

KfK 4852  
August 1991

# **Untersuchungen über den Stoffaustausch von Schwermetallen zwischen Sediment und Wasserphase unter dem Einfluß von Nitrilotriessigsäure**

J. Horst, D. Donnert, S. H. Eberle  
Institut für Radiochemie

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



**KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE**

Institut für Radiochemie

KfK 4852

**Untersuchungen über den Stoffaustausch  
von Schwermetallen zwischen Sediment und Wasserphase  
unter dem Einfluss von Nitrilotriessigsäure**

Jürgen Horst, Dietfried Donnert, Siegfried H. Eberle

**Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe**

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

## Zusammenfassung

Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung war die Diskussion in der BRD über den Ersatz von Phosphat in den Waschmitteln durch NTA. Durch dessen Einsatz könnte ein anderes Problem akut werden, nämlich die Remobilisierung von Schwermetallen aus den Sedimenten. Deshalb wurde entsprechend früheren Untersuchungen in durchwirbelten Sedimenten ein kritischer Wert von  $200 \mu\text{g/l}$  NTA festgelegt. Das Ziel dieser Untersuchungen war die Frage, ob dieser kritische Wert aufgrund einer langsamen Kinetik revidiert werden muß.

Die Remobilisierung aus aufgewirbeltem Sediment wurde für Zink, Kupfer, Blei und Cadmium untersucht und verläuft im Zeitmaßstab von einigen Stunden bis maximal 24 Stunden ab. Das ist die Situation eines Hochwassers mit starkem Sedimenttransport. Die Berücksichtigung der Stoffaustauschgeschwindigkeit führt hier zu keinen anderen Schlußfolgerungen als aus der Gleichgewichtsbetrachtung alleine zu ziehen sind.

Weitere Untersuchungen zur Immobilisierung von Kupfer und Zink bzw. zur Zink-Remobilisierung wurden an ruhendem Kaolinit durchgeführt und zeigten, daß diese Vorgänge langsam verlaufen, denn das Gleichgewicht ist auch nach mehreren hundert Stunden noch nicht erreicht. Sie zeigen auch, daß Zink durch NTA aus der Tonschicht remobilisiert wird, eine NTA-Konzentration von  $850 \mu\text{g/l}$  NTA führt zu einer Verdoppelung der Zinkkonzentration.

Das aus den Untersuchungen abgeleitete Stoffaustauschmodell beschreibt den Vorgang auf Basis der Diffusion im Porenwasser und einem der LANGMUIR-Gleichung entsprechenden Sorptionsgleichgewicht. Als stoffspezifische Parameter enthält es die Diffusionskoeffizienten und LANGMUIR-Konstanten. Situationsspezifische Parameter sind die Porosität, die Größe der Wasser-Sediment-Grenzfläche und die Sedimentbeladung.

Die experimentell ermittelten Konzentrationsverläufe der Schwermetalle Kupfer und Zink konnten mit dem Modell sehr gut beschrieben werden. Außerdem war es möglich, das Tiefenprofil von Zink im Sediment bei der Immobilisierung zu berechnen und experimentell zu verifizieren. Hierbei zeigte sich, daß die Reaktion nur in einer einige Millimeter dünnen Schicht an der Oberfläche stattfindet. Die für Zink- und Kupferionen ermittelten Diffusionskoeffizienten liegen in der gleichen Größenordnung wie Literaturangaben für die Diffusion der freien Ionen in der Lösung. Daher ist der Schluß zulässig, daß das Modell auch für andere Schwermetalle und Situationen anwendbar ist, d.h. sich für Prognosen im Rahmen einer Risikobetrachtung eignet.

Die Frage, ob die Remobilisierung am ruhenden Sediment in eine Wasserphase innerhalb von 230 Stunden, der Fließzeit des Rheins in der Bundesrepublik, zu einer relevanten Remobilisierung führen kann, soll durch folgende vereinfachende Überlegung beantwortet werden:

Eine NTA-haltige Wasserphase von 4 m Tiefe (das entspricht den Verhältnissen im Rhein) steht über einem gleichmäßig beladenen Sediment, welches aus mit Zink beladenem Tonmineral besteht (Beladung:  $2 \cdot 10^5 \mu\text{g/kg}$ ). Das Wasser sei vor der "NTA-Einleitung" im Gleichgewicht mit dem Sediment, das sind nach den an Kaolinit durchgeführten Messungen  $230 \mu\text{g/l}$  Zink. Bei einer NTA-Zugabe, die  $200 \mu\text{g/l}$  ergibt, errechnet sich mittels des Modells ein Anstieg der Zinkkonzentration innerhalb von 250 Stunden um  $25 \mu\text{g/l}$  auf  $255 \mu\text{g/l}$  Zn. Die Gleichgewichtskonzentration errechnet sich zu  $290 \mu\text{g/l}$  Zn. Bei dem Vorgang wird das Sediment nur wenig an Zink angereichert, weil dessen Zinkmenge schon in einer 1 cm dicken Schicht ca.  $2000 \text{ mg/m}^2$  entspricht, der Entzug durch den o.g. Vorgang jedoch davon nur ca.  $100 \text{ mg/m}^2$ , also 5 %, ausmacht. Berücksichtigt man noch, daß in den in der NTA-Studie untersuchten Sedimenten durchweg höhere Zinkgehalte gefunden wurden (bis ca.  $3 \cdot 10^5 \mu\text{g/kg}$ ), so ergibt sich, daß viele "Wassersäulen" von 4 m Höhe und  $1 \text{ m}^2$  Grundfläche in dem genannten Umfang durch Remobilisierung belastet werden - mit anderen Worten, diese Remobilisierung ist ein sich über Jahre hinziehender Effekt.

Die Erhöhung der Zinkkonzentration innerhalb der Fließzeit um ca. 10 % ist als gerade noch signifikant anzusehen. Die Untersuchung der Remobilisierungskinetik gibt daher keinen Anlaß, die Aussagen der NTA-Studie über die in Bezug auf eine Remobilisierung kritische NTA-Konzentration zu modifizieren. Sie zeigt, daß der Vorgang zwar langsam ist, aber dennoch in den in der Bundesrepublik anzusetzenden Fließzeiten zur Auswirkung kommen kann.

## Summary

### *Investigations on the interaction between heavy metals, water, and sediment in the presence of NTA*

This study was initiated by the discussion in the FRG about the substitution of phosphorus in detergents by NTA. By doing this, a new problem may arise, the remobilization of heavy metals caused by the discharge of NTA into rivers due to the use of such detergents. Therefore according to primary equilibrium studies in 1984 the concentration of NTA in surface waters in the FRG was limited to 200  $\mu\text{g/l}$ . It was the aim of this research to investigate whether this limit should be revised due to slow kinetics.

Remobilization experiments which were carried out in a stirred system with natural sediments showed that this process was finished within 24 hours. This equals the situation of a storm flood. Experiments with non-suspended kaolinite as the sediment phase were carried out regarding both the immobilization of Copper and Zinc as well as the remobilization of Zinc and showed that the processes are developing very slow and did not attain the equilibrium state after several hundred hours. The addition of 850  $\mu\text{g/l}$  NTA duplicated the Zinc concentration in the water.

The mathematical model which was developed from these experiments for the description of the interaction between heavy metals, a clay mineral layer and the water phase is based on the assumption of a transport of metal ions in the interstitial water of the sediment by diffusion and on the validity of a Langmuir sorption relationship for the corresponding exchange equilibria. Additionally the site dependent parameters as the porosity of the sediment phase, the ratio of water volume and sediment surface, the loading of the sediment with the metal species and the initial concentrations of the water phase are to be taken into account. The experimental data could be fitted with satisfactory accuracy by these theoretical calculations. Furthermore, the calculations yielded diffusion coefficients of Zinc and Copper which are in the same order of magnitude as those given in the literature for the free solution.

The model also allows to predict the increase of the metal loading of the sediment layer as a function of its depth. Again the calculated results agree well with experimental data from the immobilization of Zinc. They show, that after a contact time of about 1000 hours most of the Zinc is adsorbed in a layer of only a few millimeters of the kaolinite.

Evaluating all the results the theoretical approach seems to be appropriate at least within the range covered by the experiments. Therefore it was used to generate predictions within the frame of a risk study.

The calculation was carried out for Zinc according to the conditions of the River Rhine, i.e. 250 hours reaction time and the corresponding geometrical as well as chemical parameters like the initial concentration of 230  $\mu\text{g/l}$  Zn in the water. At a concentration of 200  $\mu\text{g/l}$  NTA the calculation predicts an increase of the Zinc concentration in the water of 25  $\mu\text{g/l}$  or of 10 %, respectively. Therefore the actual limit of 200  $\mu\text{g/l}$  NTA cannot be revised.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung und Problemstellung</b>	<b>1</b>
<b>2. Frühere Arbeiten zur Schwermetall-Speciation und -Remobilisierung</b>	<b>1</b>
2.1 Chemische Speciation von Schwermetallen in Oberflächengewässern	1
2.2 Das Gleichgewicht der Remobilisierung von Schwermetallen aus Sedimenten in Gegenwart von Komplexbildnern	3
<b>3. Überlegungen zur Vorgehensweise</b>	<b>3</b>
<b>4. Orientierende Untersuchungen zum zeitlichen Verlauf und zum Ausmaß der Schwermetallremobilisierung aus natürlichen Sedimenten</b>	<b>5</b>
4.1 Charakterisierung der Sedimente	5
4.2 Versuchsdurchführung	6
4.3 Ergebnisse	7
<b>5. Mobilisierung von Schwermetallen an einer ruhenden Tonmineralschicht mit stationärer Wasserphase</b>	<b>9</b>
5.1 Allgemeines	9
5.2 Vorbehandlung und Charakterisierung des verwendeten Kaolinites	10
5.3 Eingesetzte Versuchsgefäße	11
5.4 Gleichgewichtslage der Sorption	12
5.4.1 Versuchsdurchführung	12
5.4.2 Ergebnisse der Sorptionsversuche und Auswertung	14
5.4.2.1 Sorption von Zink-, Kupfer- und Nickelionen	14
5.4.2.2 Auswertung der Sorptionsversuche mit einer LANGMUIR-Isotherme	16
5.4.2.3 Sorption von NTA	16
5.5 Kinetik der Mobilisierung	17
5.5.1 Herstellung und Charakterisierung der Versuchssedimente	17
5.5.2 Versuchsdurchführung	18
5.5.3 Ergebnisse der Versuche zur Immobilisierung von Kupfer und Zink	20
5.5.4 Ergebnisse der Versuche zur Remobilisierung von Zink	23
<b>6. Modell zur mathematischen Beschreibung der Schwermetallmobilisierung</b>	<b>27</b>
6.1 Modellvorstellung	27
6.2 Ableitung der Berechnungsgleichungen	28
<b>7. Auswertung der Meßergebnisse</b>	<b>30</b>
7.1 Ermittlung der Diffusionskoeffizienten von Kupfer und Zink aus Immobilisierungsexperimenten	30
7.1.1 Berücksichtigung der Volumenänderung durch die Probenahme	31
7.1.2 Beitrag des Grenzfilms beim Stofftransport zwischen Sediment und Wasserphase	31
7.1.3 Ermittelte Diffusionskoeffizienten und Vergleich mit der Literatur	33
7.1.3.1 Diffusionskoeffizient des Kupfers	34
7.1.3.2 Diffusionskoeffizient des Zinks	34
7.2 Vergleich zwischen Experiment und Berechnung für die Immobilisierung	35
7.2.1 Immobilisierung von Kupfer an Kaolinit	35
7.2.2 Immobilisierung von Zink an Kaolinit	36
7.3 Ermittlung der Diffusionskoeffizienten für die NTA-Species	38
7.4 Vergleich der Ergebnisse der Remobilisierungsexperimente mit der Berechnung	38
7.4.1 Zink-Remobilisierung ohne NTA-Zusatz	39
7.4.2 Zink-Remobilisierung mit NTA-Zusatz	39
<b>8. Tiefenprofile für die Mobilisierung von Zink</b>	<b>40</b>
8.1 Berechnete Tiefenprofile bei der Immobilisierung von Zinkionen	40

8.2	Vergleich von berechneten und gemessenen Tiefenprofilen von Zink in einer Kaolinit- schicht .....	42
8.3	Berechnete Tiefenprofile für die Remobilisierung von Zink aus Kaolinit .....	43
<b>9.</b>	<b>Zusammenfassende Betrachtung .....</b>	<b>44</b>
<b>10.</b>	<b>Überlegungen zum Remobilisierungspotential von NTA in Gewässern .....</b>	<b>45</b>
10.1	Annahmen .....	45
10.2	Ergebnisse und Diskussion .....	46
<b>11.</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>48</b>
<b>12.</b>	<b>Verzeichnis der Formelzeichen und Symbole .....</b>	<b>51</b>
12.1	Lateinische Formelzeichen .....	51
12.2	Griechische Formelzeichen .....	52
12.3	Chemische Formeln .....	52
12.4	Sonstige Symbole .....	52
<b>13.</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>53</b>
13.1	Ableitung der Berechnungsgleichungen zur Theorie der Remobilisierung .....	53
13.2	Vorversuche zur Charakterisierung der Versuchssedimente .....	58
13.3	Meß- und Analysenmethoden .....	60
13.3.1	Schwermetallbestimmung mittels Polarographie .....	60
13.3.2	Schwermetallbestimmung mittels Atomabsorptionsspektroskopie .....	61
13.3.3	Röntgendiffraktometrie .....	61
13.3.4	Oberflächenmessung nach BET .....	61
13.3.5	Aufschluß der Sedimentproben .....	62
13.3.6	Korngrößenanalyse .....	62
13.3.7	pH-Messung .....	62
13.4	Röntgendiffraktogramm des verwendeten Kaolinit .....	63
13.5	Meßprotokolle .....	64
13.5.1	Isothermen .....	66
13.5.2	Immobilisierungsversuche .....	68
13.5.3	Tiefenprofilversuche .....	75
13.5.4	Remobilisierungsversuche .....	76

## **1. Einleitung und Problemstellung**

Für die Sorption von Schwermetallen in Sedimenten sind vor allem die Tonminerale und Feldspäte wichtig. Sie können durch sorptive Eigenschaften oder bei ihrer Bildung als schwerlösliche Verbindungen Schwermetalle mit hoher Kapazität binden und somit aus der Wasserphase entfernen. Diese Schwermetalladsorption ist bei der "Selbstreinigung" unserer Gewässer von großer Bedeutung. Neben der Sorption von Stoffen ist ihre Wiederfreisetzung von besonderem Interesse, ein Problem, daß durch die Diskussion des Einsatzes von NTA in Waschmitteln als Phosphateratzstoff einen hohen Stellenwert erhalten hat.

In der Bundesrepublik gibt es noch keine einschlägigen Vorschriften, die den Einsatz von NTA regeln. Es existiert bisher nur eine Richtlinie auf freiwilliger Basis, nach der eine Konzentration von 200 µg/l NTA in Oberflächengewässern nicht überschritten werden sollte.

Die wichtige Frage, ob und unter welchen Bedingungen Schwermetalle aus Sedimenten durch NTA remobilisiert werden können, wurde im Rahmen eines Forschungsvorhabens des Umweltbundesamtes und von Industriepartnern bearbeitet. Hierzu wurden Laboratoriumsexperimente durchgeführt und ein Berechnungsmodell für den zeitlichen Verlauf der Schwermetallremobilisierung aus Sedimentmaterial entwickelt.

## **2. Frühere Arbeiten zur Schwermetall-Speciation und -Remobilisierung**

### **2.1 Chemische Speciation von Schwermetallen in Oberflächengewässern**

Zur Untersuchung der chemischen Speciation von Schwermetallen in Oberflächengewässern wurde von HENNES ein komplexchemisches Berechnungsverfahren entwickelt, das es ermöglicht, auf Grund von analytischen Daten die chemische Verbindungsform von Gewässerinhaltsstoffen zu berechnen /18/. Es beruht auf der Berechnung der Massenbilanzen für jede Komponente, die sich aus ihren einzelnen Konstituenten zusammensetzt und berücksichtigt die anorganischen Haupt- und Spurenkomponenten in der Lösungsphase, schwerlösliche Verbindungen und den Kontakt mit der Atmosphäre. Zur mathematischen Lösung wurde von EBERLE ein Computerprogramm (MULTI) entwickelt /14/.

Mit Hilfe dieses Programmes wurde der Einfluß von NTA auf die Schwermetallspeciation im Rheinwasser berechnet. Wie die nachfolgende Tabelle zeigt, sind durch die Anwesenheit dieses Komplexbildners starke Veränderungen eingetreten:

**Tabelle 1. Speciation der Schwermetalle im Rheinwasser bei pH=7,5**

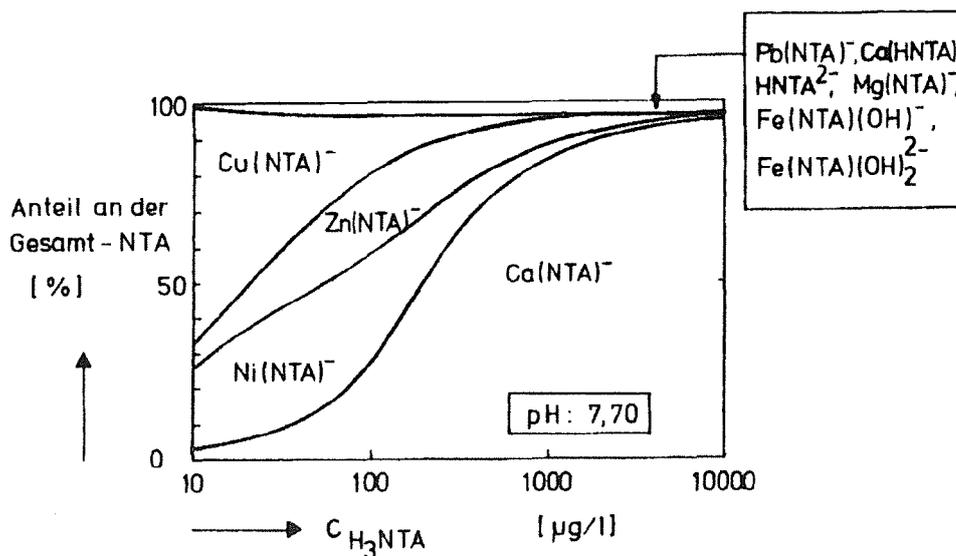
	0 µg/l NTA	100 µg/l NTA	500 µg/l NTA
Zn	$Zn^{2+}$ , $Zn(CO_3)^0$	50 % NTA-Komplex	96 % NTA-Komplex
Cd	$Cd^{2+}$ , $Cd(OH)^+$ , $Cd(SO_4)^0$	12 %	58 %
Pb	$Pb^{2+}$ , $Pb(CO_3)^0$	92 %	100 %
Ni	$Ni^{2+}$ , $Ni(CO_3)^0$	90 %	98 %
Cu	$Cu^{2+}$ , $Cu(CO_3)^0$	100 %	100 %

Ist im Wasser kein NTA vorhanden, so liegen die Schwermetalle vorwiegend als freie Ionen sowie als Carbonato- und Sulfatokomplexe vor. Andere Komplexformen wie z.B. der Hydroxokomplex sind von untergeordneter Bedeutung.

Sind 100 µg/l NTA im Wasser vorhanden, so ändert sich dieses Bild vollständig. Blei, Nickel und Kupfer sind nahezu vollständig von NTA komplexiert, Zink immerhin zu 50 %. Cadmium hingegen liegt noch zu 90 % als freies Ion und als Sulfatokomplex vor.

Liegen im Wasser höhere Konzentrationen von 500 µg/l NTA vor, so ist auch Zink vollständig komplexiert, Cadmium aber nur zu 58 %.

NTA selbst wird hauptsächlich von den Schwermetallionen Blei, Nickel, Zink und Kupfer gebunden. Erst ab Konzentrationen von  $\geq 50$  µg/l NTA spielt auch der Calciumkomplex eine Rolle, wie Abbildung 1 zeigt.



**Abbildung 1. Chemische Speciation von NTA im Rheinwasser**

Aufgrund dieser Ergebnisse muß mit Remobilisierungsvorgängen gerechnet werden, wie am Beispiel des Zinks erläutert wird:

Wie in der Tabelle angegeben, sinkt bei Gegenwart von 100  $\mu\text{g/l}$  NTA die  $\text{Zn}^{2+}$ -Konzentration durch die Komplexbildung um 50 %. Das System ist danach bestrebt, das Gleichgewicht zwischen der Wasserphase und dem Sediment wiederherzustellen, indem aus dem Sediment Zinkionen in das Wasser gelangen. Die neue Gleichgewichtskonzentration kann bei Kenntnis des Sorptionsgleichgewichts aus der Sedimentbelastung berechnet werden. Allerdings erhält man auf diese Weise nur die mögliche Obergrenze der Zink-Konzentration, der aktuelle Wert hängt von der Transportkinetik und dem Verhältnis Wasservolumen/Sediment, das die Austauschvorgänge beeinflusst, ab.

## **2.2 Das Gleichgewicht der Remobilisierung von Schwermetallen aus Sedimenten in Gegenwart von Komplexbildnern**

Untersuchungen in durchmischten Systemen über die Remobilisierung von Schwermetallen aus verschiedenen natürlichen Sedimenten wurden bereits im Rahmen früherer Arbeiten durchgeführt. Die Ergebnisse von DEHNAD et al. /13/ weisen nach, daß tatsächlich eine Remobilisierung von Schwermetallen durch NTA stattfindet, die aber für die 4 untersuchten Sedimente - Hamburger Hafenschlamm, Baldeneysee, Neckar (Lauffen) und Rhein (Koblenz) - verschieden ist. Bereits bei einer NTA-Konzentration von 100  $\mu\text{g/l}$  NTA wurden bei allen untersuchten Sedimenten Remobilisierungseffekte für Nickel, Kupfer und Cadmium beobachtet. Zink und Blei wurden erst bei 500  $\mu\text{g/l}$  NTA merklich aus dem Sediment zurückgelöst, Eisen erst bei noch höheren NTA-Konzentrationen. Zu ähnlichen Resultaten kommen STEIN und WAGNER /28/, die Bodensee- und Neckarsedimente untersuchten und feststellten, daß die o.a. Metalle und dazu noch Zink und Cobalt besonders leicht durch NTA remobilisiert werden. FOERSTNER /16/ kommt auf Grund der Hemmung der Schwermetalladsorption an Illit zu ähnlichen Schlußfolgerungen.

Ausführlich untersucht wurde auch die Sorption und Desorption von Blei an Montmorillonit, Illit und Kaolinit im durchmischten System /27/. Dabei wurde gefunden, daß bereits ab 100  $\mu\text{g/l}$  NTA eine Remobilisierung von Blei auftrat.

Über Remobilisierungseffekte von Schwermetallen durch NTA berichten auch noch viele andere Autoren, z.B. /1/, /4/ und /12/. Alle diese Arbeiten beschränken sich auf durchmischte Systeme. Im Hinblick auf Fließgewässer erlauben diese Untersuchungen nur Schlüsse für Ausnahmesituationen wie Flutwellen und Hochwasserereignisse.

## **3. Überlegungen zur Vorgehensweise**

Das Ziel des Vorhabens war es, die kinetischen Grundparameter für den durch NTA bedingten Stoffübergang aus dem Sediment in die wässrige Phase zu ermitteln und auf diesem Wege zu einer Aussage zu kommen, ob aus der Sicht der Remobilisierung der in der NTA-Studie /12/ angenommene kritische Wert von 200  $\mu\text{g/l}$  NTA begründet ist oder nicht.

Aus der Kenntnis des Verhaltens von Schwermetallen mit den Einzelkomponenten der Sedimente sollte sich ein wissenschaftlich begründetes Modell ableiten lassen, das das Verhalten natürlicher Sedimente wiedergibt, wodurch die bisher übliche Beschreibung des Einzelsedimentes mit empirischen Formeln verfeinert wird.

In den nachstehend beschriebenen Untersuchungen wurden als Sedimentphasen Kaolinit und Quarz eingesetzt und als natürliche Proben belastete Sedimente des Teltowkanals in Berlin und des Neckars bei Lauffen.

Die Vorgehensweise war folgende:

1. Untersuchung der Gleichgewichtslage Schwermetall - Sediment und deren mathematische Beschreibung.

Diese Untersuchungen sind notwendig, da das System stets dem Gleichgewichtszustand entgegenstrebt. Zur mathematischen Beschreibung stehen Isothermengleichungen wie die LANGMUIR-Gleichung und das Oberflächenkomplexbildungsmodell von JAMES und LECKIE /9/,/10/ zur Verfügung.

Zur experimentellen Ermittlung der Gleichgewichtslage sind Immobilisierungsversuche üblich und zweckmäßig, da bei Remobilisierungsversuchen noch weitere Parameter (z.B. NTA im Wasser) berücksichtigt werden müssen. Folgende Teiluntersuchungen wurden durchgeführt:

- a. Gleichgewichte einzelner Schwermetallionen an Einzelphasen der Sedimente, wie Quarz oder Kaolinit
- b. Untersuchungen zum Einfluß der Wasserzusammensetzung (Einfluß des  $Ca^{2+}$ -Gehaltes, pH)

2. Untersuchung der Kinetik der Mobilisierung von Schwermetallen aus Sedimenten im stationären System.

Als stationäres System soll hier eine ruhende Sedimentschicht mit einer darüberstehenden gerührten Wasserphase verstanden werden. Diese Arbeiten gliederten sich wie folgt auf:

a. Versuche mit einzelnen Schwermetallen

1) Immobilisierungsversuche mit einzelnen Schwermetallen

Das Ergebnis dieser Arbeiten waren die Diffusionskoeffizienten der einzelnen Schwermetalle, die zunächst für das in den Experimenten verwendete Porensystem gelten, d.h. für Sedimente, die durch einen hohen Tonmineralanteil charakterisiert sind.

2) Remobilisierungsversuche

Durch diese Experimente wurden zusätzlich die Diffusionskoeffizienten der NTA-Species erhalten.

b. Versuche mit Schwermetall-Gemischen

Derartige Untersuchungen wurden nicht durchgeführt, weil bei der geringen Konzentration der einzelnen Metallionen in Bezug auf die Hauptkonstituenten deren Stofftransport als voneinander unabhängig angesehen werden kann.

3. Mathematische Modellierung der Austauschvorgänge

Zur Modellierung der Sorption/Desorption von Ionenspecies wurde ein mathematischer Ansatz entwickelt, der den Stoffaustausch der Ionenspecies zwischen der Wasserphase und dem ruhenden Sediment als Diffusionsvorgang beschreibt. Erste Ansätze zur Modellierung der Sorptionskinetik von Blei an Kaolinit stammen von SCHURICHT /26/. Durch die zusätzli-

che Anwendung der üblicherweise benutzten NERNST-PLANCK-Gleichungen wurde dieser Ansatz verfeinert. Wesentliche Anregungen hierzu konnten den Arbeiten von CRANK /8/ und insbesondere auch von HWANG und HELFFERICH /19/ entnommen werden, vor allem auch im Hinblick auf die numerische Lösung der komplexen Gleichungssysteme.

#### **4. Orientierende Untersuchungen zum zeitlichen Verlauf und zum Ausmaß der Schwermetallremobilisierung aus natürlichen Sedimenten**

In orientierenden Versuchen sollte zunächst festgestellt werden, ob in durchmischten Systemen durch NTA Remobilisierungseffekte an ausgewählten Sedimenten auftreten und inwieweit sich die einzelnen Sedimente unterschiedlich verhalten.

##### **4.1 Charakterisierung der Sedimente**

Die angelieferten Sedimente wurden chargenweise bei 120 °C getrocknet, grobe Fremdbestandteile aussortiert und die einzelnen Chargen intensiv miteinander vermischt, um ein möglichst repräsentatives Probenmaterial zu erhalten.

Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die verwendeten Meßmethoden und Analysenverfahren sind im Anhang beschrieben.

Das Teltowkanalsediment weist hohe Anteile an Quarz und schwerlöslichen Carbonaten (Calcit, Feldspäte) auf, es sind kaum Tonminerale vorhanden. Die Sedimente des Baldeneysees und des Neckars haben den gleichen Quarzanteil von 35 %, unterscheiden sich aber in der Tonmineralstruktur. Der Quarzanteil des Teltowkanalsediments ist fast doppelt so groß wie der der beiden übrigen Sedimente, dementsprechend weist es nur einen halb so großen Wassergehalt auf. Die spezifischen Oberflächen liegen bei allen Sedimenten in der gleichen Größenordnung. Die Schwermetallbeladung der Sedimente ist unterschiedlich, das Baldeneyseesediment weist im Vergleich zu den beiden anderen Sedimenten eine 10 - 20 fach höhere Beladung an Schwermetallen auf.

**Tabelle 2: Zusammensetzung der Sedimente**

	<i>Teltowkanal</i>	<i>Baldeneysee</i>	<i>Neckar</i>
<b>Mineralogische Zusammensetzung in Gew. %:</b>			
Quarz	65	35	35
Feldspat	20	10	15
Illit	5	15	10
amorphe Fe-Verb.	-	15	-
Calcit	10	-	20
Dolomit	-	-	10
Kaolinit	-	15	10
andere Tonminerale	-	5	-
<b>Chemische Zusammensetzung in Gew. %:</b>			
SiO <sub>2</sub>	77,9	47,9	57,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,8	11,3	9,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,7	10,7	3,8
MgO	0,4	1,1	2,1
CaO	2,4	1,2	8,1
Na <sub>2</sub> O	0,5	0,7	0,6
K <sub>2</sub> O	1,0	1,9	2,1
MnO	< 0,1	0,2	0,1
TiO <sub>2</sub>	0,2	0,7	0,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,3	0,9	0,4
C	3,0	4,3	10,1
<b>Schwermetallgehalte in mg/kg:</b>			
Zink	531	5342	207
Cadmium	4	35	4
Blei	177	878	76
Kupfer	197	1098	66
Nickel	26	293	45
<b>BET-Oberfläche in m<sup>2</sup>/g:</b>			
	2,8	8,6	9,6
<b>Wassergehalt des feuchten Sediments in Gew. %:</b>			
	27,4	62,2	52,4

## 4.2 Versuchsdurchführung

Für die Versuche wurde von den Sedimenten jeweils eine wässrige Suspension mit einem Feststoffgehalt von 1 g/l, bezogen auf das Trockengewicht, hergestellt und 24 Stunden gerührt.

Die Wasserphase enthielt:

- 4,00 mmol/l NaCl
- 0,50 mmol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- 2,00 mmol/l NaHCO<sub>3</sub>
- 0,12 mmol/l HCl

Der pH-Wert dieser Lösung betrug pH = 7,5. Der NTA-Gehalt wurde zwischen 500 µg/l und 10,0 mg/l NTA variiert. Um den zeitlichen Verlauf der Remobilisierung verfolgen zu können, wurden zu

bestimmten vorgegebenen Zeiten Proben entnommen, membranfiltriert (0,1 µm Porenweite) und der Schwermetallgehalt atomabsorptionsspektrometrisch gemessen (vgl. Anhang 13.3.2).

Aus technischen Gründen beschränkten sich die Versuche auf die Sedimente des Neckars und des Teltowkanals in Berlin.

### 4.3 Ergebnisse

Exemplarisch für den zeitlichen Verlauf der Schwermetallremobilisierung ist die Zinkremobilisierung aus beiden untersuchten Sedimenten in Abbildung 2 dargestellt, die wesentlichen Ergebnisse enthält Tabelle 3. Die kompletten Ergebnisse befinden sich im Anhang (Abschnitt 13.5, Tabelle A4).

**Tabelle 3: Ergebnisse der Remobilisierungsversuche mit natürlichen Sedimenten**

Sediment Neckar

<i>c(NTA)</i>	<i>Zeit</i>	<i>c(Zn)</i>	<i>c(Pb)</i>	<i>c(Cu)</i>	<i>c(Cd)</i>
[mg/l]	[h]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]
0,5	1	-	3,2	3,5	-
	24	16,0	2,8	11,4	0,42
1,0	1	4,5	4,1	2,8	0,15
	24	27,0	1,3	9,0	0,42
5,0	1	32,0	3,7	3,8	0,4
	24	53,0	-	-	-
10,0	1	34,0	7,6	6,0	0,58
	24	47,0	6,2	-	0,9

Sediment Teltowkanal

<i>c(NTA)</i>	<i>Zeit</i>	<i>c(Zn)</i>	<i>c(Pb)</i>	<i>c(Cu)</i>	<i>c(Cd)</i>
[mg/l]	[h]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]
1,0	1	55	4,0	-	0,60
	24	120	2,8	-	0,62
5,0	1	87	10,0	-	1,35
	24	210	18,2	-	2,18
10,0	1	95	16,0	-	1,9
	24	200	-	-	1,8

Die erhaltene Ergebnisse lassen sich folgendermaßen interpretieren:

1. Zeitlicher Verlauf der Remobilisierung:  
Die Reaktion verläuft in der ersten Stunde rasch, ab ca. 6 - 8 Stunden hat sich ein verhältnismäßig konstanter Plateauwert eingestellt, der dann innerhalb weiterer 18 Stunden nicht mehr wesentlich ansteigt.
2. Vergleich des Verlaufes der Remobilisierung bei den beiden untersuchten Sedimenten:  
Aus dem Teltowkanalsediment wird mehr Cadmium remobilisiert als aus dem Neckarsediment, obwohl beide Sedimente den gleichen Cadmiumgehalt aufweisen. Blei liegt im Tel-

towkanalsediment in höherer Konzentration vor, die höhere Remobilisierung ist daher verständlich, ebenso verhält es sich bei Zink.

Prozentual gesehen werden bei beiden Sedimenten Cadmium und Zink besser als Blei und Kupfer remobilisiert.

○ TELTOWKANAL

● NECKAR

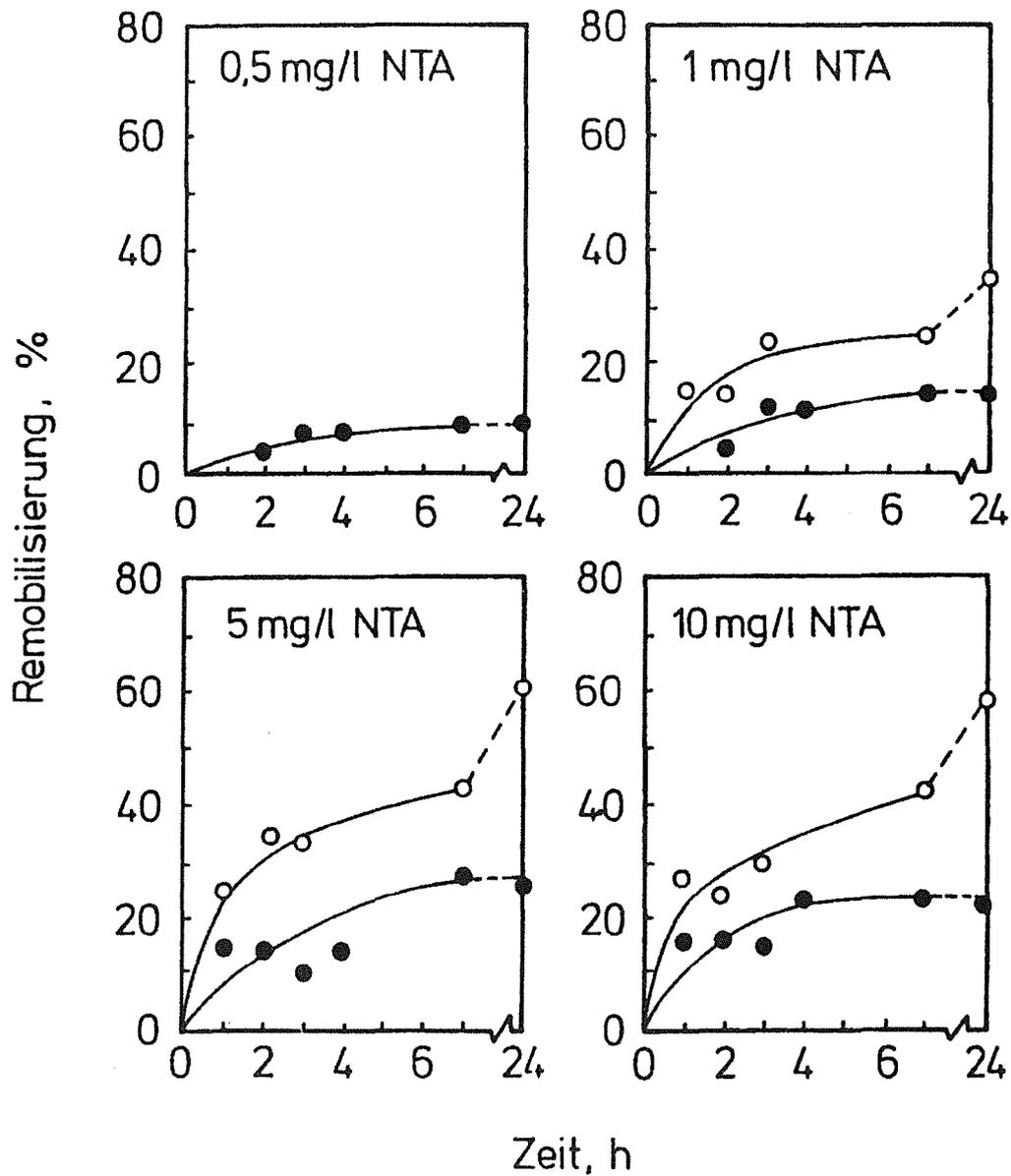


Abbildung 2. Zeitlicher Verlauf der Zinkremobilisierung aus Sedimenten mit NTA

3. Abhängigkeit der Remobilisierung von der NTA-Konzentration:

Beim Neckarsediment gelangen bereits ab der niedrigsten untersuchten Konzentration von 500  $\mu\text{g/l}$  NTA die vier untersuchten Schwermetalle Zn, Cu, Pb und Cd in signifikanten Mengen

in die Wasserphase. Bis zu einer NTA-Konzentration von 5 mg/l NTA steigt die Schwermetallkonzentration im Wasser bei beiden Sedimenten an. Eine Erhöhung der NTA-Konzentration auf 10 mg/l NTA bewirkt keinen weiteren Anstieg der Zink- und Cadmiumkonzentration, wohl aber der Bleikonzentration im Wasser.

Die Ursache für das unterschiedliche Verhalten der beiden Sedimente, d.h. die Tatsache, daß die Remobilisierung aus dem Teltowkanalsediment leichter vonstatten geht, könnte in deren unterschiedlicher mineralogischer Zusammensetzung begründet sein, da ihre Schwermetallbeladungen in einer ähnlichen Größenordnung liegen. Dabei muß auch berücksichtigt werden, daß der Wassergehalt des Neckarsedimentes höher ist, also weniger Feststoff und damit auch weniger Schwermetalle in die Wasserphase gelangen können als beim Teltowkanalsediment.

## **5. Mobilisierung von Schwermetallen an einer ruhenden Tonmineralschicht mit stationärer Wasserphase**

Das Hauptgewicht der Untersuchungen wurde auf Verhältnisse gelegt, die dem Fließgewässer angepaßt sind. Die im folgenden beschriebenen Experimente sollten dazu dienen, ein entwickeltes Rechenmodell (Abschnitt 6) experimentell zu überprüfen. Deshalb wurde entsprechend dem in Abschnitt 3 vorgestellten Arbeitsplan Untersuchungen zu folgenden Punkten durchgeführt:

- Gleichgewichtslage der Sorption von NTA und Schwermetallen am Sediment (Abschnitt 5.4)
- Kinetik der Mobilisierung von Schwermetallen aus Sedimenten mit und ohne Zusatz von NTA (Abschnitt 5.5)

Die Messungen wie auch die im nächsten Kapitel vorgestellten Berechnungen beschränkten sich grundsätzlich auf einfache Systeme mit je einem Schwermetall und Kaolinit als einzelne definierte Sedimentphase.

### **5.1 Allgemeines**

Die natürlichen Sedimente, die für die Untersuchungen (vgl. Kapitel 4) zur Verfügung standen, enthielten hohe Anteile an Quarz (bis zu 60%), an dem praktisch keine Sorption von Schwermetallen stattfindet, wie einige orientierende Versuche zur Sorption von Zinkionen zeigten. Die Versuchsbedingungen entsprachen dabei den Bedingungen der Experimente mit Kaolinit (Abschnitt 5.4.1), d.h. pH = 5,5 - 6,5 und NaCl-haltiges Wasser. Wie nicht anders zu erwarten, konnten unter den genannten Bedingungen keinerlei Sorptionseffekte beobachtet werden, d.h. daß Quarz nur in Bezug auf die Porosität eines Sediments und dessen Sorptionskapazität einen Einfluß ausübt. Bei der theoretischen Beschreibung der Mobilisierung sind daher keine Sorptionsgleichgewichte an Quarz zu berücksichtigen. Man kann daher davon ausgehen, daß Feldspäte und Tonminerale, wie bereits von FÖRSTNER /17/ gezeigt wurde, die Hauptrolle spielen. Auch die Ergebnisse der im vorigen Abschnitt beschriebenen eigenen Untersuchungen deuten darauf hin.

Von den Tonmineralien wurde der Kaolinit für die Untersuchungen ausgewählt, an dem sich die Mobilisierung von Schwermetallen als reiner Ionenaustausch vollzieht. Kaolinit ist in natürlichen Sedimenten mit einem Anteil bis zu 15 Gew.% enthalten und hat eine Austauschkapazität von

3 – 15 meq/100 g. Als typisches Zweischichtsilikat verfügt er praktisch nur über äußere Sorptionsflächen. Die einzelnen Schichten werden durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten, die das Eindringen von Wassermolekülen erschweren. Als Folge können nur vereinzelt Kationen in die Interlayer-Schichten eindringen. An der äußeren Oberfläche stellen sich die Austauschgleichgewichte sehr schnell ein, die Sorption ist weitgehend reversibel.

Damit konnte die theoretische Beschreibung der Austauschgleichgewichte in einfacher Weise über eine LANGMUIR-Beziehung vorgenommen werden (vgl. Abschnitt 5.4.2.2), was die mathematische Berechnung sehr vereinfachte.

## **5.2 Vorbehandlung und Charakterisierung des verwendeten Kaolinit**

Der eingesetzte Kaolinit stammt aus dem Abbaubereich Schneidenbach/Oberpfalz und wird als feinkörniges Material geliefert. Zur Gewährleistung reproduzierbarer Versuchsergebnisse war es notwendig, das Material in einer dreimolaren NaCl-Lösung vorzubehandeln, um austauschbare Fremdionen zu eliminieren. Dazu wurden ca. 300 g Tonmineral chargenweise mit 2 l der Salzlösung versetzt und 24 h lang gerührt. Der Feststoff wurde anschließend durch Zentrifugieren abgetrennt, in destilliertem Wasser aufgeschlämmt und abermals abzentrifugiert. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis der Gehalt an NaCl weniger als 0,01 mmol/l betrug. Das Material wurde anschließend bei ca. 50 °C getrocknet und im Exsikkator unter Luftabschluß aufbewahrt. Zur physikalisch-chemischen Charakterisierung des Tonminerals wurden verschiedene Analysen und Vorversuche durchgeführt, deren Ergebnisse der besseren Übersicht wegen in der nachstehenden Tabelle 4 zusammengefaßt sind. Die erhaltenen Meßwerte - soweit an dieser Stelle nicht aufgeführt - und die Beschreibung der angewandten Methoden befinden sich im Anhang.

Wie die Ergebnisse zeigen, enthält das Probenmaterial zum Teil hohe Gehalte an Schwermetallen, davon ist aber nur ein geringer Anteil durch EDTA extrahierbar. Die Analysen bestätigen damit, daß der Kaolinit für die Kinetikversuche ausreichend vorgereinigt ist. Auch die Röntgenstrukturanalyse zeigt einen ausreichenden Reinheitsgrad an.

**Tabelle 4: Ergebnisse der Untersuchungen zur Charakterisierung des verwendeten Kaolinit**

<b>Analysenmethode</b>	<b>Ergebnisse</b>
<b>Röntgendiffraktometrie</b>	96 % Kaolinit, 4 % Illit
<b>Korngrößenanalyse</b>	Mittl. Teilchen- $\phi$ : 4 $\mu\text{m}$ Anzahlverteilung: 2,3% $\leq$ 1 $\mu\text{m}$ 30,1% $\leq$ 3 $\mu\text{m}$ 65,4% $\leq$ 5 $\mu\text{m}$ 96,8% $\leq$ 10 $\mu\text{m}$
<b>Oberflächenmessung nach der BET-Methode</b>	8,65 $\text{m}^2/\text{g}$
<b>Dichtemessung mittels Pyknometer</b>	2,45 $\text{g}/\text{cm}^3$
<b>pH-Wert einer Suspension mit 5g Kaolinit/l <math>\text{H}_2\text{O}</math></b>	6,72
<b>Schwermetallgehalte nach Aufschluß</b>	$\text{Cu}^{2+} \leq 147 \mu\text{g}/\text{g}$ $\text{Zn}^{2+} \leq 40 \mu\text{g}/\text{g}$ $\text{Ni}^{2+} \leq 9 \mu\text{g}/\text{g}$ $\text{Pb}^{2+} \leq 1158 \mu\text{g}/\text{g}$ $\text{Cd}^{2+} \leq 3 \mu\text{g}/\text{g}$
<b>Durch EDTA extrahierbarer Anteil der Schwermetalle</b>	$\text{Cu}^{2+} \leq 7 \mu\text{g}/\text{g}$ $\text{Zn}^{2+} \leq 2 \mu\text{g}/\text{g}$ $\text{Ni}^{2+} \leq 2 \mu\text{g}/\text{g}$ $\text{Pb}^{2+} \leq 4 \mu\text{g}/\text{g}$ $\text{Cd}^{2+} \leq - \mu\text{g}/\text{g}$
<b>Austauschkapazität aus Sorptionsversuchen bei pH=6,2</b>	$\text{Cu}^{2+} \leq 556 \mu\text{g}/\text{g}$ $\text{Zn}^{2+} \leq 815 \mu\text{g}/\text{g}$ $\text{Ni}^{2+} \leq 768 \mu\text{g}/\text{g}$

### 5.3 Eingesetzte Versuchsgefäße

Im Laufe der bereits in Kapitel 4.2 beschriebenen Experimente hatte sich die Vermutung ergeben, daß die verwendeten Behälter aus Polypropylen selbst Schwermetalle sorbieren. Daraufhin wurden Kontrollexperimente mit verschiedenen Gefäßen aus Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Duranglas (DG) und Polytetrafluorethylen (PTFE) durchgeführt. Behälter der aufgeführten Materialien wurden mit Lösungen unterschiedlicher Schwermetallgehalte geschüttelt und die zeitliche Änderung der Konzentrationen bei verschiedenen pH-Werten gemessen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 3 dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen, daß nur an PTFE-Gefäßen keine Wandadsorption von Schwermetallen zu beobachten ist, da die Bleikonzentration in der Lösung über den Versuchszeitraum von 160 Stunden im Rahmen der Meßgenauigkeit praktisch konstant bleibt. Vergleichbare Ergebnisse wurden auch für Kupfer und Zink erhalten, auch diese beiden Ionen werden bei pH=7 nicht an der PTFE-Wandung adsorbiert.

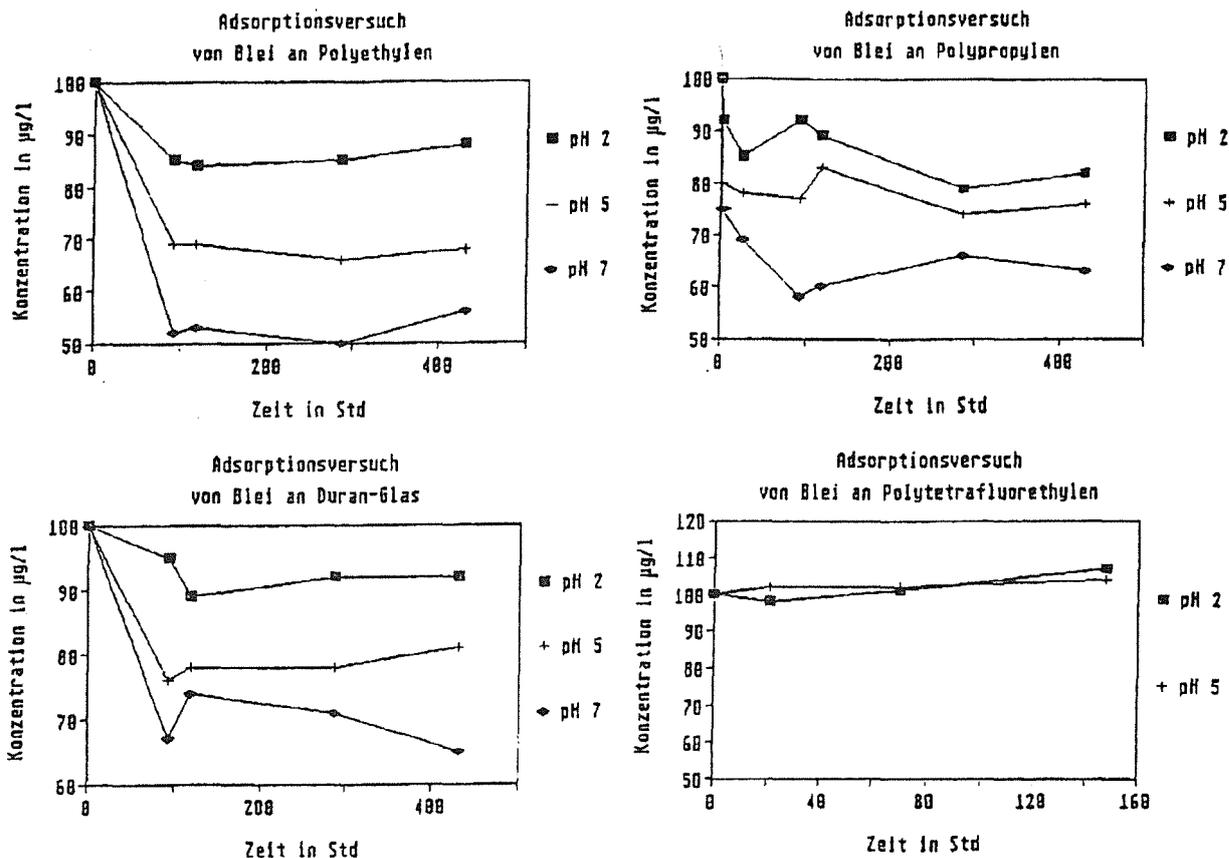


Abbildung 3. Adsorption von Schwermetallen an unterschiedlichen Kunststoffen und Glas /26/

An allen anderen Materialien traten ausgeprägte Adsorptionseffekte auf, die mit steigendem pH-Wert zunahm. Dies ist in den Diagrammen für Polyethylen, Polypropylen und DURAN-Glas an der zum Teil sehr starken Abnahme der Bleikonzentration in der Lösung in Abhängigkeit von der Zeit zu erkennen.

Für die weiteren Versuche wurden daher ausschließlich Gefäße aus Polytetrafluorethylen (PTFE) verwendet.

### 5.4 Gleichgewichtslage der Sorption

Wie in Abschnitt 3 beschrieben, ist die Kenntnis der Sorptionsgleichgewichte zwischen den Metallen und dem Sediment Grundlage für die mathematische Modellierung. Im Rahmen dieser Arbeit beschränkten sich die Untersuchungen auf das Gleichgewicht zwischen einzelnen Ionenspezies und Kaolinit als Sedimentphase.

#### 5.4.1 Versuchsdurchführung

Es wurde die Sorption von  $Zn^{2+}$ -,  $Cu^{2+}$ - und  $Ni^{2+}$ -Ionen sowie von NTA untersucht. Als Modellwässer dienten Lösungen mit 1 bzw. 5 mmol/l  $CaCl_2$  oder 5 mmol/l  $NaCl$ , denen die Schwermetalle als Chloride und NTA als Dinatriumsalz zugegeben wurden.

Zur Messung der Sorptionsgleichgewichte wurden abgewogene Mengen des vorbehandelten Kaolinitis in PTFE-Gefäße mit 200 ml der Lösungen versetzt und bis zur Einstellung der Austauschgleichgewichte ca. 1 Woche bei 25 °C gerührt. Der Feststoffgehalt der Suspensionen betrug 1,7 – 25 g/l. Im Gleichgewichtszustand wurde der pH-Wert gemessen und die in den Lösungen verbliebene Menge an Schwermetallionen pulspolarographisch bestimmt. Aus den ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen konnten anschließend die Beladungen des Tonminerals über Stoffbilanzen berechnet werden.

- **Versuche mit variablem pH-Wert**

Bei diesen Versuchen variierte der pH-Wert der Probelösungen im Bereich zwischen  $pH = 5,8 - 6,4$ , wobei ein signifikanter pH-Anstieg mit zunehmender Feststoffeinwaage zu beobachten war. Um den Einfluß dieser pH-Änderung auf das Sorptionsgleichgewicht abschätzen zu können, wurde die Sorption von Zinkionen auch bei konstantem pH-Wert gemessen.

- **Versuche mit konstantem pH-Wert**

Zur Durchführung des Versuchs mit konstantem pH-Wert diente ein Modellwasser, das aus 4 mmol/l NaCl und 1 mmol/l NaHCO<sub>3</sub> bestand und das mit Hilfe einer CO<sub>2</sub> – N<sub>2</sub> - Atmosphäre bei einem CO<sub>2</sub>- Partialdruck von 0,07 bar auf einen Wert von 6,2 pH-Einheiten eingestellt wurde. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 4 schematisch dargestellt.

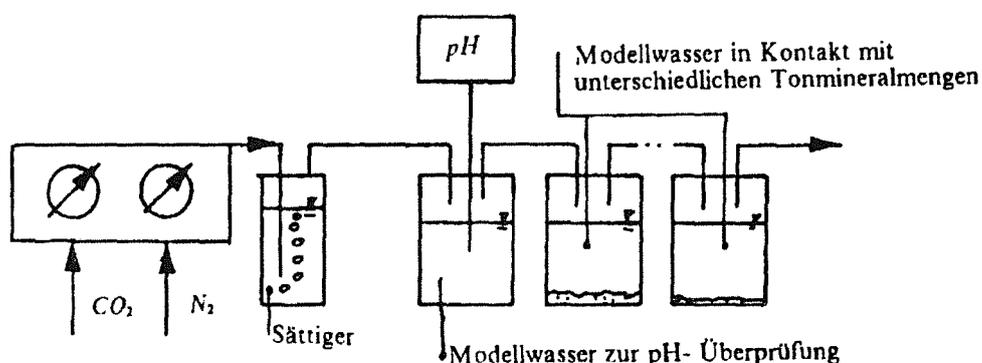


Abbildung 4. Versuchsaufbau zur Messung von Sorptionsisothermen bei konstantem pH-Wert

Die Probengefäße wurden vom Gasgemisch mit einem Volumenstrom von ca. 2 l/h durchströmt. Über das Gleichgewichtssystem der Kohlensäure konnte der pH-Wert der Lösungen mit Hilfe des CO<sub>2</sub> - Partialdruckes innerhalb bestimmter Grenzen eingestellt werden. Vor der Einleitung in das System wurde das Gasgemisch mit Wasserdampf gesättigt, um eine Verdunstung von Wasser und damit ein Aufkonzentrieren der Lösungen zu verhindern. Am Ende konnte das Gasgemisch frei gegen die Atmosphäre ausströmen, wobei sich im System ein Gesamtdruck von 1 bar einstellte.

Der sehr aufwendige Versuchsaufbau war notwendig, um Verfälschungen der Ergebnisse durch eine ungewollte Veränderung des pH-Wertes auszuschließen. Die Verwendung des "Kohlensäurepuffers" war die einfachste Methode zur pH-Konstanthaltung. Die Verwendung von starken Säuren zu diesem Zweck scheiterte daran, daß es nicht gelang, die pH-Wertabweichungen in den ungepufferten Lösungen durch entsprechende Dosierungen exakt zu kompensieren.

## 5.4.2 Ergebnisse der Sorptionsversuche und Auswertung

### 5.4.2.1 Sorption von Zink-, Kupfer- und Nickelionen

Abbildung 5 zeigt den Einfluß der unterschiedlichen Lösungszusammensetzungen auf das Sorptionsgleichgewicht von Zinkionen am  $\text{Na}^+$ - beladenen Kaolinit.

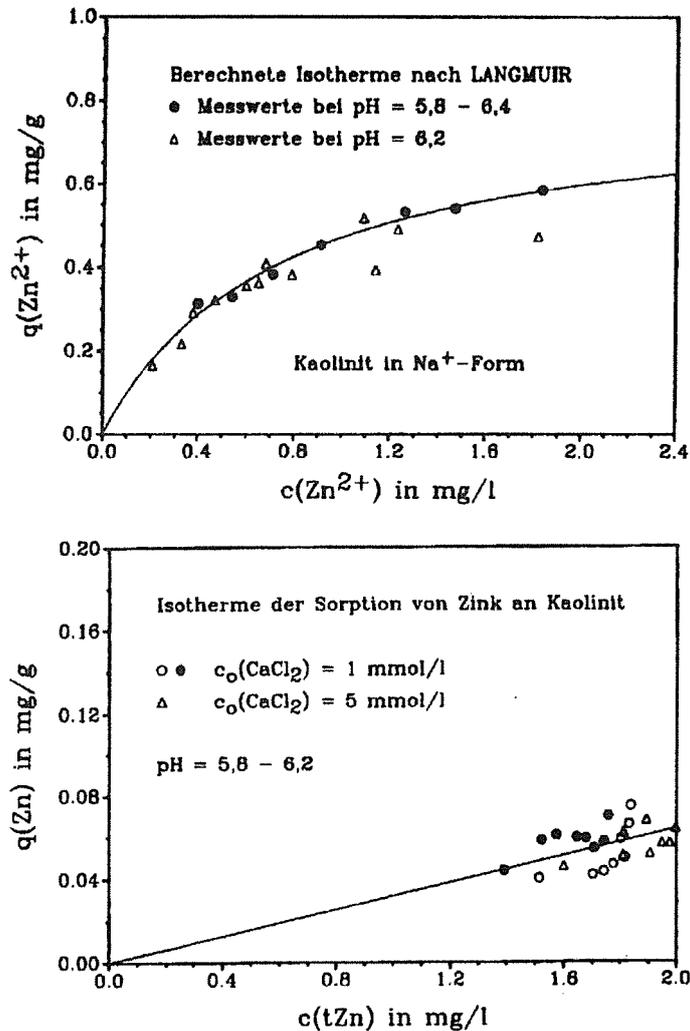


Abbildung 5. Isothermen der Sorption von Zinkionen an Kaolinit in  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Ca}^{2+}$ - haltigen Ausgangslösungen

In der Ausgangslösung mit 5 mmol/l NaCl und variablem pH = 5,8 bis 6,4 (Abbildung 5, oberes Bild) wird eine signifikante Sorption von Zinkionen beobachtet. Der Einfluß des pH-Wertes der Lösung auf das Sorptionsgleichgewicht ist nicht eindeutig, wenn auch bei den Versuchen bei konstant gehaltenem pH-Wert von pH = 6,2 (4 mmol/l NaCl, 1 mmol/l  $\text{NaHCO}_3$ ) die erhaltene Zinkbeladung des Kaolinit im Bereich hoher Zinkkonzentrationen kleiner ist als bei dem Experiment ohne pH-Konstanz. Auch REDDY und PERKINS /24/ berichten über ähnliche Meßergebnisse.

In den Lösungen mit Konzentrationen von 1 und 5 mmol/l  $\text{Ca}^{2+}$  (Abbildung 5, unteres Bild) ist die Sorption der Zinkionen stark gehemmt, es wurde eine um den Faktor 10 kleinere Sorption festgestellt.

Unterschiede des Ausmaßes der Sorption aufgrund des Calciumgehaltes in der Lösung lassen sich nicht sicher quantifizieren, obwohl die Ergebnisse den Eindruck vermitteln, daß bei Vorliegen von 1 mmol/l  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen mehr Zink sorbiert wird als bei 5 mmol/l  $\text{Ca}^{2+}$ . An sich sind dabei die Ergebnisse mit 1 mmol/l  $\text{Ca}^{2+}$  relevant, da dies der üblichen Gewässerkonzentration entspricht. In der vorliegenden Arbeit wurden aber trotzdem nur Messungen ohne Gegenwart von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen durchgeführt und ausgewertet, da ansonsten die gemessenen Konzentrationsunterschiede der Schwermetalle zu gering und damit zu ungenau für eine mathematische Modellierung ausgefallen wären.

In Abbildung 6 sind die gemessenen Isothermen für die Sorption von Kupfer- und Nickelionen dargestellt. Rein qualitativ ergeben sich ähnliche Kurvenverläufe wie für die Sorption von Zink.

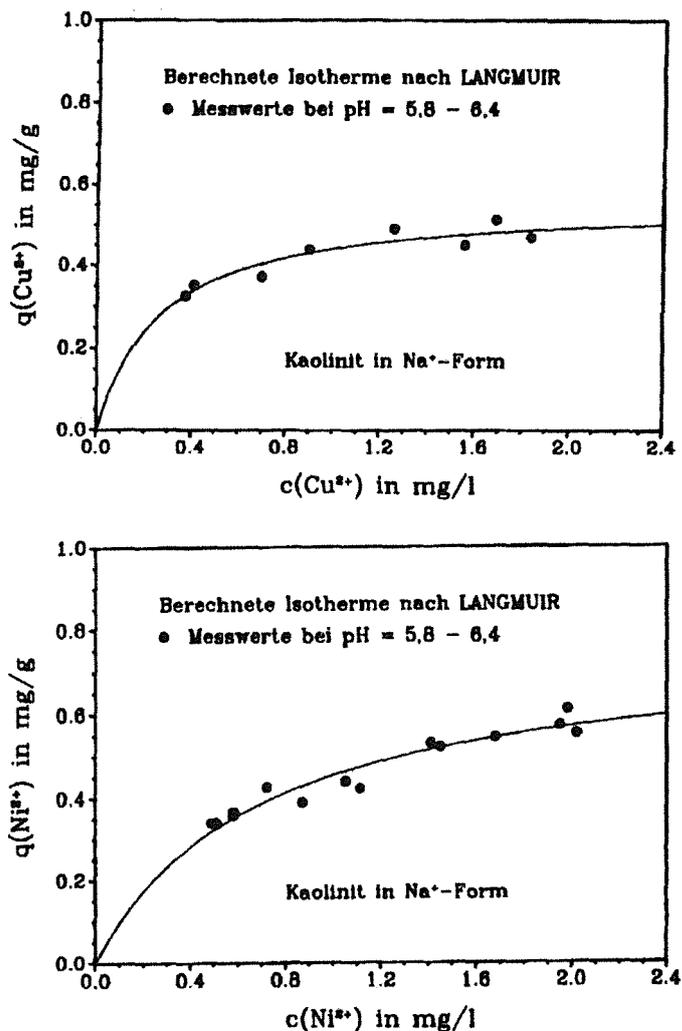


Abbildung 6. Sorption von Kupfer- und Nickellonen in Lösungen mit 5 mmol/l NaCl an natriumbeladenem Kaolinit

### 5.4.2.2 Auswertung der Sorptionsversuche mit einer LANGMUIR-Isotherme

Zur theoretischen Beschreibung der Gleichgewichte erwies sich die LANGMUIR-Beziehung der folgenden Form als geeignet:

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

mit

- $c$  = Konzentration in der Lösung in mol/l
- $q$  = Beladung in mol/kg
- $q_{\max}$  = maximale Beladung in mol/kg
- $K_L$  = LANGMUIR-Konstante in mol/l

Die beiden Konstanten  $q_{\max}$  und  $K_L$  wurden über die linearisierte Form der Gleichung (1)

$$\frac{c}{q} = \frac{1}{q_{\max}} c + \frac{K_L}{q_{\max}} \quad (2)$$

nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme an die Meßwerte angepaßt /7/.

In Abbildung 5 auf Seite 14 und Abbildung 6 auf Seite 15 sind die berechneten Isothermen und die Meßwerte aufgetragen. Man sieht, daß der experimentelle Verlauf der Isothermen durch diesen LANGMUIR-Ansatz mit guter Genauigkeit beschrieben werden kann.

Die ermittelten Zahlenwerte für die Konstanten sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

**Tabelle 5: Konstanten der Langmuir-Gleichung**

Sorptivion	pH	$q_{\max}$		$K_L$	
		[ $\mu\text{g/g}$ ]	[ $\mu\text{mol/g}$ ]	[ $\mu\text{g/l}$ ]	[ $\mu\text{mol/l}$ ]
<b>Zn<sup>2+</sup></b>	6,2	635±52	9,7±0,8	495±112	7,6±1,7
<b>Zn<sup>2+</sup></b>	5,8 - 6,4	815±44	12,5±0,7	732±97	11,2±1,5
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	5,8 - 6,4	556±33	8,8±0,5	264±85	4,2±1,3
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	5,8 - 6,4	768±40	13,1±0,7	685±100	11,7±1,7

### 5.4.2.3 Sorption von NTA

Da bei der Remobilisierung von Schwermetallen auch NTA-Species in die Tonmineralschicht eindringen können, wurde überprüft, ob NTA bei pH = 6 ebenfalls an Kaolinit sorbiert wird. Entsprechende Messungen ergaben jedoch keine Hinweise auf eine Sorption. Dieser Befund steht in Einklang mit Ergebnissen von SPALLEK /27/. Untersuchungen von FISCHER /15/ zeigen, daß eine merkliche Sorption erst bei Konzentrationen oberhalb von 2 mg/l NTA auftritt. Sie bestätigen somit indirekt ebenfalls die eigenen Messungen, die bei Konzentrationen bis zu 2 mg/l NTA durchgeführt wurden. Bei der Auswertung der eigenen Versuche wurde daher davon ausgegangen, daß eine

Sorption von *NTA* an Kaolinit im untersuchten *NTA*-Konzentrationsbereich vernachlässigt werden kann.

## **5.5 Kinetik der Mobilisierung**

Im Rahmen der Untersuchungen zur Mobilisierungskinetik wurden Systeme mit stationärer Lösungsphase betrachtet. Ziel der Arbeiten war es, aus der Kombination von Experiment und theoretischem Ansatz die Diffusionskoeffizienten der beteiligten Species zu ermitteln.

Als erster Schritt wurden Immobilisierungsexperimente mit den beiden Schwermetallionen Kupfer und Zink an Kaolinit durchgeführt, um deren Diffusionskoeffizienten zu ermitteln. Die Diffusionskoeffizienten der *NTA*-Species ( $NTA^{3-}$ ,  $CuNTA^-$ ,  $ZnNTA^-$ ) sollten dann über entsprechende Remobilisierungsversuche bestimmt werden.

### **5.5.1 Herstellung und Charakterisierung der Versuchssedimente**

Um korrekte, reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, war es erforderlich, physikalisch sauber erfaßbare Sedimentschichten zu verwenden, deren Porosität und Schüttdichte genau ermittelt werden konnten. Die Kenntnis dieser Größen war für die spätere Auswertung der Kinetikversuche von erheblicher Bedeutung.

Die Modellsedimente wurden durch Sedimentation von Kaolinit aus Suspensionen mit einem Feststoffgehalt von ca. 240 g/l hergestellt. Die wässrige Phase bestand aus 5 mmol/l NaCl in destilliertem Wasser. Als Probenbehälter dienen PTFE-Gefäße mit unterschiedlichen Querschnitten, die randvoll mit dem sedimentierten Material aufgefüllt wurden.

Die ersten Versuchssedimente wurden nach einer Absetzzeit von 72 h unter dem Einfluß des Schwerfeldes erzeugt, wobei Schichten mit einer Porosität von  $\epsilon = 0,77$  erhalten wurden. Um den Zeitaufwand bei der Herstellung der Schichten zu reduzieren, wurde der Kaolinit bei den weiteren Versuchen in einer rechtwinklig ausschwenkenden Zentrifuge bei ca. 300 g abgetrennt. Dabei bildete sich eine Sedimentschicht mit einer Porosität von  $\epsilon = 0,66$ . In Abbildung 7 ist der verwendete Zentrifugeneinsatz mit Probenbehälter und absedimentiertem Kaolinit gezeigt /29/.

Nach der Sedimentation wurde die überstehende Lösung abgesaugt, die Schicht entnommen und nach Glätten der Oberfläche in ein leeres Becherglas überführt. Um oben auf der Schicht anhaftendes Feingut zu entfernen, das bei der späteren Versuchsdurchführung stören konnte, mußte die Schicht mehrmals mit der 0,005 molaren NaCl-Lösung überschichtet und durch schwaches Rühren der Lösung gespült werden. Die Bestimmung der Porosität und Schüttdichte der Sedimente erfolgte in Vorversuchen (siehe Anhang Abschnitt 13.2).

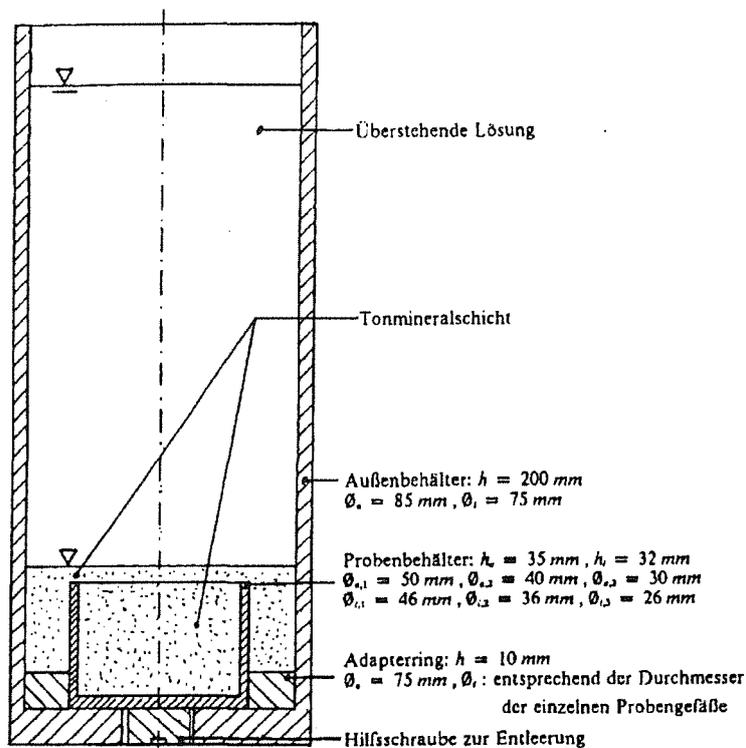


Abbildung 7. Zentrifugeneinsatz zur Herstellung der Versuchssedimente /29/

### 5.5.2 Versuchsdurchführung

Zur Messung der Mobilisierungskinetik wurde der vorbereitete Probenbehälter mit der Tonmineralschicht in ein PTFE-Reaktionsgefäß eingebracht, mit 1 Liter 0,005 molarer NaCl-Lösung übersichtet und unter Rühren der Lösung auf 25 °C temperiert. Die Versuchsanordnung ist schematisch in Abbildung 8 dargestellt.

Die Drehzahl des Magnetrührers war mit 300 U/min so eingestellt, daß keine Kaolinitpartikel aufgewirbelt wurden. Die gewünschte Anfangskonzentration an Schwermetallen bzw. NTA wurde durch Zudosieren von 1-2 ml einer entsprechend konzentrierten Stammlösung aus  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{Na}_2\text{HNTA}$  hergestellt. Die zeitliche Änderung der Schwermetallgehalte in der Lösung wurde während der Versuchsdauer von 600 – 1000 Stunden verfolgt. Die erste Probenahme hierzu erfolgte nach 5 Minuten, alle weiteren Proben wurden in Zeitabständen von 24 – 48 Stunden entnommen. Das Probenvolumen betrug jeweils 11 ml Lösung. Die Messung der Schwermetallgehalte wurde je nach Zusammensetzung der Proben entweder über die Pulspolarographie oder Atomabsorptionsspektroskopie durchgeführt. Weiterhin wurde der pH-Wert der Proben ermittelt. Die Meßprotokolle sowie Beschreibungen zu den eingesetzten Analyseverfahren sind im Anhang enthalten.

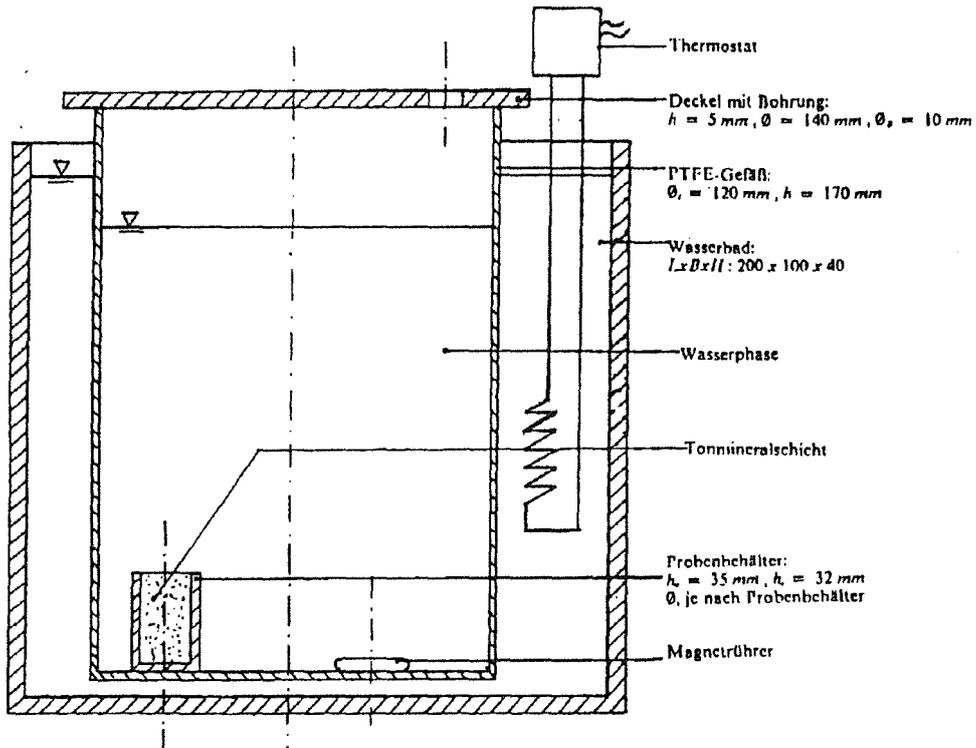


Abbildung 8. Apparatur zur Messung der Mobilisierungskinetik

Zur Überprüfung der Eindringtiefe der Metallionen in die Tonmineralschicht wurde ein Tiefenprofil für die Sorption von Zinkionen aufgenommen. Die Kaolinitischicht war dabei in einem modifizierten Probenbehälter untergebracht, der in Abbildung 9 dargestellt ist.

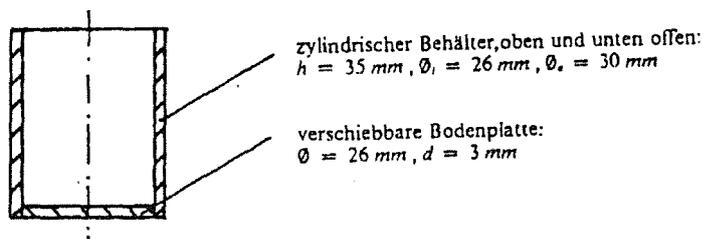


Abbildung 9. Probenbehälter aus PTFE mit verschiebbarer Bodenplatte zur Aufnahme von Tiefenprofilen

Dieser Behälter erlaubt es, eine beladene Tonmineralschicht mit Hilfe eines Stempels stückweise nach oben herauszudrücken und Scheibchen einer definierter Höhe zu erhalten, die mittels einer Klinge abgeschnitten werden können. Hierzu kann der Stempel, wie in Abbildung 10 gezeigt ist, mit Distanzringen einer entsprechenden Abstufung belegt werden.

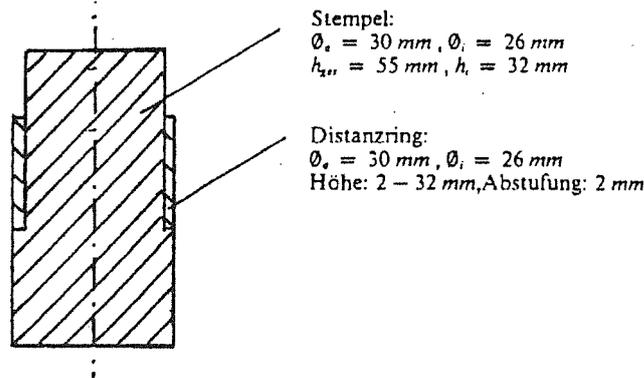


Abbildung 10. Stempel aus PP mit aufgelegtem Distanzring /29/

Analog zu den bereits beschriebenen Versuchen wurde die unbeladene Kaolinitsschicht in eine Lösung mit einem Zinkgehalt von  $2000 \mu\text{g/l}$  eingebracht und 984 Stunden lang beladen. Anschließend wurde die Schicht in 16 Scheibchen von 2 mm Höhe zerschnitten und die darin enthaltene Menge an Zinkionen durch Extraktion mittels EDTA (0,1 m Titriplex-III-Standardlösung) ermittelt.

### 5.5.3 Ergebnisse der Versuche zur Immobilisierung von Kupfer und Zink

Die Sorption von Kupfer- und Zinkionen an Kaolinit wurde bei unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen von  $1 \text{ mg/l}$  und  $2 \text{ mg/l}$  an Schichten mit verschiedenen Querschnittsflächen untersucht.

#### • Zeitlicher Verlauf der Schwermetallgehalte in der Lösung

Abbildung 11 zeigt exemplarisch die an Kaolinit bei zwei verschiedenen Sedimentquerschnittsflächen von  $4,9 \text{ cm}^2$  und  $15,9 \text{ cm}^2$  gemessene Zinkkonzentration der Lösung als Funktion der Zeit. Die Zinkkonzentration nimmt mit zunehmender Reaktionszeit exponentiell ab. Die Abnahme erfolgt umso schneller und weiter, je größer die Querschnittsfläche der Kaolinitsschicht ist. Die Sorption der Schwermetallionen verläuft sehr langsam, denn auch nach einer Reaktionszeit von 600 Stunden ist der über die Isotherme berechnete Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht. Die Gleichgewichtskonzentration ist vom Volumenverhältnis von Lösung/Sediment abhängig und nimmt mit der Vergrößerung dieses Verhältnisses zu.

Die Kurven der übrigen Versuche mit Zink sowie auch mit Kupfer zeigen im Prinzip alle den oben dargestellten Verlauf. Sie werden im Abschnitt 7.2 vorgestellt.

Die Streuung der Meßwerte war bei den Versuchen mit Kupfer größer als bei Zink. Mit zunehmender Querschnittsfläche der Kaolinitsschichten wurden die Streuungen im allgemeinen kleiner. Versuche, die unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurden, waren gut reproduzierbar. Die einzelnen Meßreihen unterschieden sich nur gering voneinander, die Abweichungen lagen im Rahmen der Meßgenauigkeit (vgl. Abbildung 11).

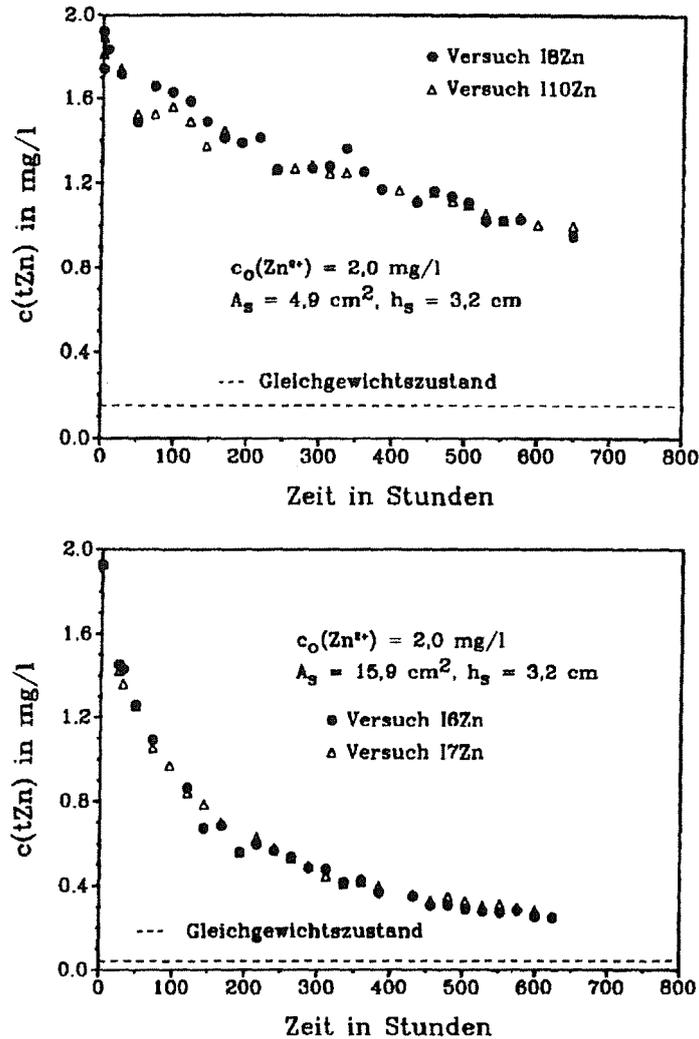


Abbildung 11. Kinetik der Sorption von Zinkionen an Kaolinitischen mit verschiedenen Querschnittsflächen

- **Zeitlicher Verlauf des pH-Wertes**

Abbildung 12 zeigt den pH-Wert während der Zink-Immobilisierungsversuche als Funktion der Zeit. Bei allen Versuchen läßt sich ein schwacher Anstieg von  $pH = 5,6$  bis auf  $pH = 6,2$  beobachten. Die Streubreite dieser pH-Messungen betrug unter Berücksichtigung der Meßwertschwankungen ca. 1,2 pH-Einheiten. Sie war also größer als die pH-Wertveränderung von 0,6 pH-Einheiten über den gesamten Versuchsverlauf. Daher konnte der Einfluß des pH-Wertes bei den Messungen zur Sorptionskinetik vernachlässigt werden.

Die Berechtigung dieser Annahme wird auch durch Ergebnisse von REDDY und PERKINS /24/ erhärtet. Danach hängt die erhaltene Zinkbeladung von Kaolinit im Bereich  $pH = 5 - 7$  nur wenig vom pH-Wert ab, sie ändert sich bei einer Erhöhung um 0,3 pH-Einheiten nur um ca. 1%.

Bei der Sorption von Kupferionen war der pH-Wert der Lösungen über die Versuchsdauer annähernd konstant. Der Mittelwert lag bei  $pH = 6,2$ , die Abweichungen waren kleiner als 0,25 pH-Einheiten. Der Einfluß des pH-Wertes war somit auch bei der Immobilisierung von Kupferionen irrelevant.

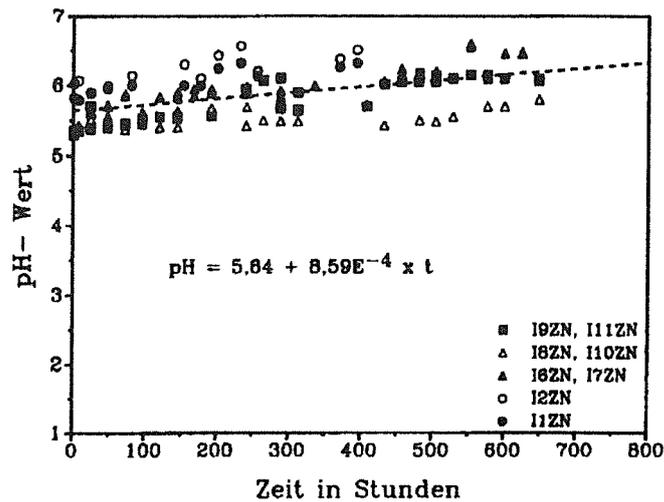


Abbildung 12. Zeitliche Änderung des pH-Wertes bei der Sorption von Zinkionen

• Tiefenprofil bei der Sorption von Zink

Für die Beurteilung der Mobilisierung ist auch die Frage entscheidend, bis zu welcher Tiefe des ruhenden Sedimentes überhaupt Reaktionsvorgänge stattfinden. Die Fragestellung wurde durch Messung des Tiefenprofils bei der Sorption von Zinkionen geklärt. Die Ergebnisse sollten weiterhin zur Überprüfung von Berechnungen herangezogen werden.

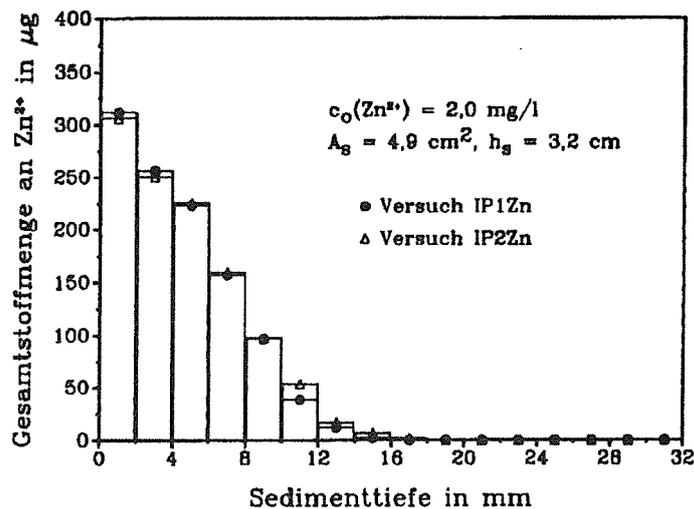


Abbildung 13. Experimentell ermitteltes Tiefenprofil der Zinksorption an einer Kaolinitische nach einer Reaktionszeit von 984 Stunden /29/

Abbildung 13 zeigt das gemessene Profil der Eindringtiefe von Zinkionen in eine Kaolinitische mit einer Querschnittsfläche von  $4,9 \text{ cm}^2$  nach einer Reaktionszeit von 984 Stunden. Aufgetragen ist die Gesamtstoffmenge bezogen auf Schichtelemente von  $2 \text{ mm}$  Dicke als Funktion der Sedimenttiefe. Der Zinkgehalt der einzelnen Elemente ist die Summe der Stoffmengen aus Interstiti-

alwasser und der Tonmineralbeladung. Wie die spätere Rechnung zeigt (Abschnitt 8.1), ist der überwiegende Anteil des Zinks am Kaolinit sorbiert.

Aus dem Profil wird deutlich, daß die Zinkionen nach einer Zeit von 984 Stunden nur ca. 14 mm tief in die Kaolinitsschicht eingedrungen sind, wobei sich ca. 86% des gesamten aufgenommenen Zinks im oberen noch kleineren Bereich von 8 mm Tiefe befinden.

#### **5.5.4 Ergebnisse der Versuche zur Remobilisierung von Zink**

Die Remobilisierung von Zinkionen wurde an vorbeladenem Kaolinit bei NTA-Konzentrationen von 850 µg/l und 2000 µg/l untersucht. Die Anfangsbeladungen des Kaolinites betragen 186 µg/g und 325 µg/g Zink. Zur Kontrolle wurde zu jedem Remobilisierungsversuch gleichzeitig ein Blindversuch ohne Zusatz von NTA durchgeführt.

Der pH-Wert veränderte sich während der Versuche nur wenig und nicht in signifikanter Weise. Er lag durchwegs zwischen pH=6,0 und pH=6,4.

Abbildung 14 und Abbildung 15 zeigen die Ergebnisse von 5 Versuchen zur Zinkremobilisierung aus vorbeladenem Kaolinit mit und ohne Zusatz von NTA, wobei Sedimentoberfläche, NTA-Konzentration und die Zink-Beladung des Sediments variiert wurden. Die wichtigsten Meßergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt, im Anhang befinden sich die kompletten Meßwerttabellen A18 - A22.

- **Zinkremobilisierung aus Kaolinit ohne NTA-Zusatz**

Überraschenderweise wurde schon bei den Blindversuchen, die in den o.a. Abbildungen mit dargestellt sind, eine Desorption von Zink beobachtet, die nur auf einem Ionenaustausch von Natrium gegen Zinkionen beruhen kann. Die nach 800 - 1000 Stunden Reaktionszeit gemessenen Zinkkonzentrationen betragen 170 - 250 µg/l Zn, d.h. damit ist der Gleichgewichtszustand zu 60 - 90 % erreicht.

- **Zeitlicher Verlauf der Remobilisierung in Gegenwart von NTA**

Wie schon die Immobilisierung verläuft auch die Remobilisierung, sowohl im Blindversuch als auch mit NTA-Zusatz, sehr langsam, nämlich in einem Zeitmaßstab von einigen hundert Stunden. Nach ca. 1000 Stunden ist in allen Versuchen ein Plateauwert der Zinkkonzentration in der Lösung erreicht. Diese Werte sind in der o.a. Tabelle 6 enthalten.

- **Einfluß der Größe der Kontaktfläche auf die Remobilisierungsrate**

Bei Reaktionszeiten von 1000 Stunden ist die Zinkkonzentration umso mehr an den Gleichgewichtszustand angenähert, je größer die Kontaktfläche zwischen Wasserphase und Sediment und die Beladung des Sedimentes ist. Dies zeigen die Ergebnisse der Versuche R3Zn bis R5Zn in Tabelle 6. Bei Anstieg der Kontaktfläche von 4,9 auf 15,9 cm<sup>2</sup> nimmt die remobilisierte Zinkmenge von 65 auf 95 % (Blindversuche) bzw. 35 auf 71 % (2000 µg/l NTA) des berechneten Gleichgewichtswertes zu.

- **Einfluß der Kaolinitbeladung auf die Remobilisierungsrate**

In Tabelle 6 (Versuch R1Zn und R2Zn) bzw. Abbildung 14 sind die Ergebnisse von zwei Versuchsgruppen (Blind- und NTA-Versuch) enthalten, in denen die Kontaktoberfläche und Sedimentbeladung unterschiedlich sind. Trotz eines erheblich geringeren Oberflächenquerschnitts bei Versuch R1Zn wird infolge der höheren Ausgangsbeladung im Vergleich zu Versuch R2Zn bei Zusatz von 850 µg/l NTA nach 800 Stunden praktisch die gleiche Zinkkonzentration erhalten. Das bedeutet, daß die Sedimentbeladung gegenüber der Kontaktoberfläche den größeren Einfluß aufweist.

**Tabelle 6: Meßergebnisse der Zinkremobilisierung**

Vers.-Nr.	R1Zn	R2Zn	R3Zn	R4Zn	R5Zn
NTA-Konz.	850 µg/l		2000 µg/l		
Sedimentquerschnittsfläche	4,9 cm <sup>2</sup>	15,9 cm <sup>2</sup>	4,9 cm <sup>2</sup>	10,8 cm <sup>2</sup>	15,9 cm <sup>2</sup>
Sedimentbeladung mit Zink	325 µg/g	186 µg/g	186 µg/g	186 µg/g	186 µg/g
<b>Versuch ohne NTA</b>					
Plateauwert der Zinkkonzentration	260 µg/l	200 µg/l	130 µg/l	170 µg/l	190 µg/l
Gleichgewichtswert der Zn-Konz.	420 µg/l	210 µg/l	200 µg/l	200 µg/l	200 µg/l
Prozent des Gleichgewichtswertes	62 %	95 %	65 %	85 %	95 %
<b>Versuch mit NTA</b>					
Plateauwert der Zinkkonzentration	450 µg/l	480 µg/l	300 µg/l	520 µg/l	600 µg/l
Gleichgewichtswert der Zn-Konz.	700 µg/l	500 µg/l	850 µg/l	850 µg/l	850 µg/l
Prozent des Gleichgewichtswertes	64 %	96 %	35 %	61 %	71 %

- **Einfluß der NTA-Konzentration auf die Remobilisierungsrate**

Werden den Systemen 850 µg/l NTA zugesetzt, so steigen die Zinkkonzentrationen über den Versuchsverlauf auf Werte von 400 - 500 µg/l an. Dies entspricht 65 - 95 % des Gleichgewichtswertes. Bei Steigerung der NTA-Konzentration auf 2000 µg/l erhöhen sich die Zinkkonzentrationen bei gleicher Ausgangsbeladung des Kaolinites auf Werte zwischen 300 und 600 µg/l Zn. Dies entspricht je nach der Kontaktoberfläche (Tabelle 6, Versuch R3Zn bis R5Zn) 35 bis 71 % des Gleichgewichtswertes.

Bei gleicher Vorbeladung des Kaolinites und gleicher Kontaktoberfläche (Tabelle 6, Versuch R2Zn und R5Zn) bewirkt die Erhöhung der NTA-Konzentration von 850 µg/l auf 2000 µg/l NTA einen Rückgang des Remobilisierungsumsatzes von 96 % auf 71 %. Außerdem trat, wie aus den Umsatzkurven (Abbildung 14 auf Seite 25 und) Abbildung 15 auf Seite 26) zu ersehen ist, durch diese Erhöhung der NTA-Konzentration keine signifikante Beschleunigung der Remobilisierung ein.

Wie später gezeigt wird (Abschnitt 7.4), können diese Effekte durch entsprechende Wahl der Diffusionskoeffizienten richtig beschrieben werden. Die Berechnungen ergaben, daß der Diffusionskoeffizient der NTA-Species um eine Zehnerpotenz kleiner angenommen werden muß als der der freien Metallionen, um den Reaktionsverlauf vernünftig wiederzugeben. Dies bedeutet, daß der Stofftransport vornehmlich über die freien Zinkionen erfolgt und die NTA-Species keinen großen Beitrag hierzu leisten.

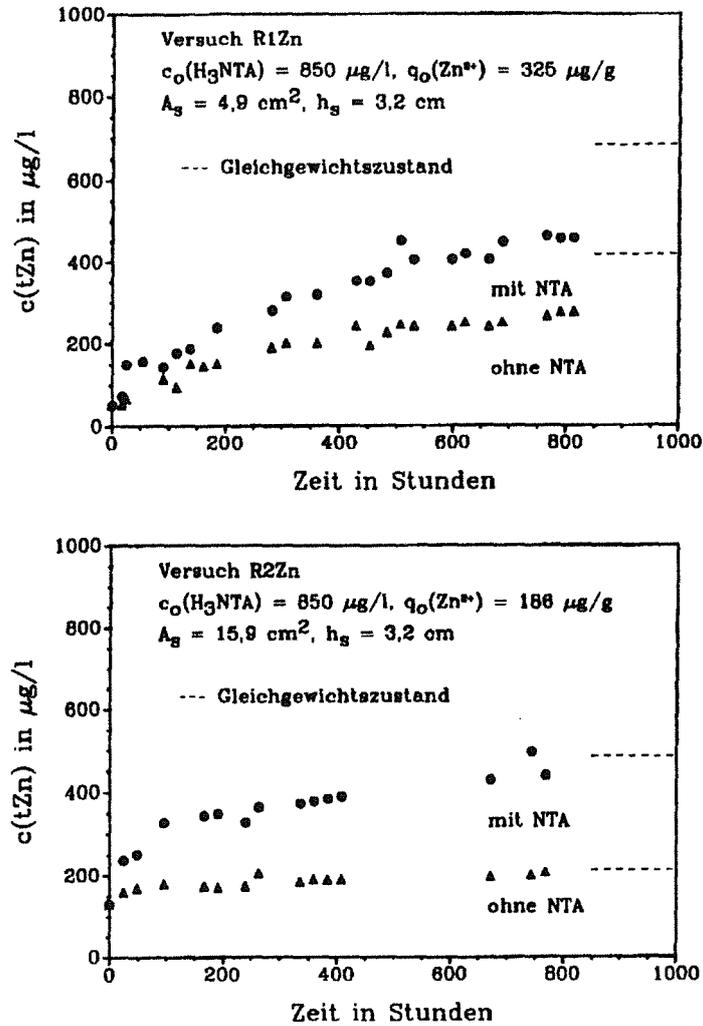


Abbildung 14. Kinetik der Desorption von Zink an Kaolinitsschichten mit unterschiedlichen Querschnittsflächen bei einer NTA-Konzentration von  $850 \mu\text{g/l}$

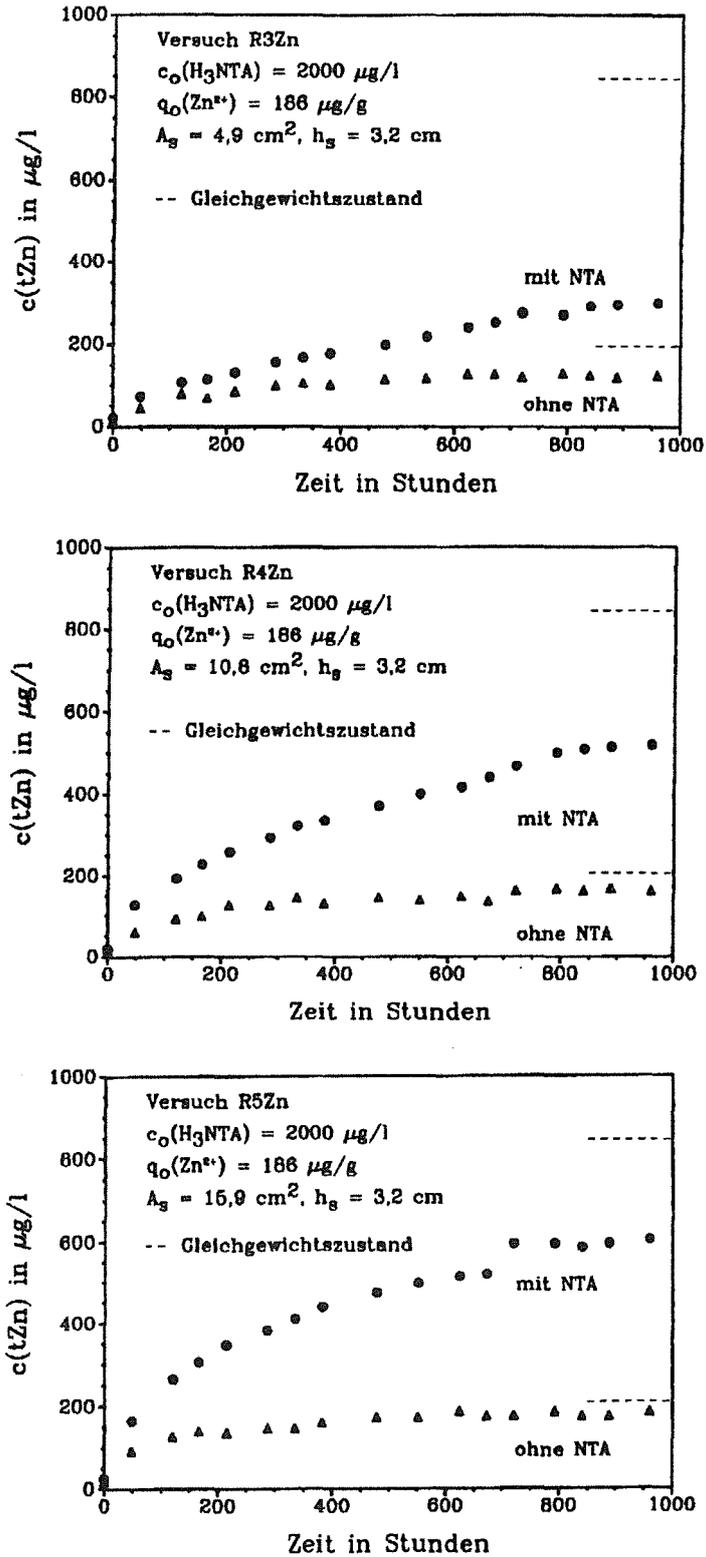


Abbildung 15. Kinetik der Desorption von Zink an Kaolinitsschichten mit unterschiedlichen Querschnittsflächen bei einer NTA-Konzentration von  $2000 \mu\text{g/l}$

## 6. Modell zur mathematischen Beschreibung der Schwermetallmobilisierung

### 6.1 Modellvorstellung

Zur theoretischen Beschreibung der Remobilisierung wird von einem einfachen System mit einer volumenmäßig begrenzten ideal durchmischten stationären Wasserphase und einer Tonmineralphase mit endlicher Dicke ausgegangen, wie es in der untenstehenden Abbildung 16 schematisch dargestellt ist.

Bringt man NTA in die Lösungsphase ein, wird die Gleichgewichtslage des Systems gestört. Während sich die Gleichgewichte in der Wasserphase praktisch spontan neu einstellen, wird der Gleichgewichtszustand zwischen Wasserphase und dem Sediment erst nach Wochen oder Monaten erreicht. Dabei wird von einem diffusionskontrollierten Stoffaustausch zwischen den beiden Phasen ausgegangen, bei dem Schwermetallionen als freie Ionen und als NTA-Komplexe transportiert werden können. Während das System dem neuen Gleichgewichtszustand zustrebt, sind die Konzentrationen in der Lösung von der Zeit, die Konzentrationen und Beladungen im Sediment von der Zeit und vom Ort abhängig.



Abbildung 16. Schematische Darstellung des Modellsystems

Die modellmäßige Beschreibung der Remobilisierung wird im folgenden am Beispiel des Kupfers erläutert. Dabei wird eine Sedimentphase betrachtet, die mit Kupfer- und Natriumionen vorbeladen ist. Im Interstitialwasser und in der Lösungsphase sind  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_3\text{NTA}$  und  $\text{NaCuNTA}$  enthalten. Weiterhin wird von folgenden Annahmen ausgegangen:

- Am Stoffaustausch sind die Ionen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NTA}^{3-}$  und  $\text{CuNTA}^-$  beteiligt. Der Einfluß von  $\text{H}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen sowie von weiteren NTA-Species wird vernachlässigt, da die Experimente nur im Bereich zwischen  $\text{pH} = 5,8 - 6,4$  durchgeführt wurden.
- Der Stofftransport erfolgt eindimensional, daher gilt die Modellvorstellung nur für den stationären Fall. Will man die Stoffaustauschvorgänge in einem Fließgewässer beschreiben, so muß neben der Diffusion auch ein konvektiver Transport berücksichtigt werden, der durch die Bewegung des Wassers in Fließrichtung bewirkt wird. In diesem Fall sind die Konzentrationen

nen in der Lösung und die Profile im Sediment auch eine Funktion der Ortskoordinate in Fließrichtung.

- Die Diffusion ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die Einstellung der Gleichgewichte in Lösung und Sedimentphase erfolgt so schnell, daß sie keinen Einfluß auf den Transportprozeß hat.
- Die individuellen Diffusionskoeffizienten und Aktivitäten der beteiligten Species sind konstant und in der Lösung und im Interstitialwasser gleich groß.
- Die Sorptionsplätze des Tonminerals sind ausschließlich mit  $Na^+$  - und  $Cu^{2+}$ -Ionen besetzt, die Sorption von Anionen spielt keine Rolle. Für das Austauschgleichgewicht der  $Cu^{2+}$ -Ionen zwischen Tonmineral und Interstitialwasser gilt eine LANGMUIR-Isotherme, der Einfluß von  $H^+$ -Ionen auf das Sorptionsgleichgewicht wird im untersuchten Bereich von  $pH = 5,8 - 6,4$  entsprechend den Ergebnissen aus 5.4.2.1 vernachlässigt.
- Beim Stofftransport zwischen Lösung und Sedimentphase wird ein Film der Dicke  $\delta_f$  mit einem linearen Konzentrationsgradienten angenommen.

## 6.2 Ableitung der Berechnungsgleichungen

Zur Vereinfachung der mathematischen Formulierung werden folgende Indizes als Abkürzungen für die beteiligten Species eingeführt:

$$1 = Na^+ ; 2 = Cu^{2+} ; 3 = Cl^- ; 4 = NTA^{3-} ; 5 = CuNTA^-$$

### • Massenbilanzen für die Sedimentphase

Die Diffusion der Ionenspecies innerhalb der Tonmineralschicht läßt sich über das System der Differentialgleichungen (3) - (6) beschreiben, das aus den Massenbilanzen für die einzelnen Konstituenten um ein differentielles Schichtelement erhalten wird:

$$Na^+: \varepsilon \frac{\partial c_{1,S}}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \rho_K \frac{\partial q_{1,S}}{\partial t} + \varepsilon \operatorname{div} J_{1,S} = 0 \quad (3)$$

$$Cu^{2+}: \varepsilon \frac{\partial c_{2,S}}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial c_{5,S}}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \rho_K \frac{\partial q_{2,S}}{\partial t} + \varepsilon \operatorname{div} J_{2,S} = 0 \quad (4)$$

$$Cl^-: \frac{\partial c_{3,S}}{\partial t} + \operatorname{div} J_{3,S} = 0 \quad (5)$$

$$NTA^{3-}: \frac{\partial c_{4,S}}{\partial t} + \frac{\partial c_{5,S}}{\partial t} + \operatorname{div} J_{4,S} + \operatorname{div} J_{5,S} = 0 \quad (6)$$

mit

$c_{i,S}$	=	Konzentration der Komponente i im Interstitialwasser
$t$	=	Zeit
$\varepsilon$	=	Porosität der Schicht
$\rho_K$	=	Dichte des Tonminerals
$q_{i,S}$	=	Beladung des Kaolinites mit der Komponente i

$J_{i,s}$  = flächenbezogener Stoffstrom der Komponente i im Sediment

$\frac{\partial c_{i,s}}{\partial t}$  = zeitliche Änderung der Konzentration der Komponente i im Intertitialwasser

$\frac{\partial q_{i,s}}{\partial t}$  = zeitliche Änderung der Tonmineralbeladung mit der Komponente i

$\text{div } J_{i,s}$  = lokale Änderung der flächenbezogenen Ionenflüsse

Die Größen  $J_{i,s}$  sind die flächenbezogenen Ionenflüsse, die über die Elektroneutralitätsbedingung

$$\sum_j z_j J_{j,s} = 0 \quad (7)$$

gekoppelt sind. Mit Hilfe der NERNST- PLANCK- Gleichungen

$$J_i = -D_i \left[ \text{grad } c_i + z_i c_i \frac{F}{RT} \text{grad } \Phi \right] \quad (8)$$

mit

$J_i$  = flächenbezogener Ionenfluß der Komponente i

$D_i$  = Diffusionskoeffizient der Komponente i

$\text{grad } c_i$  = Konzentrationsgradient der Komponente i

$z_i$  = Ladungszahl der Komponente i

$c_i$  = Konzentration der Komponente i

$F$  = FARADAY-Konstante

$R$  = universelle Gaskonstante

$T$  = absolute Temperatur

$\text{grad } \Phi$  = Gradient des elektrischen Potentials

und Gleichung (7) ergibt sich analog zu HWANG et al. /19/ und LASAGA /23/:

$$J_{i,s} = -D_i \frac{\partial c_{i,s}}{\partial z} + D_i \frac{z_i c_{i,s}}{\sum_j D_j z_j^2 c_{j,s}} \frac{\partial}{\partial z} \sum_j D_j z_j c_{j,s} \quad (9)$$

Der erste Summand in Gleichung (9) beschreibt den Ionenfluß aufgrund der Konzentrationsgradienten, der zweite Summand den Einfluß des elektrischen Potentials.

Die Gleichungen (3) - (6) sind gekoppelte, partielle Differentialgleichungen 2. Ordnung, die die zeitliche und lokale Änderung der Specieskonzentrationen und -Beladungen innerhalb der Tonmineralschicht beschreiben.

Dieses Gleichungssystem ist über Rand- und Nebenbedingungen zu lösen, deren Ableitung im Anhang ausführlich dargestellt ist. Dort ist auch das angewandte Lösungsverfahren beschrieben.

Zur Simulation der Stofftransportkinetik wurden die Rechenprogramme "REMO1" und "IMMO1" entwickelt. Das Programm "IMMO1" ist eine modifizierte Version von "REMO1", das speziell auf die Berechnung der Immobilisierungskinetik zugeschnitten ist. Da bei der Immobilisierung die

Species  $NTA^{3-}$  und  $Me - NTA^-$  unberücksichtigt bleiben, konnte der Algorithmus vereinfacht werden. Beide Versionen gestatten eine Berechnung ohne und mit Einbeziehung der Filmdiffusion. Die Programme sind in der Programmiersprache *FORTRAN 77* geschrieben und umfassen ca. 2000 Befehlszeilen. Sie sind auf einem Personalcomputer (z.B. AT 80386 mit Coprozessor) lauffähig. Die Lösung des Differentialgleichungssystems erfolgt in den Programmen mit Hilfe eines Differenzenverfahrens (vgl. Anhang Abschnitt 13.1). Die Rechenzeit kann als Folge einer großen Anzahl von Rechenschritten mehrere Stunden betragen.

## 7. Auswertung der Meßergebnisse

Die Anwendung des Modells erfordert die Kenntnis der individuellen Diffusionskoeffizienten der beteiligten Ionenspecies sowie der Dicke des Stoffübergangsfilms zwischen Sediment und Lösung. Die Diffusionskoeffizienten können zum Teil aus der Literatur entnommen werden. Die Filmdicke muß entweder über die Versuchsbedingungen oder über eine Anpassung der Berechnungsergebnisse an Meßdaten ermittelt werden. Um den entwickelten Modellansatz zu verifizieren, wurden sowohl die Diffusionskoeffizienten als auch die Filmdicke durch rechnerische Anpassung bestimmt und mit Angaben in der Literatur verglichen.

### 7.1 Ermittlung der Diffusionskoeffizienten von Kupfer und Zink aus Immobilisierungsexperimenten

Das Programm "IMMO1" liefert als Ergebnis die Schwermetallkonzentration der Lösungsphase als Funktion der dimensionslosen Zeit  $\tau$ . Diese Größe ist mit der Zeit  $t$  über folgende Beziehung verknüpft (vgl. auch Anhang Abschnitt 13.1):

$$\tau = \frac{D_o}{h_s^2} t \quad (10)$$

$D_o$  ist ein Referenz-Diffusionskoeffizient, die Größe  $h_s$  bezeichnet die Höhe der Sedimentschicht. Geht man zunächst davon aus, daß die Diffusionskoeffizienten aller beteiligten Ionen gleich groß sind, so kann für  $D_o$  der Diffusionskoeffizient des betrachteten Schwermetallions eingesetzt werden. Durch Variation des Diffusionskoeffizienten kann der berechnete Konzentrationsverlauf der Schwermetallionen in der Lösung an das Experiment angepaßt werden. Ausgehend von einem Schätzwert läßt sich zu jedem Zeitpunkt der Messung mit Hilfe der Beziehung (10) ein entsprechendes  $\tau_i$  berechnen. Zu jedem  $\tau_i$  ermittelt man den zugehörigen Wert der Lösungskonzentration  $c_{i,ber}$  und bestimmt die Summe der Abweichungen zwischen berechneter und gemessener Lösungskonzentration. Die beste Anpassung ist dann erreicht, wenn die Summe aller positiven und negativen Abweichungen gleich Null ist und man den Anfangspunkt der Mobilisierungsreaktion als "fehlerfrei" annimmt.

Eine andere Möglichkeit des Angleichs besteht darin, zu jeder gemessenen Konzentration den entsprechenden berechneten  $\tau_i$ -Wert zu ermitteln und über Gleichung (10) den zugehörigen Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Durch Mittelwertbildung ergibt sich dann ein mittlerer Diffusionskoeffizient mit Standardabweichung.

### 7.1.1 Berücksichtigung der Volumenänderung durch die Probenahme

Wird die Volumenabnahme der Lösung als Folge der Probenahme bei der Berechnung berücksichtigt, so kann die Größe  $D_0$  nur durch iterative Anpassung ermittelt werden. Mit Hilfe eines Schätzwertes für  $D_0$  werden zunächst die Zeitpunkte der Probenahme  $t_{i,p}$  über Gleichung (10) in die entsprechenden  $\tau_{i,p}$ -Werte umgerechnet und mit den zugehörigen Lösungsvolumina in das Rechenprogramm eingelesen. Während der Rechnung wird die aktuelle Zeit  $\tau$  ständig mit den Probenahmezeiten  $\tau_{i,p}$  verglichen und das Lösungsvolumen ggf. korrigiert. Das Ergebnis der Berechnung wird anschließend mit Hilfe der Meßdaten ausgewertet. Man erhält so einen verbesserten Wert für  $D_0$ , mit dem die Berechnung erneut durchgeführt werden muß. Dieser iterative Angleich wird solange wiederholt, bis der Wert von  $D_0$  konstant ist. In der Regel sind 3 – 4 Iterationsschritte erforderlich. In der nachstehenden Abbildung 17 ist der Einfluß der Probenahme auf den zeitlichen Verlauf der Zinkkonzentration eines Immobilisierungsversuches dargestellt. Ohne Berücksichtigung der Probenahme werden durch die Berechnung zu hohe Lösungskonzentrationen vorgetäuscht. Wird die Probenahme berücksichtigt, so resultieren niedrigere Konzentrationen, wie sie auch experimentell erhalten wurden. Blicke die Probenahme unberücksichtigt, so würden sich bei der Anpassung Diffusionskoeffizienten ergeben, die um einen Faktor 2-3 zu groß wären. Der Unterschied im Kurvenverlauf zeigt somit, daß die Probenahme bei der Berechnung nicht vernachlässigt werden kann.

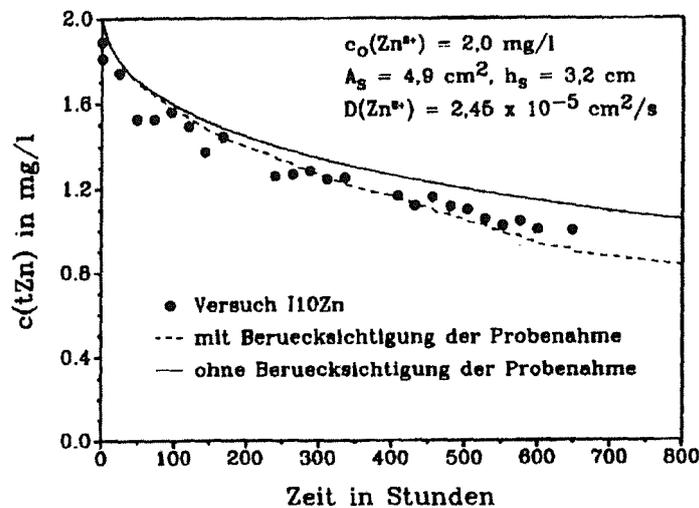


Abbildung 17. Einfluß der Volumenänderung durch die Probenahme auf den zeitlichen Verlauf der Lösungskonzentration bei der Sorption von Zinkionen

### 7.1.2 Beitrag des Grenzfilms beim Stofftransport zwischen Sediment und Wasserphase

Die Filmdiffusion kann bei der Berechnung über die Größe  $\alpha$  berücksichtigt werden. Sie verknüpft die Filmdicke  $\delta_F$  mit der Höhe der Tonmineralschicht  $h_s$  (vgl. Anhang Abschnitt 13.1):

$$\alpha = \frac{h_s}{\delta_F} \quad (11)$$

Bei vorgegebener Höhe  $h_s$  entsprechen unterschiedliche  $\alpha$  verschiedenen Filmdicken. Wird  $\alpha$  unendlich groß, so ist die Filmdicke gleich Null und die Filmdiffusion spielt keine Rolle. Im umgekehrten Fall für  $\alpha \rightarrow 0$  befindet sich ein unendlich dicker Übergangsfilm zwischen der freien Lösung und dem Sediment.

Tabelle 7 zeigt Ergebnisse einer rechnerischen Auswertung. Es wurden unterschiedliche Werte für  $\alpha$  angenommen und die Diffusionskoeffizienten über die bereits beschriebene Anpassung ermittelt. Zur Beurteilung der Übereinstimmung von Rechnung und Experiment diente die mittlere Fehlerquadratsumme der Abweichungen zwischen den berechneten und gemessenen Lösungskonzentrationen, die mit abnehmender Filmdicke kleiner wird. Die beste Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment wird bei einer Filmdicke von Null erhalten, d.h. wenn die Filmdiffusion vernachlässigt wird. Damit wird auch der ermittelte Diffusionskoeffizient kleiner.

**Tabelle 7: Diffusionskoeffizienten und mittlere Fehlerquadratsummen in Abhängigkeit unterschiedlicher Filmdicken bei der Anpassung von Versuch I10Zn**

$\alpha$	$\delta_f$	$D_o \cdot 10^5$	$\frac{1}{n} \sum \Delta c_i^2$
	[ $\mu m$ ]	[ $cm^2/s$ ]	[ $\mu g^2/l^2$ ]
$\infty$	0	2,34	32,4
260	119	2,49	47,0
100	320	2,71	65,9

Im Experiment läßt sich die Filmdicke über die Strömungsverhältnisse an der Oberfläche des Sediments mit Hilfe der REYNOLDS-Zahl abschätzen:

$$Re = \frac{u_f l}{\nu} \quad (12)$$

Nimmt man die Lösung als rotierenden Zylinder an, so erhält man bei einer Rührerdrehzahl von ca. 300 U/min am Rand des Versuchsgefäßes eine maximale Strömungsgeschwindigkeit von  $u_f = 1,89 \text{ m/s}$  (Radius des Gefäßes: 6 cm). Als charakteristische Überströmungslänge wird der Durchmesser des Behälters (ca. 4,5 cm) eingesetzt. Reibungseffekte, Strömungswiderstände und Geschwindigkeitsgradienten in der Lösung werden bei dieser Betrachtung vernachlässigt. Mit der kinematischen Viskosität von Wasser bei 25°C von  $\nu = 1,65 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$  resultiert damit für die REYNOLDS-Zahl ein oberer Grenzwert von  $Re = 52$ . Da der erhaltene Wert weit unter dem Turbulenzwert liegt, kann man von einer laminaren Überströmung der Sedimentoberfläche ausgehen. Durch die laminare Unterschicht werden Unterschiede in der Oberflächenrauigkeit zugedeckt. Damit ist die Filmdicke  $\delta_f$  mindestens so groß wie die Oberflächenrauigkeit der Schicht /21/, /30/. 96,8% der Tonmineralpartikeln haben einen Durchmesser, der kleiner als  $10 \mu m$  groß ist. Würde die obere Teilchenschicht aus den größten Partikeln bestehen, so müßte die Filmdicke mindestens  $10 \mu m$  groß sein. In diesem Fall ist  $\alpha < 3200$ . In Abbildung 18 ist der Einfluß der Filmdicke auf den Verlauf der Lösungskonzentration bei der Sorption dargestellt.

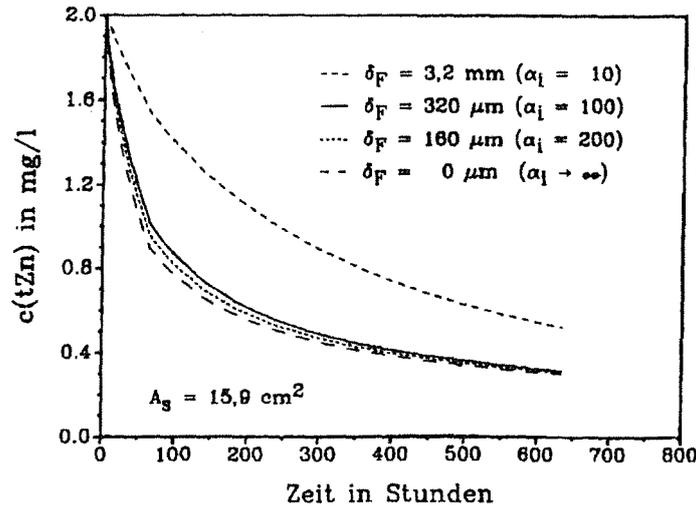


Abbildung 18. Einfluß der Filmdicke auf den zeitlichen Verlauf der Lösungskonzentration bei der Immobilisierung von Zink

Im Bereich der Filmdicken von  $0 - 320 \text{ }\mu\text{m}$  ( $100 < \alpha < 3200$ ) sind die Unterschiede zwischen den Kurven so gering, daß die Wahl der Filmdicke praktisch keinen Einfluß auf das Ergebnis der Berechnung hat.

Die Vernachlässigung der Filmdiffusion erscheint somit sowohl vom Standpunkt der rechnerischen Anpassung als auch bezüglich der Abschätzung der Filmdicke von den Versuchsbedingungen her gerechtfertigt.

### 7.1.3 Ermittelte Diffusionskoeffizienten und Vergleich mit der Literatur

In Tabelle 8 sind die ermittelten Diffusionskoeffizienten für die Immobilisierung von Kupfer und Zink zusammengefaßt. Bei Versuchen, die unter identischen Bedingungen durchgeführt wurden, ist jeweils der Mittelwert angegeben.

Die Diffusionskoeffizienten für Zink und Kupfer wurden unter der Annahme ermittelt, daß die Koeffizienten aller beteiligten Species ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  und  $\text{Zn}^{2+}$  bzw.  $\text{Cu}^{2+}$ ) gleich groß sind. Zum Vergleich wurden auch Berechnungen durchgeführt, in denen die Koeffizienten der Natrium- und Chloridionen um eine Zehnerpotenz variiert wurden. Dabei zeigte sich, daß die Größe der Koeffizienten praktisch keinen Einfluß auf den berechneten Verlauf der Schwermetallkonzentration ausübt. Die Erklärung für dieses überraschende Ergebnis ist der hohe Gehalt an NaCl in den Versuchslösungen im Vergleich zu den Schwermetallkonzentrationen. Da bei allen Berechnungen die Diffusionskoeffizienten der o.a. Ionen der Einfachheit halber gleich groß gesetzt wurden, ist in den folgenden Tabellen und Abbildungen nur der Diffusionskoeffizient von Zink bzw. Kupfer angegeben.

**Tabelle 8: Ermittelte Diffusionskoeffizienten bei der Immobilisierung von Kupfer und Zink**

**Kupferversuche**

Vers.-Nr.	$c_0(\text{Cu}^{2+})$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	Mittlerer Diff. – Koeff.: $D(\text{Cu}^{2+}) \cdot 10^5$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]	
		Anpassung über Konz.-Ausgleich	Anpassung über Diff.-Koeff.
11CU	1000	0,57	$0,98 \pm 0,85$
12CU	1000	0,61	$0,58 \pm 0,21$
13CU,15CU	1000	0,46	$0,63 \pm 0,37$
14CU	1000	0,61	$0,64 \pm 0,16$

**Zinkversuche**

Vers.-Nr.	$c_0(\text{Zn}^{2+})$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	Mittlerer Diff. – Koeff.: $D(\text{Zn}^{2+}) \cdot 10^5$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]	
		Anpassung über Konz.-Ausgleich	Anpassung über Diff.-Koeff.
11Zn	1000	0,76	$1,48 \pm 0,83$
12Zn	1000	0,90	$1,31 \pm 0,54$
13Zn	1000	0,66	$1,20 \pm 0,61$
14Zn	2000	1,45	$1,49 \pm 0,48$
15Zn	2000	2,19	$2,37 \pm 0,83$
16Zn,17Zn	2000	2,40	$2,17 \pm 0,28$
18Zn,110Zn	2000	2,45	$1,93 \pm 0,62$
19Zn,111Zn	2000	1,61	$1,34 \pm 0,27$

**7.1.3.1 Diffusionskoeffizient des Kupfers**

Die ermittelten Diffusionskoeffizienten für Kupfer stimmen nach beiden Auswertemethoden (vgl. Abschnitt 7.1) gut überein. Sie betragen

- nach der Methode des Konzentrationsausgleichs  
 $(0,56 \pm 0,07) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$
- nach der Anpassung über den Diffusionskoeffizienten  
 $(0,71 \pm 0,18) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$

In der Literatur /22/ wird der entsprechende Diffusionskoeffizient für eine 0,0056 m  $\text{CuSO}_4$ -Lösung mit  $0,72 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  angegeben.

**7.1.3.2 Diffusionskoeffizient des Zinks**

Auch die ermittelten Diffusionskoeffizienten für Zink stimmen nach beiden Auswertemethoden (vgl. Abschnitt 7.1) gut überein. Sie betragen

- nach der Methode des Konzentrationsausgleichs  
 $(1,55 \pm 0,74) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$

- nach der Anpassung über den Diffusionskoeffizienten  
 $(1,65 \pm 0,44) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$

In der Literatur /22/ werden zwei Diffusionskoeffizienten angegeben: für eine 0,0044 m  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung ein Zahlenwert von  $0,71 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ , für eine 0,0001 m  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung ein Wert von  $1,38 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

## 7.2 Vergleich zwischen Experiment und Berechnung für die Immobilisierung

### 7.2.1 Immobilisierung von Kupfer an Kaolinit

In Abbildung 19 sind die berechneten und gemessenen Kupferkonzentrationen in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Die entsprechenden Angleichsrechnungen sind in Abschnitt 7.1, die Durchführung der Versuche ist in Abschnitt 5.5.2 beschrieben.

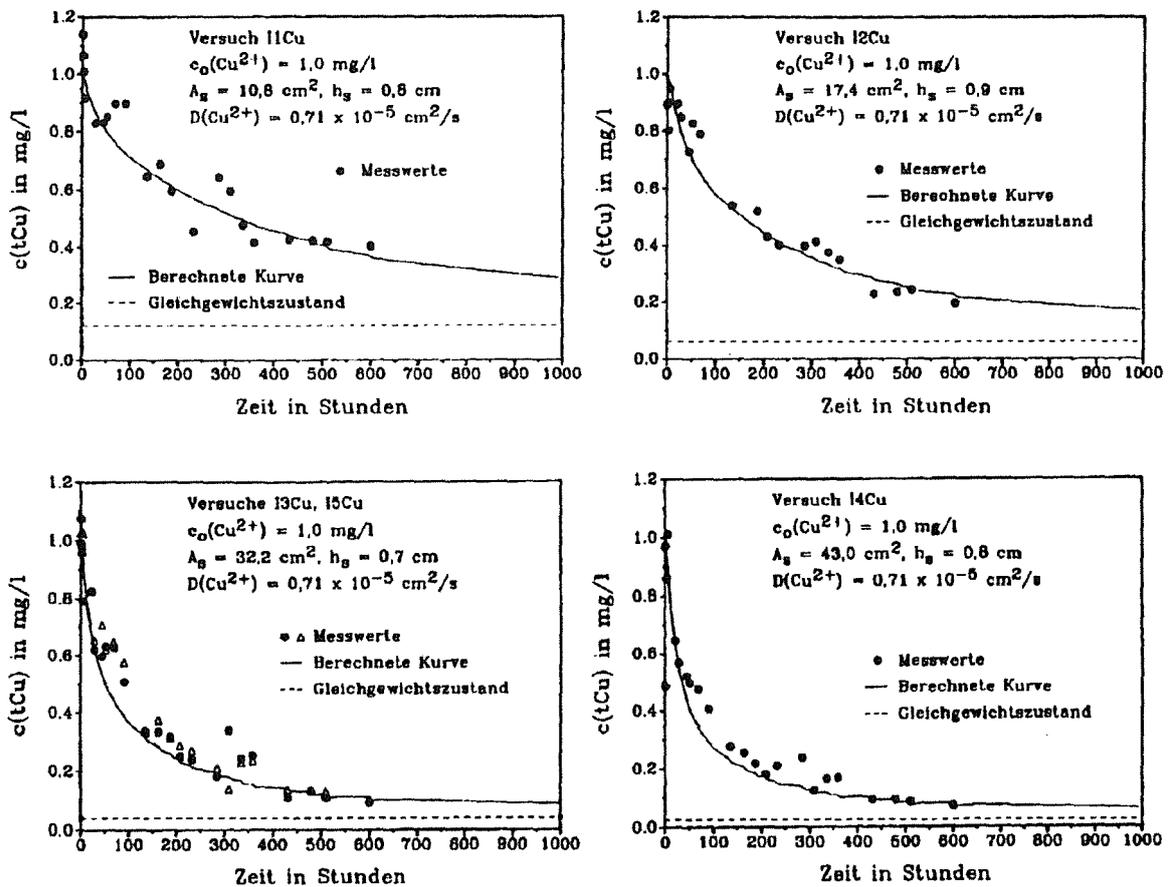


Abbildung 19. Berechnete und gemessene Immobilisierung von Kupfer an Kaolinit: Ausgangskonzentration: 1 mg/l Cu, unterschiedliche Kontaktflächen

Die Berechnung und die experimentellen Werte stimmen über den gesamten Versuchsverlauf gut überein. Der mittlere Diffusionskoeffizient des  $\text{Cu}^{2+}$ -Ions von

$$D(\text{Cu}^{2+}) = 0,71 \pm 0,18 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

beschreibt die Experimente mit ausreichender Genauigkeit und stimmt, wie bereits erwähnt, mit Literaturangaben gut überein.

## 7.2.2 Immobilisierung von Zink an Kaolinit

Es wurden Experimente mit zwei verschiedenen Anfangskonzentrationen, 1 mg/l Zn und 2 mg/l Zn, durchgeführt.

In Abbildung 20 und in Abbildung 21 sind die berechneten und gemessenen Zinkkonzentrationen in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Der Verlauf der Kurven ist ähnlich wie bei Kupfer, die Übereinstimmung von Rechnung und Experiment ist ebenfalls gut. Die Berechnungen wurden mit einem mittleren Diffusionskoeffizienten für Zink von  $D(\text{Zn}^{2+}) = 1,65 \pm 0,44 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  durchgeführt.

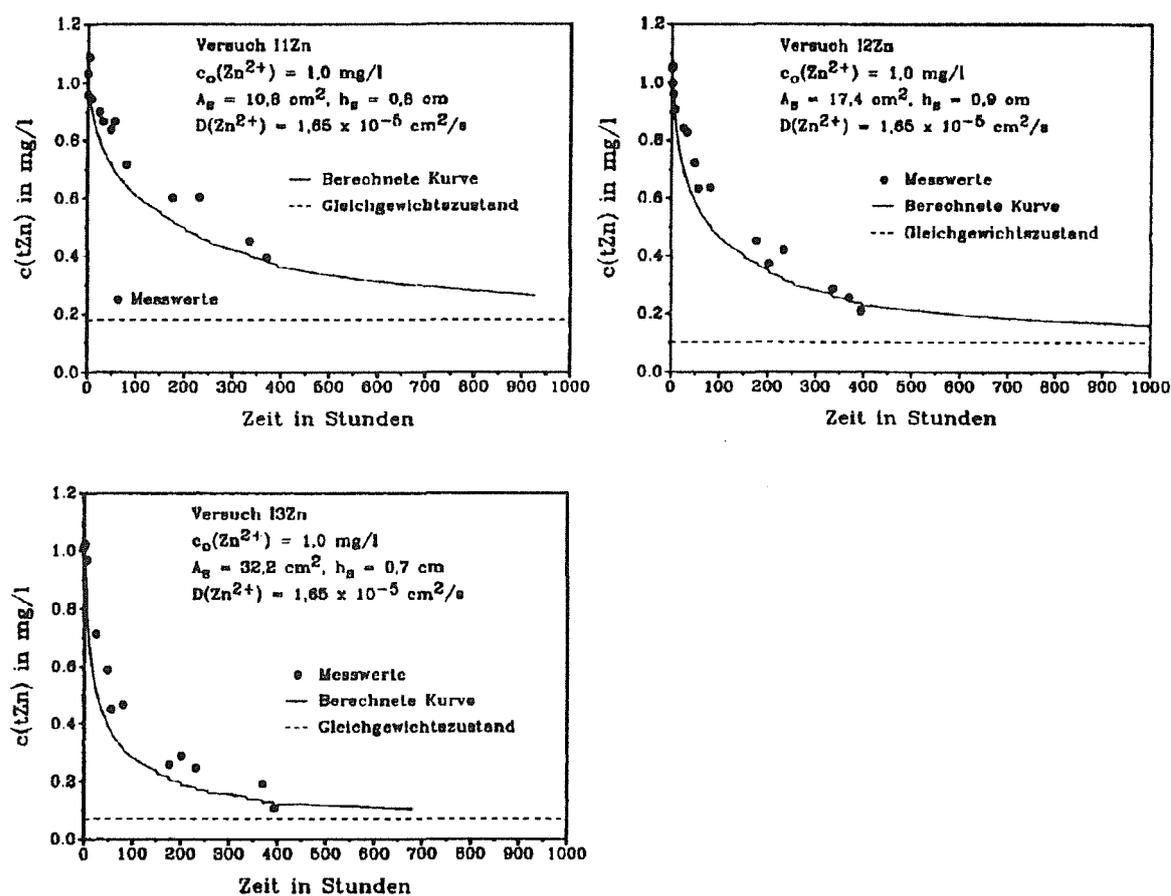


Abbildung 20. Berechnete und gemessene Immobilisierung von Zink an Kaolinit: Ausgangskonzentration: 1 mg/l Zn, unterschiedliche Kontaktflächen

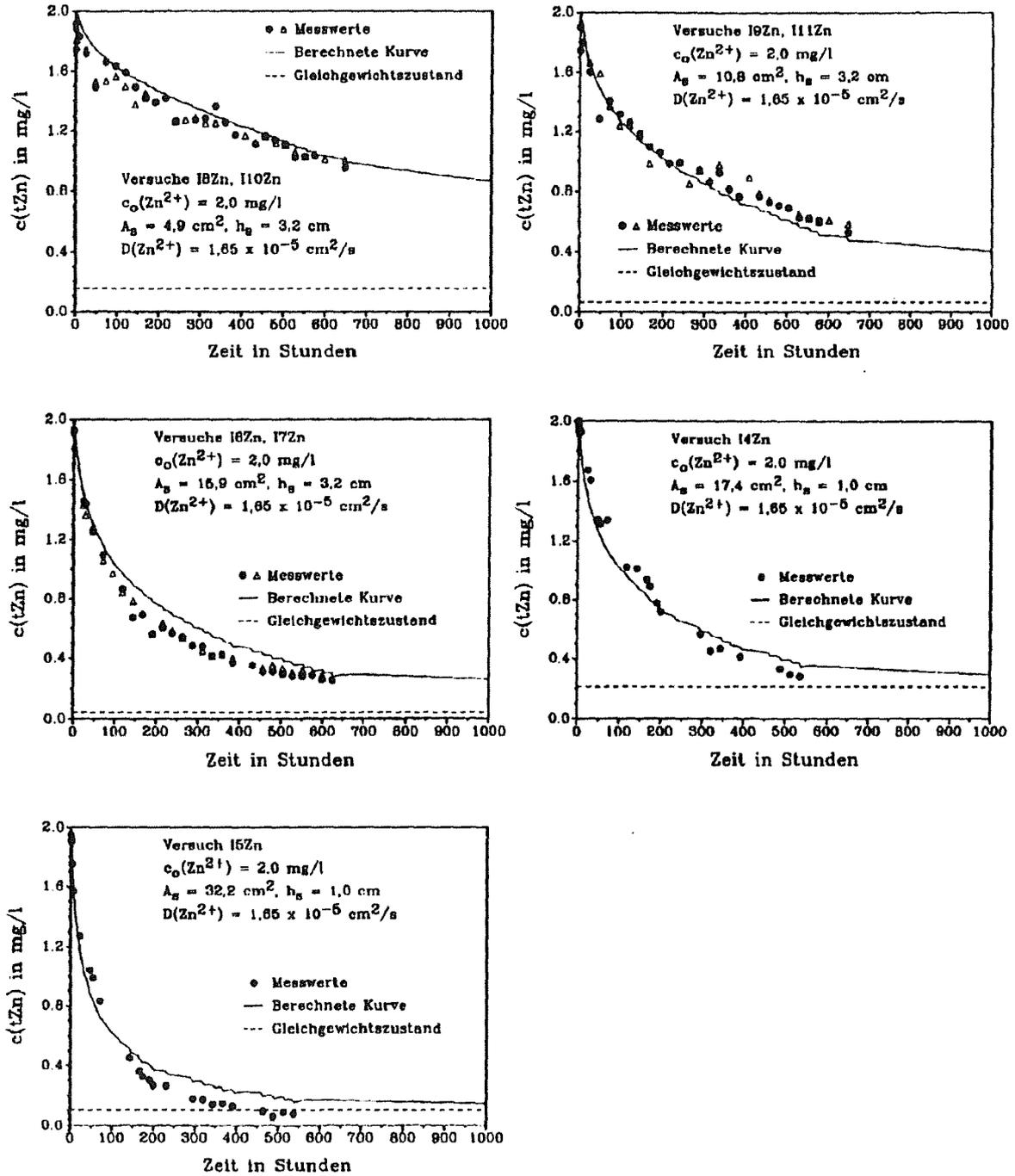


Abbildung 21. Berechnete und gemessene Immobilisierung von Zink an Kaolinit: Ausgangskonzentration: 2 mg/l Zn, unterschiedliche Kontaktflächen

### 7.3 Ermittlung der Diffusionskoeffizienten für die NTA-Species

Die Blindversuche wurden mit dem mittleren Diffusionskoeffizienten von  $D(\text{Zn}^{2+}) = 1,65 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  ausgewertet. Für die entsprechenden Berechnungen in Gegenwart von NTA war die Kenntnis der beiden Diffusionskoeffizienten für die NTA-Species  $\text{NTA}^{3-}$  und  $\text{ZnNTA}^-$  erforderlich.

Zur Ermittlung dieser Größen wurden folgende Angleichsrechnungen durchgeführt:

- Als erster Schritt wurden die Diffusionskoeffizienten von  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{NTA}^{3-}$  und  $\text{ZnNTA}^-$  als gleich groß angenommen. Die Anpassung ergab für das  $\text{Zn}^{2+}$  zu kleine Diffusionskoeffizienten, die um eine Zehnerpotenz unter den realistischen Werten lagen. Der experimentelle Verlauf der Remobilisierung konnte jedoch ausreichend genau beschrieben werden.
- Als nächster Schritt wurde angenommen, daß der Diffusionskoeffizient der NTA-Species um den Faktor 10 kleiner ist als der Diffusionskoeffizient von Zink. Hierdurch konnte ebenfalls eine befriedigende Übereinstimmung der Berechnung an den experimentellen Verlauf erhalten werden, die Diffusionskoeffizienten des  $\text{Zn}^{2+}$  lagen im Bereich, wie sie sich für die Immobilisierungsexperimente ergeben hatten.

Die im folgenden diskutierten Rechnungen wurden daher mit den Diffusionskoeffizienten  $D(\text{NTA}^{3-}) = D(\text{ZnNTA}^-) = 1,65 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  durchgeführt.

### 7.4 Vergleich der Ergebnisse der Remobilisierungsexperimente mit der Berechnung

In Abbildung 22 und Abbildung 23 sind die Ergebnisse der Experimente zur Remobilisierung von Zink den entsprechenden Berechnungen gegenübergestellt, wobei Experimente mit und ohne Zusatz von NTA dargestellt sind (vgl. Abschnitt 5.5.4).

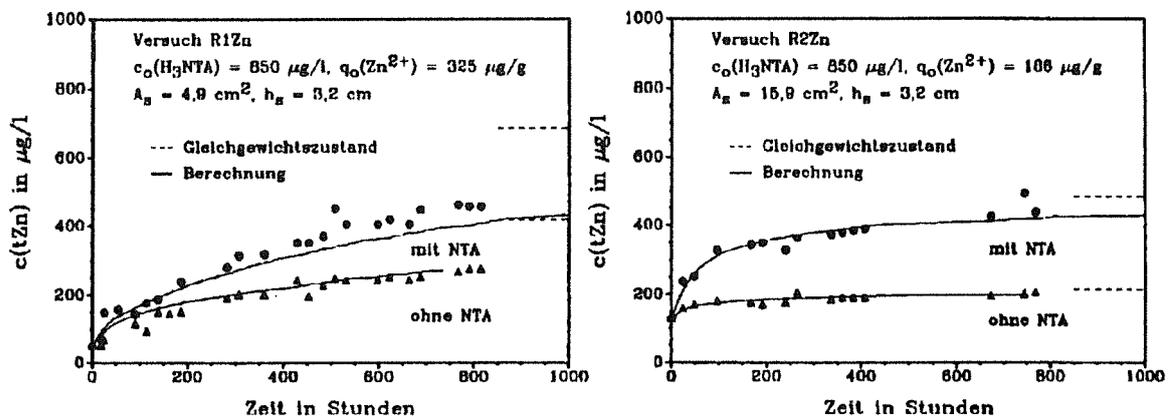


Abbildung 22. Berechnete und gemessene Konzentrationsverläufe bei der Remobilisierung von Zink:  $c_0(\text{NTA}) = 850 \mu\text{g/l}$ ,  $D(\text{Zn}^{2+}) = 1,65 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  
 $D(\text{NTA}^{3-}) = D(\text{ZnNTA}^-) = 1,65 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$

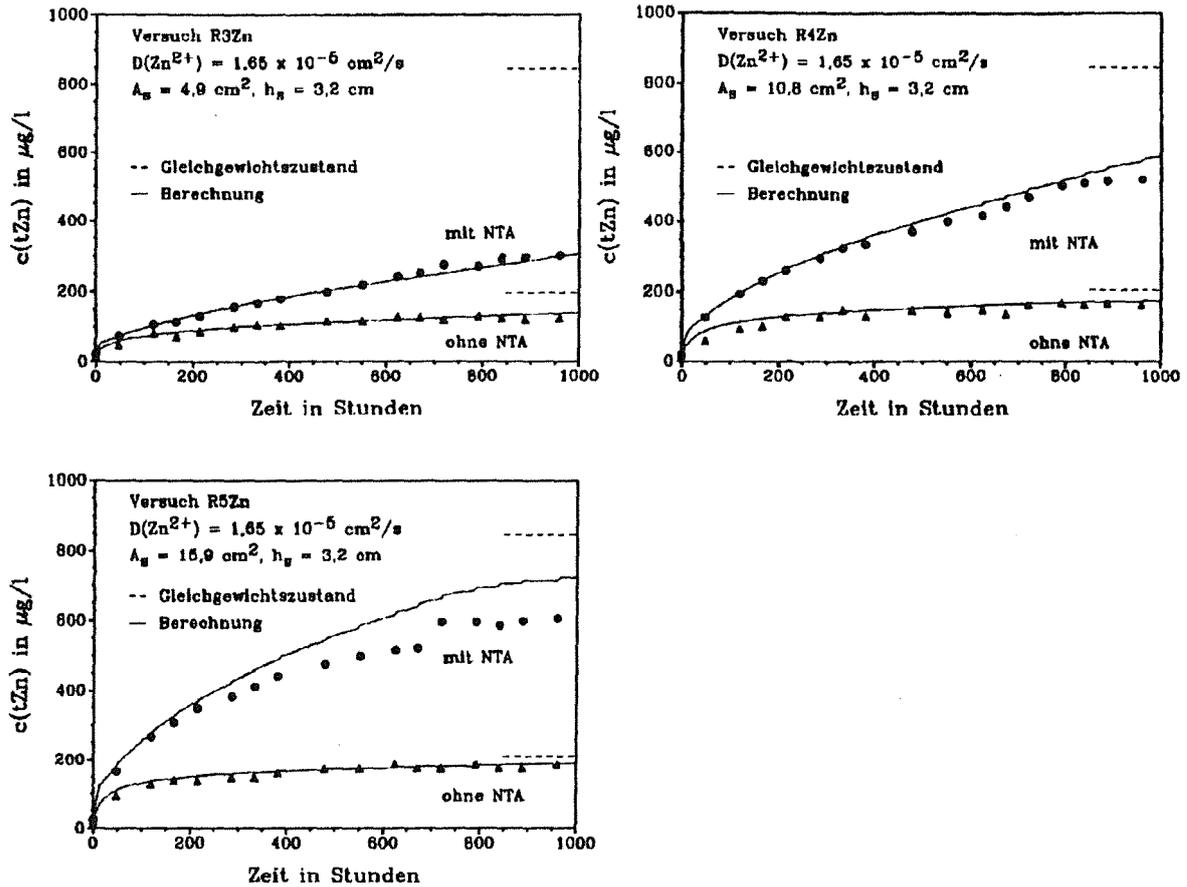


Abbildung 23. Berechnete und gemessene Konzentrationsverläufe bei der Remobilisierung von Zink an Kaolinitsschichten mit verschiedenen Querschnittsflächen  
 $c_0(\text{NTA}) = 2000 \mu\text{g/l}$ ,  $D(\text{Zn}^{2+}) = 1,65 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  
 $D(\text{NTA}^{3-}) = D(\text{ZnNTA}^-) = 1,65 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$

### 7.4.1 Zink-Remobilisierung ohne NTA-Zusatz

Die Konzentrationsverläufe zur Remobilisierung von Zink ohne NTA wurden mit dem mittleren Diffusionskoeffizienten von  $1,65 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  aus Tabelle 8 berechnet. Sie geben den experimentellen Verlauf gut wieder. Allerdings ist die Größe des Diffusionskoeffizienten bei dem vorgegebenen flachen Kurvenverlauf der Experimente - in den ersten Stunden verläuft die Remobilisierung des Zinks sehr rasch, anschließend sehr langsam - nicht relevant für eine gute Anpassung. Der experimentelle Verlauf könnte genauso gut mit einem um den Faktor 2-3 kleineren Diffusionskoeffizienten beschrieben werden.

### 7.4.2 Zink-Remobilisierung mit NTA-Zusatz

Die Konzentrationsverläufe bei der Zn-Remobilisierung mit NTA-Zusatz wurden berechnet, indem für die Diffusionskoeffizienten der Zinkionen und NTA-Species ein Verhältnis von 10 : 1 angenommen wurde. Diese erschienen auch rein physikalisch als sinnvoll. Geht man von dem oben angeführten Verhältnis von 10 : 1 aus, bedeutet dies, daß der Hauptbeitrag des Schwermetalltransports vom Sediment in die Wasserphase über freie unkomplexierte Zinkionen erfolgt.

Wird dagegen von gleich großen Diffusionskoeffizienten für die beteiligten Species ausgegangen, so wird ebenfalls eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Berechnung und Experiment erhalten. Allerdings ist diese Annahme wenig plausibel, da die Ionenbeweglichkeit der NTA-Species sicherlich kleiner ist als die der freien Zinkionen. Sofern man den Einfluß unterschiedlicher Konzentrations- und Potentialgradienten zwischen den beteiligten Species außer Acht ließe, würde in diesem Fall der Stofftransport in gleichen Anteilen sowohl über freie Zinkionen als auch über den NTA-Komplex erfolgen.

## 8. Tiefenprofile für die Mobilisierung von Zink

Für die Beurteilung der Mobilisierungsreaktionen ist nicht nur der zeitliche Verlauf der Konzentrationen in der Lösungsphase, sondern auch eine Aussage über die Eindringtiefe der entsprechenden Species in das Sediment von Bedeutung (vgl. Abschnitt 5.5.3).

### 8.1 Berechnete Tiefenprofile bei der Immobilisierung von Zinkionen

Das Programm "IMMO1" liefert neben den Lösungskonzentrationen auch die Konzentrationen und Beladungen an vorgegebenen Stützstellen innerhalb der Tonmineralschicht als Funktion der Zeit. Den Berechnungen liegen folgende Versuchsparmeter zugrunde:

Duchmesser der Schicht:	$A_s$	=	4,9 cm <sup>2</sup>
Schichthöhe	$h_s$	=	3,2 cm
Beladungszeit	$t$	=	984 h

Zur Auswertung muß die Beladungszeit nach Gleichung (10) in die dimensionslose Zeit  $\tau$  umgerechnet werden. Für die Größe  $D_0$  wurde dabei der mittlere Diffusionskoeffizient für Zink aus den Versuchen I8Zn und I10Zn eingesetzt. Diese Versuche wurden bei gleicher Querschnittsfläche und Schichthöhe durchgeführt wie die Tiefenprofilversuche. Mit der Beladungszeit von 984 h und einem mittleren Diffusionskoeffizienten von  $1,93 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  resultiert für  $\tau$  ein Wert von 6,68. Über die Berechnung sind damit die zugehörigen Konzentrationen und Beladungen bekannt. Um die Gesamtstoffmenge an Zink innerhalb der Schicht zu ermitteln, muß über den Gehalt im Interstitialwasser und über die Beladung der Tonmineralpartikeln bilanziert werden. Zur Berechnung diente folgende Integrationsformel:

$$\bar{n}_i(t) = \varepsilon A_S \int_{h_u}^{h_o} c_i(h,t) dh + (1 - \varepsilon) A_S \rho \int_{h_u}^{h_o} q_i(h,t) dh \quad (13)$$

mit  $\bar{n}_i$  = mittlere Gesamtstoffmenge in der Schicht i.

Der erste Term steht für die Zinkmenge im Interstitialwasser, der zweite Term beinhaltet die am Tonmineral sorbierte Menge an  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen. Die Integrationsgrenzen  $h_{u,i}$  und  $h_{o,i}$  ergeben sich aus dem Experiment, d.h. die Intervallbreite zwischen den Grenzen entspricht der Dicke der abgeschnittenen Tonmineralschichten im Experiment ( $\Delta h_i = 2 \text{ mm}$ ). Zur Berechnung wurde eine Potenzfunktion 3. Grades  $y = A_0 x^0 + A_1 x^1 + A_2 x^2$  intervallweise an die Stützpunkte angepaßt und die Integrationsformel mit Hilfe der Interpolationskurve ausgewertet. In Abbildung 24 sind die be-

rechneten Konzentrations- und Beladungsprofile dargestellt. Die ermittelten Zinkmengen sind in Tabelle 9 zusammengefaßt.

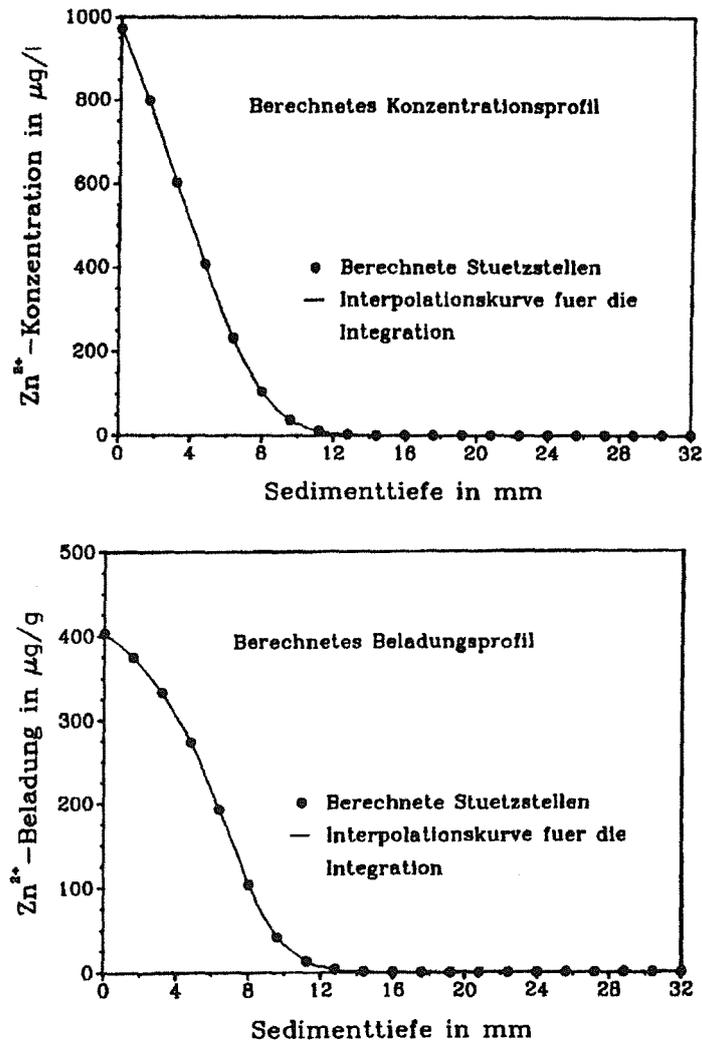


Abbildung 24. Berechnete Konzentrations- und Beladungsprofile in der Tonmineralschicht bei der Sorption von Zink nach einer Beladungszeit von 984 h:  $A_s = 4,9 \text{ cm}^2$ ,  $h_s = 3,2 \text{ cm}$ ,  $D(\text{Zn}^{2+}) = 1,93 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Anhand der Profile sieht man, daß das Zink den Berechnungen nach nur sehr wenig in die Tonmineralschicht eingedrungen ist, obwohl die Versuchszeit ca. 40 Tage betrug.

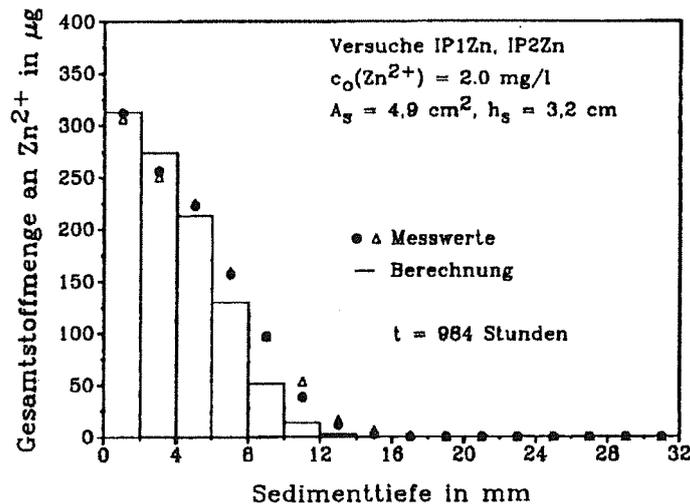
**Tabelle 9: Verteilung des Zinks in einer Kaolinitischicht nach 984 Stunden  
Reaktionszeit in Abhängigkeit von der Sedimenttiefe**

Tiefe	$n_i$
[mm]	[ $\mu\text{g}$ Zink]
0 – 2	313
2 – 4	274
4 – 6	213
6 – 8	130
8 – 10	51
10 – 12	14
12 – 14	3
14 – 32	0,1

Die Ergebnisse dieser theoretischen Betrachtung stimmen mit experimentellen Daten gut überein, wie im nächsten Kapitel 8.2 gezeigt wird.

## 8.2 Vergleich von berechneten und gemessenen Tiefenprofilen von Zink in einer Kaolinitischicht

Abbildung 25 zeigt die Gegenüberstellung von gemessenen und berechneten Tiefenprofilen. Der Vergleich zeigt, daß die Berechnung das Experiment qualitativ und auch quantitativ gut beschreibt. Der theoretische Ansatz liefert somit realistische Tiefenprofile.



**Abbildung 25. Vergleich der berechneten und gemessenen Zinkgehalte in der Tonmineralschicht in Abhängigkeit von der Eindringtiefe /29/**

Die gemessenen Stoffmengen in den einzelnen Schichten sind etwas höher als die berechneten. Bilanziert man die gemessenen Zink- Werte im Sediment und in der Lösung, so stellt man fest, daß ca. 10% mehr Zink in der Tonmineralschicht gefunden wird als aus der Lösung verschwunden ist. Eine Ursache für die Unstimmigkeit in der Stoffbilanz sind vermutlich Meßungenauigkeiten. Eine Schwierigkeit bei den Versuchen ist die Zerschneidung der Tonmineralschicht in Scheibchen

mit definierter Dicke sowie die quantitative Überführung des Materials in die Extraktionsbehälter. Eine Verbesserung der Versuchsaapparatur und eine Verfeinerung der Versuchsbedingungen könnten zu genaueren Ergebnissen führen. Außerdem ist nicht sicher, ob das Tonmineral in jeder Hinsicht isotrop ist.

Als Nachweis, daß das Berechnungsmodell zur Beschreibung des Sorptionsvorgangs geeignet ist, kann das Ergebnis der Tiefenprofilmessungen in Zusammenhang mit der Übereinstimmung der Kurven des berechneten und gemessenen Konzentrationsverlaufs in der Lösung akzeptiert werden. Insofern kann man mit guter Wahrscheinlichkeit annehmen, daß nur eine sehr dünne obere Sedimentschicht an den Stoffaustauschvorgängen teilnimmt.

### **8.3 Berechnete Tiefenprofile für die Remobilisierung von Zink aus Kaolinit**

Abbildung 26 zeigt berechnete Tiefenprofile nach 1000 Stunden Reaktionszeit für eine Kaolinit-schicht mit einer Querschnittsfläche von  $4,9 \text{ cm}^2$  bei einer NTA-Anfangskonzentration von  $2000 \mu\text{g/l}$ .

Im oberen Teil der Abbildung sind die Konzentrationsprofile der am Stofftransport unmittelbar beteiligten Species  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{NTA}^{3-}$  und  $\text{ZnNTA}^-$  im Interstitialwasser dargestellt. Man sieht, daß das reaktive  $\text{NTA}^{3-}$ -Ion nach 1000 Stunden nur ca. 2 mm tief in die Schicht eingedrungen ist. Dort liegt auch die Reaktionsfront, d.h. an dieser Stelle wird der  $\text{ZnNTA}^-$ -Komplex gebildet. Die Konzentrationen von  $\text{NTA}^{3-}$ - und  $\text{Zn}^{2+}$  sind hier sehr klein, d.h. praktisch gleich Null. Geht man weiter in die Schicht hinein, so steigt die  $\text{Zn}^{2+}$ -Konzentration auf ihren Anfangswert an. Ab einer Schichttiefe von 10 mm ist der Ausgangswert erreicht und bleibt konstant.

Der  $\text{ZnNTA}^-$ -Komplex ist bis in die volle Tiefe der Schicht eingedrungen, wie aus dem Konzentrationsverlauf zu ersehen ist. Das Konzentrationsmaximum befindet sich an der Reaktionsfront. Von hier aus fließen Stoffströme aufgrund der bestehenden Konzentrationsgradienten sowohl tiefer in die Schicht hinein als auch vom Interstitialwasser in den über dem Sediment befindlichen Wasserkörper ab.

Im unteren Teil der Abbildung 26 sind die Beladungsprofile am Kaolinit für Zink- und Natriumionen gezeigt. Der Verlauf der Zinkbeladung entspricht dem oben gezeigten und diskutierten Konzentrationsprofil für Zink, da die Beladung über die LANGMUIR-Isotherme mit der Konzentration im Interstitialwasser gekoppelt ist. Der Verlauf des Profils für Natrium ergibt sich aus der Differenz zwischen der maximalen Sorptionskapazität und der lokalen Zinkbeladung, da von der Theorie her angenommen ist, daß freie Sorptionsplätze am Kaolinit mit Natriumionen besetzt sind.

Der Verlauf der Tiefenprofile entspricht den Ergebnissen der Immobilisierungsversuche (vgl. Kap. 8.1), d.h. Reaktionen zur Mobilisierung von Zink finden innerhalb des betrachteten Zeitraums nur in einer sehr dünnen oberen Schicht von ca. 10 mm Dicke statt. Als praktische Konsequenz ergibt sich unter der Voraussetzung, daß das Ergebnis experimentell bestätigt werden kann, daß der Zink-NTA-Komplex relativ rasch in die gesamte Sedimentschicht eindringt. Dies könnte bewirken, daß das Zink von Kleinlebewesen im Sediment aufgenommen werden kann.

Die gezeigten Tiefenprofile konnten aber bisher noch nicht experimentell verifiziert werden.

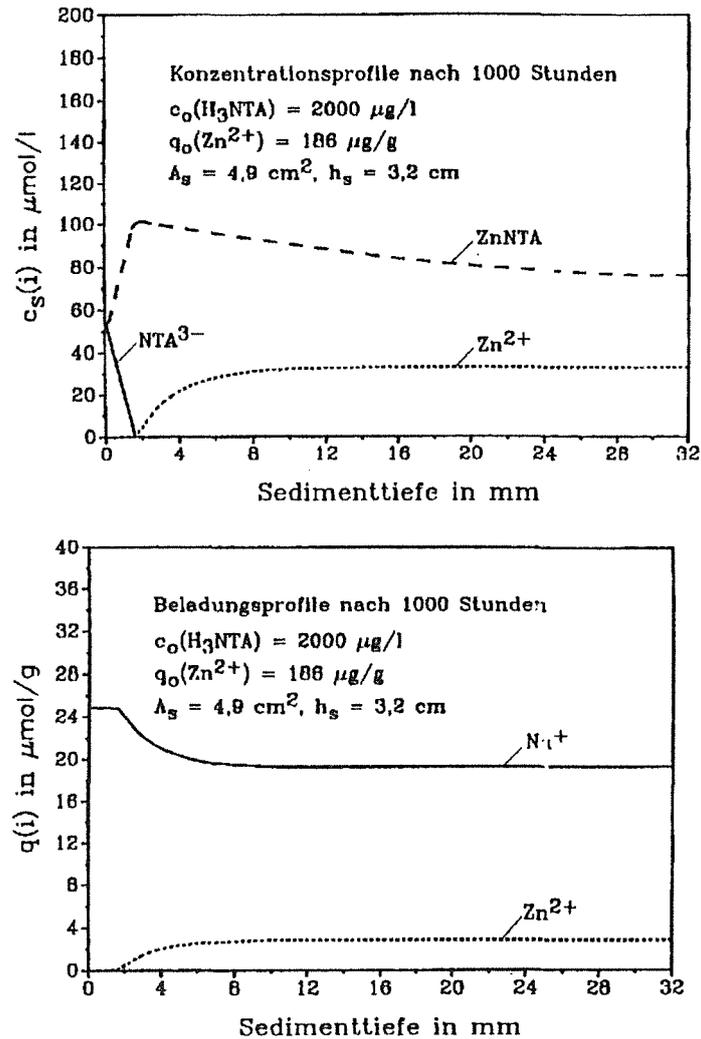


Abbildung 26. Berechnete Konzentrations- und Beladungsprofile in der Tonmineralschicht bei der Remobilisierung von Zink nach 1000 Stunden Reaktionszeit  
 $A_s = 4,9 \text{ cm}^2, c_0(\text{NTA}) = 2000 \mu\text{g/l}, D(\text{Zn}^{2+}) = 1,65 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s},$   
 $D(\text{NTA}^{3-}) = D(\text{ZnNTA}^-) = 1,65 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$

## 9. Zusammenfassende Betrachtung

Die Plausibilität der entwickelten rechnerischen Modellvorstellung zeigte sich durch die Übereinstimmung der Rechenergebnisse mit den entsprechenden experimentellen Daten. Hiernach sind folgende Aussagen bezüglich der Mobilisierung von Schwermetallionen zwischen Wasserphase und Sediment möglich:

1. Einfache Systeme, die aus einer Kaolinitischicht und einer stationären Wasserphase mit Kupfer oder Zink bestehen, können mit guter Genauigkeit mit dem theoretischen Ansatz beschrieben werden, dessen Ergebnisse sich experimentell bestätigen lassen. Aus Experimenten und Berechnungen können folgende Schlüsse gezogen werden:

- a. Der Stoffaustausch zwischen Wasser und Sedimentschicht läuft hauptsächlich diffusionskontrolliert ab. Bei der theoretischen Beschreibung der Remobilisierung können daher andere Mechanismen für den Transport außer Betracht bleiben.
  - b. Die Beschreibung der Transportvorgänge gelingt mit individuellen Diffusionskoeffizienten der beteiligten Species, die im untersuchten Bereich nicht konzentrationsabhängig sind.
  - c. Das Sorptionsgleichgewicht der Schwermetalle läßt sich durch eine LANGMUIR-Beziehung beschreiben. Die Sorption der Schwermetallionen am Kaolinit kann als Ionenaustauschgleichgewicht aufgefaßt werden, wobei der Einfluß des pH-Werts im Bereich von  $pH = 5,8 - 6,5$  vernachlässigt werden kann.
  - d. Ein Einfluß des Grenzfilms zwischen Wasserphase und Sediment kann vernachlässigt werden.
2. Die Diffusionskoeffizienten der NTA-Species sind kleiner als die Koeffizienten der Schwermetallspecies. Für den Transport der Schwermetallionen aus dem Sediment in die Wasserphase sind daher vorwiegend die freien Metallionen und nicht der NTA-Komplex verantwortlich.
  3. Die Stoffaustauschvorgänge laufen so langsam ab, daß bei einer Beladung des Sediments von ca.  $200 \mu\text{g/g Zn}$  - das entspricht z.B. dem Gehalt des Neckarsedimentes - sich die Reaktionen innerhalb einer Versuchszeit von 1000 Stunden nur in einer ca. 10 mm tiefen oberen Schicht des Sediments auswirken.
  4. Für die Änderung der Schwermetallkonzentration in der Wasserphase ist das Verhältnis zwischen deren Volumen und der Sedimentoberfläche entscheidend, wobei die eintretende Konzentrationsänderung umso kleiner ist, je größer dieses Verhältnis wird.

## 10. Überlegungen zum Remobilisierungspotential von NTA in Gewässern

### 10.1 Annahmen

An Hand der bisher gewonnenen Erkenntnisse (vgl. Abschnitt 9) sollte versucht werden, die Gewässerrelevanz von NTA bezüglich der Schwermetallremobilisierung abzuschätzen. Dazu wurden folgende Annahmen getroffen:

1. Es wird ein System mit einer stationärer Wasserphase betrachtet, das den Abmessungen des Rheins bei Maxau (Strom-km 362) angenähert ist:
  - Breite 260 m
  - mittlere Wassertiefe 4 m
  - Länge des Bilanzraums 10 m
2. Die für die Rechnung relevante Sedimenttiefe beträgt 3 cm

3. Es wird eine Sedimentbeladung von  $200 \mu\text{g/g}$  Zink zugrunde gelegt

Mit Hilfe der oben angeführten Größen ergibt sich ein Wasservolumen von  $10400 \text{ m}^3$  und ein Sedimentvolumen von  $78 \text{ m}^3$ . Die Kontaktoberfläche zwischen dem Sediment und dem Wasserkörper beträgt  $2600 \text{ m}^2$ . Die der angenommenen Beladung entsprechende, aus der LANGMUIR-Beziehung berechnete Gleichgewichtskonzentration in der Wasserphase beträgt  $228 \mu\text{g/l}$  Zink.

4. Für die Berechnung wird angenommen, daß der  $\text{Zn}^{2+}$ -Gehalt im Porenwasser vor dem NTA-Eintrag im Gleichgewicht mit der festen Phase steht und daß zwischen Wasserphase und Porenwasser ein ausgeglichenes Konzentrationsprofil besteht.

## 10.2 Ergebnisse und Diskussion

Für die Abschätzungen wurden drei NTA-Konzentrationen vorgegeben: 50, 200 und  $1000 \mu\text{g/l}$  NTA.

Die Abbildung 27 zeigt den berechneten zeitlichen Verlauf der Zinkkonzentrationen in der Lösungsphase für die drei NTA-Konzentrationen, wenn die oben aufgeführten Ausgangsgrößen bei der Abschätzung zugrunde gelegt werden. Bei der Berechnung wurde für den Diffusionskoeffizienten von Zink der Mittelwert von  $1,65 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  angenommen. Für das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten zwischen Zink und den NTA-Species wurde der ermittelte Quotient von 10:1 verwendet.

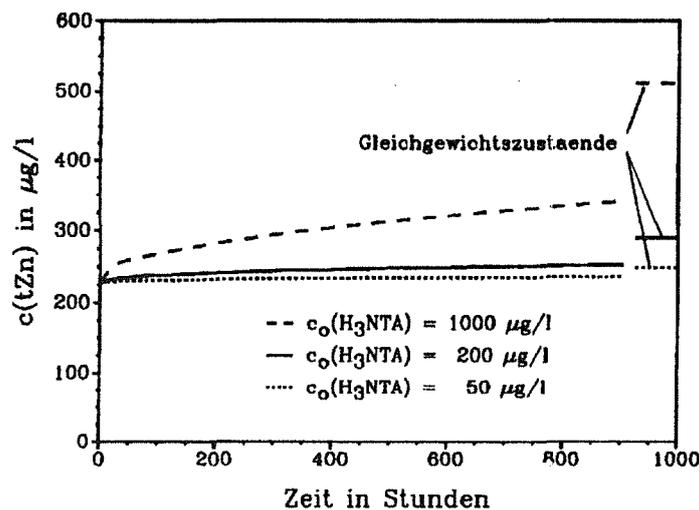


Abbildung 27. Berechneter Verlauf der Remobilisierung von Zink für drei unterschiedliche NTA-Konzentrationen

Aus dem Verlauf der berechneten Kurven ist zu erkennen, daß die Remobilisierung von Zink bei den vorgegebenen Abmessungen für den betrachteten Bilanzraum langsam verläuft. Bei einem hohen NTA-Gehalt von  $1000 \mu\text{g/l}$  im Wasser nimmt die Zinkkonzentration bei einer Reaktionszeit von 900 Stunden von  $230 \mu\text{g/l}$  auf ca.  $350 \mu\text{g/l}$ , also um  $120 \mu\text{g/l}$  bzw. 50 % der Ausgangskonzentration, zu. Bei einem NTA-Gehalt von  $200 \mu\text{g/l}$ , der in der NTA-Studie /6/ als nicht zu überschreitender Wert genannt ist und dem derzeitigen Grenzwert entspricht, beträgt die Zunahme des

Zinkgehalts ca.  $35 \mu\text{g/l}$ . Diese Zunahme entspricht ca. 10 - 15 % der Ausgangskonzentration und ist somit gerade noch signifikant.

Betrachtet man einen Zeitraum von 250 Stunden, dies entspricht der mittleren Aufenthaltszeit eines Wasservolumenelementes im Rhein für die Fließstrecke von Konstanz bis zur Mündung, so sind die entsprechenden Zunahmen der Zink-Konzentration im Wasser nur etwas geringer, nämlich 65 bzw.  $25 \mu\text{g/l}$  Zink. Aufgrund dieser abschätzenden Betrachtung kann daher nur der Schluß gezogen werden, daß ab Konzentrationen von  $200 \mu\text{g/l}$  NTA eine meßbare Zunahme der Schwermetallgehalte in der Wasserphase nicht ausgeschlossen werden kann. Diese Aussage gilt für eine Freisetzung von Schwermetallen aus ruhenden Sedimenten, sie ist im durchwirbelten System - dies entspricht dem Fall von Hochwasser - auf jeden Fall größer.

## 11. Literaturverzeichnis

- /1/ ALLEN, H. C. und BOONLAYANGOOR, C.:  
Mobilization of Metals from Sediment by NTA.  
Verhand. Internat. Verein Limnol. 20 (1978), 1956-1962
- /2/ BALIGAR, V.C.:  
Effective Diffusion Coefficients of Cations as Influenced by Physical and Chemical Properties  
of Selected Indiana Soils.  
Commun. in Soil Sci. Plant. Anal. 15 (1984)
- /3/ BANAT, K., FÖRSTNER, U. und MÜLLER, G.:  
Experimental Mobilization of Metals from Aquatic Sediments by Nitrilotriacetic Acid.  
Chem. Geol. 14 (1974), 199-207
- /4/ BARCIA, J., STANTON, P. und HAMILTON, A. L.:  
Mobilization of Some Metals in Water and Animal Tissue by NTA, EDTA and TPP.  
Water Research 7 (1973), 1791-1804
- /5/ BATES, R. G.: Determination of pH.  
Wiley, New York 1964
- /6/ BERNHARDT, H. et al.:  
NTA-Studie über die aquatische Umweltverträglichkeit von NITRILOTRIACETAT (NTA).  
Verlag Hans Richarz, St. Augustin, 1984
- /7/ BRONSTEIN, I. N. und SEMENDJAJEW, K.A.:  
Taschenbuch der Mathematik.  
Harry-Deutsch-Verlag, Thun, Frankfurt am Main, 1984
- /8/ CRANK, J.:  
The Mathematics of Diffusion  
Oxford University Press, 2nd Edition, 1975
- /9/ DAVIS, J. A., JAMES, R.O. und LECKIE, J.O.:  
Surface Ionisation and Complexation at the Oxide/Water Interface,  
I. Computation of Electrical Double Layer Properties in Simple Electrolytes.  
J. Coll. Int. Sci. 63(1978), 480-499
- /10/ DAVIS, J. A. und LECKIE, J.O.:  
Surface Ionisation and Complexation at the Oxide/Water Interface.  
II. Surface Properties of Amorphous Iron Oxyhydroxyde and Adsorption of Metal Ions.  
J. Coll. Int. Sci. 67(1978), 90-107
- /11/ VON DEER, E., HOWIE, K. und ZUSSMAN, M.:  
Rock Forming Minerals, Vol. 2: Sheetsilicates, Elsevier, Amsterdam 1962
- /12/ DEHNAD, F. et al.:  
Zur Remobilisierung von Schwermetallen aus Flußsedimenten durch organische Komplex-  
bildner.  
Z. Wasser- Abwasser-Forsch. 20 (1987), 114-117

- /13/ DEHNAD, F., SALECKER, M. und EBERLE, S.H.  
Remobilisierung von Schwermetallen aus Feststoffen von Oberflächengewässern durch Nitrilotriessigsäure.  
NTA-Studie über die aquatische Umweltverträglichkeit von NITRILOTRIACETAT (NTA)  
Verlag Hans Richarz - St. Augustin, 306-384
- /14/ EBERLE, S. H., HENNES, E. CH. und DEHNAD, F.:  
Berechnung und experimentelle Prüfung eines komplexchemischen Modells des Rheinwassers.  
Z. Wasser- Abwasser- Forsch. 15 (1982), 217-229
- /15/ FISCHER, K.:  
Biotische Transfer- und Transformationsprozesse der Phosphatersatzstoffe HEDP und NTA in aquatischen Systemen.  
Dissertation Universität Heidelberg, Heidelberger Geowissenschaftliche Abhandlung, Januar 1989
- /16/ FÖRSTNER, U., AHLF, W., CALMANO, W., SCHUMANN, C. und SELFHORN, C.:  
Einfluß von Nitrilotriessigsäure auf die Sorption von Schwermetallen an definierten Feststoffphasen (Calcit, Illit, Montmorillonit, Algenzellwände).  
Vom Wasser 61 (1983), 155-168
- /17/ FÖRSTNER, U. und PATCHINEELAM, S. R.:  
Bindung und Mobilisation von Schwermetallen in fluviatilen Sedimenten.  
Chemiker-Zeitung 100 (1976), 49-57
- /18/ HENNES, E.:  
Entwicklung und experimentelle Überprüfung eines komplexchemischen Gleichgewichtsmodells für Gewässer am Beispiel des Rheinwassers.  
Dissertation Universität Karlsruhe, 1983
- /19/ HWANG, Y. L. und HELFFERICH, F. G.:  
Computer Program for Multispecies Ion-Exchange Kinetics Including Fast Reversible Reactions.  
Department of Chemical Engineering, The Pennsylvania State University, June 1986
- /20/ KROM, M.D. und BERNER, R.A.:  
The Diffusion Coefficients of Sulfate, Ammonium and Phosphate Ions in Anoxic Marine Sediments.  
Limnol. Oceanogr. 25 (1980), 327-337
- /21/ KUCHLING, H.:  
Physik, Formeln und Gesetze.  
Buch- und Zeit-Verlagsgesellschaft mbH, Köln, 1969
- /22/ LANDOLT-BÖRNSTEIN:  
Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen.  
Band 5a, Springer-Verlag Heidelberg, 1969

- /23/ LASAGA, A. C.:  
The Treatment of Multi-Component Diffusion and Ion Pairs in Diagenetic Fluxes.  
Am. J. of Sci. 279 (1979), 324-346
- /24/ REDDY, M. R. und PERKINS, H. F.:  
Fixation of Zinc by Clay Minerals.  
Soil Sci. Proc. Am. 38 (1974), 229-231
- /25/ SCHEFFER, F. und SCHACHTSCHABEL, P.:  
Lehrbuch der Bodenkunde.  
Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1970
- /26/ SCHURICHT J.:  
Adsorption und Diffusion von Blei in einer ruhenden Tonmiberalschicht.  
Diplomarbeit, Institut für Radiochemie, Abteilung Wasser-technologie, Universität und Kern-  
forschungszentrum Karlsruhe, Mai 1989
- /27/ SPALLEK, P.:  
Untersuchungen über die Freisetzungskinetik von Blei aus Tonmineralen in Gegenwart von  
Nitriloacetat.  
Dissertation, (KfK-Bericht 4281), Institut für Radiochemie, Abteilung Wasser-technologie,  
Universität und Kernforschungszentrum Karlsruhe, August 1987
- /28/ STEIN, M. und WAGNER, R.:  
Der Einfluß von NTA auf die Metallrücklösung aus Gewässersedimenten.  
Z. Wasser- Abwasser-Forsch. 17 (1984), 252-262
- /29/ STUDER, J.:  
Untersuchungen zur Kinetik der Sorption von Schwermetallen an stationären Tonmineral-  
schichten.  
Diplomarbeit, Institut für Radiochemie, Abteilung Wasser-technologie, Universität und Kern-  
forschungszentrum Karlsruhe, Dezember 1989
- /30/ ZIEREP, J.:  
Grundzüge der Strömungslehre.  
Verlag G. Braun Karlsruhe, Juni 1982

## 12. Verzeichnis der Formelzeichen und Symbole

### 12.1 Lateinische Formelzeichen

$a_i$	—	normierte Diffusionskoeffizienten
$A_S$	$m^2$	Querschnittsfläche der Tonmineralschicht
$c(i)$	$mol/l$	Konzentration der Komp. $i$ in der Lösung
$c_{i,L}$	$mol/l$	Konzentration der Komp. $i$ in der Lösung
$c_{i,S}$	$mol/l$	Konzentration der Komp. $i$ im Interstitialwasser
$c_{i,S}^*$	$mol/l$	Konzentration der Komp. $i$ an der Grenzfläche zwischen Film und Sediment
$c_0(i)$	$mol/l$	Anfangskonzentration der Komp. $i$ in der Lösung
$C_{0,K}$	$eq/l$	Summe der Ladungsäquivalente an Kationen in der Lösung
$C_{0i,L}$	$mol/l$	Anfangskonzentration der Komp. $i$ in der Lösung
$C_{0i,S}$	$mol/l$	Anfangskonzentration der Komp. $i$ im Porenwasser der Sedimentschicht
$c_e(i)$	$mol/l$	Konzentration der Lösung bei Versuchsende
$\Delta C_m$	$mol/l$	Summe von Konzentrationsabweichungen
$D_0$	$m^2/s$	Diffusionskoeffizient als Referenzwert
$D_i$	$m^2/s$	Diffusionskoeffizient der Komp. $i$
$F$	$A s/eq$	FARADAY-Konstante
$h$	$m$	Höhe
$h_o$	$m$	obere Intervallgrenze
$h_u$	$m$	untere Intervallgrenze
$h_s$	$m$	Höhe der Sedimentschicht
$J_i$	$mol/s m^2$	flächenbezogener Stoffstrom der Komp. $i$
$J_{i,F}$	$mol/s m^2$	flächenbezogener Stoffstrom der Komp. $i$ im Film
$J_{i,S}$	$mol/s m^2$	flächenbezogener Stoffstrom der Komp. $i$ im Sediment
$j_{i,F}$	$mol/eq$	reduzierter Stoffstrom der Komp. $i$ im Film
$j_{i,S}$	$mol/eq$	reduzierter Stoffstrom der Komp. $i$ im Porenwasser des Sediments
$K_B$	$l/mol$	Komplexbildungskonstante
$K_B^*$	$eq/mol$	reduzierte Komplexbildungskonstante
$K_L$	$mol/l$	LANGMUIR-Konstante
$K_L^*$	$mol/eq$	reduzierte LANGMUIR-Konstante
$m_K$	$kg$	Masse des Tonminerals
$\bar{n}_i$	$\mu g$	mittlere Gesamtstoffmenge in der Schicht $i$ des Sediments
$q$	$mol/kg$	Beladung
$q_{max}$	$mol/kg$	Maximale Gesamtbeladung des Tonminerals
$q_{max}^*$	$eq/kg$	Maximale Gesamtbeladung des Tonminerals
$q_{i,S}$	$mol/kg$	Beladung des Tonminerals mit der Komp. $i$
$q_{0i,S}$	$mol/kg$	Anfangsbeladung des Tonminerals mit der Komp. $i$
$R$	$J/mol K$	universelle Gaskonstante
$t$	$h$	Zeit
$V_o$	$m^3$	Anfangsvolumen der Lösung
$V_e$	$m^3$	Volumen der Lösung bei Versuchsende
$V_H$	$m^3$	Hohlraumvolumen der Schüttschicht

$V_S$	$m^3$	Volumen der Schüttung
$V_L$	$m^3$	Volumen der Lösung
$\bar{x}$	$m$	mittlerer Durchmesser der Kaolinitpartikeln
$X_{i,L}$	$mol/eq$	reduziere Konzentration der Komp. i in der Lösung
$X_{i,S}$	$mol/eq$	reduzierte Konzentration der Komp. i im Porenwasser des Sediments
$X_{i,S}^*$	$mol/eq$	reduzierte Konzentration der Species i im Porenwasser an der Grenze zwischen Film und Sediment
$Y_{i,S}$	$mol/eq$	reduzierte Beladung des Kaolinit mit der Komp. i
$Z$	$m$	Ortskoordinate
$Z_i$	-	Ionenladung

## 12.2 Griechische Formelzeichen

$\alpha$	-	dimensionslose Konstante, definiert durch Gleichung (11)
$\delta_F$	$m$	Filmdicke
$\varepsilon$	-	Porosität der Kaolinitsschicht
$\rho_K$	$kg/m^3$	Dichte des Kaolinit
$\rho_S$	$kg/m^3$	Schüttdichte der Kaolinitsschicht
$\rho_W$	$kg/m^3$	Dichte des Wassers
$\tau$	-	dimensionslose Zeit
$\xi$	-	dimensionslose Ortskoordinate
$\Phi$	$V$	elektr. Potential
$\phi$	$m$	Durchmesser

## 12.3 Chemische Formeln

$NTA, H_3NTA$	=	Nitrilotriessigsäure
$NTA^{3-}$	=	Nitrilotriacetatanion
$EDTA$	=	Ethylendiamintetraessigsäure
$DG$	=	DURAN-Glas
$PTFE$	=	Polytetrafluorethylen
$PE$	=	Polyethylen
$PP$	=	Polypropylen
$PVC$	=	Polyvinylchlorid

## 12.4 Sonstige Symbole

C- Wert	=	Vielfaches der Erdbeschleunigung
$c(Zn)$	=	Konzentration von Zink
$c(tZn)$	=	Gesamtkonzentration von Zink
$q(Zn)$	=	Beladung an Zink
$q(tZn)$	=	Gesamtbeladung an Zink

## 13. Anhang

### 13.1 Ableitung der Berechnungsgleichungen zur Theorie der Remobilisierung

Zur Lösung des in Kapitel 6.2 angeführten Systems von Differentialgleichungen werden weitere Rand- und Nebenbedingungen benötigt, deren Ableitung im folgenden dargestellt ist:

- **Randbedingungen für  $z = 0$  und  $z = h_s$**

**$z = 0$ :**

Die Bedingungen für  $z = 0$  resultieren aus der Identität der Flüsse an der Grenze zwischen Film und Sedimentphase:

$$J_{i,F}(z=0) = J_{i,S}(z=0) \quad (A1)$$

Mit den NERNST- PLANCK- Gleichungen erhält man:

$$\left[ J_{i,F} = -\frac{D_i}{\delta_F} (c_{i,L} - c_{i,S}^*) + \frac{D_i}{\delta_F} \frac{z_i c_{i,S}^*}{\sum_j D_j z_j^2 c_{j,S}^*} \sum_j D_j z_j (c_{j,L} - c_{j,S}^*) \right]_{z=0} \quad (A2)$$

$$\left[ J_{i,S} = -D_i \frac{\partial c_{i,S}^*}{\partial z} + D_i \frac{z_i c_{i,S}^*}{\sum_j D_j z_j^2 c_{j,S}^*} \frac{\partial}{\partial z} \sum_j D_j z_j c_{j,S}^* \right]_{z=0} \quad (A3)$$

mit

$J_{i,F}$	=	flächenbezogener Ionenfluß der Komp. i im Film
$J_{i,S}$	=	flächenbezogener Ionenfluß der Komp. i im Sediment
$D_i$	=	Diffusionskoeffizient der Komponente i
$\delta_F$	=	Filmdicke
$c_{i,L}$	=	Konzentration der Komponente i in der freien Lösung
$c_{i,S}^*$	=	Randkonzentration der Komponente i

Die Gleichung (A2) koppelt die Randkonzentrationen  $c_{i,S}^*(t, z=0)$  mit den Konzentrationen  $c_{i,L}(t)$  der freien Lösung. Im Film wird ein linearer Konzentrationsverlauf über der Filmdicke angenommen. Für den Gradienten  $\partial c_i / \partial z$  in der NERNST- PLANCK- Gleichung kann daher  $(c_{i,L} - c_{i,S}^*) / \delta_F$  eingesetzt werden.

**$z = h_s$ :**

An der Stelle  $z = h_s$  werden die Konzentrationsgradienten aufgrund der natürlichen Begrenzung des Systems gleich Null. Die Konzentrationsprofile verlaufen an dieser Stelle horizontal in Bezug auf die Ortskoordinate  $z$ . Damit gilt die Bedingung

$$\left[ \frac{\partial}{\partial z} c_{i,S} \right]_{z=h_s} = 0 \quad (A4)$$

- **Änderung der Specieskonzentrationen in der Lösungsphase**

Da das gewählte System ein begrenztes Lösungsvolumen aufweist, muß die Änderung der Specieskonzentrationen in der Lösung berücksichtigt werden. Die entsprechenden Beziehungen folgen aus der Kopplung der Stoffströme an der Grenze zwischen Film und Lösung. An der Stelle  $z = -\delta_F$  gilt damit die Stoffbilanz (A5):

$$\left[ -V_L \frac{dc_{i,L}}{dt} = -A_S \varepsilon J_{i,F} \right]_{z=-\delta_F} \quad (A5)$$

mit

$V_L$  = Volumen der Lösung

$A_S$  = Querschnittsfläche der Tonmineralschicht

Setzt man Gleichung (A2) in Gleichung (A5) ein, so erhält man folgende Differentialgleichungen, die eine Berechnung der Specieskonzentrationen in der Lösung ermöglichen:

$$\frac{dc_{i,L}}{dt} = \frac{A_S \varepsilon}{V_L} \left[ -\frac{D_i}{\delta_F} (c_{i,L} - c_{i,S}^*) + \frac{D_i}{\delta_F} \frac{z_i c_{i,S}^*}{\sum_j D_j z_j^2 c_{j,S}^*} \sum_j D_j z_j (c_{j,L} - c_{j,S}^*) \right] \quad (A6)$$

- **Reaktions- und Austauschgleichgewichte**

Neben den bisher abgeleiteten Stoffbilanzen müssen die Reaktions- und Austauschgleichgewichte simultan erfüllt sein.

Die Komplexbildung kann über das Massenwirkungsgesetz beschrieben werden. Für die freie Lösung und das Intertitialwasser resultieren damit folgende Gleichgewichtsbeziehungen:

$$c_{5,L} = K_B c_{2,L} c_{4,L} \quad (A7)$$

$$c_{5,S} = K_B c_{2,S} c_{4,S} \quad (A8)$$

mit

$K_B$  = Gleichgewichtskonstante der Komplexbildung

Das Austauschgleichgewicht zwischen Intertitialwasser und Tonmineral läßt sich über eine LANGMUIR-Isotherme formulieren:

$$q_{2,S} = \frac{q_{\max}^*}{z_2} \frac{c_{2,S}}{c_{2,S} + K_L} \quad (A9)$$

mit

$K_L$  = LANGMUIR-Konstante

$q_{\max}^*$  = maximale Beladung des Tonminerals in meq/g

- **Elektroneutralität in der Lösungs- und Sedimentphase**

Als weitere Bedingung muß in den einzelnen Phasen die Elektoneutralität erhalten bleiben. Für die Spezieskonzentrationen in der Lösung und im Intertitialwasser erhält man damit:

$$\sum_j z_j c_{j,L} = 0 \quad (A10)$$

$$\sum_j z_j c_{j,S} = 0 \quad (A11)$$

Für die Beladungen des Tonminerals gilt analog:

$$q_{\max}^* - \sum_j z_j q_{j,S} = 0 \quad (A12)$$

• **Anfangsbedingungen**

Zur vollständigen Beschreibung des Systems werden schließlich noch Anfangsbedingungen zum Zeitpunkt  $t = 0$  benötigt. Sie lauten:

$$c_{i,L}(t=0) = c_{0i,L} \quad (A13)$$

$$c_{i,S}(t=0,z) = c_{0i,S}(z) \quad (A14)$$

$$q_{i,S}(t=0,z) = q_{0i,S}(z) \quad (A15)$$

mit

$c_{0i,L}$  = Anfangskonzentration der Komponente  $i$  in der Lösung

$c_{0i,S}$  = Konzentrationsprofil der Komponente  $i$  im Interstitialwasser der Tonmineralschicht zur Zeit  $t=0$ .

$q_{0i,S}$  = Beladungsprofil des Tonminerals mit der Komponente  $i$  innerhalb der Schicht zur Zeit  $t=0$ .

Mit Hilfe der abgeleiteten Gleichungen (3) – (6) und (A1) – (A15) lassen sich die Spezieskonzentrationen in der Lösung sowie die Konzentrations- und Beladungsprofile in der Tonmineralschicht als Funktion von der Zeit berechnen.

Um die Berechnung zu vereinfachen, wurde das Gleichungssystem in die dimensionslose Form gebracht. Die eingeführten Variablen und Konstanten sind im folgenden dargestellt:

dimensionslose Zeit:  $\tau = \frac{D_0}{h_s^2} t \quad (A16)$

dimensionslose Ortskoordinate:  $\xi = \frac{z}{h_s} \quad (A17)$

reduzierte Konzentrationen:  $x_{i,L} = \frac{c_{i,L}}{c_{0,K}} \quad (A18)$

$$x_{i,S} = \frac{c_{i,S}}{c_{0,K}} \quad (A19)$$

reduzierte Beladungen:  $y_{i,S} = \frac{q_{i,S}}{q_{\max}^*} \quad (A20)$

reduzierte Diffusionskoeffizienten:  $a_i = \frac{D_i}{D_0} \quad (A21)$

reduzierte LANGMUIR-Konstante:  $K_L^* = \frac{K_L}{c_{0,K}} \quad (A22)$

reduzierte Komplexbildungskonstante:  $K_B^* = K_B c_{0,K}$  (A23)

dimensionslose Konstante:  $\alpha = \frac{h_S}{\delta_F}$  (A24)

reduzierte Ionenflüsse:  $j_{i,S} = \frac{J_{i,S} h_S}{D_0 c_{0,K}}$  (A25)

$$j_{i,F} = \frac{J_{i,F} h_S}{D_0 c_{0,K}} \quad (A26)$$

mit

$h_S$  = Schichthöhe

$D_0$  = Referenzwert

$c_{0,K}$  = Summe der Ladungsäquivalente an Kationen in der Ausgangslösung

$$c_{0,K} = \sum_j c_j(\text{Kat.}) z_j(\text{Kat.}) \quad (A27)$$

Die Transformation hat den Vorteil, daß das mathematische Lösungsverfahren stabiler wird, da die Gefahr einer Divergenz bei der iterativen Lösung verringert wird. Weiterhin ist das Berechnungsverfahren universeller einsetzbar, da die Diffusionskoeffizienten nicht mehr explizit in die Rechnung mit eingehen. Sie werden erst zur Rücktransformation der Ergebnisse benötigt und können daher über eine Anpassung der Rechnung an Meßwerte ermittelt bzw. überprüft werden. Im folgenden sind die Berechnungsgleichungen des Systems in dimensionsloser Form dargestellt, die sich mit Hilfe der oben eingeführten Größen und Variablen ableiten lassen:

Differentialgleichungssystem in dimensionsloser Form:

$$Na^+ : \varepsilon \frac{\partial x_{1,S}}{\partial \tau} + (1 - \varepsilon) \frac{\rho_K q_{\max}^*}{c_{0,K}} \frac{\partial y_{1,S}}{\partial \tau} + \varepsilon \operatorname{div} j_{1,S} = 0 \quad (A28)$$

$$Cu^{2+} : \varepsilon \frac{\partial x_{2,S}}{\partial \tau} + \varepsilon \frac{\partial x_{5,S}}{\partial \tau} + (1 - \varepsilon) \frac{\rho_K q_{\max}^*}{c_{0,K}} \frac{\partial y_{2,S}}{\partial \tau} + \varepsilon \operatorname{div} j_{2,S} = 0 \quad (A29)$$

$$Cl^- : \frac{\partial x_{3,S}}{\partial \tau} + \operatorname{div} j_{3,S} = 0 \quad (A30)$$

$$NTA^{3-} : \frac{\partial x_{4,S}}{\partial \tau} + \frac{\partial x_{5,S}}{\partial \tau} + \operatorname{div} j_{4,S} + \operatorname{div} j_{5,S} = 0 \quad (A31)$$

NERNST- PLANCK- Gleichungen in dimensionsloser Form:

$$j_{i,S} = - a_i \frac{\partial x_{i,S}}{\partial \xi} + \frac{a_i z_i x_{i,S}}{\sum_j a_j z_j^2 x_{j,S}} \frac{\partial}{\partial \xi} \sum_j a_j z_j x_{j,S} \quad (A32)$$

$$j_{i,F} = -\alpha a_i (x_{i,L} - x_{i,S}^*) + \alpha a_i \frac{z_i x_{i,S}^*}{\sum_j a_j z_j^2 x_{j,S}^*} \sum_j a_j z_j (x_{j,L} - x_{j,S}^*) \quad (A33)$$

$$j_{i,S} = -a_i \frac{\partial x_{i,S}^*}{\partial \xi} + \frac{a_i z_i x_{i,S}^*}{\sum_j a_j z_j^2 x_{j,S}^*} \frac{\partial}{\partial \xi} \sum_j a_j z_j x_{j,S}^* \quad (A34)$$

Berechnungsgleichung der Lösungskonzentration in dimensionsloser Form:

$$\frac{dx_{i,L}}{d\tau} = \epsilon \left[ -\alpha a_i (x_{i,L} - x_{i,S}^*) + \alpha a_i \frac{z_i x_{i,S}^*}{\sum_j a_j z_j^2 x_{j,S}^*} \sum_j a_j z_j (x_{j,L} - x_{j,S}^*) \right] \quad (A35)$$

Gleichgewichtsbeziehungen in dimensionsloser Form:

$$x_{5,L} = K_B^* x_{2,L} x_{4,L} \quad (A36)$$

$$x_{5,S} = K_B^* x_{2,S} x_{4,S} \quad (A37)$$

$$y_{2,S} = \frac{x_{2,S}}{z_2 (x_{2,S} + K_L^*)} \quad (A38)$$

Elektroneutralitätsbedingungen:

$$\sum_j z_j x_{j,L} = 0 \quad (A39)$$

$$\sum_j z_j x_{j,S} = 0 \quad (A40)$$

$$1 - \sum_j z_j y_{j,S} = 0 \quad (A41)$$

#### • Lösung des Gleichungssystems

Zur Lösung der Differentialgleichungen (3) – (6) mit den Rand- und Nebenbedingungen (A1) – (A15) diene ein numerisches Differenzenverfahren /8/,/19/. Die entwickelte Berechnungsmethode stützt sich auf Algorithmen und Programme von HUANG und HELFFERICH /19/. Dabei erfolgt die Berechnung der Diffusion und die Einstellung der Reaktions- und Austauschgleichgewichte voneinander getrennt. Zu jedem vorgegebenen Zeitschritt wird zunächst das sich durch die Diffusion einstellende Konzentrationsprofil im Interstitialwasser ermittelt. Danach werden über Stoffbilanzgleichungen die lokalen Gleichgewichte berechnet. Die Änderung der Konzentrationen in der Lösung ergibt sich aus einer Stoffbilanz über das Gesamtsystem. Die in der Tonmineralschicht enthaltenen Stoffmengen werden über die Konzentrations- und Beladungsprofile durch Integration mit Hilfe der Simpson- oder Trapezregel ermittelt und die Lösungskonzentrationen entsprechend korrigiert. Zur Berechnung werden Zeitinkremente von  $\delta\tau = 0,0002$  und Ortsinkre-

mente von  $\Delta\xi = 0,025$  eingesetzt, wobei die gesamte Schicht in 40 gleich große "Scheibchen" unterteilt wird. Die Berechnung erfolgte von  $\tau = 0$  bis  $\tau = 7,8$ . Die resultierende große Anzahl von Zeitschritten sowie weiterer Rechenschritte zur iterativen Lösung nichtlinearer Gleichungssysteme erfordert einen hohen Zeitaufwand. Aus den genannten Gründen kann die Rechenzeit auf einem Personalcomputer bis zu 20 Stunden betragen.

### 13.2 Vorversuche zur Charakterisierung der Versuchssedimente

Die Bestimmung der Porosität und Schüttdichte der Sedimente erfolgte in Vorversuchen. Eine abgewogene Menge Kaolinit und ein vorgegebenes Volumen der Modellösung wurden in einen 100 ml Meßzylinder gegeben und aufgeschlämmt. Nach Sedimentation im Schwere- bzw. Zentrifugalfeld wurde das Volumen der erzeugten Kaolinitsschicht ermittelt. Mit Hilfe dieser Größe und der eingewogenen Kaolinitmasse konnten Porosität und Schüttdichte nach folgenden Beziehungen berechnet werden:

$$\varepsilon = \frac{V_H}{V_S} = 1 - \frac{m_K}{V_S \rho_K} \quad (\text{A42})$$

mit

- $\varepsilon$  = Porosität
- $V_H$  = Hohlraumvolumen der Schüttschicht
- $V_S$  = Volumen der Schüttung
- $m_K$  = Masse des Kaolinites
- $\rho_K$  = Dichte des Kaolinites ( $2,45 \text{ g/cm}^3$ )

$$\rho_S = (1 - \varepsilon) \rho_K + \varepsilon \rho_W \quad (\text{A43})$$

mit

- $\rho_S$  = Schüttdichte
- $\rho_W$  = Dichte des Wassers bei  $25^\circ\text{C}$  ( $0,997 \text{ g/cm}^3$ )

Die Ergebnisse dieser Voruntersuchungen sind in den Tabellen A1 und A2 zusammengefaßt. Für die Porosität und Schüttdichte der Schichten ergaben sich folgende Mittelwerte:

Sedimentation im Schwerefeld:  $\varepsilon = 0,77 \pm 0,02$ ;  $\rho_s = 1,33 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$

Sedimentation im Zentrifugalfeld:  $\varepsilon = 0,66 \pm 0,02$ ;  $\rho_s = 1,50 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$

**Tabelle A1. Ergebnisse der Messungen zur Charakterisierung der Versuchssedimente bei Sedimentation im Schwerefeld**

$m_K$	$V_S$	$\varepsilon$	$\rho_s$
[g]	[ $\text{cm}^3$ ]		[ $\text{g/cm}^3$ ]
1,817	3,22	0,77	1,33
1,359	2,65	0,79	1,30
1,500	2,55	0,76	1,35
1,105	1,73	0,74	1,37
1,506	3,07	0,80	1,29
1,611	2,99	0,78	1,32

**Tabelle A2. Ergebnisse der Messungen zur Charakterisierung der Versuchssedimente bei Sedimentation im Zentrifugalfeld**

<b>C-Wert</b>	<b><math>m_K</math></b>	<b><math>V_S</math></b>	<b><math>\epsilon</math></b>	<b><math>\rho_S</math></b>
	<b>[g]</b>	<b>[cm<sup>3</sup>]</b>		<b>[g/cm<sup>3</sup>]</b>
70	1,007	1,15	0,64	1,53
	1,559	2,00	0,68	1,46
	1,961	2,20	0,64	1,53
	2,103	2,60	0,67	1,48
	2,067	2,50	0,67	1,48
	2,449	3,00	0,67	1,48
275	1,422	1,75	0,67	1,48
	1,656	1,80	0,63	1,54

### 13.3 Meß- und Analysemethoden

#### 13.3.1 Schwermetallbestimmung mittels Polarographie

- **Gerätekombination:**  
Polarograph der Fa. Metrohm, Steuergerät VA-Prozessor 646 mit VA-Stand 647, Probenwechsler VA675 und Drive Unit 677, Elektrolysezelle mit 3-Elektrodenanordnung (Hg-Tropf-elektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode, Platindraht).
- **Methode:**  
Differenzielle Pulspolarographie (DPN), Additionsverfahren

Meßbedingungen:	Zink	Kupfer
Anreicherungszeiten	1 min ( $c(Me) \geq 100 \mu g/l$ ) 4 min ( $c(Me) < 100 \mu g/l$ )	1 min 4 min
Anfangspotential	-1,15 V	-0,20 V
Endpotential	-0,75 V	+0,18 V
Potentialänderungsrate	10 mV/s	10 mV/s
Entgasung der Proben	5 min mit $N_2$ (99,999 %)	5 min
Grundelektrolyt (Matrix):	10 ml Probe 10 ml Acetatpuffer (pH=4,661)	10 ml Probe $HNO_3$ (suprapur) bis pH = 2

- **Probenaufbereitung:**  
Die Proben wurden in PTFE-Gefäße genommen, mit Salpetersäure auf pH < 2 angesäuert und unfiltriert gemessen, da Vorversuche keine signifikanten Unterschiede zwischen filtrierten und unfiltrierten Proben ergeben hatten.
- **Durchführung der Messung:**  
Die Messung erfolgte über Eichgeraden, die jeden Tag mit einer Standardlösung überprüft wurden. Im Bereich von 0,5 bis 10 mg/l wurde mit der tropfenden und im Bereich unter 0,5 mg/l mit der hängenden Elektrode gemessen.
- **Reproduzierbarkeit:**  
Diese hängt neben der sorgfältigen Vermeidung von Kontaminationen (Reinigung von Pipetten und Gefäßen) vor allem von der Reproduzierbarkeit der Hg-Tropfenoberfläche ab, die sehr empfindlich auf Luftpfeinschlüsse oder Verunreinigungen reagiert. Auf einwandfreien Zustand des Elektrodensystems war daher besonders Wert zu legen.  
Um die Güte des Verfahrens zu testen, wurde die Reproduzierbarkeit der Meßmethode für Kupfer und Zink im Konzentrationsbereich von 1 – 200  $\mu g/l$  überprüft:

Kupfer:	Meßfehler $\leq \pm 10 \%$
Zink:	Meßfehler $\leq \pm 5 \%$

### 13.3.2 Schwermetallbestimmung mittels Atomabsorptionsspektroskopie

Die Schwermetallgehalte von Aufschlußproben sowie NTA-haltiger Versuchslösungen wurden über die Atomabsorptionsspektroskopie nach DIN gemessen.

- **Gerätekombination:**  
PERKIN ELMER AAS 2380 mit HGA-500
- **Methode:**  
Je nach Schwermetallgehalt der Proben erfolgten die Messungen entweder über die Flamme oder mit automatischer Probenaufgabe in der Graphitrohrküvette. Zur Verminderung von Matrixeffekten wurde die Auswertung nach der Standardadditionsmethode vorgenommen.
- **Bestimmungsgrenzen:**

Kupfer	0,5 µg/l
Zink	20 µg/l
Blei	5 µg/l
Nickel	1 µg/l
Cadmium	0,1 µg/l

### 13.3.3 Röntgendiffraktometrie

- **Gerätetyp:**  
Röntgendiffraktometer PM 1390/PM 8203 (Fa. Philips)
- **Geräteeinstellung:**

Spannung	45 kV
Stromstärke	25 mA
Kathode	Cu – K $\alpha$ ( $\lambda = 1,541 \text{ nm}$ )
Winkelgeschwindigkeit	0,5 Grad/min
Papiervorschub	1 cm/min
- **Verfahren:**

Pulver-Diffraktometrie:	Messung einer definierten Feststoffmenge auf einem Messingträger
Qualitative Bestimmung:	ASTM-Kartei bzw. /11/
Halbquantitative Bestimmung:	Verwendung von Eichproben ähnlicher Zusammensetzung und Vergleich der Peak-Flächen

### 13.3.4 Oberflächenmessung nach BET

- **Gerätetyp:** Areameter II der Fa. Ströhlein
- **Methode:**  
N<sub>2</sub> - Adsorption an der äußeren Oberfläche
- **Durchführung der Messung:**

Der Feststoff wird bei 105 °C getrocknet, in Meßgefäße eingewogen und bei 125 °C im Stickstoffstrom 2 h ausgeheizt. Nach Evakuieren der Gefäße wird das Ausheizen der Probe noch ca. dreimal wiederholt. Danach läßt man die Probe im Stickstoffstrom auf Zimmertemperatur abkühlen. Zur Messung wird das Probengefäß mit einem Vergleichgefäß in flüssigen Stickstoff eingebracht und die Druckdifferenz zwischen beiden Behältern ermittelt. Da die Anzahl der adsorbierten Stickstoffmoleküle proportional zur Druckdifferenz ist, kann die spezifische Oberfläche über den Platzbedarf der einzelnen Moleküle berechnet werden.

### 13.3.5 Aufschluß der Sedimentproben

- Methode:  
Aufschluß mit Königswasser nach DIN
- Durchführung:  
Die Feststoffproben wurden bei 120 °C getrocknet und aufgeschlossen. Die Messung der Schwermetallgehalte erfolgte nach der Standardadditionsmethode, um Matrixeffekte zu eliminieren.

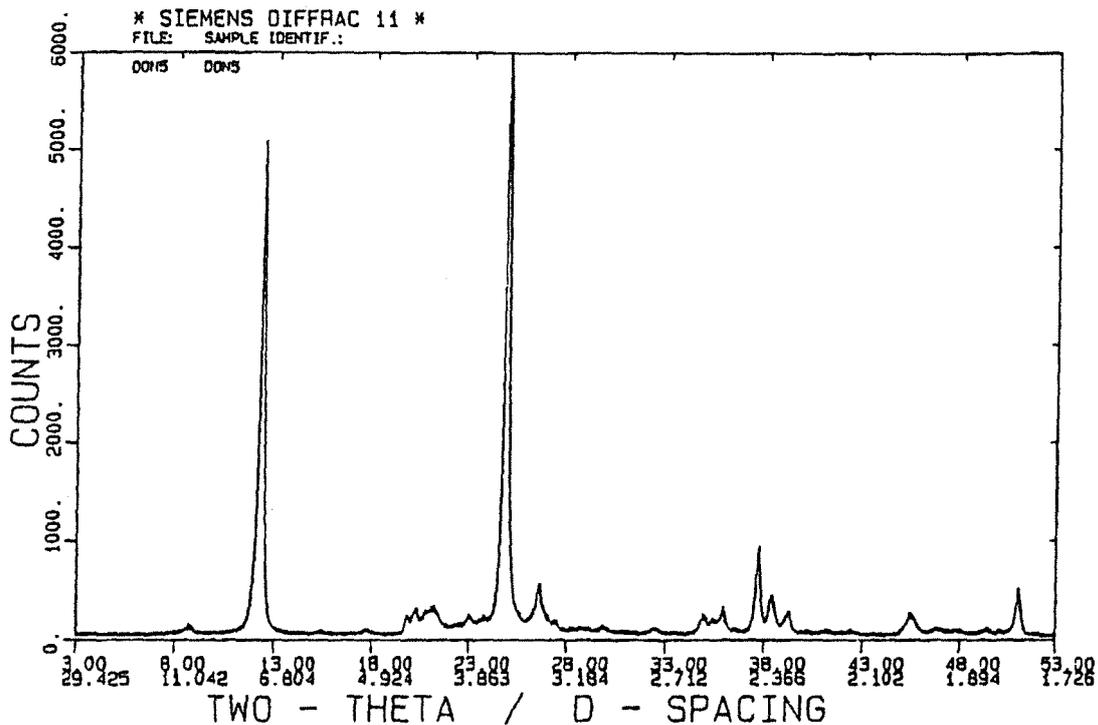
### 13.3.6 Korngrößenanalyse

- Verwendete Geräte:  
Partikelzählgerät HIAC PA 720  
Sensor CMH 60 (1 – 40 µm)
- Methode:  
Die Messung erfolgt über eine wässrige Suspension mit einem Feststoffgehalt von ca. 1 mg/l. Die Suspension durchströmt den Präzisionsensor, wobei die Partikeln durch dessen Form in Rotation versetzt werden, um die vollständige Größe der Partikeln zu erfassen. Während der Messung wird der Sensor von einem Lichtstahl passiert, dessen Lichtstärke entsprechend der Teilchengröße abgeschwächt wird. Die Extinktion gegenüber der Lichtquelle ist das Maß für den Partikeldurchmesser.
- Durchführung der Messung:  
Die Suspension wurde 3 mal angesetzt und gemessen. Die in Tabelle 4 aufgeführten Ergebnisse entsprechen den Mittelwerten.

### 13.3.7 pH-Messung

- Geräte:  
Einstabmeßkette Typ 405 (Fa. Ingold)  
Präzisions-pH-Meter Typ 540 (Fa. Knick)
- Eichung:  
Verwendung von drei Standardpufferlösungen nach /5/:  
Phosphatpuffer:                      pH = 8,656  
Acetatpuffer:                            pH = 4,661  
HCl/KCl:                                    pH = 2,098

13.4 Röntgendiffraktogramm des verwendeten Kaolinit



Winkel 2·Theta	Intensität %	Zuordnung Indizes	Tonmineral
8.833	9.0	001	Illit
12.327	87.5	001	Kaolinit
17.724	4.0	002	Illit
20.322	5.1	110	Kaolinit
24.689	100.0	002	Kaolinit
26.689	21.6	111	Kaolinit
34.971	15.7	201	Kaolinit
45.410	16.7	203	Illit

### 13.5 Meßprotokolle

**Tabelle A3. Schwermetallgehalte der Sedimente und des in den Versuchen eingesetzten Kaolinitis**

Sediment Neckar

	Aufschluß 1	Aufschluß 2	Aufschluß 3	Mittelwert
	[ $\mu\text{g/g}$ ]	[ $\mu\text{g/g}$ ]	[ $\mu\text{g/g}$ ]	[ $\mu\text{g/g}$ ]
Zn	211	205	206	207 $\pm$ 3
Pb	85	72	70	76 $\pm$ 8
Cu	60	69	69	66 $\pm$ 5
Ni	49	43	42	45 $\pm$ 4
Cd	4	3	4	3,6 $\pm$ 0,6

Sediment Teltowkanal

	Aufschluß 1	Aufschluß 2	Aufschluß 3	Mittelwert
	[ $\mu\text{g/g}$ ]	[ $\mu\text{g/g}$ ]	[ $\mu\text{g/g}$ ]	[ $\mu\text{g/g}$ ]
Zn	339	337	377	351 $\pm$ 23
Pb	182	163	185	177 $\pm$ 12
Cu	208	177	206	197 $\pm$ 17
Ni	26	28	23	26 $\pm$ 3
Cd	4	4	4	4 $\pm$ 0

Kaolinit

	Aufschluß 1	Aufschluß 2	Aufschluß 3	Mittelwert
	[ $\mu\text{g/g}$ ]	[ $\mu\text{g/g}$ ]	[ $\mu\text{g/g}$ ]	[ $\mu\text{g/g}$ ]
Zn	41	37	43	40 $\pm$ 3
Pb	1221	1008	1244	1158 $\pm$ 130
Cu	149	149	144	147 $\pm$ 3
Ni	8	12	6	9 $\pm$ 3
Cd	4	3	4	4 $\pm$ 1

**Tabelle A4. Ergebnisse der Remobilisierungsversuche mit natürlichen Sedimenten**

**Sediment Neckar**

<i>c</i> (NTA)	Zeit	<i>c</i> (Zn)	<i>c</i> (Pb)	<i>c</i> (Cu)	<i>c</i> (Cd)
[mg/l]	[h]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]
0,5	1	-	3,2	3,5	-
	2	7,5	1,5	2,0	0,15
	3	14,5	-	2,0	-
	4	14,5	1,8	6,4	0,55
	7	16,5	2,1	6,2	0,30
	24	16,0	2,8	11,4	0,42
1,0	1	4,5	4,1	2,8	0,15
	2	8,5	2,0	-	0,28
	3	24,5	-	-	-
	4	23,0	-	6,8	0,30
	7	28,5	1,4	5,2	0,30
	24	27,0	1,3	9,0	0,42
5,0	1	32,0	3,7	3,8	0,4
	2	30,0	3,3	3,6	-
	3	20,5	3,6	6,7	0,48
	4	28,5	2,4	17,5	-
	7	56,5	-	-	-
	24	53,0	-	-	-
10,0	1	34,0	7,6	6,0	0,58
	2	33,5	6,4	7,6	0,77
	3	32,5	6,1	8,3	0,82
	4	49,5	5,2	55,4	-
	7	49,3	-	-	-
	24	47,0	6,2	-	0,9

**Sediment Teltowkanal**

0,5	1	-	-	-	-
	2	-	-	-	-
	3	-	-	-	-
	4	-	-	-	-
	7	-	-	-	-
	24	-	-	-	-
1,0	1	55	4,0	-	0,60
	2	48	4,1	-	0,82
	3	83	3,5	-	0,92
	4	-	4,6	-	1,35
	7	84	-	-	0,90
	24	120	2,8	-	0,62
5,0	1	87	10,0	-	1,35
	2	122	16,2	-	1,65
	3	115	23,5	-	1,85
	4	-	-	-	-
	7	148	-	-	2,38
	24	210	18,2	-	2,18
10,0	1	95	16,0	-	1,9
	2	83	23,2	-	1,65
	3	104	20,0	-	-
	4	-	23,5	-	1,92
	7	146	-	-	2,0
	24	200	-	-	1,8

### 13.5.1 Isothermen

Alle Versuche wurden mit Kaolinit durchgeführt.

**Tabelle A5. Zinkisotherme bei pH = 5,6 - 6,4**

<b>c</b> [ $\mu\text{g/l}$ ]	<b>q</b> [ $\mu\text{g/g}$ ]	<b>c/q</b> [ $\text{g/l}$ ]	<b>pH</b> [ - ]
1835	583	3,15	5,74
1470	539	2,73	5,75
1260	532	2,36	5,82
910	453	2,02	6,02
710	383	1,86	6,10
540	330	1,64	6,16
400	314	1,27	6,23

**Tabelle A6. Zinkisotherme bei pH = 6,2**

<b>c</b> [ $\mu\text{g/l}$ ]	<b>q</b> [ $\mu\text{g/g}$ ]	<b>c/q</b> [ $\text{g/l}$ ]	<b>pH</b> [ - ]
1820	472	3,85	6,20
1230	489	2,52	6,22
1140	393	2,90	6,20
1090	516	2,11	6,21
790	382	2,07	6,20
680	408	1,67	6,22
650	363	1,79	6,19
600	356	1,69	6,18
470	321	1,46	6,20
380	292	1,30	6,18
330	217	1,52	6,20
210	165	1,28	6,19

**Tabelle A7. Kupferisotherme bei pH = 5,6 - 6,4**

<b>c</b> [ $\mu\text{g/l}$ ]	<b>q</b> [ $\mu\text{g/g}$ ]	<b>c/q</b> [ $\text{g/l}$ ]	<b>pH</b> [ - ]
1840	468	3,93	5,63
1690	512	3,29	5,92
1560	450	3,46	5,77
1260	490	2,56	5,87
900	438	2,06	5,98
700	373	1,88	5,98
410	351	1,17	6,04
375	325	1,16	6,05

**Tabelle A8. Nickelisotherme bei pH = 5,6 - 6,4**

<b>c</b> [ $\mu\text{g/l}$ ]	<b>q</b> [ $\mu\text{g/g}$ ]	<b>c/q</b> [ $\text{g/l}$ ]	<b>pH</b> [ - ]
2020	554	3,65	5,84
1980	611	3,24	5,82
1950	574	3,39	5,94
1680	545	3,09	6,11
1450	523	2,77	6,13
1410	532	2,65	6,38
1110	422	2,62	6,20
1050	440	2,39	6,38
870	391	2,22	6,34
720	426	1,70	6,42
580	358	1,63	6,37
580	367	1,57	6,38
510	341	1,49	6,34
490	340	1,44	6,38

### 13.5.2 Immobilisierungsversuche

Alle Versuche wurden mit Kaolinit durchgeführt.

**Tabelle A9. Meßergebnisse der Versuche ICu1, ICu2 und ICu3**

Vers.-Nr.	Versuch I1Cu		Versuch I2Cu		Versuch I3Cu	
	$A_s = 10,8 \text{ cm}^2$ $h_s = 0,83 \text{ cm}$		$A_s = 17,4 \text{ cm}^2$ $h_s = 0,92 \text{ cm}$		$A_s = 32,2 \text{ cm}^2$ $h_s = 0,72 \text{ cm}$	
Zeit [h]	c(tCu) [mg/l]	pH-Wert	c(tCu) [mg/l]	pH-Wert	c(tCu) [mg/l]	pH-Wert
0,08	1,14	-	0,89	-	1,08	-
1	1,07	6,28	0,90	6,25	0,99	6,28
3	1,01	-	0,80	-	0,98	-
5	0,92	-	0,95	-	0,79	-
22	1,03	6,10	0,89	6,10	-	6,23
28	0,83	6,25	0,85	6,18	0,62	6,30
45	0,83	6,20	0,73	6,18	0,60	6,28
52	0,85	-	0,83	-	0,63	-
69	0,90	6,20	0,79	6,18	0,63	6,27
91	0,90	-	0,86	-	0,51	-
135	0,65	-	0,54	-	0,34	-
163	0,69	-	0,66	-	0,33	-
187	0,59	-	0,52	-	0,32	-
208	0,69	-	0,43	-	0,25	-
232	0,45	-	0,40	-	-	-
285	0,64	6,10	0,40	6,15	0,18	6,27
309	0,60	6,15	0,41	6,19	0,34	6,30
335	0,48	6,00	0,38	6,15	0,24	6,30
359	0,42	5,95	0,35	6,13	0,25	6,32
431	0,43	5,96	0,23	6,13	0,11	6,30
479	0,42	5,99	0,24	6,20	0,13	6,32
510	0,42	5,95	0,24	6,13	0,11	6,30
600	0,40	-	0,20	-	0,09	-
$\overline{pH}$		6,09		6,16		6,29

**Tabelle A10. Meßergebnisse der Versuche I4Cu und I5Cu**

Vers.-Nr.	Versuch I4Cu		Versuch I5Cu	
	$A_s = 43,0 \text{ cm}^2$ $h_s = 0,83 \text{ cm}$		$A_s = 32,2 \text{ cm}^2$ $h_s = 0,72 \text{ cm}$	
Zeit [h]	c(tCu) [mg/l]	pH-Wert	c(tCu) [mg/l]	pH-Wert
0,08	0,97	-	1,03	-
1	0,99	6,26	0,96	6,20
3	0,86	-	0,96	-
5	1,01	-	1,03	-
22	0,65	6,23	0,83	6,14
28	0,57	6,25	0,65	6,32
45	0,52	6,26	0,71	6,16
52	0,50	-	0,62	-
69	0,47	6,23	0,65	6,10
91	0,41	-	0,58	-
135	0,28	-	0,34	-
163	0,26	-	0,38	-
187	0,22	-	0,32	-
208	0,18	-	0,29	-
232	0,21	-	0,27	-
285	0,24	6,30	0,21	6,22
309	0,13	6,34	0,14	6,29
335	0,16	6,32	0,23	6,31
359	0,17	6,30	0,24	6,23
431	0,09	6,30	0,14	6,24
479	0,09	6,32	0,14	6,25
510	0,08	6,30	0,13	6,23
600	0,07	-	0,10	-
$\overline{pH}$		6,28		6,22

**Tabelle A11. Meßergebnisse der Versuche I1Zn, I2Zn und I3Zn**

Vers.-Nr.	Versuch I1Zn		Versuch I2Zn		Versuch I3Zn	
	$A_s = 10,8 \text{ cm}^2$ $h_s = 0,84 \text{ cm}$		$A_s = 17,4 \text{ cm}^2$ $h_s = 0,92 \text{ cm}$		$A_s = 32,2 \text{ cm}^2$ $h_s = 0,72 \text{ cm}$	
Zeit [h]	$c(tZn)$ [mg/l]	pH-Wert	$c(tZn)$ [mg/l]	pH-Wert	$c(tZn)$ [mg/l]	pH-Wert
0,08	1,03	-	1,05	-	1,01	-
0,5	0,96	-	1,06	-	0,94	-
1	1,11	5,82	1,00	6,03	1,06	6,25
3	1,09	-	0,96	-	1,02	-
7	0,94	5,79	0,91	6,07	0,97	6,35
24	0,90	5,89	0,84	5,90	0,72	6,08
32	0,87	-	0,83	-	1,05	-
48	0,84	5,95	0,72	5,99	0,59	6,25
56	0,87	-	0,63	-	0,45	-
81	0,72	6,00	0,64	6,14	0,47	6,55
153	0,81	6,00	0,56	6,30	-	6,75
177	0,60	6,00	0,45	6,10	0,26	6,50
201	-	6,24	0,37	6,43	0,29	6,79
232	0,60	6,32	0,42	6,57	0,25	6,88
256	-	6,13	-	6,20	-	6,44
336	0,45	-	0,29	-	0,27	-
370	0,39	6,26	0,26	6,38	0,19	6,53
394	-	6,32	0,21	6,51	0,11	6,98
$\overline{pH}$		6,06		6,22		6,53

**Tabelle A12. Meßergebnisse der Versuche I4Zn und I5Zn**

Vers.-Nr.	Versuch I4Zn		Versuch I5Zn	
	$A_s = 17,4 \text{ cm}^2$ $h_s = 1,0 \text{ cm}$		$A_s = 32,2 \text{ cm}^2$ $h_s = 1,0 \text{ cm}$	
Zeit [h]	c(tZn) [mg/l]	pH-Wert	c(tZn) [mg/l]	pH-Wert
0,08	2,00	-	1,95	-
0,5	1,93	-	1,90	-
1	1,97	-	1,92	-
3	1,92	-	1,75	-
7	1,93	-	1,57	-
23	1,67	-	1,27	-
31	1,60	-	-	-
47	1,34	-	1,04	-
55	1,32	-	0,99	-
71	1,34	-	0,83	-
119	1,02	-	-	-
143	1,01	-	0,45	-
167	0,94	-	0,36	-
175	0,89	-	0,33	-
191	0,78	-	0,30	-
200	0,72	-	0,27	-
231	-	-	0,26	-
296	0,56	-	0,18	-
320	0,45	-	0,17	-
344	0,47	-	0,14	-
368	-	-	0,15	-
392	0,41	-	0,13	-
464	-	-	0,10	-
488	0,33	-	0,06	-
512	0,29	-	0,09	-
536	0,28	-	0,08	-
$\overline{pH}$		—		—

**Tabelle A13. Meßergebnisse der Versuche I6Zn und I7Zn**

Vers.-Nr.	Versuch I6Zn		Versuch I7Zn	
	$A_s = 15,9 \text{ cm}^2$ $h_s = 3,2 \text{ cm}$		$A_s = 15,9 \text{ cm}^2$ $h_s = 3,2 \text{ cm}$	
Zeit [h]	c(tZn) [mg/l]	pH-Wert	c(tZn) [mg/l]	pH-Wert
0,5	1,93	-	1,93	-
24	1,45	5,60	1,42	5,62
30	1,43	-	1,36	-
48	1,26	5,72	1,26	5,70
72	1,09	5,85	1,05	5,87
96	-	-	0,97	-
120	0,86	5,83	0,84	5,83
144	0,67	5,90	0,78	5,83
168	0,69	5,95	0,70	5,85
192	0,56	5,94	0,56	5,88
216	0,60	-	0,63	-
240	0,57	5,98	0,58	5,88
264	0,54	-	0,53	-
288	0,48	5,83	0,49	5,92
312	0,48	-	0,45	-
336	0,42	6,00	0,41	5,99
360	0,43	-	0,42	-
385	0,37	-	0,40	-
432	0,35	6,02	0,36	6,05
456	0,31	6,15	0,33	6,05
480	0,31	-	0,35	-
504	0,29	6,20	0,33	6,15
528	0,28	-	0,30	-
552	0,28	6,60	0,31	6,55
576	0,28	-	0,30	-
600	0,26	6,45	0,28	6,45
624	0,25	6,47	0,27	6,45
$\overline{pH}$		6,02		6,00

**Tabelle A14. Meßergebnisse der Versuche I8Zn und I9Zn**

Vers.-Nr.	Versuch I8Zn		Versuch I9Zn	
	$A_s = 4,9 \text{ cm}^2$ $h_s = 3,2 \text{ cm}$		$A_s = 10,8 \text{ cm}^2$ $h_s = 3,2 \text{ cm}$	
Zeit [h]	c(tZn) [mg/l]	pH-Wert	c(tZn) [mg/l]	pH-Wert
0,08	1,92	-	1,90	-
0,5	1,74	5,40	1,74	5,30
7	1,83	5,42	1,80	5,35
24	1,72	5,52	1,60	5,38
48	1,49	5,55	1,29	5,40
72	1,66	-	1,40	-
96	1,63	5,60	1,31	5,45
120	1,59	-	1,26	-
144	1,49	5,62	1,18	5,53
168	1,41	-	1,09	-
192	1,39	5,67	1,06	5,56
216	1,41	-	0,98	-
241	1,26	5,69	0,99	-
288	1,27	5,69	0,94	5,67
312	1,28	5,64	0,86	5,65
336	1,36	-	0,92	-
360	1,25	-	0,82	-
384	1,17	-	0,77	-
432	1,11	-	0,77	-
456	1,17	6,23	0,73	6,05
480	1,14	6,10	0,71	6,05
504	1,11	6,05	0,69	6,05
528	1,02	-	0,62	-
552	1,03	6,15	0,62	6,15
576	1,03	6,10	0,61	6,15
648	0,95	6,07	0,53	6,10
$\overline{pH}$		5,78		5,72

**Tabelle A15. Meßergebnisse der Versuche I10Zn und I11Zn**

Vers.-Nr.	Versuch I10Zn		Versuch I11Zn	
	$A_s = 4,9 \text{ cm}^2$ $h_s = 3,2 \text{ cm}$		$A_s = 10,8 \text{ cm}^2$ $h_s = 3,2 \text{ cm}$	
Zeit [h]	c(tZn) [mg/l]	pH-Wert	c(tZn) [mg/l]	pH-Wert
0,08	1,89	-	1,93	-
0,5	1,81	5,32	1,92	5,35
24	1,74	5,63	1,66	5,70
48	1,53	5,50	1,59	5,40
72	1,53	5,37	1,37	5,45
96	1,56	5,45	1,23	5,52
120	1,49	5,40	1,24	5,55
144	1,38	5,40	1,17	5,55
168	1,45	-	0,98	-
240	1,26	5,42	0,99	5,95
264	1,27	5,50	0,85	6,07
288	1,29	5,49	0,94	6,11
312	1,25	5,48	0,87	5,90
336	1,25	-	0,98	-
408	1,17	5,72	0,89	5,70
432	1,12	5,43	0,79	6,02
456	1,16	-	0,74	-
481	1,12	5,50	0,71	6,16
504	1,10	5,48	0,69	6,14
528	1,06	5,55	0,64	6,10
552	1,03	-	0,62	-
576	1,04	5,70	0,60	6,12
600	1,01	5,70	0,61	6,10
648	1,00	5,80	0,58	6,10
$\overline{pH}$		5,46		5,83

### 13.5.3 Tiefenprofilversuche

Die Ergebnisse der Tiefenprofilversuche sind in den folgenden Tabellen dargestellt. Der verwendete Kaolinit hatte bereits eine Grundbeladung von  $15 \mu\text{g/g Zn}^{2+}$ , die auch eluierbar war. Dieser Wert der Grundbeladung wurde bei den Auftragungen abgezogen. Negative Konzentrationswerte wurden zu Null gesetzt.

**Tabelle A16. Meßergebnisse des Versuchs IP1Zn**

Versuch IP1Zn: $A_s = 4,9 \text{ cm}^2$ , $h_s = 3,2 \text{ cm}$				
Tiefe [mm]	$c(tZn)$ [ $\mu\text{g}$ ]	$c_{\text{Sed.}}(tZn)$ [mg/l Sediment]	$c^{\text{red.}}(tZn)$ [ $\mu\text{g}$ ]	$c_{\text{Sed.}}^{\text{red.}}(tZn)$ [mg/l Sediment]
0-2	327	334	312	318
2-4	271	277	256	261
4-6	238	243	223	228
6-8	172	176	157	160
8-10	112	114	97	99
10-12	52	53	37	38
12-14	29	30	12	12
14-16	16	16	2	2
16-18	12	12	0	0
18-20	14	14	0	0
20-22	9	9	0	0
22-24	15	15	0	0
24-26	15	15	0	0
26-28	12	12	0	0
28-30	16	16	0	0
30-32	15	15	0	0

**Tabelle A17. Meßergebnisse des Versuchs IP2Zn**

Versuch IP2Zn: $A_s = 4,9 \text{ cm}^2$ , $h_s = 3,2 \text{ cm}$				
Tiefe [mm]	$c(tZn)$ [ $\mu\text{g}$ ]	$c_{\text{Sed.}}(tZn)$ [mg/l Sediment]	$c^{\text{red.}}(tZn)$ [ $\mu\text{g}$ ]	$c_{\text{Sed.}}^{\text{red.}}(tZn)$ [mg/l Sediment]
0-2	316	322	306	313
2-4	260	265	250	255
4-6	235	240	225	230
6-8	169	172	159	163
8-10	107	109	97	99
10-12	63	64	53	55
12-14	26	27	16	17
14-16	16	16	6	7
16-18	11	11	1	1
18-20	9	9	0	0
20-22	6	7	0	0
22-24	8	8	0	0
24-26	8	9	0	0
26-28	10	10	0	0
28-30	10	10	0	0
30-32	10	10	0	0

### 13.5.4 Remobilisierungsversuche

Alle Versuche wurden mit Kaolinit durchgeführt.

**Tabelle A18. Meßergebnisse von Versuch R1Zn**

Vers.-Nr.	Versuch R1Zn	
	$q_0(\text{Zn}^{2+}) = 325 \pm 10 \mu\text{g/g}$ $A_s = 4,9 \text{ cm}^2$ $h_s = 3,2 \text{ cm}$	
	Blindversuch	$c_0(\text{NTA}) = 850 \mu\text{g/l}$
Zeit [h]	$c(t\text{Zn})$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	$c(t\text{Zn})$ [ $\mu\text{g/l}$ ]
0,08	52	50
18	53	72
25	67	149
90	115	157
114	95	144
138	151	177
162	146	187
186	151	238
282	191	281
307	201	314
361	201	319
429	142	352
453	196	352
483	227	371
507	247	452
531	242	405
598	242	405
622	252	419
664	242	405
688	252	448
766	267	462
790	277	457
814	277	457

**Tabelle A19. Meßergebnisse von Versuch R2Zn**

Vers.-Nr.	Versuch R2Zn	
	$q_o(\text{Zn}^{2+}) = 186 \pm 10 \mu\text{g/g}$ $A_s = 15,9 \text{ cm}^2$ $h_s = 3,2 \text{ cm}$	
	Blindversuch	$c_o(\text{NTA}) = 850 \mu\text{g/l}$
Zeit [h]	$c(t\text{Zn})$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	$c(t\text{Zn})$ [ $\mu\text{g/l}$ ]
0,08	130	130
24	160	237
48	170	252
96	180	328
168	175	343
192	170	348
240	175	328
264	205	363
336	185	373
360	190	378
384	190	384
408	190	389
672	196	427
744	201	494
768	207	483

**Tabelle A20. Meßergebnisse von Versuch R3Zn**

Vers.-Nr.	Versuch R3Zn		
$q_o(\text{Zn}^{2+}) = 186 \pm 10 \mu\text{g/g}$ $A_s = 4,9 \text{ cm}^2$ $h_s = 3,2 \text{ cm}$			
	Blindversuch	$c_o(\text{NTA}) = 2000 \mu\text{g/l}$	
Zeit [h]	$c(t\text{Zn})$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	$c(t\text{Zn})$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	pH
0,08	13	21	6,05
48	45	73	-
120	80	107	-
167	70	114	-
215	86	131	-
286	100	156	6,28
334	106	167	-
382	103	178	-
478	116	198	-
551	117	218	-
624	128	241	6,10
672	128	253	-
720	120	275	-
792	130	271	-
840	125	292	-
888	120	296	-
960	125	301	6,34

**Tabelle A21. Meßergebnisse von Versuch R4Zn**

Vers.-Nr.	Versuch R4Zn		
$q_0(\text{Zn}^{2+}) = 186 \pm 10 \mu\text{g/g}$ $A_s = 10,8 \text{ cm}^2$ $h_s = 3,2 \text{ cm}$			
	Blindversuch	$c_0(\text{NTA}) = 2000 \mu\text{g/l}$	
Zeit [h]	$c(t\text{Zn})$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	$c(t\text{Zn})$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	pH
0,08	17	19	6,14
48	60	127	-
120	93	194	-
167	100	229	-
215	127	259	-
286	127	294	6,20
334	147	323	-
382	131	335	-
478	147	371	-
551	140	400	-
624	149	417	6,07
672	137	441	-
720	162	468	-
792	167	500	-
840	162	509	-
888	167	514	-
960	162	518	6,28

**Tabelle A22. Meßergebnisse von Versuch R5Zn**

Vers.-Nr.	Versuch R5Zn		
$q_o(\text{Zn}^{2+}) = 186 \pm 10 \mu\text{g/g}$ $A_s = 15,9 \text{ cm}^2$ $h_s = 3,2 \text{ cm}$			
	Blindversuch	$c_o(\text{NTA}) = 2000 \mu\text{g/l}$	
Zeit [h]	$c(t\text{Zn})$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	$c(t\text{Zn})$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	pH
0,08	19	25	6,29
48	93	165	-
120	127	265	-
167	140	306	-
215	137	347	-
286	147	382	6,34
334	147	411	-
382	160	440	-
478	173	474	-
551	173	497	-
624	188	514	6,25
672	176	520	-
720	176	595	-
792	186	595	-
840	176	586	-
888	176	595	-
960	186	605	6,44