlich einen derart stabilisierenden Effekt auf den Komplex aus, daß auch die Bildungskonstante des Cu(en)_2^{2+} - Komplexes auf Interlayer-Positionen um drei Größenordnungen höher liegt als die des gleichen Komplexes in der Lösung.

Für die eigenen Versuchssysteme ist allerdings zu beachten, daß es sich bei den oben genannten Arbeiten fast ausschließlich um Untersuchungen handelt, die Adsorption von Komplexen mit positiver Gesamtladung beschreiben.

Im Gegensatz dazu ergibt eine Berechnung der Spezies-Verteilung für die vorliegenden Versuchsbedingungen /1/, daß vorwiegend anionische Pb-NTA-Komplexe vorliegen.

- Versuchsbeschreibung -

Zum Einsatz kamen wiederum alle Tonminerale, die Herstellung erfolgte nach Kap. 5.2. Bei diesen Versuchen wurde aber nicht zuerst das Mineral mit Pb beladen, sondern nach der Konditionierung eine Lösung zugegeben, die Pb und NTA enthielt. Dabei wurde davon ausgegangen, daß das Pb in dieser Lösung fast ausschließlich als Pb-NTA-Komplex vorlag (Pb:NTA-Verhältnis 1:5), es sollte in dieser Form den Suspensionen zugegeben werden.

Die Zugabe der Lösung entsprach den Anfangskonzentrationen von 200 $\mu\text{g/l}$ Pb und 1 mg/l NTA in den Suspensionen.

In dieser Versuchsreihe wurde sowohl die Pb-Konzentration als auch die Konzentration des Komplexbildners verfolgt.

- Ergebnisse -

Aus dieser Meßreihe geht eindeutig hervor, daß keine nennenswerte Adsorption von Pb-NTA-Komplexen stattgefunden haben kann, da die NTA-Konzentration bei allen Versuchen innerhalb der Meßgenauigkeit unverändert bleibt und am Versuchsende der Einwaagekonzentration entspricht.

Die Gesamtkonzentration an Pb in der Lösung nimmt bei den Montmorillonit- (Abb.10) und Illit- (Abb.11)-Suspensionen zunächst sehr schnell, dann langsam stetig ab, bis sie nach 48 h Werte erreicht, die mit den entsprechenden 48 h - Werten des Desorptionsversuchs gut übereinstimmen. Auch die Ähnlichkeit der Kurvenverläufe ist ein Hinweis auf verwandte Reaktionsmechanismen.

Vom Kaolinit (Abb.12) wird zunächst nur eine geringe Pb-Menge sorbiert. Wider Erwarten läßt sich auch hier ein weiteres, wenn auch nur sehr langsames Absinken der Pb-Konzentration in der Lösung beobachten. Dies widerspricht eigentlich der Tatsache und anfänglichen Beobachtungen, daß beim Kaolinit aufgrund seiner leicht zugänglichen spezifischen Oberfläche Austauschvorgänge nahezu reversibel und vergleichsweise schnell vonstatten gehen. Im vorliegenden Fall scheint eine Gleichgewichtseinstellung im Beobachtungszeitraum von 48 h noch nicht erreicht.

Allen Versuchen gemeinsam ist wieder der deutliche Einfluß des Ca, das hier die adsorptionshemmende Wirkung des NTA deutlich schwächt.

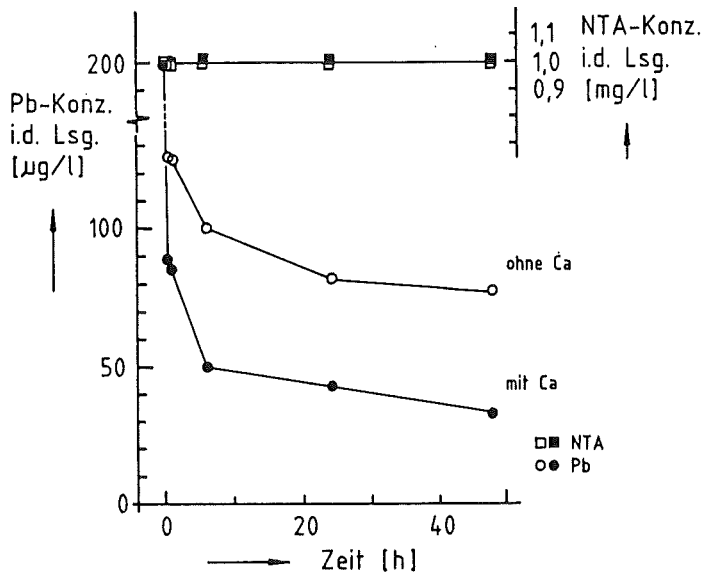


Abb.10 : Pb-Adsorption nach Zugabe einer Pb-NTA-Lösung an Montmorillonit

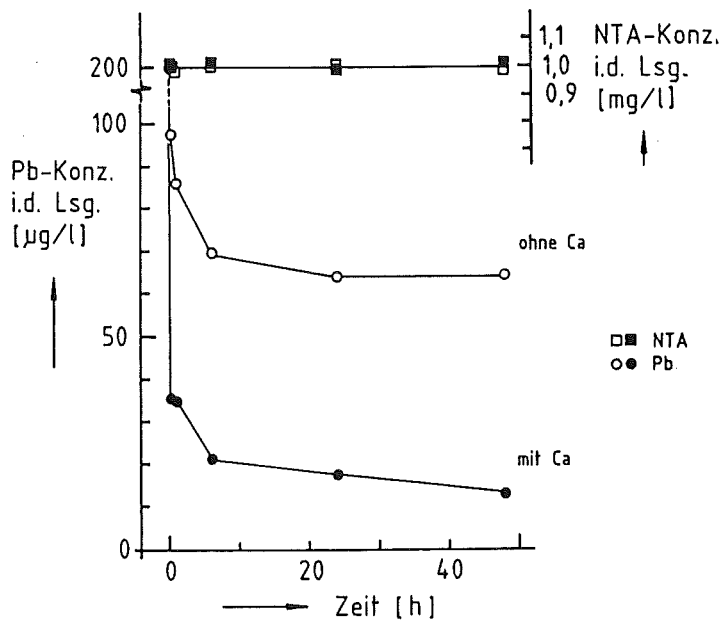


Abb.11 : Pb-Adsorption nach Zugabe einer Pb-NTA-Lösung an Illit

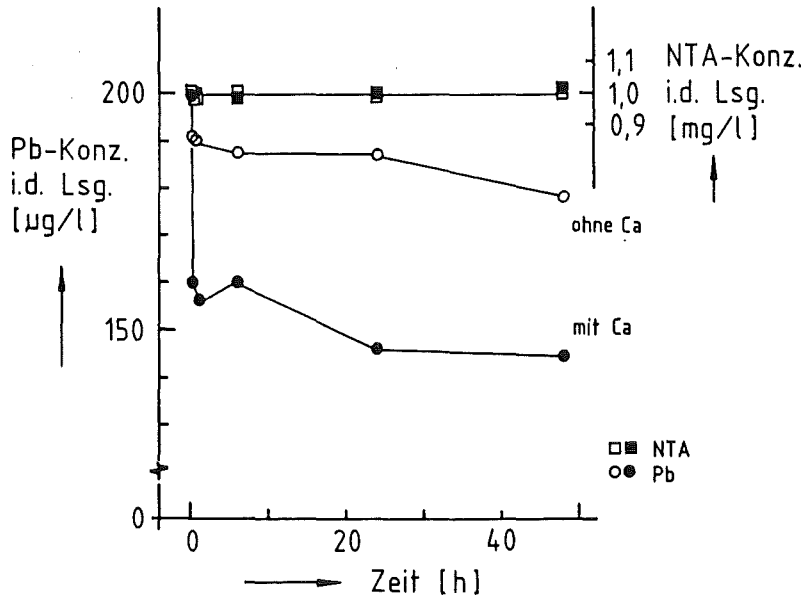


Abb.12 : Pb-Adsorption nach Zugabe einer Pb-NTA-Lösung an Kaolinit

7.4. Verschiedene Bindungsformen Pb - Tonmineral

Alle bisherigen Versuche deuten auf verschiedene chemische Bindungsarten Pb - Tonmineral als Ursache für den eigentlichen Desorptionsverlauf hin. Die Vermutung liegt nahe, daß sich sowohl Bindungsstärke als auch Bildungskinetik der Bindungen deutlich voneinander unterscheiden.

- Stand der Kenntnisse -

In der Literatur beschriebene Untersuchungen, die sich mit dieser Problematik auseinandersetzen, sind zumeist im Hinblick auf die K- und NH₄- Fixierung durch

Tonminerale und die Verfügbarkeit von Cs- und Rb-Isotopen im Boden durchgeführt worden /24-28/. Dort werden im wesentlichen drei Bindungspositionen am Tonmineral unterschieden:

- 1) die "planar"-Positionen - Bindungsstellen an den äußeren, planaren Oberflächen ("labile" Bindung)
- 2) die "edge-interlayer"-Positionen - Bindungsstellen an den (ausgefranzten) Randzonen der Zwischenschichten (stärkere Bindung)
- 3) die "interlayer"-Positionen - Bindungsstellen im Innern der Silicatschichten, die sehr spezifische Anforderungen an das eintauschende Kation stellen (sehr starke Bindung)

Welche der Bindungspositionen von einem Kation bevorzugt eingenommen wird, hängt vor allem vom Radius des Ions, seiner Polarisierbarkeit und der Hydratationsenergie ab. Der Ionenradius entscheidet, wie gut sich ein Kation in die Struktur der Zwischenschichten integrieren läßt und damit die Struktur des Schichtsilicates zu stabilisieren vermag. Hohe Polarisierbarkeit ermöglicht eine optimale Einstellung der Ladungsabstände zwischen den Schichten, was ebenfalls zur Strukturstabilisierung beiträgt. Von der Hydratationsenergie hängt es ab, ob ein Kation bei Eintritt in die Zwischenschicht seine Hydrathülle zumindest teilweise abstreifen kann und damit möglicherweise eine Verringerung der Schichtabstände bewirkt oder ob der Eintritt mit Hydrathülle erfolgt, was zu einer Aufweitung der Schichten führen kann.

Kleiner Radius und geringe Hydratationsenergie des Kalium-Ions (vgl. Tab.1) werden für seine spezifische Sorption und Fixierung an Dreischichtsilicate verantwortlich gemacht. Bolt et al. (1963) /25/ fanden für den Austausch von Ca gegen K an Illit eine zweifach höhere Selektivität von K an die planaren Bindungspositionen und eine 500-fache Selektivität an die "edge-

interlayer"-Positionen. Das K auf Interlayer-Positionen, das dort eine Verringerung der Schichtabstände bewirkte, ließ sich gar nicht bzw. nur extrem langsam gegen Ca austauschen.

Tabelle 1: Elektrochemische Daten einiger Kationen

	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Cs ⁺	Pb ²⁺	Lit
Ionenradius (VI) ¹⁾ [Å]	0,95	1,33	0,99	1,69	1,21	/29/ /30/
Polarisierbarkeit [x 10 ⁻²⁴ cm ³]	0,21	0,87	0,53	2,79	4,34	/29/
Hydratations- enthalpie [kJ/mol]	491	405	1767	344	1465	/29/ /31/

¹⁾ Koordinationszahl /31a/

Bei der Fixierung von Cs ist es offensichtlich dessen hohe Polarisierbarkeit, die neben geringer Hydratationsenergie zu einer Strukturstabilisierung des Silicates beiträgt. Auch in diesem Falle kommt es zu einer Verringerung des Schichtabstandes. Der Zusammenhalt der Schichten scheint sogar noch stärker zu sein als beim K, denn ein Austausch des Cs durch Ca auf den Zwischenschichtplätzen, wozu eine Aufweitung der Schichten erfolgen muß, verläuft hier noch langsamer und in geringerem Umfang /32/.

Das Ca-Ion zeigt trotz seiner höheren Wertigkeit kein entsprechendes Verhalten, eine Tatsache, die mit seiner hohen Hydratationsenergie in Verbindung gebracht wird. Die hydratisierten Kationen auf Zwischenschichtplätzen

führen zur Schichtaufweitung und scheinen damit eher die Struktur des Silicates zu destabilisieren. Sie begünstigen so sogar die Diffusion anderer, bevorzugter Kationen und damit eine konkurrierende Austauschreaktion /32/.

Vergleicht man nun die Eigenschaften der genannten Kationen mit denen des Pb-Kations (s. Tab.1), so fällt zum einen die Ähnlichkeit der Ionenradien von K und Pb auf, zum andern die hohe Polarisierbarkeit des Pb-Kations.

Diese Eigenschaften könnten durchaus zu einer Stabilisierung der Silicatstruktur durch Pb auf Interlayer- oder/und Edge-Interlayer-Positionen führen, ähnlich wie für K und Cs beschrieben. Die Stabilisierung muß dabei nicht notwendigerweise über eine Verringerung des Schichtabstandes des Silicats erreicht werden, wogegen beim Pb die vergleichsweise hohe Hydratationsenthalpie spräche.

- Arbeitshypothese -

Für den weiteren Fortgang dieser Arbeit wurde die Hypothese zugrundegelegt, daß Pb ebenfalls auf äußeren (planaren) und inneren (Interlayer-) Positionen gebunden wird und darin die Erklärung für die bisher dargelegten Phänomene liegt.

Die Experimente hatten demgemäß das Ziel, die genannte Hypothese zu überprüfen.

Für die Bindungen des Pb am Tonmineral bedeutet diese Hypothese:

die Pb-Kationen auf planaren Bindungspositionen der äußeren Oberfläche sind vergleichsweise "labil" gebunden und lassen sich wahrscheinlich relativ schnell

austauschen. Auch die bereits "stärker" (weil schon strukturstabilisierend) gebundenen Pb-Ionen in den Randzonen der Zwischenschichten (auf Edge-Interlayer-Positionen) sind möglicherweise noch einem weniger langsamen Austausch zugänglich. Die Bindung der Pb-Ionen auf Interlayer-Positionen ist "am stärksten", wobei die Austauschkinetik hier durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Kationen innerhalb der Zwischenschichten bestimmt wird. Die Triebkraft dieser Reaktion ist die durch den Einbau des Pb-Kations zu erreichende bessere Stabilisierung der Struktur des Schichtsilicates. Daß das Pb hierbei auch unter den Schwermetallen eine herausragende Rolle spielt, bestätigen u.a. auch Untersuchungen, die an künstlichen Tongemischen in Säulenexperimenten durchgeführt wurden /33/. Dabei stellte man vor allem bei der Konkurrenz-Adsorption von Pb, Cu und Zn eine signifikante Bevorzugung von Pb durch Dreischichtsilicate fest.

- Schlußfolgerungen aus der Arbeitshypothese -

Diese Betrachtungen lassen bezüglich dem beobachteten Desorptionsverhalten folgende Schlußfolgerungen zu:

Bei der Zugabe von Pb zu den Montmorillonit- und Illit-Suspensionen wird ein Großteil des Pb zunächst auf äußeren Bindungspositionen sorbiert. In der Lösung ist jetzt bereits fast kein Pb mehr nachzuweisen (bei 200 µg Pb-Zugabe zu 1l Suspension). Dem überlagert ist die langsame "Migration" des labil gebundenen Pb auf die Positionen höherer Bindungsaffinität, d.h. auf Interlayer-Positionen, wie hier formuliert wird.

Diese langsame Gleichgewichtseinstellung der Bindungspositionen des Pb am Tonmineral scheint dabei zunächst nicht ursächlich davon beeinflusst, ob die Pb-Ionen auf äußeren Bindungspositionen sorbiert oder an NTA komplexiert in der Lösung vorliegen. Das Gleichgewicht

liegt in beiden Fällen sehr stark auf der Seite der Interlayer-Positionen.

Die durch NTA schnell desorbierbare Pb-Menge muß davon abhängen, wie weit das System vom Gleichgewicht entfernt ist. Folgerichtig sollte mit zunehmendem Anteil des Pb auf Interlayer-Positionen vor der NTA-Zugabe der Betrag der maximal remobilisierten Pb-Menge sinken und der Rückadsorptionseffekt schwächer werden, um schließlich ganz zu verschwinden.

Diese Schlußfolgerungen sind einer experimentellen Überprüfung zugänglich:

Durch Variation der Beladungszeit müßten sich der Rückadsorptionseffekt und die remobilisierten Beträge deutlich verringern lassen.

Die entsprechenden Versuche werden im folgenden Abschnitt behandelt.

7.4.1. Desorptionsversuche mit Variation der Beladungszeit

7.4.1.1. Montmorillonit

In Versuchen mit systematischer Variation der Beladungszeit wurde - um die Anzahl der Experimente in einem überschaubaren Rahmen zu halten - zunächst nur der Montmorillonit eingesetzt.

Es wurden 22 Versuche mit je 11 unterschiedlichen Beladungszeiten des Montmorillonit in den Versuchslösungen W 1 (ohne Ca) und W 2 (mit Ca) in der bereits beschriebenen Weise (Kap. 5.2.) durchgeführt. Die Beladungszeit wurde zwischen 1 Std. und 40 Tagen variiert.

- Ergebnisse -

Der besseren Übersicht wegen sind an dieser Stelle nur 6 der insgesamt 22 beobachteten Desorptionsverläufe dargestellt. Eine umfassende Darstellung sämtlicher Meßwerte findet sich in Anhang B.

Abb.13 und 14 zeigen , daß der Rückadsorptions-Effekt um so größer wird, je kürzer die Beladungszeit vor der Zugabe von NTA ist, d.h. nach der Arbeitshypothese, je größer der Pb-Anteil auf planaren Bindungspositionen ist.

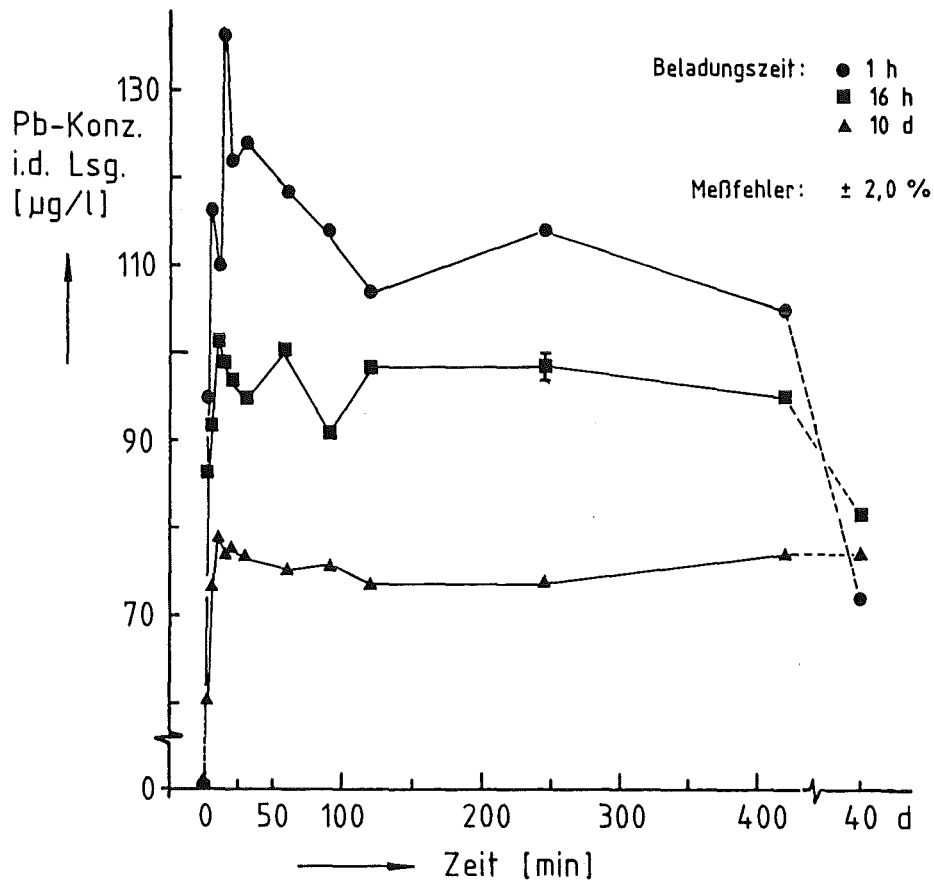


Abb.13 : Pb-Desorption von Montmorillonit nach 1 h, 16 h und 10 Tagen Beladungszeit in der Versuchslösung W 1 (ohne Ca) mit 1 mg/l NTA

Darüberhinaus lassen sich aus Abb.13 und 14 noch weitere interessante Feststellungen ableiten:

An den Kinetikkurven erkennt man, vor allem bei kurzer Beladungszeit, eine Art oszillierenden Verlauf, der an eine gedämpfte Schwingung erinnert. Diese Charakteristik wurde anfangs für eine Streuung der Messungen gehalten, liegt jedoch außerhalb der Meßfehlergrenzen ($\pm 2\%$ bzw. $\pm 2,5\%$). Sie ist reproduzierbar und tritt in beiden Suspensionstypen auf. Mit zunehmender Beladungszeit sind die Oszillationen merklich schwächer ausgeprägt. Auf diesen Effekt soll später nochmals näher eingegangen werden.

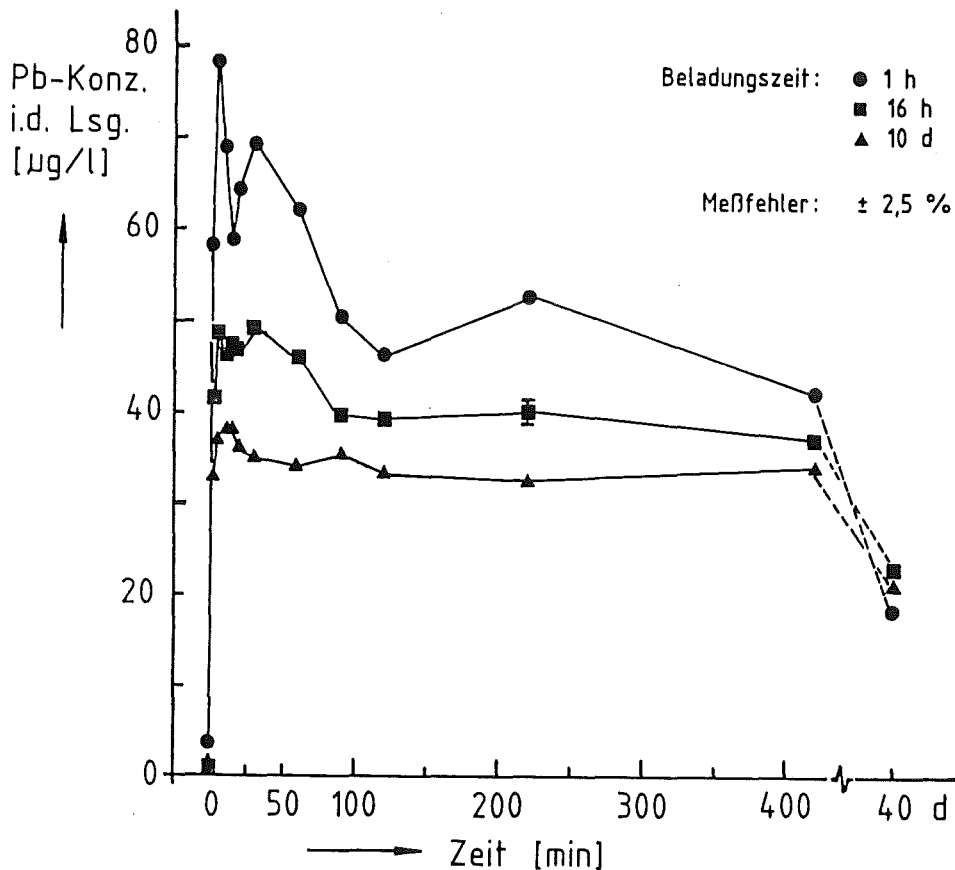


Abb.14 : Pb-Desorption von Montmorillonit nach 1 h, 16 h und 10 Tagen Beladungszeit in der Versuchslösung W 2 (mit Ca) mit 1 mg/l NTA

Den Einfluß der Gleichgewichtseinstellung während der Beladungszeit im Falle des Montmorillonit lassen Abb.15 und 16 gut erkennen. Sie zeigen den Vergleich von maximal desorbiertes Pb-Menge kurze Zeit nach der NTA-Zugabe mit der desorbierten Pb-Menge nach 40 Tagen Reaktionsdauer für jede Reaktion als Funktion der Beladungszeit.

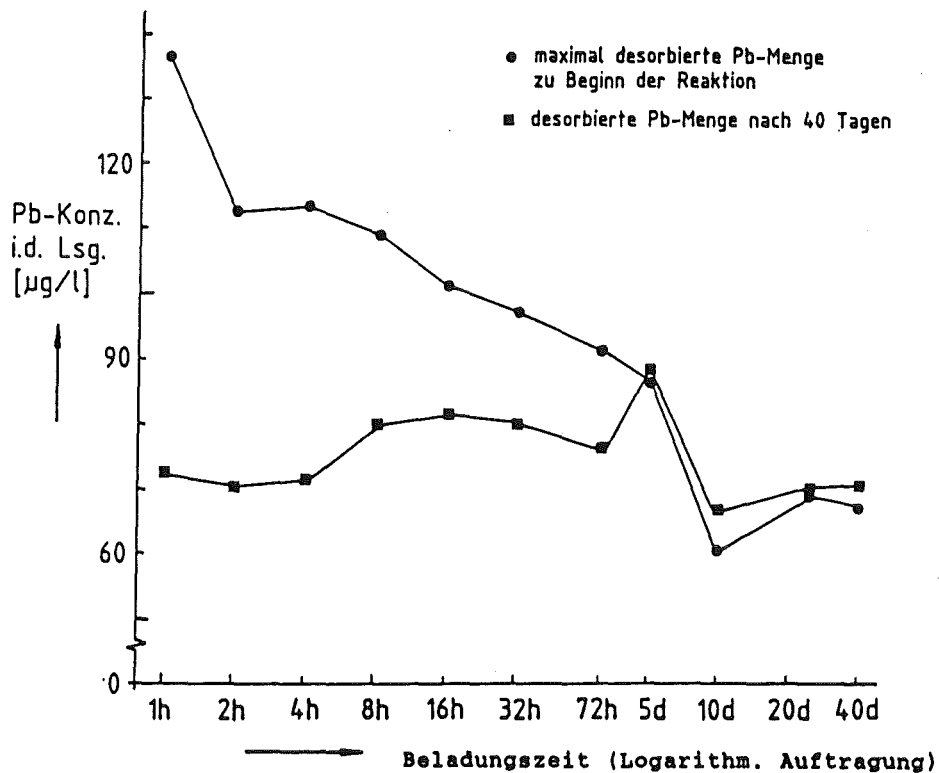


Abb.15 : Vergleich der desorbierten Pb-Mengen zu Beginn (bis zu 30 min) der jeweiligen Reaktion mit den Pb-Mengen nach 40 Tagen Reaktionsdauer in Abhängigkeit von der Beladungszeit
W 1 - Suspensionen (ohne Ca)

Wie Abb.15 zeigt, tritt nach ca. 72 h Beladung in Abwesenheit von Ca (W1-Susp.) kein Maximum mehr auf, es besteht ein weitgehend stationärer Zustand. Die

Rückadsorption ist nach 72 h Beladungszeit nicht mehr zu beobachten.

Bei Anwesenheit von Ca (W2-Susp., Abb.16) ist ab diesem Zeitpunkt die Rückadsorption konstant (d.h. konstante Differenz zwischen Maximum und 40-Tage-Wert). Die Rückadsorption selbst ist aber noch nach 40 Tagen Beladungszeit zu beobachten.

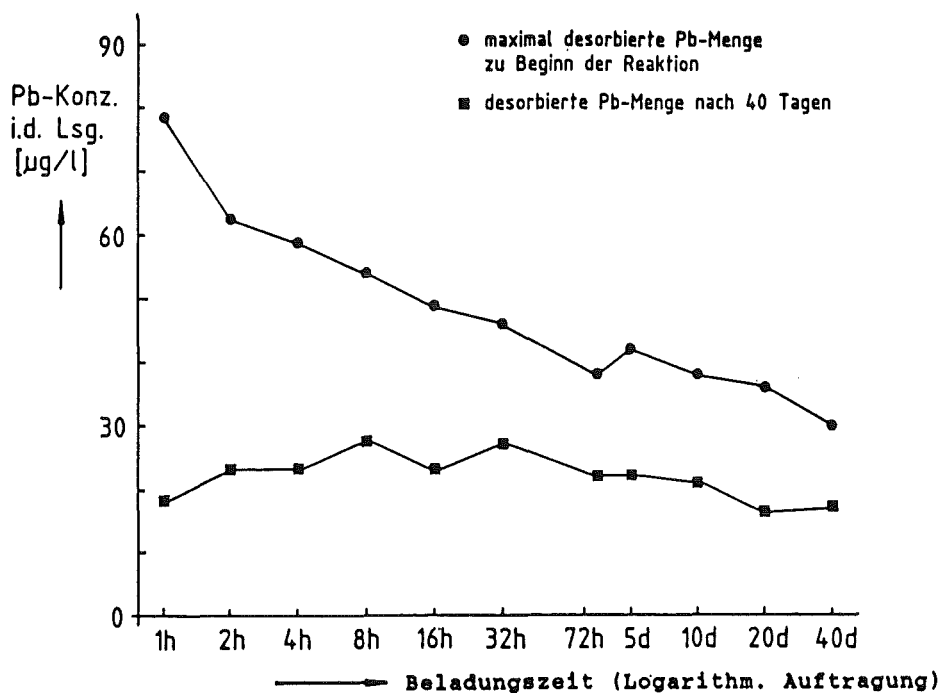


Abb.16 : Vergleich der desorbierten Pb-Mengen zu Beginn (bis zu 30 min) der jeweiligen Reaktion mit den Pb-Mengen nach 40 Tagen Reaktionsdauer in Abhängigkeit von der Beladungszeit W 2 - Suspensionen (mit Ca)

7.4.1.2. Illit und Kaolinit

Ein Versuch mit 40-tägiger Beladungszeit des Illit

zeigte nach dieser Zeit keine Rückadsorption mehr. Das Desorptionsgleichgewicht stellt sich relativ schnell ein, und der Anteil des maximal desorbierbaren Pb ist deutlich gesunken gegenüber den Versuchen mit 12 h Beladungszeit. Die entsprechenden Meßdaten sind im Anhang B aufgeführt.

Der Kaolinit hingegen zeigt ein unerwartetes Verhalten (s. Tab.2):

Besäße dieses Mineral nur Bindungspositionen auf planarer Oberfläche, so wäre kein Beladungszeit-Einfluß zu erwarten. Tatsächlich sinkt jedoch der mit NTA desorbierbare Anteil um ca. 20 % gegenüber den Versuchen mit 12 h Beladungszeit ab. Die Meßergebnisse der W 1 - Suspension sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Ein ähnliches Bild ergibt sich für die W 2 - Suspension.

Tabelle 2: Pb-Desorption von Kaolinit nach 12 h und 40 Tagen Beladungszeit in der Versuchslösung W 1 (ohne Ca) mit 1 mg/l NTA

Zeit nach NTA-Zugabe [h] →	0	0,25	1	6	24	96
Pb i.d. Lsg. [µg/l]						
bei 12 h Bel.	11	160,5	162,5	170,0	168,4	167,5
bei 40 d Bel.	2,6	88,6	89,8	115,3	115,9	120,6

Allerdings ist dieser Effekt möglicherweise auf die Verunreinigung der Kaolinitprobe mit ca. 5 % Illit zurückzuführen (s. Kap. 4.2.3.).

Die weiterführenden Untersuchungen wurden nun auf den Montmorillonit beschränkt.

Sie konzentrierten sich darauf, für die verschiedenen Bindungsformen des Pb am Montmorillonit zusätzliche Anhaltspunkte zu finden, den Einfluß des "Interlayer-Pb" auf die Struktur des Schichtsilicates wenn möglich genauer zu erfassen und eine Erklärung zu finden für den oszillierenden Verlauf der Reaktion bei kurzer Beladungszeit.

7.4.2. Untersuchungen zum Nachweis des Einbaus von Pb auf Interlayer-Positionen des Montmorillonit

7.4.2.1. Elektrophoretische Beweglichkeit

Die Grundüberlegung ging davon aus, daß es für die Wanderungsgeschwindigkeit der Tonmineralteilchen in einem elektrischen Feld eigentlich einen Unterschied machen sollte, ob Pb "außen" oder "innen" gebunden ist. Das angelegte elektrische Feld erfaßt hauptsächlich die Ladungsverhältnisse der äußeren Oberfläche der Teilchen. Bei dem pH-Wert der Versuche ($\approx 7,8$), der deutlich über dem isoelektrischen Punkt von $\text{pH} = 2,6$ liegt (s. Kap. 7.2.), sind Montmorillonitteilchen an der Oberfläche, bzw. der hydrodynamischen Scherfläche, negativ geladen, d.h. sie wandern zur Anode. Je höher die Pb-Konzentration auf planaren Bindungspositionen - z.B. in einer Art "Sternschicht" - desto geringer sollte die Wanderungsgeschwindigkeit sein, da die fixierte negative Schichtladung der Teilchen stärker kompensiert wird. Mit dem fortschreitenden Einbau auf Interlayer-Positionen, also ins Innere der Teilchen, würde dann die Schichtladung der äußeren Oberfläche weniger kompensiert (Pb wird hier jetzt durch Na bzw. Ca

ersetzt, die sich in der diffusen Doppelschicht befinden), was zu einer höheren Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen führt.

- Versuchsbeschreibung -

Die Suspensionen wurden in beschriebener Weise hergestellt (s. Kap. 5.2.). Die Beladungszeit bei gleichen Suspensionstypen betrug 1 h und 40 d.

Die Versuche wurden an einem Elektrophoresimeter der Fa. Kontron, Mark II, durchgeführt*). In die Meßzelle wurde je 1 ml Suspension gegeben und zur Verdünnung mit H₂O bis zum Rand gefüllt. Nach Einführen der Elektroden wurde bei 100 V Gleichspannung die Teilchengeschwindigkeit für eine Strecke von 175 mm auf einem Monitor beobachtet. Aus je 10 - 14 Messungen wurde dann mit Hilfe eines im Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Universität Karlsruhe vorhandenen Rechenprogramms /34/ die elektrophoretische Beweglichkeit für jede Suspension berechnet.

*) An dieser Stelle möchte ich dem Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Universität Karlsruhe für die Möglichkeit der Benutzung ihrer Geräte danken.

- Ergebnisse -

Tabelle 3: Elektrophoretische Beweglichkeit (Em) der Montmorillonit-Teilchen

Sediment/Lösung	Em [µm/V*sec/cm] ²⁾
1g/l Mont. ¹⁾ in W 1 (ohne Ca)	-2,8
1g/l Mont. in W 1 + 200 µg/g Pb - 1 h -	-1,5
1g/l Mont. in W 1 + 200 µg/g Pb - 40 d -	-2,5

Fortsetzung Tabelle 3:

Sediment/Lösung	Em [$\mu\text{m}/\text{V}\cdot\text{sec}/\text{cm}$] ²⁾
1g/l Mont. in W 2 (mit Ca)	-1,4
1g/l Mont. in W 2 + 200 $\mu\text{g}/\text{g}$ Pb - 1 h -	-0,9
1g/l Mont. in W 2 + 200 $\mu\text{g}/\text{g}$ Pb - 40 d -	-1,3

¹⁾ Mont.= Montmorillonit

²⁾ Mittlere Standardabweichung $\sigma \approx 10 \%$

Die Ergebnisse in Tab. 3 zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeiten von der Beladungszeit, deren relative Auswirkung auf beide Suspensionstypen (mit bzw. ohne Ca) prinzipiell ähnlich ist. Die Wanderungsgeschwindigkeit nimmt bei ein-stündiger Beladungszeit gegenüber dem unbeladenen Sediment um ca. 60 % ab. Dies stützt die aufgestellte Hypothese, daß zu diesem Zeitpunkt noch ein Großteil des Pb an der äußeren Teilchenoberfläche gebunden ist.

Nach 40-tägiger Beladungszeit steigt die elektro-phoretische Beweglichkeit demgegenüber wieder stark an und erreicht fast den Wert des nicht mit Pb beladenen Sediments. Da die Gesamtbeladung des Sediments - wie experimentell gezeigt wurde - konstant blieb, muß nun ein überwiegender Teil des Pb im Teilcheninneren gebunden sein.

Die unterschiedlichen Absolutwerte für die Suspensionen mit bzw. ohne Ca erscheinen bei Betrachtung der unterschiedlichen Einflüsse von Ca- bzw. Na-Ionen auf die elektrische Doppelschicht der Teilchen plausibel.

7.4.2.2. Röntgendiffraktometrische Untersuchungen

Die Röntgenuntersuchungen wurden durchgeführt mit dem Ziel, Hinweise für den Einbau von Pb auf Interlayer-Positionen durch Ermittlung der Schichtabstände und den Vergleich mit dem bekannten Einfluß des Ca bzw. Na zu erhalten.

Aus der Literatur /35/ ist bekannt, daß ein Montmorillonit, der hauptsächlich Ca als Zwischenschichtkation besitzt, in Wasser einen Schichtabstand $d(001)$ von 19 Å aufweist. Beim Trocknen an der Luft reduziert sich dieser Abstand durch Wasserabgabe auf ca. 15 Å. Typisch für einen Ca-Montmorillonit ist auch, daß selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf 105°C keine weitere Wasserabgabe stattfindet und der Schichtabstand von 15 Å erhalten bleibt.

Ein Na-Montmorillonit hingegen weist bereits nach Lufttrocknung einen Basisabstand von ca. 13 Å auf, was auf eine leichtere Wasserabgabe zurückgeführt wird (vgl. dazu die Hydratationsenthalpien der Kationen in Tab.1., S.45).

- Versuchsbeschreibung -

Mit Hilfe des Röntgendiffraktometers des Instituts für Mineralogie der Universität Karlsruhe (s. Anhang A, S.91) wurden die für die Tonminerale charakteristischen $d(001)$ -Basisabstände ermittelt. Um die Intensität und Schärfe der Peaks in diesem Bereich (≥ 10 Å) zu erhöhen, wurden sogenannte Texturpräparate angefertigt. Dabei werden die Suspensionen in einen oben offenen Zylinder gefüllt, der auf einen Objektträger geklebt ist. Dann läßt man das Tonmineral mindestens eine Woche absitzen. Danach wird die überstehende Lösung sehr vorsichtig und ohne das Sedimentgefüge zu stören abgezogen und an der

Luft getrocknet. Vor der Messung wird der aufgeklebte Zylinder entfernt.

Als vorteilhaft erwies sich die geringe Verunreinigung des Montmorillonit mit Illit (ca. 5 %), dessen nicht quellfähige Anteile mit einem unveränderlichen d(001)-Basisabstand von 10 Å als "innerer Standard" genutzt werden konnten.

- Ergebnisse -

Bei der Quellung in Wasser ergeben sich keine Unterschiede der Schichtabstände. Basisabstände von ca. 19,6Å stellen sich unabhängig von der Vorbehandlung mit den verschiedenen Lösungen (W1, W2, H₂O, Pb-haltige Lösung, Pb-NTA-Lösung) ein. Analoges Verhalten ergibt sich bei der Quellung mit Glykol, wobei sich Schichtabstände von 17 - 17,4 Å einstellen.

Unterschiedliche Schichtabstände lassen sich erst in getrocknetem Zustand des Sediments nachweisen:

Tabelle 4: d(001)-Basisabstände der Silicatschichten des eingesetzten Ca-Montmorillonit nach Kontakt mit den Versuchslösungen

Sediment/ Lösung	Schichtabstände [Å]	
	an Luft getrocknet	1h bei 105°C getrocknet
1g/l Mont. in:		
1) H ₂ O	15,2	15,2
2) W1 (ohne Ca)	13,2	12,8
3) 500mg/l Pb in H ₂ O	13,0	13,0

- 1) Für den reinen Ca-Montmorillonit werden die bereits zitierten Literaturergebnisse bestätigt.
- 2) In der W1 - Suspension, die 7 mmol/l Na enthält, werden offensichtlich genügend Na- gegen Ca-Ionen auf Zwischenschichtplätzen ausgetauscht, um im getrockneten Zustand die Schichtabstände zu bestimmen.
- 3) Im mit gesättigter Pb-Lösung (500 mg/l Pb in H₂O) vorbehandelten Mineral ergibt sich nach der Trocknung an Luft und bei 105°C ein Schichtabstand von ca. 13 Å. Eine solche Auswirkung kann Pb nur auf Interlayer-Positionen ausüben, da die d(001)-Abstände im wesentlichen von Zwischenschichtkationen bestimmt werden. Zudem ergaben Vorversuche bei diesen Konzentrationsverhältnissen einen nahezu vollständigen Austausch des Ca durch Pb (s. Kap.4.1., S.17).

Ein weiteres Ergebnis der Röntgenuntersuchungen war, daß sich keinerlei Hinweise auf einen Einbau von NTA zwischen die Schichten ergaben. Die Schichtabstände des getrockneten (bei 20°C bzw. bei 105°C) Montmorillonit aus NTA-haltigen Lösungen verhielten sich wie diejenigen aus den entsprechenden NTA-freien Lösungen. Auf die tabellarische Darstellung wurde hier deshalb verzichtet.

Einfluß des Ca:Pb - Verhältnisses auf die Schichtabstände im Montmorillonit

Um den Einfluß des Ca:Pb - Verhältnisses auf die d(001)-Basisabstände zu untersuchen, wurden bei 105°C getrocknete Montmorillonit-Proben aus W1 - Suspensionen verglichen, die nur Ca bzw. Ca und Pb in variablem Verhältnis enthielten.

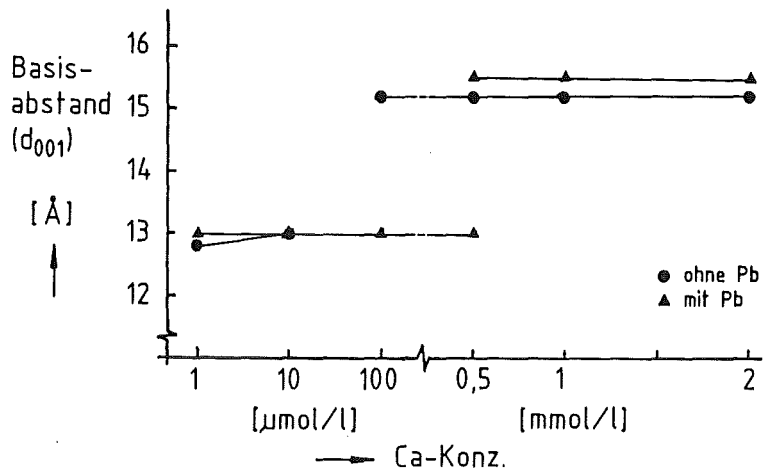


Abb.17 : d(001)-Basisabstände im Montmorillonit bei zunehmender Ca-Konzentration ohne und mit 200 μg/g Pb in der Versuchslösung W 1 (Proben bei 105°C 1 h getrocknet)

Bei der Pb-freien Versuchsreihe werden die für den Ca-Einbau charakteristischen Quellungszustände schon bei einer Ca-Konzentration in der Lösung von 100 μmol/l erreicht (Schichtabstände ca. 15 Å). Dies tritt bei der Pb-haltigen Versuchsreihe erst bei einer Ca-Konzentration von 500 μmol/l auf, was einem Mol-Verhältnis von Ca:Pb von 500:1 (!) entspricht.

8. EINFACHES RECHENMODELL ZUR BESCHREIBUNG DER REMOBILISIERUNGSKINETIK

Nachdem die bisher dargelegten experimentellen Untersuchungen die Hypothese zweier unterschiedlicher Bindungspositionen als Ursache des Verlaufs der Desorptionskinetik bestätigt hatten, sollte geprüft werden, ob die Charakteristika sich auch bei mathematischen Simulationen der betreffenden Adsorptions-, Desorptions- und Komplexbildungsreaktionen ergeben. Hierbei wurde darauf abgezielt, das System soweit wie möglich zu vereinfachen und die Anzahl der einzusetzenden Parameter möglichst auf die absolut notwendige Anzahl zu beschränken. Eine zahlenmäßige Übereinstimmung war dabei nicht zu fordern, und es wurde auch nicht für sinnvoll gehalten, diese durch Anpassung erreichen zu wollen.

Aus den bisherigen Ergebnissen lassen sich folgende Bindungspositionen und -zustände für Pb in den Reaktionsansätzen unterscheiden:

Position 1 - planare Bindungspositionen an der äußeren Oberfläche des Minerals

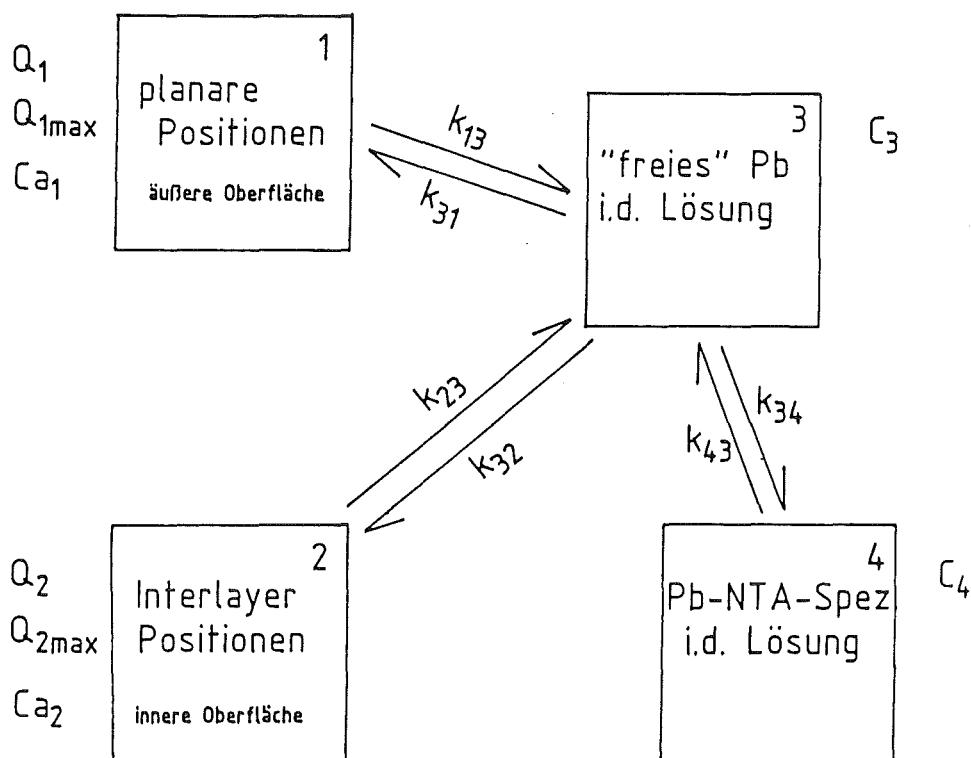
Position 2 - Interlayer-Positionen an der inneren Oberfläche

Ferner ist das Pb-NTA-Komplex-Gleichgewicht zu berücksichtigen:

Zustand 3 - Nicht-NTA-komplexiertes Pb in der Lösung

Zustand 4 - Pb-NTA-Komplexe in der Lösung

Schematisiert ergibt dies folgendes Bild mit den entsprechenden Reaktionspfaden:



Dabei werden die beiden Adsorptionspositionen als zwei verschiedene Adsorber behandelt.

Unter der vereinfachenden Annahme einer Kinetik 1. Ordnung (Langmuir-Isotherme) für alle Teilreaktionen lassen sich die Einzelreaktionsgeschwindigkeiten wie folgt beschreiben.

Für die Reaktionsgeschwindigkeiten U_{ij} (dC/dt in $mol/l \cdot min$) der einzelnen Reaktionen $i \rightleftharpoons j$ (s. Schema) gilt:

$$U_{31} = k_{31} * C_3 * \max[(Q_{1max} - Q_1), 0]$$

$$U_{13} = k_{13} * Q_1 * Ca_1$$

$$U_{32} = k_{32} * C_3 * \max[(Q_{2max} - Q_2), 0]$$

$$U_{23} = k_{23} * Q_2 * Ca_2$$

$$U_{34} = k_{34} * C_3 * CtL$$

$$U_{43} = k_{43} * C_4$$

wobei: k_{ij} ... Geschwind.-Konstante der Reaktion $i \rightarrow j$
[1/min]
 Q_i spez. Beladung der Bindungspos. i
[$\mu\text{mol}/\text{m}^2$]
($i=1$ planare Pos., $i=2$ Interlayer-Pos.)
 $Q_{\text{max}i}$... Maximal mögliche spez. Beladung von Adsorber i ; $i=1,2$ [$\mu\text{mol}/\text{m}^2$]
 C_i ... Pb-Konz. i.d. Lsg. [$\mu\text{mol}/\text{l}$]
($i=3$ unkomplexiert, $i=4$ NTA-Komplex)
 Ca_1 ... Adsorber(1)-Konz. [m^2/l]
 Ca_2 ... Adsorber(2)-Konz. [m^2/l]
 C_{tL} ... Gesamtkonz. NTA [$\mu\text{mol}/\text{l}$]

Durch Übergang von Differentialquotienten zum Differenzenquotienten

$$U = dc/dt = \Delta c / \Delta t \quad \text{für } \Delta t \rightarrow 0$$

und ausreichend kleiner Wahl von Δt erhält man durch schrittweise Berechnung mit Zeitschritten Δt :

- für die spez. Beladungen Q_1 und Q_2

$$Q_1(t+\Delta t) = Q_1(t) + \Delta t * (U_{31} - U_{13}) / Ca_1$$

$$Q_2(t+\Delta t) = Q_2(t) + \Delta t * (U_{32} - U_{23}) / Ca_2$$

- bzw. für die Konzentrationen C_3 und C_4

$$C_3(t+\Delta t) = C_3(t) + \Delta t * (U_{13} - U_{31} + U_{23} - U_{32} + U_{43} - U_{34})$$

$$C_4(t+\Delta t) = C_4(t) + \Delta t * (U_{34} - U_{43})$$

Die entsprechenden Werte für $t = 0$ erhält man aus den Versuchsbedingungen.

Durch geeignete Wahl der Parameter lassen sich verschiedene Verläufe der Gesamtkinetik erzeugen.

-Ergebnisse der Simulation -

Die Abbildungen 18-20 zeigen die Simulationsergebnisse, die mit dem hierfür entwickelten Programm REMKIN /1b/ auf einem HP 200/II-Rechner erhalten wurden. Die Zeitschritte betragen $\Delta t = 0.02$ min.

Um ein dem gemessenen Konzentrationsverlauf analoges Verhalten simulieren zu können, müssen die Geschwindigkeitskonstanten in etwa wie folgt gewählt werden:

1) $k_{31} \approx k_{34}$

d.h. Komplexbildung vergleichbar schnell der Adsorption auf die planaren Bindungspositionen

2) $k_{13} \geq k_{43}$

d.h. Desorption von planaren Bindungspositionen in der gleichen Größenordnung wie Komplexdissoziation

3) $k_{32} \gg k_{23}$

d.h. Gleichgewicht liegt auf der Seite der Interlayer-Positionen

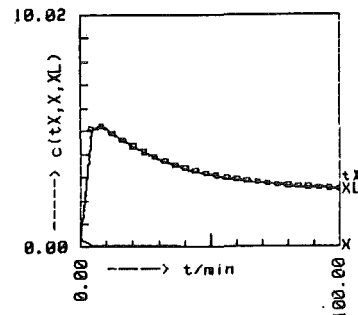


Abb.18: Desorptionskurve nach kurzer Beladungszeit

$(Q_1 / Q_{1, \max} = 0,077)$

$(Q_2 / Q_{2, \max} = 0,0195)$

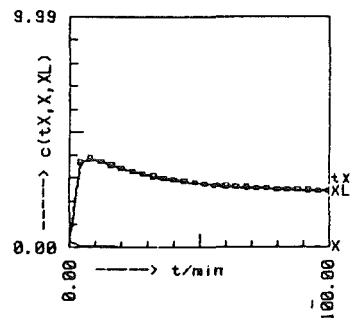


Abb.19: Desorptionskurve nach mittl. Beladungszeit

$(Q_1 / Q_{1, \max} = 0,054)$

$(Q_2 / Q_{2, \max} = 0,0433)$

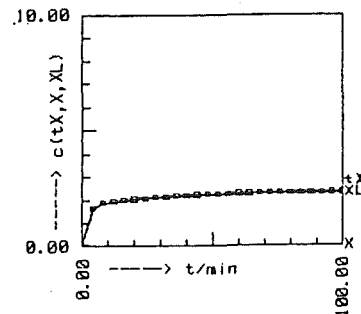


Abb.20: Desorptionskurve nach langer Beladungszeit

$(Q_1 / Q_{1, \max} = 0,0216)$

$(Q_2 / Q_{2, \max} = 0,0774)$

Sämtliche bei der Berechnung verwendete Parameter sind im Anhang B(S.114-115) detailliert aufgeführt.

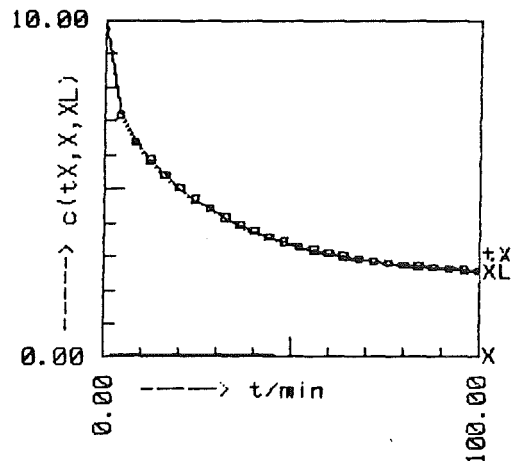
Wie der Vergleich von Abb. 18 - 20 zeigt, ergibt die Simulation eine anfänglich überhöhte Desorption mit anschließender Readsorption, wenn die Beladung von Adsorber 2 (der die Interlayer-Position repräsentiert) anfangs gering ist. Der Effekt wird um so geringer, je größer Q_2/Q_1 wird, d.h. je länger die Beladungszeit ist.

Auch lassen sich die beiden folgenden Sonderfälle A) und B) simulieren und mit experimentellen Ergebnissen vergleichen:

- A) Zugabe von Pb als Pb-NTA-Komplex zu unbeladenem Sediment.

Der Vergleich der experimentell ermittelten Sorptionskurve in Abb.10 (Kap. 7.3) mit der erhaltenen Simulation (Abb.21) zeigt analogen Verlauf.

Abb.21 : Simulation der Sorptionskinetik von Pb bei Zugabe als Pb-NTA-Komplex



- B) Beladung bei Zugabe von Pb

Wie Abb. 22 und 23 zeigen, besteht gute Übereinstimmung zwischen Simulation und dem entsprechenden experimentellen Ergebnis (Abb.23).

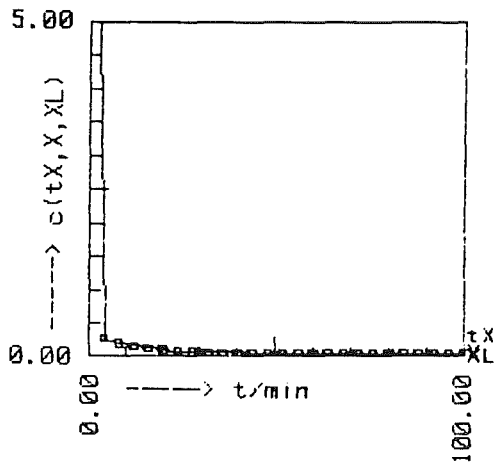


Abb.22 : Simulation der Beladung

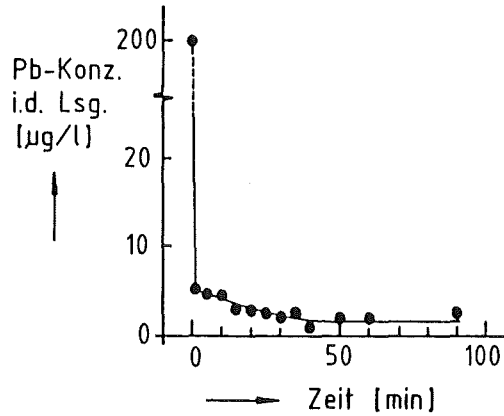


Abb.23 : gemessene Beladung von Pb an Montmorillonit

Der Vergleich von Rechnung und Messung ergibt, daß der beobachtete Verlauf der Adsorptionskurve die Charakteristika zeigt, die eine Simulationsrechnung für das Vorliegen von zwei Sorptionspositionen mit unterschiedlichen Sorptionsgeschwindigkeitskonstanten und Sorptionsgleichgewichtskonstanten liefert.

9. OSZILLATIONEN DER Pb-KONZENTRATION IN DER LÖSUNG

Wie in Kap. 7.4.1.1. bereits erwähnt, ließ sich neben der Rückadsorption bei genauerer Aufnahme der Anfangsgeschwindigkeiten der Desorptionsreaktion ein weiteres Phänomen beobachten:

Vor allem bei kurzer Beladungszeit läßt die Desorptionskurve Oszillationen erkennen, deren Amplituden zu Beginn der Reaktion stärker ausgeprägt sind und - ähnlich einer gedämpften Schwingung - im Verlauf der Reaktion abnehmen.

Die Tatsache, daß dieses Phänomen bei beiden untersuchten Suspensionstypen (W 1 - ohne Ca, W 2 - mit Ca) zu beobachten war, mit zunehmender Entfernung vom beschriebenen Gleichgewicht der konkurrierenden Bindungspositionen verstärkt auftrat und darüberhinaus im prinzipiellen Verlauf erstaunlich gut reproduzierbar war, ließ es als geboten erscheinen, weitere Untersuchungen dieses Phänomens durchzuführen.

9.1. Untersuchung mit höherer Auflösung der Anfangsgeschwindigkeit

Um den Kurvenverlauf im Anfangsbereich und die dort besonders ausgeprägt auftretenden Oszillationen mit höherer Auflösung zu verfolgen, wurde der Pb-Gehalt der Lösung in den ersten 3 Stunden nach Start der Reaktion durch NTA-Zugabe in 5-minütigem Abstand bestimmt. Um möglichst ausgeprägte Effekte beobachten zu können, wurde eine kurze Beladungszeit von 1 h gewählt. Eine zeitlich noch schärfere Beobachtung war aus versuchs-technischen Gründen, die in Kap. 5.3. ausführlich diskutiert wurden, nicht möglich. Aus den gleichen Gründen wurde der Versuch nur mit einer W 2 - Suspension (mit Ca) durchgeführt, da hier bei vergleichsweise geringer Filtrationszeit gegenüber dem zeitlichen

Abstand der Probenahme eine zeitliche Unschärfe der Meßpunkte am ehesten vermieden werden konnte.

Der Versuch wurde analog den in Kap. 7.4.1.1. beschriebenen Versuche durchgeführt.

- Ergebnis -

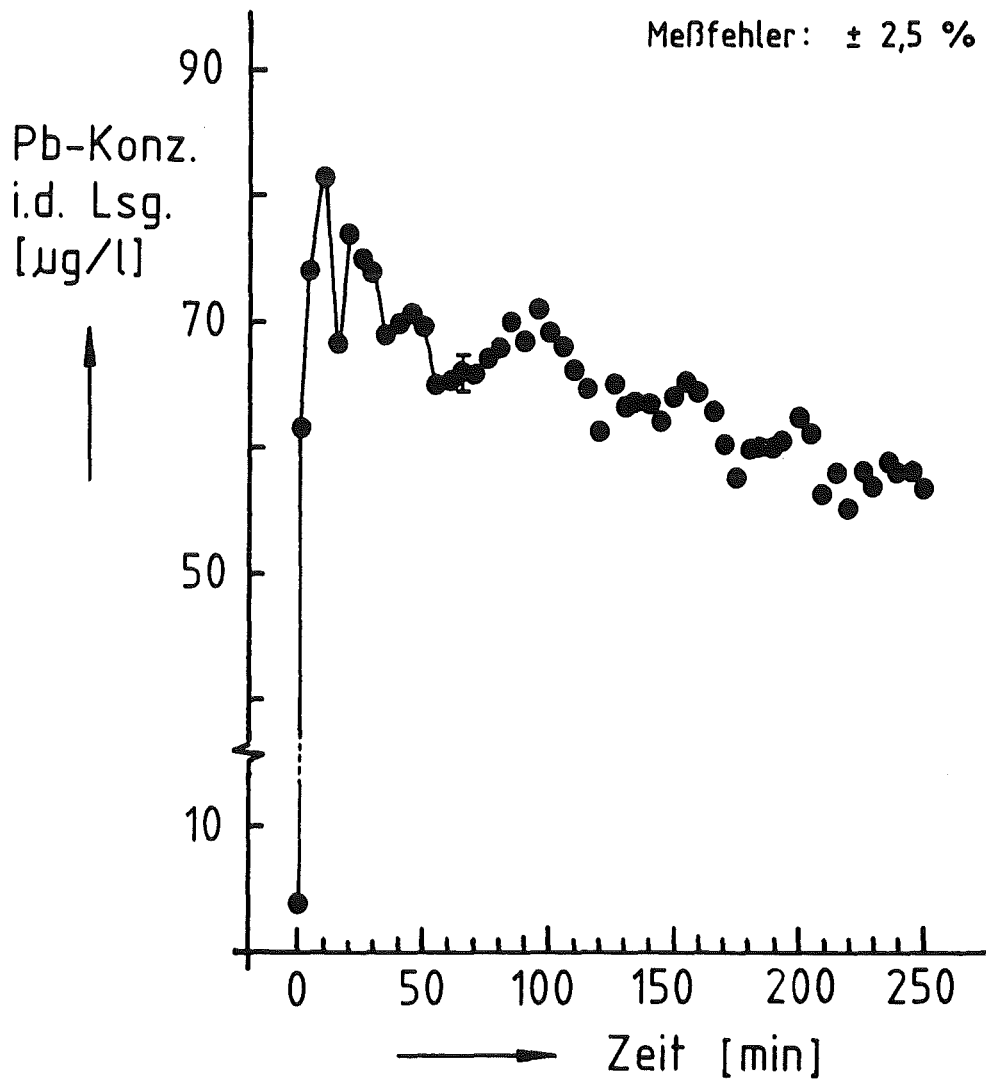


Abb.24 : Pb-Desorption von Montmorillonit nach 1 h Beladungszeit in der Versuchslösung W 2 (mit Ca) mit 1 mg/l NTA

Abb.24 zeigt die Oszillationen sehr deutlich und daß sie erheblich über der Standardabweichung der Meßmethode liegen. Auch hier findet man wieder, daß bei großer Entfernung vom Gleichgewicht, also zu Beginn der Reaktion, die Oszillationen am stärksten ausgeprägt sind.

Das Ergebnis vermittelt den Eindruck, daß die "Oszillationen" der Rückadsorption überlagert sind. Diese Oszillation stellt sich als eine schnelle Freisetzung von Pb dar, welche dann auch schnell wieder abgebaut wird. "Schnell" bedeutet dabei schneller als die Rückadsorption insgesamt.

9.2. Erklärungsmöglichkeiten

Da die Rückadsorption des Pb aus der Lösung aufgrund der bisherigen Untersuchungen mit der Migration des Pb von planarer Position auf Interlayer-Positionen hinreichend interpretiert werden kann, bleibt vor allem noch die Frage nach einer Erklärung für die plötzliche, sich wiederholende Freisetzung von Pb während der Reaktion. Aus den bisherigen Untersuchungen wird zunächst geschlossen, daß diese vergleichsweise schnellen Freisetzungen mit einer Desorption von Pb aus planaren, äußeren Bindungspositionen durch NTA verknüpft sind. Dafür spricht die Schnelligkeit des Vorgangs, der ja viel rascher verläuft als die Rückadsorption, die nach der hier zugrundegelegten Hypothese mit der Adsorption auf die Interlayer-Positionen verknüpft wird.

- Kolloidchemische Betrachtungen -

Ein möglicher Mechanismus ergibt sich, wenn man die kolloidchemischen Eigenschaften einer Tonmineral-

Suspension genauer betrachtet. Wie schon eingangs erwähnt, zeigen die Suspensionstypen ein unterschiedliches Absetzverhalten, je nachdem, ob sie Ca enthalten (W 2) oder nicht (W 1).

Dies scheint zunächst im Einklang mit der bekannten Schulze-Hardy-Regel, die besagt, daß die zur Flockung einer Suspension nötige Elektrolyt-Konzentration um so geringer ist, je höher die Wertigkeit der Kationen des Elektrolyts. Allerdings gilt dies strenggenommen nur für Systeme, bei denen der Elektrolyt bzw. dessen Kation keinerlei spezifische Reaktion mit den Partikeln eingeht.

Eine deutliche Veränderung des Absetzverhaltens war auch zu beobachten beim Vergleich der Suspension kurz vor Beginn der Desorptionsreaktion und an deren Ende. Das Absetzen erfolgte schneller, wenn Pb vollständig sorbiert war und langsamer, wenn ein Teil des Pb durch NTA wieder desorbiert worden war. Das bedeutet, daß die Aggregation der Tonmineralteilchen durch die Sorption von geringen Mengen Pb gefördert wird. Um diesen Effekt zu quantifizieren, wurden die in Kap. 10 beschriebenen Trübungsmessungen, Ermittlung der Korngrößenverteilungen und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt.

Stand der Kenntnisse zur Aggregation von Tonmineralpartikeln

Verschiedene Autoren beschreiben diese durch spezifische Adsorption begünstigte Aggregation. Hier seien vor allem die Arbeiten von Swartzen-Allen und Matijevic (1974-75) /36,37/ genannt, die sich unter anderem sehr ausführlich mit den kolloidchemischen Eigenschaften von Montmorillonit- und Kaolinit-Suspensionen beschäftigen und in diesem Zusammenhang ausdrücklich darauf hinweisen, daß hier die kritischen Koagulationskonzentrationen bei

Kationen gleicher Wertigkeit deutlich stärker differieren können als jene von Kationen unterschiedlicher Wertigkeit.

H. van Olphen, A. Weiss, G. Lagaly, G.H. Bolt u.a. /15, 38-42,45,46/ zeigen, daß die Bildung der Schichtpakete eines Tonmineralteilchens selbst ein Vorgang ist, den man als "quasi-kristalline" Flockung, also als flächenhafte Vernetzung oder Aggregation der Silicatschichten verstehen kann. Dabei wird folgendes angenommen:

Die sorbierten Kationen können die (fixierte) negative Schichtladung der Tonmineralteilchen soweit kompensieren (bei sehr spezifischer Sorption) bzw. die elektrische Oberflächen-Doppelschicht soweit komprimieren (bei weniger spezifischer Sorption), daß die Van-der-Waals - Anziehung und elektrostatischen Wechselwirkungen mit einer zweiten Silicatschicht überwiegen gegenüber den abstoßenden Kräften der Schichtladungen bzw. der elektrischen Oberflächen-Doppelschichten. So können sich stabile Abstände einstellen.

Als Beispiel sei hier noch einmal die Sorption von K, Ca und Na an Schichtsilicate erwähnt. Die sehr spezifische Sorption von K erlaubt in wässriger Lösung eine Annäherung der Schichten auf 10 Å, die Sorption von Ca eine Annäherung auf ca. 19 Å, während die Sorption von Na zu weniger stabilen Schichtabständen $d(001) \geq 19 \text{ Å}$ führen kann, wobei je nach Na-Konzentration ein zunehmender Einbau von Wasser die Ablösung einzelner Schichten, also "Auflösung von Aggregaten" bewirken kann.

- Long-range Interactions -

Es erscheint plausibel, daß es auch bei größerer Entfernung der Teilchenoberflächen solche, wenn auch weniger stabile Gleichgewichts-Abstände geben kann, bei

denen sich weitreichende Kräfte gerade kompensieren. Van Olphen (1963) /42/ belegt dies mit zwei eindrucksvollen Beispielen: dem Phänomen der "Schiller-Layers" und der Bildung sogenannter "Tactoids".

Die "Schiller-Layers" entstehen nach längerer Zeit in sonst stabilen Suspensionen. Dabei kommt es in Gefäßbodennähe zu einer parallelen Ausrichtung der Tonmineralpartikel im Abstand mehrerer 1000 Å. Da diese Abstände gerade dem Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichts entsprechen, können bei genügender Anzahl solcher Aggregate Interferenzfarben ("Schiller" nach deutsch schillern !) beobachtet werden.

Das in bestimmten Suspensionen auftretende Phänomen der "Tactoids" hingegen beruht auf der spontanen Bildung von Bereichen, in denen sich die Partikel parallel zueinander in einem Abstand von ca. 100 Å anordnen.

- Bildungsbedingungen -

Die Bildung solcher Aggregate parallel angeordneter Partikel ist von mehreren Faktoren abhängig. Neben der spezifischen Sorption bestimmter Kationen ist auch deren Konzentration auf der Oberfläche wichtig. So kommt es z.B. bei der Sorption von K an ein Dreischichtsilicat erst dann zu einer Verringerung des Schichtabstandes, wenn eine bestimmte Menge K-Ionen auf Interlayer-Positionen überschritten wird (spontaner Kollaps) /15/. Untersuchungen an verdünnten Suspensionen eines Na-Montmorillonit /43/ ergaben, daß sich Schichtpakete von ca. 6 - 8 Schichten pro Aggregat (bzw. Partikel) mit einem Schichtabstand von ca. 19 Å bei der Zugabe von NaCl erst bei einer Konzentration von 1 mol/l bildeten, während die Bildung solcher Aggregate bei Zugabe von CaCl₂ schon mit 0,020 mol/l erfolgte.

Andere Einflußfaktoren sind z.B. Ionenstärke und Konzentration der Lösung, Partikelkonzentration und Energieeintrag durch Rühren.

- Schlußfolgerungen -

Für die eigenen Versuchssysteme lassen sich aus diesen Betrachtungen folgende Schlußfolgerungen ableiten:

Bei der Zugabe von Pb zu der Montmorillonit-Suspension kommt es zur Ausbildung von Aggregaten und einer dementsprechenden Veränderung des Absetzverhaltens. Die gebildeten Aggregate sind immerhin so stabil, daß sie sich trotz des Energieeintrages, den das Rühren darstellt, bilden bzw. davon nicht zerstört werden. Die Interpretation der Oszillationen der Desorptionskurve erfordert die Annahme, daß die Aggregation in Form einer planaren Anordnung der Partikel zu Partikelpaketen erfolgt. Durch diese Paketbildung wird ein Teil der vormals äußeren Oberfläche zu einer "quasi-inneren" Oberfläche. Die dort befindlichen Pb-Ionen sind damit einer Komplexierung durch NTA und Desorption zunächst nicht mehr schnell zugänglich. Das gilt für die Pb-Ionen im Innern dieser Aggregate, jedoch nicht für jene der Randzonen.

Wird nun durch die Desorption der Pb-Ionen aus diesen Randzonen eine bestimmte Pb-Konzentration innerhalb des Aggregats unterschritten, so ist eine plötzliche Auflösung zumindest eines Teils des Aggregates vorstellbar, da nun die abstoßenden Kräfte der Teilchenoberflächen überwiegen. Dies bedeutet aber auch gleichzeitig eine plötzlichen Umwandlung der quasi-inneren Oberfläche in äußere Oberfläche, deren noch sorbiertes Pb nun einer schnellen Desorption und Komplexierung durch das NTA zugänglich geworden ist.

Diese Hypothese kann den sich wiederholenden plötzlichen Anstieg der Pb-Konzentration in der Lösung aufgrund der spezifischen Eigenschaften des Pb-Montmorillonit-Systems erklären. In dem Maße, wie im Verlauf der Desorptionsreaktion der Einbau des Pb auf Interlayer-Positionen fortschreitet bei gleichzeitigem Abbau der

Aggregate durch das NTA, sind auch diese plötzlichen Freisetzungen von Pb auf äußeren Oberflächen immer schwächer ausgeprägt (Dämpfung der Oszillationen).

Ziel der nachfolgend beschriebenen Untersuchungen war es, die Modellvorstellung an experimentellen Daten zu überprüfen.

10. KOLLOIDCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN

10.1 Trübungsmessungen

Es lag nahe, die bereits mehrfach erwähnte visuelle Beobachtung des unterschiedlichen Absetzverhaltens systematisch zu untersuchen. Da die Sedimentationsgeschwindigkeiten nach dem Stokes'schen Gesetz dem Teilchendurchmesser direkt proportional sind, konnte ihr Vergleich ein Indiz für die Bildung von Aggregaten bzw. deren Zerstörung durch NTA liefern.

Die Versuche wurden mit einem Turbidimeter der Fa. Monitek, Model 151, durchgeführt.

Die in Abb. 25 dargestellten Meßergebnisse zeigen, daß bei NTA-freier Suspension eine bessere Sedimentation auftritt als bei NTA-haltiger Suspension. Allerdings waren die Kurven nur mäßig gut reproduzierbar.

Der Effekt zeigt sich in gleicher Art, aber quantitativ verschieden mit den Ca-freien und den Ca-haltigen Suspensionen. Da nach den zuvor geschilderten Ergebnissen und ihrer Interpretation bei Anwesenheit von NTA das Pb von den äußeren Flächen der Partikel schnell und weitgehend desorbiert wird, ist das Resultat der Sedimentationsmessungen mit dem hier aufgestellten Modell konsistent.

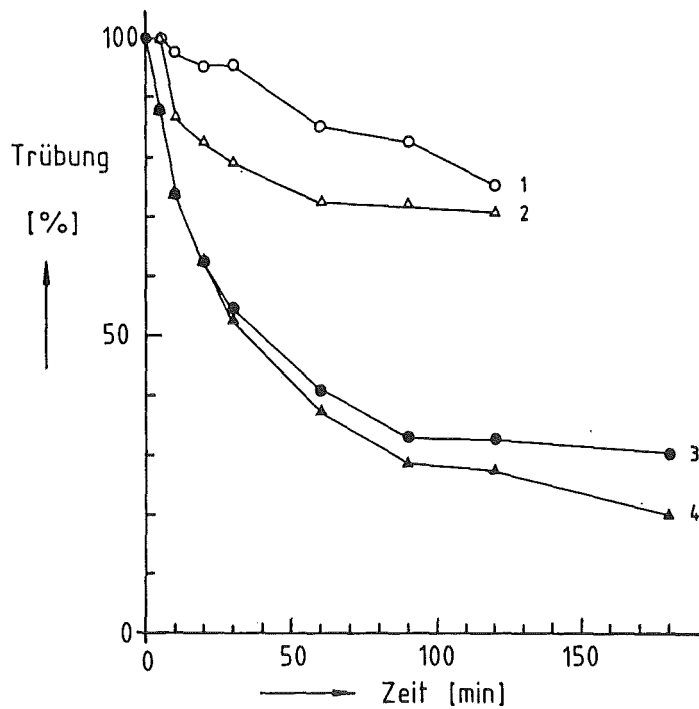


Abb.25 : Sedimentationsgeschwindigkeiten der
Montmorillonit-Suspensionen

- 1...Mont. in W 1 (ohne Ca) + 200µg/l Pb + 1mg/l NTA
- 2... "- + 200µg/l Pb
- 3...Mont. in W 2 (mit Ca) + 200µg/l Pb + 1mg/l NTA
- 4... "- + 200µg/l Pb

10.2. Korngrößenverteilung

Zum Nachweis einer Aggregation von Tonmineralteilchen bei Zugabe von Pb und deren Aufhebung durch NTA bietet sich natürlich auch die Analyse der Korngrößenverteilungen an.

Die Partikelverteilung wurde direkt in der Suspension mit Hilfe eines lichtoptischen Verfahrens bestimmt, das

in Anhang A, S.92, näher beschrieben ist.

Da allerdings die verwendete Meßmethode mit einer unteren Erfassungsgrenze von ca. 1 µm Korndurchmesser relativ unempfindlich ist, konnten keine sehr deutlichen Effekte erwartet werden - zumal der mittlere Korndurchmesser des verwendeten Montmorillonits in H₂O in der Größenordnung von ca. 4 µm liegt (s. Kap. 4.1.) und die mittlere relative Standardabweichung des Meßverfahrens ca. ±5 % beträgt. Das bedeutet, daß die Messungen mit großer Vorsicht interpretiert werden müssen.

Die in Tabelle 5 zusammengestellten Meßdaten zeigen, daß keine zuverlässig interpretierbaren Ergebnisse erhalten wurden. Zwar zeigen die Daten z.T. die richtige Tendenz, aber in einer Größenordnung, die innerhalb der Streubreite des Meßverfahrens liegt. Die Meßergebnisse sind ungeeignet als Beweis, aber auch ungeeignet als Gegenbeweis.

Tabelle 5: Korngrößenverteilung der Montmorillonit-Partikel in den eingesetzten Versuchslösungen

Sediment/Lösung	mittlere Durchmesser aus	
	Anzahlverteilung	Massenverteilung
1 g/l Montmorillonit	[µm]	[µm]
in W 1 (ohne Ca)	3,0	11,4
in W1+200µg/l Pb	3,0	12,5
in W1+200µg/l Pb +1mg/l NTA	3,0	12,1
in W 2 (mit Ca)	4,2	20,3
in W2+200µg/l Pb	3,9	18,0
in W2+200µg/l Pb +1mg/l NTA	3,8	17,7

10.3 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) kann man die sich in den Suspensionen einstellenden Zustände nicht direkt verfolgen, sondern erhält eine Information über den Zustand "abgesetzte Teilchen". Bereitet man aber die Proben so vor, daß sich auf dem Objektträger ein einigermaßen ungestörtes Sedimentationsgefüge ausbildet, so kann man aufgrund der Charakteristik dieses Gefüges und im Vergleich mit entsprechenden Aufnahmen, wie sie z.B. B. Mattiat (1969) /44/ vom Sedimentationsgefüge toniger Sedimente in verschiedenen Elektrolytlösungen veröffentlichte, Rückschlüsse auf das Aussehen und den Zustand der Teilchen in der Suspension ziehen.

Die Untersuchungen wurden mit dem Rasterlektronenmikroskop der Fa. Philips, Typ PSEM 500 X, im Institut für Mineralogie der Universität Karlsruhe durchgeführt, nachdem die Proben (auf gleiche Weise hergestellt wie die Texturpräparate für die Röntgenuntersuchungen, s. Kap. 7.4.2.2.) mit Graphit bedampft worden waren.

- W 1 - Suspensionen (ohne Ca) -

Bild 1 (Montmorillonit-Suspension ohne Pb und ohne NTA) zeigt neben wenig großen Teilchen viele sedimentierte kleinste Kristallplättchen. Das entspricht der bekannten Tatsache, daß die Tonmineralteilchen in einer verdünnten NaCl-Lösung hauptsächlich dispergiert vorliegen. Auf Bild 2 und 3 (mit Pb, ohne NTA) sind größere Aggregate zu erkennen, die deutlich die planparallele Anordnung der Partikel zeigen. Allerdings werden sie sich in einer gerührten Suspension vorwiegend in kleineren Dimensionen bilden.

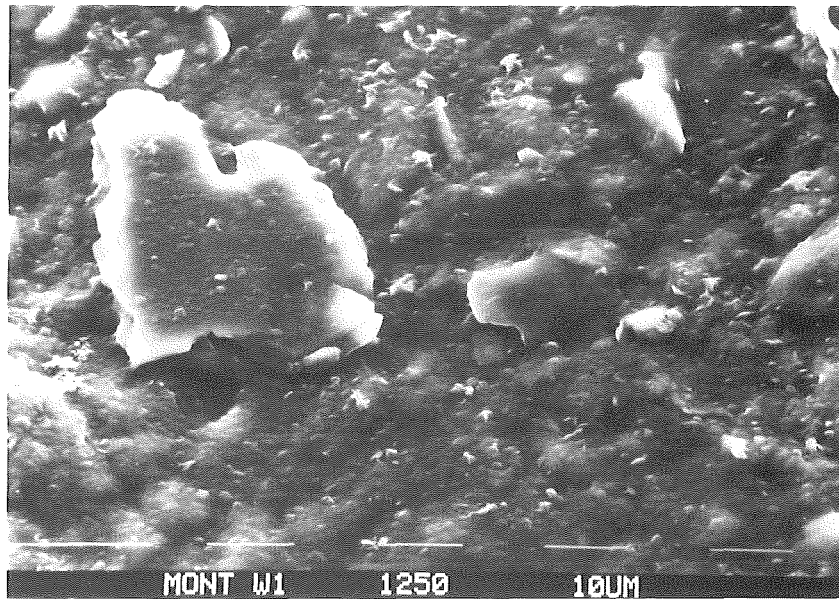


Bild 1: Montmorillonit in W 1 (ohne Ca)
1250 - fach vergrößert, 1 Strich = 10 µm

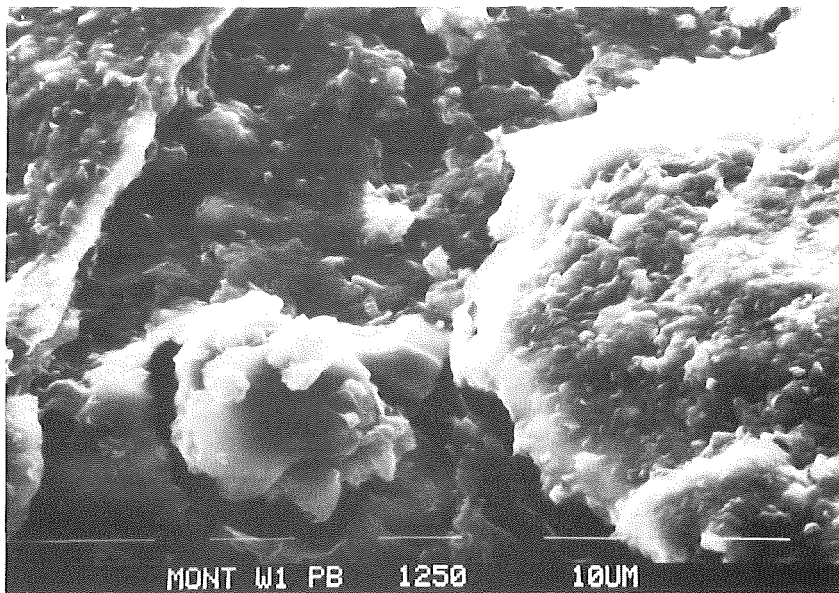


Bild 2: Montmorillonit + 200 µg/l Pb in W 1 (ohne Ca)
1250 - fach vergrößert, 1 Strich = 10 µm

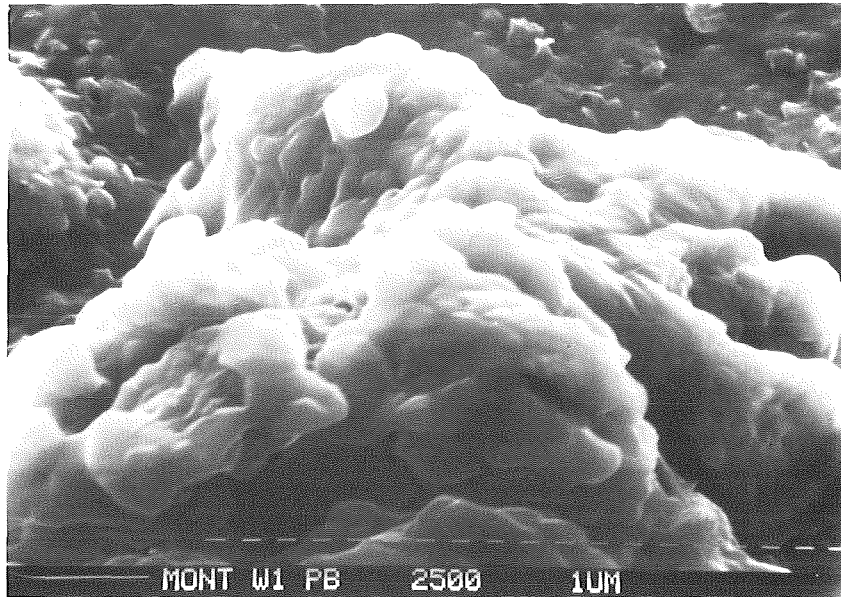


Bild 3: Montmorillonit + 200 $\mu\text{g/l}$ Pb in W 1 (ohne Ca)
2500 - fach vergrößert, 1 Strich \equiv 1 μm

Bild 4 zeigt das Sedimentationsgefüge nach Zugabe von NTA. Die Aggregatbildung erscheint verringert, und die Partikel sind wieder kleiner geworden.

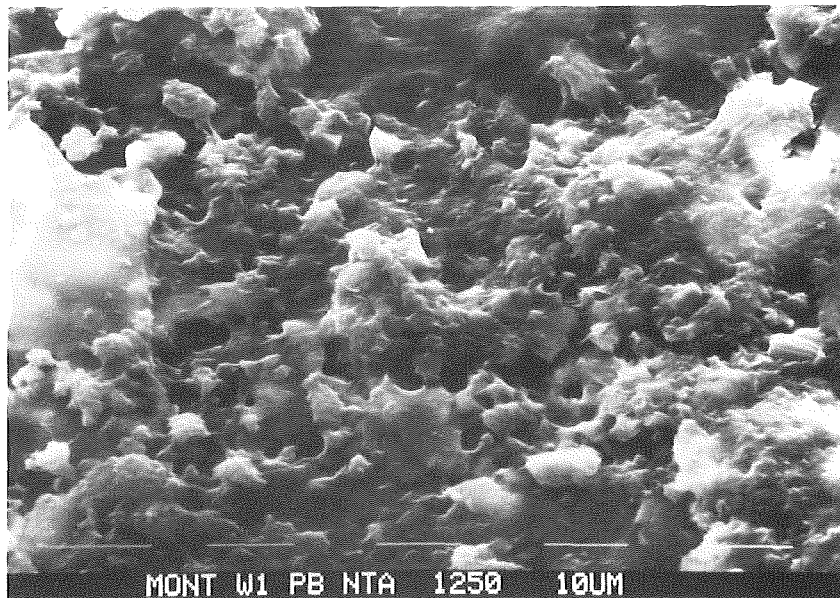


Bild 4: Montmorillonit + 200 $\mu\text{g/l}$ Pb + 1 mg/l NTA in W 1
1250 - fach vergrößert, 1 Strich \equiv 10 μm

- W 2 - Suspensionen (mit Ca) -

Bild 5 und 6 lassen deutlich die Unterschiede der beiden Suspensionstypen W 1 und W 2 erkennen. Im Gegensatz zu Bild 1 sind hier bereits deutlich Aggregate von größeren Dimensionen zu erkennen in unregelmäßiger, voluminöser Anordnung.

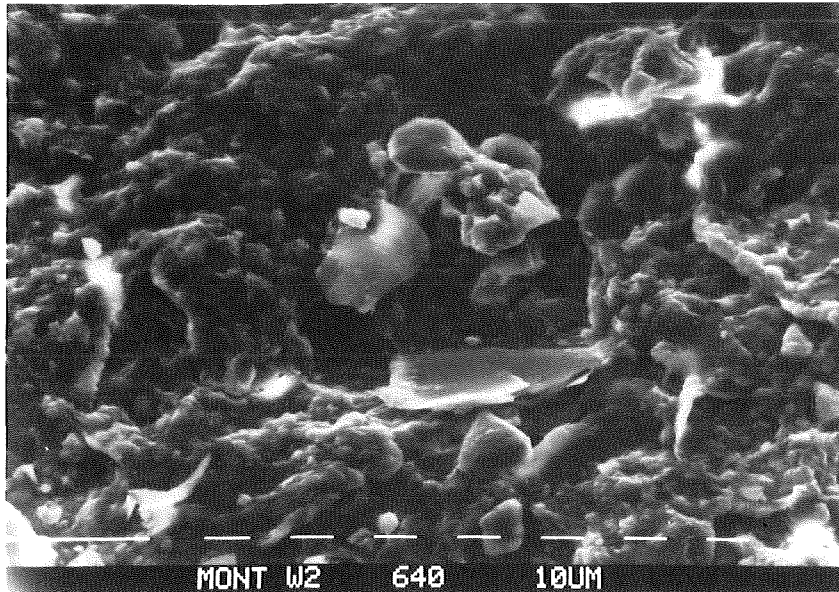


Bild 5: Montmorillonit in W 2 (mit Ca)

640 - fach vergrößert, 1 Strich \equiv 10 μ m

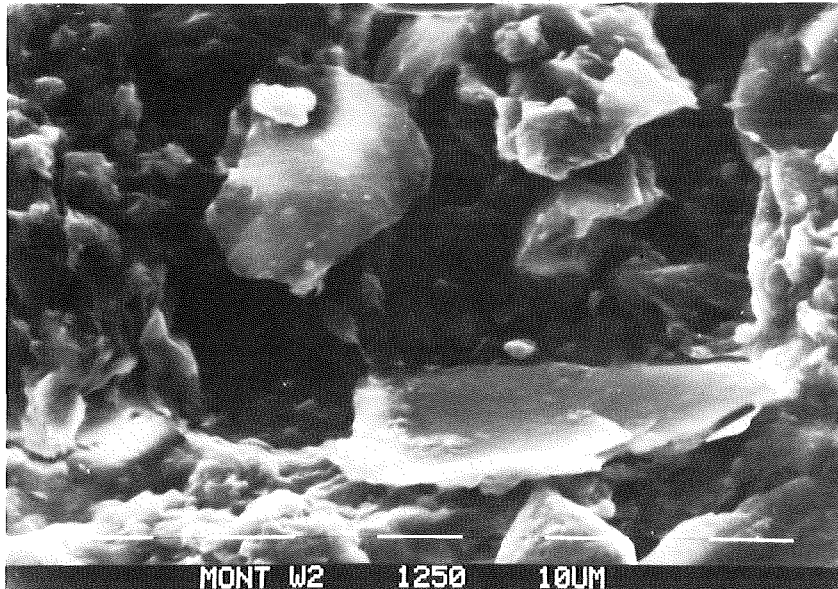


Bild 6: Montmorillonit in W 2 (mit Ca)

1250 - fach vergrößert, 1 Strich \equiv 10 μ m

Auf Bild 7 (mit Pb, ohne NTA) sind augenscheinlich Aggregate mit paralleler Anordnung zu erkennen.

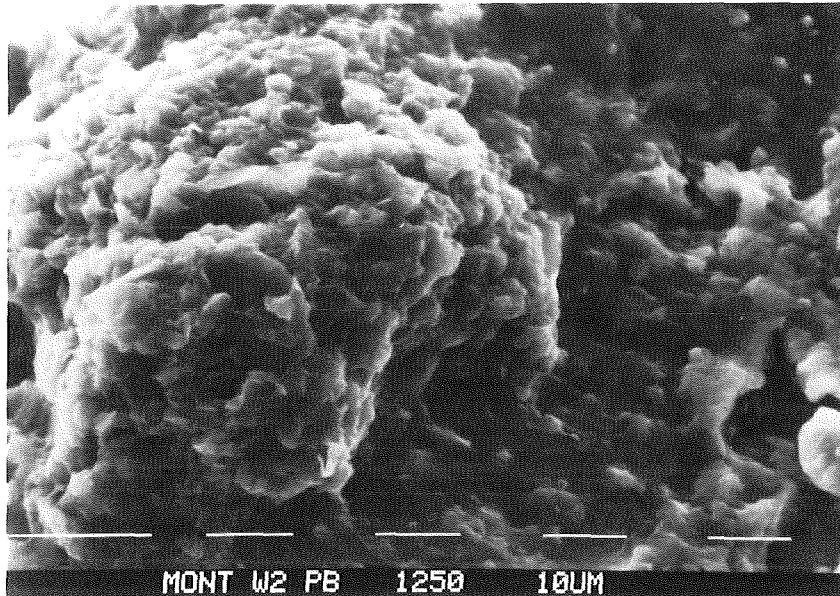


Bild 7: Montmorillonit + 200 µg/l Pb in W 2 (mit Ca)
1250 - fach vergrößert, 1 Strich ≙ 10 µm

Nach Zugabe von NTA verschwinden die ausgeprägten Aggregate, wie Bild 8 zeigt.

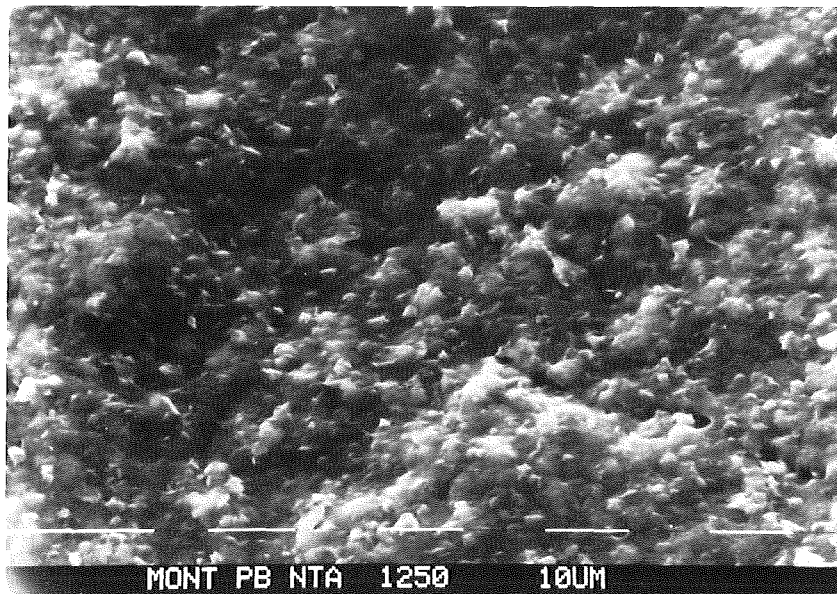


Bild 8: Montmorillonit + 200 µg/l Pb + 1 mg/l NTA in W 2
1250 - fach vergrößert, 1 Strich ≙ 10 µm

Abschließend zeigen Bild 9 und 10 noch einmal sehr eindrucksvoll den Unterschied zwischen dem unbehandelten Ca-Montmorillonit, der für diese Aufnahme in H₂O sedimentiert wurde und dem gleichen Mineral nach Kontakt mit einer gesättigten Pb-Lösung (500 mg/l Pb in H₂O).

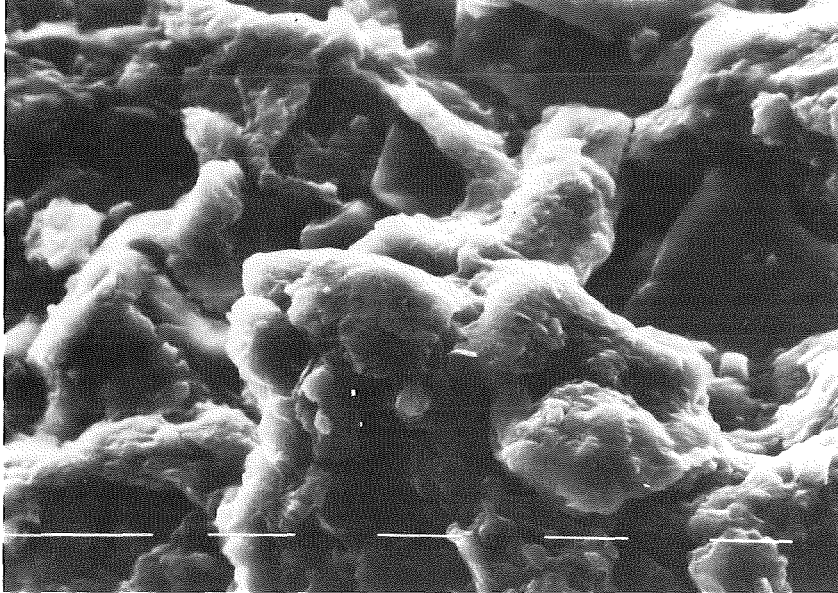


Bild 9: Montmorillonit in H₂O
1250 - fach vergrößert, 1 Strich = 10µm

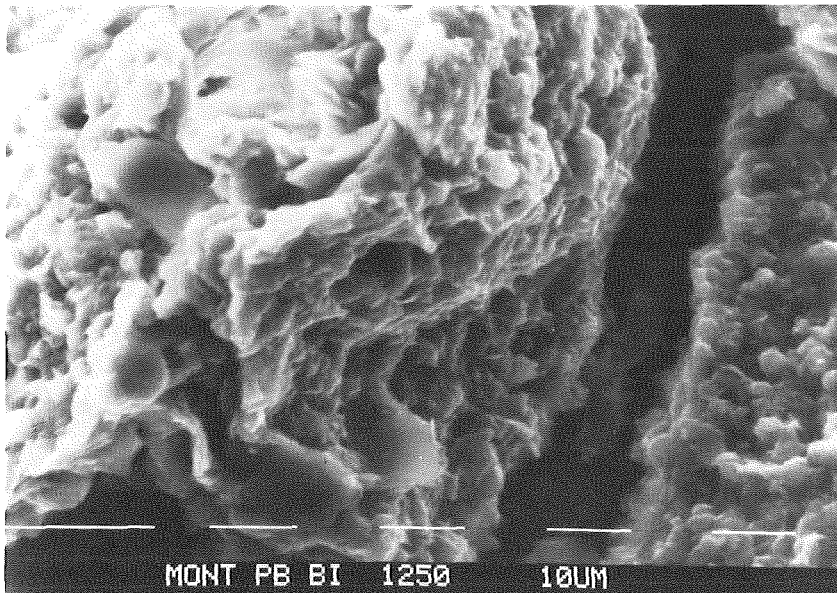


Bild 10: Montmorillonit + 500 mg/l Pb in H₂O
1250 - fach vergrößert, 1 Strich = 10µm

Im Rahmen der Möglichkeiten der elektronenmikroskopischen Methode bestätigen diese Aufnahmen die coplanare Aggregatbildung durch Pb und den Abbau der Aggregate durch NTA.

11. ZUSAMMENFASSENDE BESCHREIBUNG EINES MODELLS DER DESORPTIONSKINETIK

Die bisherigen Untersuchungen ergaben kurz zusammengefaßt folgende Ergebnisse:

- Der Rückadsorptionseffekt bei der Desorptionskinetik führt zu der Hypothese zweier prinzipiell unterschiedlicher Bindungspositionen am Tonmineral: die planaren Bindungspositionen auf der äußeren Oberfläche und die Interlayer-Positionen zwischen den Schichten.
- Röntgenuntersuchungen stützen diese Hypothese, da sie Pb auf Interlayer-Positionen durch dessen Einfluß auf die $d(001)$ -Basisabstände nachweisen.
- Elektrophoretische Experimente zeigen eine signifikante Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit der Tonmineralpartikel in Abhängigkeit von der Beladungszeit bei konstanter Gesamtbeladung. Dies kann nur durch Migration des Pb von äußeren auf innere Bindungspositionen erklärt werden.
- Kolloidchemische Untersuchungen, vor allem die raster-elektronenmikroskopischen Aufnahmen, deuten auf eine durch Pb verstärkte Aggregation und deren Abbau durch NTA hin. Dies liefert die Grundlage für die folgenden Erklärungsansätze der beobachteten Rückadsorption und der Oszillationen der Pb-Konzentration in der Lösung.

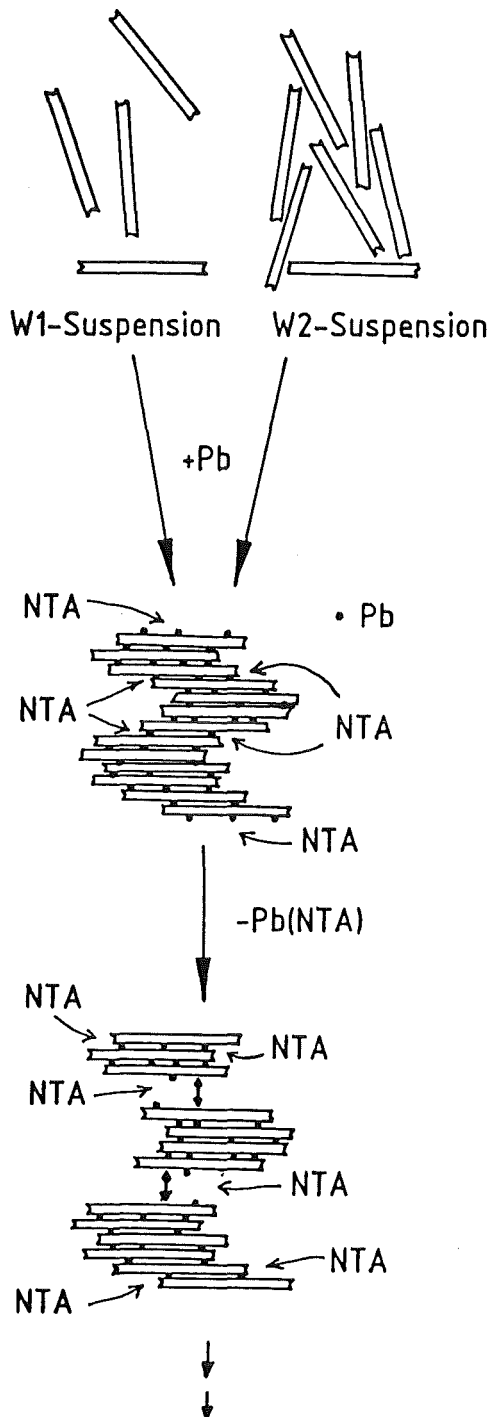
Auf Basis der geschilderten Untersuchungen und den daraus gezogenen Schlußfolgerungen soll nunmehr die Vorstellung (das Modell) über die an der Desorptionsreaktion beteiligten Vorgänge und deren Zusammenwirken dargestellt werden.

Es sei betont, daß es sich hierbei um eine Interpretation mit dem Charakter einer Hypothese handelt, die aber mit den beobachteten Effekten (Rückadsorption und Oszillation) konsistent ist.

1) Bei Zugabe von Pb zu den Montmorillonit-Suspensionen wird Pb in einer schnellen Reaktion an die äußere Oberfläche sorbiert.

Dem überlagert ist eine langsamere "Migration" oder Adsorption des Pb auf Interlayer-Bindungspositionen (im Schaubild der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet).

2) Gleichzeitig bewirkt das Überschreiten einer bestimmten Pb-Konz. auf planaren Positionen eine Aggregation von Montmorillonitteilchen in nahezu paralleler Anordnung.



3) Durch Zugabe von NTA bei weiter Entfernung vom Gleichgewichtszustand wird zunächst ein Großteil des Pb auf der äußeren Oberfläche desorbiert. Es ist wahrscheinlich, daß der damit verbundene Anstieg der Pb-Konzentration in der Lösung den Einbau auf Interlayer-Positionen und damit die Rückadsorption begünstigt.

4) Das Pb auf der - durch Aggregation entstandenen - quasi-inneren Oberfläche wird für eine Desorption erst zugänglich, wenn es durch Komplexierung des Pb aus den Randzonen zur Unterschreitung einer bestimmten Pb-Grenzkonzentration und damit zu einer Auflösung der Aggregation kommt. Dieser Vorgang entspricht einer Umwandlung von quasi-innerer in äußere Oberfläche und bedeutet eine plötzliche Freisetzung von Pb auf planaren Bindungspositionen während der Reaktion, das nun einer schnellen Desorption zugänglich ist.

5) Da sich der Abbau der Aggregate sukzessive vollzieht, wiederholen sich die plötzlichen Freisetzungen. Mit zunehmender Annäherung an den Gleichgewichtszustand, die durch den Abbau der Aggregate wahrscheinlich noch gefördert wird, erfolgt eine deutliche Dämpfung der anfänglich stark ausgeprägten Oszillationen.

Weitere Überlegungen zu den Oszillationen der Pb-Konzentration in der Lösung

Oszillierende Reaktionen gewinnen immer mehr an Interesse, da die ihnen zugrunde liegenden Phänomene heute als Ansatzpunkt dienen, die chemische Grundlage des Lebens zu erklären /47/. Prigogine und Mitarbeiter in Brüssel erhielten den Nobelpreis für ihre Arbeiten über die nichtlineare Thermodynamik oszillierender Reaktionen. Ihr sog. "Brüsselator" ist ein

hypothetisches Beispiel für ein Reaktionsschema, das zu Oszillationen führt /48/. Allerdings liegt dem keine reale chemische Reaktion zugrunde, es wurde hauptsächlich von mathematischen Gesichtspunkten her betrachtet. In Wirklichkeit sind nicht viele homogene Reaktionen bekannt, bei denen räumliche oder zeitliche Oszillationen nachgewiesen wurden, und nur bei einem Bruchteil sind die zugrundeliegenden Mechanismen aufgeklärt. Hierzu gehört die berühmte Belousov-Zhabotinsky-Reaktion, bei der es zu Oszillationen des Ce^{3+}/Ce^{4+} -Verhältnisses kommt, die mit einem geeigneten Indikator sichtbar gemacht werden können. Die Mehrzahl der Beispiele oszillierender Reaktionen finden sich allerdings in biochemischen Systemen /49/.

Bei heterogenen Reaktionen hat man solche Phänomene bei der Auflösung von Metallen in Säuren beobachtet (z.B. Cr in 2 n HCl). Dabei treten periodische Änderungen der Auflösungsgeschwindigkeit auf, deren Ursache verschiedenen stark aktiven Zuständen zugeschrieben werden /49a/.

Auch bei der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Desorptionsreaktion liegt eine heterogene Reaktion vor, bei der das Auftreten zeitlicher Oszillationen beobachtet werden konnte und sich für ihr Zustandekommen eine zumindest in sich schlüssige Erklärung finden ließ.

Die beschriebene Modellvorstellung über den mechanistischen Ablauf der Gesamtreaktion vermittelt zwar nur ein sehr vereinfachtes Bild der wahrscheinlich viel komplexeren Vorgänge. Das Modell ist aber in der Lage, nahezu alle beobachteten Effekte und Veränderungen zu beschreiben, ohne den spezifischen Eigenschaften der untersuchten Systeme zu widersprechen. Darüberhinaus wird die Modellvorstellung durch verschiedenartige experimentelle Befunde unterstützt, bzw. diese widersprechen ihr nicht.

Ein weiteres Argument für die Tauglichkeit dieser

Modellvorstellung mag sein, daß sie tatsächlich die wichtigsten Voraussetzungen für das Auftreten von Oszillationen in einem chemischen System /49/ zu erfüllen scheint:

- Voraussetzungen -

- 1) Das System muß weit vom Gleichgewicht entfernt sein - eine Voraussetzung, die das nur kurze Zeit mit Pb beladene Tonmineral sicher erfüllt: ein Großteil des Pb befindet sich noch auf äußeren Bindungspositionen und die Migration auf Interlayer-Positionen ist darüber hinaus durch coplanare Aggregation wahrscheinlich kinetisch gehemmt, so daß sich über viele Tage hinweg kein Gleichgewichtszustand einstellt.
- 2) Das System muß eine "Rückkopplung" enthalten - also einen Mechanismus, der ohne äußeres Eingreifen wieder zu einer stärkeren Auslenkung aus dem Gleichgewicht führt. Diese Voraussetzung wird in durch die Umwandlung von quasi-innerer in äußere Oberfläche bei Auflösung der Aggregate erfüllt. Das dabei auftretende Pb auf planaren Bindungspositionen bedeutet eine Auslenkung beider überlagerter Gleichgewichte (Desorption mit NTA bzw. Pb-Bindungspositionen am Tonmineral).
- 3) Die dritte Voraussetzung muß nur dann erfüllt sein, wenn die Oszillationen ungedämpft sein sollen. In diesem Fall ist ein für Stoff- und Energieaustausch offenes System gefordert. Die untersuchte Desorptionsreaktion stellt zumindest in Bezug auf den Stoffaustausch ein geschlossenes System dar. Folgerichtig ist auch eine Dämpfung der Oszillationen zu beobachten.

ANHANG

A. Meß- und Analysenmethoden

A.1. Schwermetallbestimmung

- Experimentelle Anordnung:

Elektrolysezelle mit 3-Elektrodenanordnung Typ PAR SMD 303 (Hg-Tropfelektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, Platindraht), Rührer PAR Model 305, Polarograph PAR 384 B (Fa. EG u. G), Schreiber Hiplot DMP 40, Houston Instruments.

- Methode:

Differentielle Pulsinversvoltammetrie (DPASV)

Anreicherungszeiten..... 1 min ($c > 100 \mu\text{g/l Pb}$)
4 min ($c < 5 \mu\text{g/l}$)

Anreicherungspotential.. -0,6 V (Proben ohne NTA)
-0,8 V (Proben mit NTA)

Pulsamplitude..... 60 mV

Potentialänderungsrate.. 8 mV/s

Entgasung der Probe..... 4 min mit 99,999 % N₂

- Grundelektrolyt (Matrix):

10 ml Probe
0,1 mol/l KCl (suprapur)
HCl (suprapur) bis pH \approx 2

- Konzentrationsbestimmung:

Da die Konzentrationsbestimmung mittels Eichkurve bei der nicht temperierbaren Meßanordnung Fehler bis zu 25 % erbrachte, wurde die zeitaufwendigere, aber wesentlich genauere Standardadditionsmethode gewählt, mit der sich auch Matrixeffekte weitgehend ausschalten lassen.

Dabei erfolgt eine mindestens zweimalige Aufstockung auf ca. doppelte bzw. dreifache Probenkonzentration (Zugabe mit geeichten Eppendorf-Pipetten ($20 \mu\text{l} \leq V \leq 40 \mu\text{l}$)). Die Linearität der Konzentrationsabhängigkeit als entscheidende Voraussetzung für die Richtigkeit der ermittelten Konzentrationen wurde zuvor jeweils für die entsprechenden Matrices und Konzentrationsbereiche überprüft.

- Reproduzierbarkeit:

Sie hängt neben der sorgfältigen Vermeidung von Kontamination (Reinigung von Pipetten und Gefäßen s. Kap. 5.1.) vor allem von der Reproduzierbarkeit der Hg-Tropfenoberfläche ab, die sehr empfindlich auf Lufteinschlüsse oder Verunreinigungen in der Kapillare reagiert. Auf einwandfreien Zustand des Elektrodensystems war daher besonders Wert zu legen.

Um die Güte des Verfahrens zu testen, wurde neben Pb auch die Reproduzierbarkeit der Bestimmung von Cu, Cd und Zn überprüft:

Pb in 0,1 mol/l KCl, pH \approx 2, bei allen eingesetzten
Lösungen

Cd in 0,1 mol/l KCl, pH \approx 2

Cu in 0,1 mol/l KCl, pH \approx 2

Zn in 0,01 mol/l HCl

Pb: 1 - 20 $\mu\text{g/l}$ Pb \pm 5 %
 > 20 $\mu\text{g/l}$ Pb \pm 2,5 %

Cd: 1 - 200 $\mu\text{g/l}$ Cd \leq \pm 2 %

Cu: 1 - 200 $\mu\text{g/l}$ Cu \leq \pm 10 %

Zn: 5 - 200 $\mu\text{g/l}$ Zn \leq \pm 5 %

A.2. NTA-Bestimmung

Die Bestimmung basiert auf der Komplexierung von Bi durch NTA und der quantitativen Bestimmung des Bi-NTA-Komplexes. Pb stört in der vorliegenden Konzentration ($c \leq 200 \mu\text{g/l}$) die Bestimmung nicht /17/.

- Experimentelle Anordnung:

Wie unter A.1. beschrieben

- Methode:

Differentielle Pulspolarographie (DPP)

Potentialbereich..... +0,11 - -0.6 V

Pulsamplitude..... 50 mV

Potentialänderungsrate.. 8 mV/s

Entlüftung der Probe.... 10 min, 99,999 % N₂

- Grundelektrolyt (Matrix): 10 ml Probe
0,4 g Ascorbinsäure
0,1 g KNO₃
pH \approx 2 (mit HNO₃ suprapur)

Zu dieser Matrix wurde eine Bi(OH)₂NO₃-Lösung gegeben, so daß das Verhältnis Bi:Bi-NTA = 3:1 nicht unterschritten werden konnte, und mit DPP der Bi-NTA-Peak aufgenommen.

Abscheidungspotential... Bi: -0,35 V

Bi-NTA-Komplex: -0,17 V

- Konzentrationsbestimmung:

Standardadditionsmethode mit Bi-NTA-Lösung, die neben einer definierten NTA-Menge die dreifache Bi-Menge enthielt.

- Reproduzierbarkeit: 0,5 - 1 mg/l NTA $\leq \pm 5 \%$
0,05 - 0,15 mg/l NTA $\geq \pm 10 \%$

A.3. Röntgendiffraktometrie

- Experimentelle Anordnung:
Röntgendiffraktometer PM 1390/PM 8203 (Fa. Philips)

- Geräteeinstellung:
Spannung..... 45 kV
Stromstärke..... 25 mA
Kathode..... Cu-K α ($\lambda = 1,541$ nm)
Winkelgeschwindigkeit... 0,5°/min
Papiervorschub..... 1 cm/min

- Verfahren:
Pulver-Diffraktogramm: Aufbringen einer definierten Menge der zu messenden Substanz auf einen Messingträger

Qualitative Bestimmung: ASTM - Kartei bzw. /18/

Halbquantitative Bestimmung:
Mittels Eichproben vergleichbarer Zusammensetzung und Vergleich der Peak-Intensitäten

Bestimmung der d(001)-Basisabstände:
Texturpräparate (s. Kap 7)

A.4. Röntgenfluoreszenz

Die Elementaranalysen wurden vom Institut für Mineralogie an der Universität Karlsruhe durchgeführt mit einem Röntgenanalysator der Fa. Philips, Typ PW 1400/PW1712/10.

A.4. Korngrößenanalyse

- Experimentelle Anordnung:

Partikelzählgerät HIAC PA 720

Sensor CMH 60 (1 - 40 μm)

- Methode:

Die Suspension wird aus dem Probengefäß in ein zum Präzisionssensor führendes Rohr gepreßt. Danach strömt sie durch den Sensor, wobei die Partikel durch dessen Form in Rotation versetzt werden. Dadurch soll die vollständige Größe der Partikel erfaßt werden. Der den Sensor passierende Lichtstrahl wird durch jedes Teilchen teilweise abgedunkelt. Die Extinktion wird mittels einer Photozelle gegenüber der Lichtquelle gemessen. Geeicht wird mit kugelförmigen Latex-Teilchen.

Die Methode hat den Vorteil, daß in jeder wässrigen bzw. flüssigen Matrix gemessen werden kann.

- Versuchsdurchführung:

Verdünnung der Suspensionen auf 1 mg/l.

Jede Suspension wurde 3 mal angesetzt und gemessen.

Die in Kap. 10.2. aufgeführten Ergebnisse entsprechen jeweils den Mittelwerten.

A.6. Oberflächenmessung nach BET

- Experimentelle Anordnung:

Areometer II der Fa. Ströhlein

- Methode:

N₂ - Adsorption an äußere Oberfläche

- Versuchsdurchführung:

Die bei 105°C getrocknete Substanz wird in die Versuchsgefäße eingewogen, 2 h mit N₂ begast und bei 125°C ausgeheizt. Nach dem Evakuieren wird wieder begast und diese Prozedur mindestens dreimal wiederholt. Nach Temperierung auf Zimmertemperatur wird noch einmal begast, mit flüssigem N₂ abgekühlt und die Druckdifferenz zwischen dem mit N₂ gefüllten Vergleichsgefäß und dem Probengefäß gemessen. Bei gleichen Gefäßvolumina ist diese Druckdifferenz der adsorbierten N₂-Menge proportional. Daraus läßt sich die spezifische Oberfläche berechnen.

A.7. Aufschluß

- Methode:

Aufschluß mit Königswasser

- Durchführung:

Die bei 105°C getrocknete Substanz wird direkt in die Aufschlußgefäße (Eprouvetten) eingewogen und mit HCl und HNO₃ (beides suprapur), Mischungsverhältnis 3:1, und H₂O versetzt. Nach 2 h werden die Suspensionen zum Sieden gebracht und weitere 2 h am Sieden gehalten, dann bis auf wenige Milliliter eingedampft. Nach dem Abkühlen werden

die Proben filtriert, und das Filtrat wird quantitativ in einen Meßkolben überführt, um die Schwermetallverunreinigung der Substanzen zu bestimmen.

A.8. pH - Messung

- Experimentelle Anordnung:

Einstabmeßkette Typ 405 (Fa. Ingold)

Präzisions-pH-Meter Typ 540 (Fa. Knick)

- Eichung:

Mit NBS-Standard-Puffer nach /50/

B. TABELLEN

An dieser Stelle sind sämtliche Meßergebnisse, auf die in der vorliegenden Arbeit Bezug genommen wurde, aufgeführt.

Tabelle B1 : Röntgendiagramme der eingesetzten Tonminerale

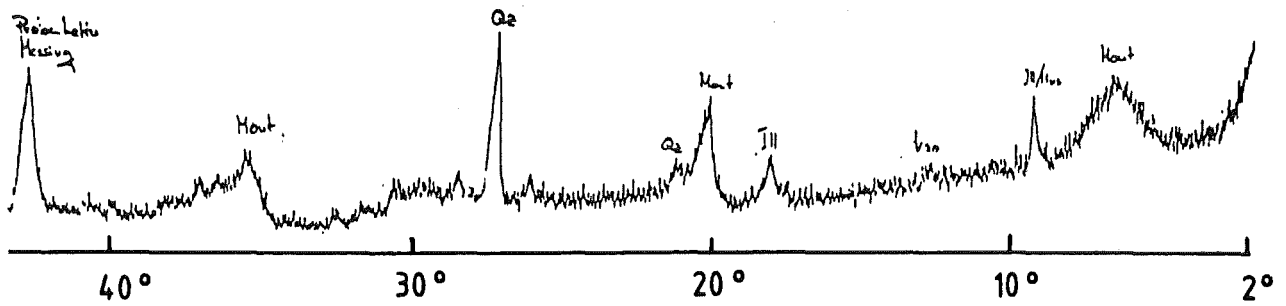


Abb.B1 : Röntgendiagramm des Montmorillonit (Ca-Bentonit)

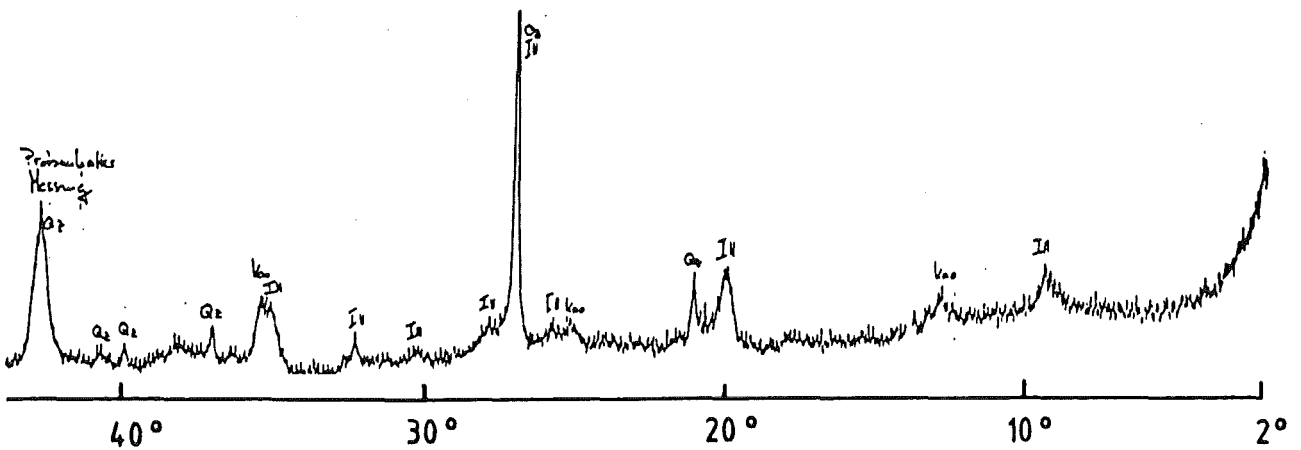


Abb.B2 : Röntgendiagramm des Illit

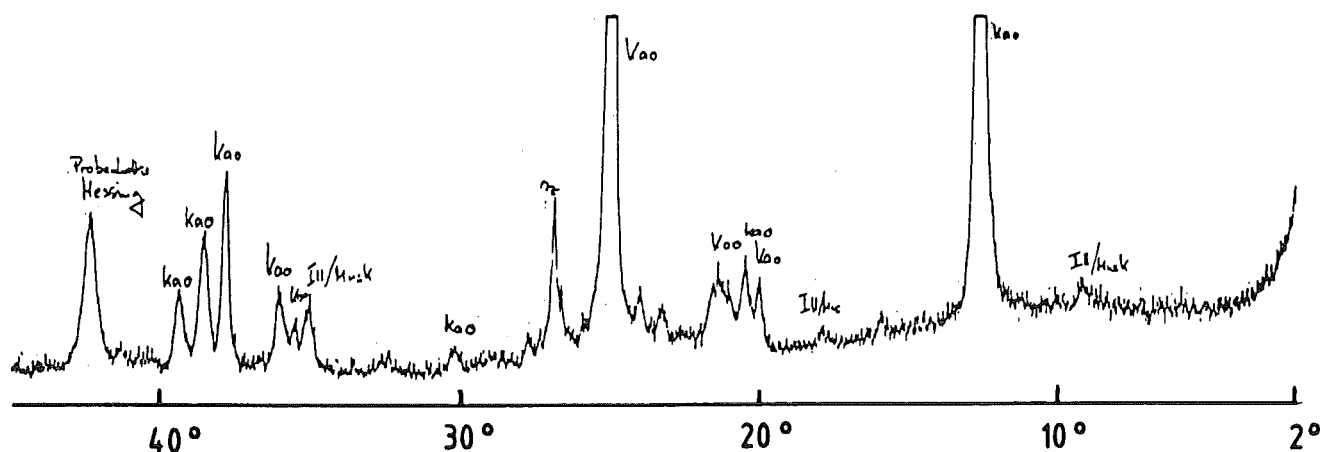


Abb.B3: Röntgendiagramm des Kaolinit

Tabelle B2 : Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalysen

Verbindung	Montmorillonit [%]	Illit [%]	Kaolinit [%]
SiO ₂	58,90	53,70	46,60
TiO ₂	0,40	0,70	0,35
Al ₂ O ₃	19,40	19,10	35,80
Fe ₂ O ₃	5,06	9,74	0,26
CaO	1,57	0,50	0,05
MgO	4,30	2,50	0,20
K ₂ O	1,56	5,35	1,17

Tabelle B3 : Adsorption von 500 µg/l Pb an Ca-Montmorillonit in H₂O - Kap.4.1., S.17-

Einwaage [g]	Pb-Konz i.d. Lsg. [µg/l]	Sedimentbeladung [g/kg]
0,1	0,66	4,993
0,2	1,4	2,493
0,3	1,0	1,663
0,4	1,1	1,247
0,5	0,54	0,999
0,6	0,58	0,883
0,7	1,1	0,713
0,8	1,1	0,623
1,0	0,58	0,499
1,25	1,1	0,399
1,5	1,1	0,333

Tabelle B4 : Adsorption von 100 mg/l Pb an Ca-Montmorillonit in H₂O - Kap.4.1., S.17 -

Einwaage [g]	Pb-Konz i.d. Lsg. [mg/l]	Sedimentbeladung	
		gem. [g/kg]	ber./19/
0,25	11,91	352,36	206,69
0,50	5,99	188,02	133,65
0,75	5,22	126,37	122,48
1,00	3,66	96,34	97,89
1,50	3,43	64,36	93,79
2,00	1,94	49,03	65,50
3,00	1,41	32,86	53,48
6,00	0,30	16,62	20,11
10,00	0,05	10,00	6,35

Freundlichkonstante $\log K_f$: 4,6332

Exponent n_f : 0,634

Tabelle B5 : Adsorption von 500 µg/l Pb an Illit in H₂O - Kap.4.2., S.18 -

Einwaage [g]	Pb-Konz i.d. Lsg. [µg/l]	Sedimentbeladung [g/kg]
0,1	38,0	4,620
0,2	4,2	2,489
0,3	1,5	1,662
0,4	0,91	1,248
0,6	1,1	0,832
0,8	1,0	0,624
0,9	1,5	0,554
1,0	0,95	0,499
1,25	0,99	0,399
1,5	1,1	0,333

Tabelle B6 : Adsorption von 500 µg/l Pb an Kaolinit in H₂O - Kap.4.3., S.19 -

Einwaage [g]	Pb-Konz i.d. Lsg. [µg/l]	Sedimentbeladung	
		gem. [g/kg]	ber./19/ [g/kg]
0,2	119,8	1,901	1,806
0,4	51,0	1,123	1,251
0,5	30,6	0,939	0,922
0,6	25,1	0,792	0,806
0,7	23,3	0,681	0,764
0,8	23,1	0,596	0,760
0,9	13,0	0,541	0,488
1,0	11,7	0,488	0,447
1,25	9,3	0,393	0,368
1,5	5,6	0,330	0,234

Grenzbeladung q_{max} : 2,691 g/kg

Langmuir-Konstante K_L : 58,723

Tabelle B7 : Pb-Desorption von Montmorillonit in W 1
(ohne Ca) mit verschiedenen NTA-Konzentrationen - Kap. 6.1., Abb.1, S.27 -

NTA-Konz. [mg/l]	Zeit [h]	Pb-Konz.i.d. Lsg. [µg/l]	pH	Remobilis. [%]
0,1	0	0,5	7,78	-
	0,25	21,2	7,78	10,6
	2	4,1		2,1
	4	8,6		4,3
	7	10,3		5,2
	24	10,0		5,0
	48	10,2	8,03	5,1
0,5	0	0,5	7,76	-
	0,25	70,5	7,77	35,3
	2	47,6		23,8
	4	44,0		22,0
	7	40,9		20,5
	24	42,0		21,0
	48	35,6	8,06	17,8
1,0	0	0,8	7,76	-
	0,25	94,1	7,76	47,0
	2	78,0		39,0
	4	69,8		35,0
	7	68,3		34,2
	24	62,8		31,4
	48	58,0	8,03	29,0

Tabelle B8 : Pb-Desorption von Montmorillonit in W 2
(mit Ca) mit verschiedenen NTA-Konzentrationen - Kap. 6.1., Abb.2, S.28 -

NTA-Konz. [mg/l]	Zeit [h]	Pb-Konz.i.d. Lsg. [µg/l]	pH	Remobilis. [%]
0,1	0	1,5	7,68	-
	0,25	5,0	7,69	2,6
	2	4,5		2,3
	4	6,2		3,1
	7	4,5		2,7
	24	4,5		2,3
	48	4,7	8,01	2,4
0,5	0	2,3	7,68	-
	0,25	32,2	7,68	16,2
	2	25,7		13,0
	4	20,0		10,0
	7	17,8		8,9
	24	12,1		6,1
	48	11,0	8,00	5,5
1,0	0	2,0	7,67	-
	0,25	35,1	7,68	17,6
	2	27,2		13,6
	4	25,0		12,5
	7	22,0		11,0
	24	17,1		8,5
	48	15,9	8,03	8,0

Tabelle B9 : Pb-Desorption von Illit in W 1 (ohne Ca)
 mit verschiedenen NTA-Konzentrationen
 - Kap. 6.2., Abb.3, S.29 -

NTA-Konz. [mg/l]	Zeit [h]	Pb-Konz.i.d. Lsg. [µg/l]	pH	Remobilis. [%]
0,1	0	1,4	7,73	-
	0,25	9,5	7,74	4,7
	1	10,3		5,2
	2	9,5		4,8
	4	12,2		6,1
	7	11,8		5,9
	24	9,4		4,7
	48	7,4	8,00	3,7
0,5	0	1,3	7,76	-
	0,25	47,6	7,75	23,8
	1	51,5		25,8
	2	39,1		17,8
	4	35,6		19,6
	7	35,5		17,8
	24	29,3		14,7
	48	28,9	8,03	24,5
1,0	0	0,1	7,78	-
	0,25	63,1	7,79	31,6
	1	70,2		35,1
	2	73,4		36,7
	4	65,5		32,8
	7	58,8		29,4
	24	55,3		27,7
	48	53,0	8,05	26,5

Tabelle B10 : Pb-Desorption von Illit in W 2 (mit Ca)
 mit verschiedenen NTA-Konzentrationen
 - Kap. 6.2., Abb.4, S.29 -

NTA-Konz. [mg/l]	Zeit [h]	Pb-Konz.i.d. Lsg. [µg/l]	pH	Remobilis. [%]
0,1	0	1,6	7,68	-
	0,25	3,2	7,67	1,6
	1	1,9		1,0
	2	1,5		0,8
	4	1,5		0,8
	7	1,2		0,6
	24	1,6		0,8
	48	1,2	8,01	0,6
0,5	0	1,9	7,67	-
	0,25	8,4	7,67	4,2
	1	6,0		3,0
	2	5,8		2,9
	4	4,9		2,5
	7	4,9		2,5
	24	4,5		2,3
	48	4,0	8,03	2,0
1,0	0	1,5	7,69	-
	0,25	18,5	7,68	9,3
	1	14,5		7,3
	2	8,3		4,2
	4	9,0		4,5
	7	7,8		3,9
	24	7,2		3,6
	48	8,2	8,05	4,1

Tabelle B11 : Pb-Desorption von Kaolinit in W 1 (ohne Ca) mit verschiedenen NTA-Konzentrationen - Kap. 6.3, Abb.5, S.30 -

NTA-Konz. [mg/l]	Zeit [h]	Pb-Konz.i.d. Lsg. [µg/l]	pH	Remobilis. [%]
0,1	0	8,4	7,76	-
	0,25	71,4	7,76	35,7
	1	78,7		39,4
	2	74,2		37,1
	4	78,8		39,4
	7	76,9		38,5
	24	70,2		35,1
	48	65,0	8,00	32,5
0,5	0	10,0	7,74	-
	0,25	150,6	7,75	75,3
	1	148,7		74,4
	2	161,2		80,6
	4	168,8		84,4
	7	159,3		79,7
	24	159,6		79,8
	48	161,7	7,98	80,9
1,0	0	11,0	7,76	-
	0,25	160,5	7,77	80,3
	1	162,5		81,3
	2	164,2		82,1
	4	165,0		82,0
	7	170,0		84,2
	24	168,4		84,0
	48	167,5	8,00	83,8

Tabelle B12 : Pb-Desorption von Kaolinit in W 2 (mit Ca)
mit verschiedenen NTA-Konzentrationen

- Kap. 6.3., Abb.6, S.31 -

NTA-Konz. [mg/l]	Zeit [h]	Pb-Konz.i.d. Lsg. [µg/l]	pH	Remobilis. [%]
0,1	0	42,9	7,66	-
	0,25	73,3	7,66	36,7
	1	71,3		35,7
	2	67,3		33,7
	4	68,1		34,1
	7	68,5		34,3
	24	69,6		34,8
	48	67,1	7,98	33,6
0,5	0	41,4	7,69	-
	0,25	91,2	7,68	45,6
	1	92,7		46,4
	2	93,9		47,0
	4	83,3		41,7
	7	86,1		43,1
	24	89,2		44,6
	48	92,1	7,99	46,1
1,0	0	45,0	7,69	-
	0,25	113,8	7,69	57,1
	1	118,0		59,0
	2	114,8		57,4
	4	109,5		54,8
	7	116,4		58,2
	24	117,0		58,5
	48	108,8	8,00	54,4

Tabelle B13 : Pb-Desorption von Montmorillonit bei verschiedenen pH-Werten in einer modifizierten W 1 - Lösung (ohne Ca) mit 1mg/l NTA - Kap. 7.1., Abb.8, S.37 -

pH	Zeit [h]	Pb-Konz.i.d. Lsg. [µg/l]	Remobilis. [%]
8,30	5	185	92,5
	24	171	85,5
	48	147	73,5
7,60	5	183	91,5
	24	161	80,5
	48	135	67,5
7,17	5	172	86,0
	24	139	69,5
	48	127	63,5

Tabelle B14: Zeitlicher Verlauf der NTA-Konzentration in den W 1 - Suspensionen (ohne Ca) von Montmorillonit, Illit und Kaolinit (ohne Pb) - Kap. 7.2., Abb.9, S.39 -

Sediment [g/l]	NTA- Zugabe [mg/l]	Zeit [h]	NTA-Konz. i.d. Lsg. [mg/l]	pH
Montmorill.	1,0	15 min	0,99	7,80
		1 h	0,97	
		2	1,00	
		4	0,98	
		6	0,99	
		24	1,00	

Fortsetzung Tabelle B 14:

Sediment [g/l]	NTA- Zugabe [mg/l]	Zeit [h]	NTA-Konz. i.d. Lsg. [mg/l]	pH
Montmorill.	1,0	48	0,99	8,04
	0,5	0,25	0,49	7,76
		1	0,49	
		2	0,49	
		4	0,49	
		6	0,49	
		24	0,48	
		48	0,48	8,03
	0,1	0,25	0,13	7,76
		1	0,09	
2		0,12		
4		0,13		
6		0,08		
24		0,13		
48		0,12	8,01	
Illit	1,0	6	1,01	7,73
		24	1,02	
		48	1,02	7,79
Kaolinit	1,0	6	1,00	7,76
		24	1,02	
		48	0,96	7,82

Tabelle B15 : Pb-Adsorption nach Zugabe einer Pb-NTA-Lösung an Montmorillonit in den Versuchslösungen W 1 (ohne Ca) und W 2 (mit Ca) bei Anfangskonzentrationen von 200µg/l Pb und 1 mg/l NTA - Kap. 7.3, Abb.10, S.42 -

Versuchslösung	Zeit [h]	Pb-Konz. i.d. Lsg. [µg/l]	NTA-Konz. i.d. Lsg. [mg/l]	pH
W 1	0,25	125,7	0,99	7,78
	1	125,1	0,99	
	6	100,5	0,98	
	24	81,9	0,98	
	48	78,0	0,98	7,98
W 2	0,25	88,8	1,00	7,68
	1	74,5	1,01	
	6	49,9	1,01	
	24	42,7	1,01	
	48	32,5	1,02	7,94

Tabelle B16 : Pb-Adsorption nach Zugabe einer Pb-NTA-Lösung an Illit in den Versuchslösungen W 1 (ohne Ca) und W 2 (mit Ca) bei Anfangskonzentrationen von 200 µg/l Pb und 1 mg/l NTA - Kap. 7.3, Abb.11, S.42 -

Versuchslösung	Zeit [h]	Pb-Konz. i.d. Lsg. [µg/l]	NTA-Konz. i.d. Lsg. [mg/l]	pH
W 1	0,25	97,2	1,00	7,78
	1	85,4	0,98	
	6	69,4	1,01	

Fortsetzung Tabelle B16 :

Versuchs- lösung	Zeit [h]	Pb-Konz. i.d. Lsg. [µg/l]	NTA-Konz. i.d. Lsg. [mg/l]	pH
W 1	24	63,7	1,01	
	48	63,9	0,98	7,95
W 2	0,25	35,2	1,01	7,69
	1	34,0	1,01	
	6	21,2	1,01	
	24	17,6	1,00	
	48	12,6	1,01	7,93

Tabelle B17 : Pb-Adsorption nach Zugabe einer Pb-NTA-Lösung an Kaolinit in den Versuchslösungen W 1 (ohne Ca) und W 2 (mit Ca) bei Anfangskonzentrationen von 200 µg/l Pb und 1 mg/l NTA - Kap. 7.3, Abb.12, S.43 -

Versuchs- lösung	Zeit [h]	Pb-Konz. i.d. Lsg. [µg/l]	NTA-Konz. i.d. Lsg. [mg/l]	pH
W 1	0,25	191,1	0,99	7,68
	1	190,4	0,98	
	6	187,4	1,00	
	24	187,0	0,98	
	48	178,0	1,00	7,97
W 2	0,25	159,5	1,01	7,68
	1	156,3	1,01	
	6	160,7	0,99	
	24	146,7	1,00	
	48	144,1	1,02	7,94

Tabelle B18: Pb-Desorption von Montmorillonit nach verschiedenen Beladungszeiten in der Versuchslösung W 1 (ohne Ca) mit 1 mg/l NTA
 - Kap. 7.4.1.1., Abb.13, S.49 -

Beladungs- zeit [h] →	Pb-Konz i. d. Lsg [µg/l]				
	1	2	4	8	16
Zeit					
0 [min]	0,8	1,2	1,0	1,3	0,9
1,5	95,0	97,0	89,6	84,0	86,4
5	116,2	112,5	109,6	100,2	91,5
10	110,0	111,8	108,7	106,1	101,5
15	136,6	111,8	108,4	104,1	98,9
20	122,1	108,0	113,1	102,0	96,9
30	124,2	107,5	113,6	99,1	95,1
60	118,6	106,5	109,2	109,2	100,5
90	113,9	99,9	109,5	108,8	89,9
120	107,1	93,8	108,4	106,6	98,4
4 [h]	114,2	102,0	108,9	106,0	98,1
7	105,0	107,2	107,3	104,8	96,9
24	84,2	92,9	104,4	105,4	86,3
48	96,4	76,2	99,6	95,6	81,8
20 [d]	83,8	79,6	83,0	85,1	89,0
40	72,4	68,6	71,3	80,5	81,4

Fortsetzung Tabelle B 18:

		Pb-Konz i. d. Lsg [µg/l]					
Beladungs-							
zeit [h]	→	32	72	120	10 d	20 d	40 d
Zeit							
0 [min]		1,3	1,4	1,0	0,8	0,7	0,7
1,5		86,0	76,4	72,6	60,3	58,4	62,9
5		90,1	83,2	82,6	73,4	56,7	66,4
10		96,0	88,2	86,5	78,7	70,3	65,4
15		94,0	86,6	84,0	77,0	67,5	66,8
20		97,1	91,4	82,7	77,6	69,2	63,3
30		95,3	88,9	78,0	77,0	70,2	56,5
60		94,7	91,1	82,7	75,1	70,7	63,6
90		91,4	91,1	84,9	75,7	67,3	56,7
120		99,5	80,9	89,4	73,7	73,5	61,2
4 [h]		94,9	89,5	91,1	69,2	71,2	64,5
7		97,8	90,2	89,0	77,4	70,5	63,7
24		95,3	90,5	97,0	79,2	69,7	66,6
48		97,6	88,7	92,2	85,5	72,4	67,4
20 [d]		94,9	88,6	86,6	75,9	74,0	69,5
40		77,9	76,2	88,3	77,0	69,8	70,7

Tabelle B19: Pb-Desorption von Montmorillonit nach verschiedenen Beladungszeiten in der Versuchslösung W 2 (mit Ca) mit 1 mg/l NTA
 - Kap. 7.4.1.1., Abb.14, S.50 -

Beladungs- zeit [h] →	Pb-Konz i. d. Lsg [µg/l]				
	1	2	4	8	16
Zeit					
0 [min]	4,2	5,2	3,2	2,0	1,1
1,5	58,5	50,3	41,3	37,3	41,5
5	78,4	61,0	57,1	49,0	48,6
10	68,9	58,8	55,8	44,5	46,3
15	58,8	62,4	58,9	43,9	47,4
20	64,5	55,6	56,1	52,3	46,9
30	69,3	54,7	55,3	53,7	48,8
60	62,5	51,5	51,2	47,0	46,0
90	50,5	50,3	50,6	46,0	39,5
120	46,2	50,4	48,7	47,7	39,3
4 [h]	52,7	44,6	39,0	46,3	40,2
7	42,0	43,0	40,2	42,7	37,1
24	37,8	39,4	39,6	39,0	37,1
48	35,1	35,5	30,1	29,9	36,2
20 [d]	25,6	22,4	26,1	30,8	36,4
40	18,2	23,2	23,1	27,5	22,9

Fortsetzung Tabelle B 19:

Beladungs- zeit [h] →	Pb-Konz i. d. Lsg [µg/l]					
	32	72	120	10 d	20 d	40 d
Zeit						
0 [min]	1,3	0,8	2,1	0,7	1,1	0,7
1,5	36,8	30,9	33,4	33,1	26,4	28,4
5	46,1	36,1	41,8	36,8	35,9	29,1
10	38,5	38,3	39,9	38,0	33,4	29,9
15	42,2	38,1	40,4	36,7	33,6	27,7
20	41,3	35,8	35,8	36,2	34,3	28,5
30	40,5	36,8	39,3	34,7	32,4	26,7
60	43,1	35,7	30,4	34,0	31,5	27,5
90	40,1	33,7	33,7	35,5	31,2	24,8
120	39,4	29,8	33,6	33,3	30,7	25,5
4 [h]	38,2	32,1	33,8	32,2	28,5	24,0
7	37,2	33,5	28,6	34,0	29,3	25,8
24	34,6	26,3	30,0	30,3	30,9	24,6
48	35,8	27,1	29,7	30,3	28,4	24,6
20 [d]	32,9	27,0	20,7	26,1	19,9	18,3
40	27,1	22,1	21,9	21,0	16,4	17,3

Tabelle B20 : Pb-Desorption von Illit nach 40 Tagen Be-
 ladungszeit in den Versuchslösungen W 1
 (ohne Ca) und W 2 (mit Ca) mit 1 mg/l
 NTA - Kap. 7.4.1.2., S.52 -

Zeit [h]	Pb-Konz i. d. Lsg. [µg/l]	
	W 1	W 2
0	0,6	1,8
0,25	18,8	5,9
1	19,9	7,3
6	18,1	6,5
24	20,3	5,8
48	18,4	4,4

Tabelle B21 : d(001)-Basisbastände in Montmorillonit bei
 zunehmendem Ca-Einbau ohne bzw. mit Pb
 - Kap. 7.4.2.2., Abb.17, S.60 -

Sediment/Lösung	Schichtabstände [A]	
	an Luft getrock.	105°C 1h getrock.
1g/l Montmorill. in W 1 (ohne Ca)		
+ 0,9 µmol/l Ca	13,2/15,5	12,8
+ 0,01 mmol/l Ca	15,0	13,0
+ 0,1 mmol/l Ca	15,3	15,2
+ 0,5 mmol/l Ca	15,5	15,2
+ 1,0 mmol/l Ca	15,2	15,2
+ 2,0 mmol/l Ca	15,5	15,2
+ 3,0 mmol/l Ca	15,5	15,2
+ 5,0 mmol/l Ca	15,2	15,5
+ 7,0 mmol/l Ca	15,5	15,5

Fortsetzung Tabelle B21 :

Sediment/Lösung	Schichtabstände [A]	
1g/l Montmorill. in W 1 (ohne Ca) + 200 µg/l Pb	an Luft getrock.	105°C 1h getrock.
+ 0,9 µmol/l Ca	13,2	13,0
+ 0,01 mmol/l Ca	13,2/15,5	13,0
+ 0,1 mmol/l Ca	13,2/15,5	13,0
+ 0,5 mmol/l Ca	13,2/15,2	13,0
+ 1,0 mmol/l Ca	15,2	13,0/15,5
+ 2,0 mmol/l Ca	15,2	15,5
+ 3,0 mmol/l Ca	15,2	15,5
+ 5,0 mmol/l Ca	15,2	15,5
+ 7,0 mmol/l Ca	15,5	15,5

Tabelle B22 : Aufstellung der in der Computersimulation
verwendeten Parameter - Kap. 8, S.61 -

in Abb. 18

in Abb. 19

in Abb. 20

REMkin: STO-SYS 0.5 MIN	REMkin: STO-SYS 5 MIN	REMkin: STO-SYS 20 MIN
q1(X) t=0 .771	q1(X) t=0 .542	q1(X) t=0 .216
q2(X) t=0 .195	q2(X) t=0 .433	q2(X) t=0 .774
c(X) t=0 .355	c(X) t=0 .244	c(X) t=0 .100
c(XL) t=0 0.000	c(XL) t=0 0.000	c(XL) t=0 0.000
c(tL) 50.000	c(tL) 50.000	c(tL) 50.000
c(A1) 10.000	c(A1) 10.000	c(A1) 10.000
c(A2) 10.000	c(A2) 10.000	c(A2) 10.000
q1max 10.000	q1max 10.000	q1max 10.000
q2max 10.000	q2max 10.000	q2max 10.000
dt/sec .020	dt/sec .020	dt/sec .020
K13 .500	K13 .500	K13 .500
K31 1.000	K31 1.000	K31 1.000
K23 .010	K23 .010	K23 .010
K32 .200	K32 .200	K32 .200
K34 1.000	K34 1.000	K34 1.000
K43 .800	K43 .800	K43 .800

Fortsetzung Tabelle B22:

in Abb. 20

in Abb. 22

REM-KIN: NTR+PB-ADS		REM-KIN: STO-SYS ADS	
q1(X) t=0	0.000	q1(X) t=0	0.000
q2(X) t=0	0.000	q2(X) t=0	0.000
c(X) t=0	0.000	c(X) t=0	10.000
c(XL) t=0	10.000	c(XL) t=0	0.000
c(tL)	50.000	c(tL)	50.000
c(A1)	10.000	c(A1)	10.000
c(A2)	10.000	c(A2)	10.000
q1max	10.000	q1max	10.000
q2max	10.000	q2max	10.000
dt/sec	.020	dt/sec	.020
K13	.500	K13	.500
K31	1.000	K31	1.000
K23	.010	K23	.010
K32	.200	K32	.200
K34	1.000	K34	0.000
K43	.000	K43	0.000

Tabelle B23 : Sorption von 200 µg/l Pb an Montmorillonit
in der Versuchslösung W 2 (ohne Ca)
- Kap. 8., Abb. 23, S.66 -

Zeit [min]	Pb-Konz. i.d. Lsg. [µg/l]
1,5	5,2
5	4,7
10	4,9
15	2,8
20	2,7
25	2,5
30	2,3
35	2,7
40	0,5
50	1,9
60	2,4
90	2,8

Tabelle B 24: Pb-Desorption von Montmorillonit mit hoher
Auflösung nach 1 h Beladungszeit in der
Versuchslösung W 2 (mit Ca) mit 1 mg/l NTA
- Kap. 9.1., Abb.24, S.68 -

Zeit [min]	Pb-Konz. i.d. Lsg. [µg/l]	Zeit [min]	Pb-Konz. i.d. Lsg. [µg/l]
0	4,0	125	64,8
1	61,6	130	63,2
5	74,0	135	63,5
10	81,8	140	63,3
15	68,5	145	61,8
20	77,6	150	64,2
25	75,0	155	65,3
30	74,3	160	64,3
35	69,3	165	63,2
40	69,8	170	60,6
45	71,0	175	57,6
50	69,6	180	59,9
55	65,2	185	59,0
60	64,8	190	59,7
65	66,0	195	60,3
70	65,0	200	62,6
75	67,3	205	60,8
80	67,8	210	56,4
85	69,8	215	58,0
90	68,3	220	55,4
95	70,7	225	57,9
100	69,0	230	57,2
105	68,1	235	58,9
110	66,2	240	58,4
115	64,8	245	58,0
120	61,2	250	57,3

LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ Eberle, S.H. et al: Berechnung und experimentelle Prüfung eines komplexchemischen Modells der Hauptkonstituenten des Rheinwassers
Z. Wasser Abwasser Forsch. 15 (1982) 217-229
- /1a/ Eberle, S.H.: Die wasserchemische Berechnung der Kohlensäuregleichgewichte unter Berücksichtigung der Komplexbildung von Calcium und Magnesium sowie der Anwesenheit von Phosphat, Ammonium und Borsäure
Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 3930 UF 1986
- /1b/ Eberle, S.H.: REMKIN Computerprogramm
Persönliche Mitteilung 1986
- /2/ NTA-Koordinierungsgruppe der Fachgruppe Wasserchemie in der GDCH (Hrsg): NTA - Die aquatische Umweltverträglichkeit von Nitrilotriacetat
Sankt Augustin: Richarz, 1. Auflage, 1984
- /2a/ Vorabinformation des Engler-Bunte-Instituts der Universität Karlsruhe und des Ruhrverbandes 1987
- /3/ Elliott, H.A., Huang, C.P.: The Effect of Complex Formation on the Adsorption Characteristics of Heavy Metals
Envir. Int. 2 (1979) 145-155
- /4/ Allen, H.E., Unger, M.T.: Evaluation of Potential Metal Mobilization from Aquatic Sediments by Complexing Agents
Z. Wasser Abwasser Forsch 13 (1980) 124-129
- /5/ Förstner, U.: Bindungsformen von Schwermetallen in Sedimenten und Schlämmen
Fres. Z. Anal. Chem. 316 (1983) 604-611

- /6/ Banat,K., Förstner,U., Müller,G.: Experimental Mobilization of Metals from Aquatic Sediments by NTA
Chem. Geol. 14 (1974) 199-207
- /7/ Meisch,H.-U., Becker,L.J.M.: Die Remobilisierung von Blei aus Flußsedimenten in Gegenwart von Komplexbildnern
Vom Wasser 50 (1978) 75-92
- /8/ Gregor,C.D.: Solubilization of Lead in Lake an Reservoir Sediments by NTA
Env. Sci. Technol. 6 (1972) 278-279
- /9/ Chau,Y.K., Shiomi,M.T.: Complexing Properties of NTA in the Lake Environment
Water, Air, Soil Pollu. 1 (1972) 149-164
- /10/ Förstner,U. et al.: Einfluß von NTA auf die Sorption von Schwermetallen an definierte Feststoffphasen
Vom Wasser 61 (1983) 155-168
- /11/ Reinhard,D.: Schwermetalluntersuchungen an Sedimentkernen aus Stauhaltungen des mittleren Neckars
Dipl.-Arbeit Universität Heidelberg 1974
- /12/ Förstner,U., Wittmann,G.T.W.: Metal Pollution in the Aquatic Environment
Springer Berlin 1979
- /13/ Scheffer,F., Schachtschabel,P.: Lehrbuch der Bodenkunde
F. Enke Stuttgart, 7. Aufl., 1970

- /14/ Lagaly,G., Fahn,R.: Ton und Tonminerale
in: Ullmanns Enzyklopädie der chemischen Technik
Bd.23, Verlag Chemie Weinheim, 4. Aufl., 1983, S.311
- /14a/ Lagaly,G., et al: Silicate
in: Ullmanns Enzyklopädie der chemischen Technik
Bd.21, Verlag Chemie Weinheim, 4. Aufl., 1983, S.365
- /15/ Bolt,G.H. (Hrsg): Soil Chemistry 5B. Physico-
Chemical Models
Elsevier Amsterdam 1979
- /16/ Klahre,P., Valenta,P., Nürnberg, H.W.: Ein normier-
tes pulsinvertammetrisches Analysenverfahren
zur Prüfung von Trinkwasser auf toxische Metalle
Vom Wasser 51 (1978) 199-219
- /17/ Voulgaropoulos,A., Valenta,P., Nürnberg,H.W.:
Indirect Trace Determination of NTA in Natural
Waters by Differential Pulse Anodic Stripping
Voltammetry
Fres. Z. Anal. Chem. 317 (1984) 367-371
- /18/ Von Deer,E., Howie,K., Zussman,M.: Rock Forming
Minerals
Vol 3: Sheetsilicates, Elsevier, Amsterdam 1962
- /19/ Donnert,D.: Computerprogramm zur Berechnung von
Adsorptionsisothermen nach Langmuir und Freundlich
Persönliche Mitteilung
- /20/ Gorn,P.: Untersuchungen über die Temperaturabhän-
gigkeit der elektrischen Leitfähigkeit natürlicher
Wässer
Dipl.-Arbeit Universität Karlsruhe 1983

- /14/ Lagaly,G., Fahn,R.: Ton und Tonminerale
in: Ullmanns Enzyklopädie der chemischen Technik
Bd.23, Verlag Chemie Weinheim, 4. Aufl., 1983, S.311
- /14a/ Lagaly,G., et al: Silicate
in: Ullmanns Enzyklopädie der chemischen Technik
Bd.21, Verlag Chemie Weinheim, 4. Aufl., 1983, S.365
- /15/ Bolt,G.H. (Hrsg): Soil Chemistry 5B. Physico-
Chemical Models
Elsevier Amsterdam 1979
- /16/ Klahre,P., Valenta,P., Nürnberg, H.W.: Ein normier-
tes puls invers voltammetrisches Analysenverfahren
zur Prüfung von Trinkwasser auf toxische Metalle
Vom Wasser 51 (1978) 199-219
- /17/ Voulgaropoulos,A., Valenta,P., Nürnberg,H.W.:
Indirect Trace Determination of NTA in Natural
Waters by Differential Pulse Anodic Stripping
Voltammetry
Fres. Z. Anal. Chem. 317 (1984) 367-371
- /18/ Von Deer,E., Howie,K., Zussman,M.: Rock Forming
Minerals
Vol 3: Sheetsilicates, Elsevier, Amsterdam 1962
- /19/ Donnert,D.: Computerprogramm zur Berechnung von
Adsorptionsisothermen nach Langmuir und Freundlich
Persönliche Mitteilung
- /20/ Gorn,P.: Untersuchungen über die Temperaturabhän-
gigkeit der elektrischen Leitfähigkeit natürlicher
Wässer
Dipl.-Arbeit Universität Karlsruhe 1983

- /29/ Conway, B.E.: Electrochemical Data
Elsevier, Amsterdam 1952
- /30/ Weast, R.C., (Hrsg.): Handbook of Chemistry and
Physics, CRC-Press, Florida, 59th Ed., 1979
- /31/ Gmelin, L.: Handbuch der anorganischen Chemie
Band 47 (B1), S. 354-361 Verlag Chemie Weinheim, 8.
Aufl., 1959
- /31a/ Shannon, R.D.: Revised Effective Ionic Radii and
Systematic Studies of Interatomic Distances in
Halides and Chalcogenides
Acta Cryst. A 32 (1976) 751
- /32/ Sawhney, B.L.: Selective Sorption and Fixation of
Cations by Clay Minerals: A Review
Clays Clay Min. 20 (1972) 93-100
- /33/ Soong, K.-L.: Versuche zur adsorptiven Bindung von
Schwermetallionen an künstlichen Tongemischen
Dissertation Universität Heidelberg 1974
- /34/ Institut für Siedlungswasserwirtschaft Universität
Karlsruhe: Computerprogramm zur Berechnung der
Elektrophoretischen Beweglichkeit
Persönliche Mitteilung
- /35/ Brindley, G.W., Brown, G., (Hrsg): Crystal Structures
of Clay Minerals and their X-Ray-Identification
Mineralogical Society, Monograph No. 5, London 1980
- /36/ Swartzen-Allen, S.L., Matijevic, E.: Surface and Col-
loid Chemistry of Clays
Chemical Reviews 74 (1974) 385-400

- /37/ Swartzen-Allen, S.L., Matijevic, E.: Colloid Surface Properties of Clay Suspensions III. Stability of Montmorillonite und Kaolinite
J. Colloid and Interface Sci. 56 (1976) 159-167)
- /38/ Van Olphen, H.: Interlayer Forces in Bentonite Clays Clay Min. Proceedings of the 2nd National Conference on Clays and Clay Minerals Oct. 15 - 17 1953, Publication 327
- /39/ Weiss, A.: Der Kationenaustausch bei den Mineralen der Glimmer-, Vermiculit- und Montmorillonitgruppe
Z. Anorg. Allg. Chem. 297 (1958) 257-360
- /40/ Frey, E., Lagaly, G.: Selective Coagulation in Mixed Colloidal Suspensions
J. Colloid and Interface Sci. 70 (1979) 46-55
- /41/ Blackmore, A.V., Miller, R.D.: Tactoid Size and Osmotic Swelling in Calcium Montmorillonite
Soil Sci. Soc. Am. Proc. 25 (1961) 169-173
- /42/ Van Olphen, H.: Clay Colloid Chemistry
Wiley New York 1963
- /43/ Hight, R.Jr., et al.: Small Angle X-Ray Scattering from Montmorillonite Clay Suspensions. II
J. Chem. Phys. 37 (1962) 502-510
- /44/ Mattiat, B.: Eine Methode zur elektronenmikroskopischen Untersuchung des Mikrogefüges in tonigen Sedimenten
Geol. Jb. 88 (1969) 87-111

- /45/ Lagaly,G., Schön,G., Weiss,A.: Über den Einfluß unsymmetrischer Ladungsverteilung auf die Wechselwirkung zwischen plättchenförmigen Kolloidteilchen
Kolloid-Z. u. Z. Polymere 250 (1972) 667-674
- /46/ Lagaly,G., Stange,H., Weiss,A.: Über quasikristalline Strukturen bei der Flockung von Montmorilloniten und die Ausbildung diffuser Ionen-doppelschichten in Nitrobenzol
Kolloid.-Z. u. Z. Polymere 250 (1972) 675-682
- /47/ Field,R.J.: Eine oszillierende Reaktion
Chemie in unserer Zeit 7 (1973) 171-176
- /48/ Glansdorff,P., Prigogine,I.: Thermodynamic Theory of Structure Stability and Fluctuations
Wiley New York 1971
- /49/ Berry,R.S., Rice,S.A., Ross,J.:
Physical Chemistry
Wiley New York 1980
- /49a/ Remy,H.: Lehrbuch der anorganischen Chemie
Band II, Akademische Verlagsgesellschaft Geest
Portig, 12.u.13. Auflage, Leipzig 1973
- /50/ Bates,R.G.: Determination of pH
Wiley New York 1964

Mein Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. S.H. Eberle für die Überlassung des Themas und für sein ermutigendes Interesse am Fortgang der Arbeit,

Herrn Prof.Dr. W. Smykatz-Kloss für seine Hilfestellung und jenen Mitarbeitern des Instituts für Mineralogie an der Universität Karlsruhe, die es mir trotz sehr begehrteter Meßzeiten an den Geräten des Instituts ermöglichten, die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen durchzuführen,

Frau Dipl.Min. Ulrike Henes, die mir in so mancher Nachtschicht bei den Arbeiten am Rasterelektronenmikroskop half,

dem Kernforschungszentrum Karlsruhe für die finanzielle Unterstützung durch ein Doktorandenstipendium.