

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5977

**Remobilisierung von Schwermetallen
aus ruhenden Gewässersedimenten
durch EDTA und NTA
bei aerober und anaerober Wasserphase**

Jürgen Lorenz

Institut für Technische Chemie

Von der Fakultät Chemie der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1997

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß der Komplexbildner NTA (Nitrilotriacetic-acid) und EDTA (Ethylenediaminetetraacetic-acid) auf die Schwermetall-Remobilisierung aus unterschiedlichen Gewässersedimenten untersucht (Ruhr, Elbe, Elbe-Nebenflüsse). Eine Besonderheit hierbei war, daß die Sedimente nicht suspendiert, sondern zur Simulation gewässertypischer Bedingungen in Form einer ruhenden Phase überströmt wurden. Die pH-Wert-Einstellung durch CO₂ ermöglichte über die gesamte Versuchsdauer von bis zu 6 Wochen eine Stabilität von ≤ 0.1 pH-Einheiten.

Da die Experimente mit natürlichen Sedimenten stark durch mikrobielle Prozesse geprägt waren ($\approx 10^5$ - 10^6 Keime/mL), wurden ergänzend abiotische Experimente mit künstlichen Sedimenten durchgeführt. Mit den Sulfiden, Oxiden und basischen Carbonaten von Blei, Kupfer und Zink erfolgte durch EDTA eine nahezu stöchiometrische Remobilisierung der gebundenen Schwermetalle. Ein Vergleich der Experimente mit Berechnungen ergab, daß als Löslichkeitsbestimmender Bodenkörper hierbei in der Mehrzahl der Fälle eine carbonatische Phase gebildet wird. Für die Sulfide ließ sich am Beispiel des PbS zeigen, daß selbst durch Spuren von Sauerstoff eine Oxidation des Sulfids erfolgt und hierdurch eine nahezu stöchiometrische Blei-Remobilisierung durch EDTA ermöglicht wird; die Bildung von PbCO₃, elementarem Schwefel und Sulfat konnte nachgewiesen werden.

Die Versuche mit natürlichen Sedimenten wurden mit Komplexbildner-Konzentrationen von 0,5 und 2,0 mg/L Na₂H₂-EDTA·2H₂O bzw. Na₂H-NTA sowohl unter aeroben als auch anaeroben Bedingungen durchgeführt, wobei die Konzentrationen von Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, P, Pb, S und Zn sowie pH-Wert und O_{2, gel.} ermittelt wurden. Es zeigte sich, daß (a) jeweils typische, elementspezifische Konzentrationsverläufe auftraten, die weitgehend unabhängig von der Wahl des Sediments waren, und (b) der Sauerstoffgehalt der Wasserphase von beträchtlichem Einfluß war. Dem Konzentrationsverlauf von Fe, Mn, P und S war zu entnehmen, daß auch bei aerober Wasserphase reduzierende Prozesse erfolgten (Eisen-, Mangan- und Sulfat-Reduktion), da nahezu in der gesamten Sedimentphase stark reduzierende Bedingungen vorlagen (Nachweis von Sulfid und Methan). Bei aerober Wasserphase bildete sich eine dünne (≈ 2 mm), oxische Deckschicht, aus welcher eine nahezu stöchiometrische Remobilisierung erfolgte. Die stärkste Remobilisierung war bei Zn (2-5 μ mol/L Zn) zu beobachten, deutlich geringere Umsätze erreichten Cd, Cu, Ni und Pb (0,1-0,3 μ mol/L). Bei anaerober Wasserphase war dagegen auch bei Anwesenheit von EDTA bzw. NTA langfristig keine signifikante Remobilisierung von Cd, Cu, Ni, Pb und Zn feststellbar. Innerhalb der Versuchsdauer wurde NTA nahezu vollständig mikrobiell abgebaut, EDTA unterlag einem photochemischen Abbau von ca. 30 %.

Die Ergebnisse zeigen, daß bei ruhenden Sedimenten durch die sich ausbildenden sulfidischen Bereiche eine zusätzliche Absenkung der Schwermetall-Freisetzung gegenüber dem suspendierten Fall erfolgt, welche weit über den Beitrag einer reinen Diffusionslimitierung hinausgeht.

Abstract

Remobilization of Heavy Metals from Static Sediments by EDTA and NTA at Aerobic and Anaerobic Water Phases

The present report is a study of the influence of the complexing agents, NTA (nitrilotriacetic acid) and EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid), on heavy metal remobilization from various lake and river sediments (Ruhr, Elbe, Elbe tributaries). In particular the sediments were not suspended but to simulate typical conditions overflowed as a static phase. Control of pH with CO₂ achieved a stability of ≤ 0.1 pH-units over the entire experimental period of up to 6 weeks.

As experiments with natural sediments were strongly characterized by microbiological processes ($\approx 10^5$ - 10^6 germs/mL), complementary abiotic experiments were carried out with artificial sediments. With sulfides, oxides, and basic carbonates of lead, copper, and zinc, EDTA achieved a nearly stoichiometric remobilization of the bound heavy metals. Comparison of these experiments with calculations showed, that, in most cases, a carbonatic phase was generated as the solubility determining solid. For sulfides, it was shown with PbS as example, that even traces of oxygen cause sulfide oxidation which allows a nearly stoichiometric remobilization of lead to be achieved by EDTA; the formation of PbCO₃, elemental sulfur, and sulfate was confirmed.

The experiments with natural sediments were performed at complexing agent concentrations of 0.5 and 2.0 mg/L Na₂H₂-EDTA·2H₂O and Na₂H-NTA, respectively, under aerobic as well as anaerobic conditions. The concentration patterns of Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, P, Pb, S and Zn as well as pH and DO were traced. In each case, (i) typical, concentration patterns specific to that element existed, which, general, were independent of the choice of sediment, and (ii) the oxygen content of the water phase exerted considerable influence. The concentration patterns of Fe, Mn, P and S indicated, that even at aerobic water phase there were reducing processes (iron,

manganese, and sulfate reduction), as strong reducing conditions existed in nearly the whole sediment phase (detection of sulfide and methane). At aerobic water phase, a thin (≈ 2 mm) oxic capping layer developed out of which nearly stoichiometric remobilization occurred. The most pronounced remobilization was observed for Zn (2-5 $\mu\text{mol/L}$ Zn), whereas significantly lower conversions were found for Cd, Cu, Ni and Pb (0,1-0,3 $\mu\text{mol/L}$). On the other hand, even in the presence of EDTA and NTA, respectively, no significant long term remobilization of Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn was detected at anaerobic water phase. Within the experimental period, NTA was nearly completely degraded microbially, and EDTA was degraded photochemically by some 30 %.

The results indicate that, for static sediments the sulfidic areas developing cause an additional decrease of heavy metal release compared to the suspended case, which by far exceeds the impact of a mere limitation of diffusion.

Zusammenfassung

Es war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit, den Einfluß der Komplexbildner NTA (Nitrilotriaceticacid) und EDTA (Ethylenediaminetetraacetic-acid) auf die Remobilisierung ausgewählter Schwermetalle (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) aus natürlichen Sedimenten zu untersuchen. Hierbei sollten insbesondere die Bedingungen eines natürlichen Gewässers simuliert werden, d.h. ein ruhender, ungestörter Sedimentkörper, der von der Wasserphase lediglich überströmt wird, und das Sediment nicht - wie meist in der Literatur beschrieben - in der Wasserphase suspendiert wird. Da die durchgeführten Experimente starken mikrobiellen Prozessen unterlagen, wurden ergänzende Untersuchungen mit abiotischen Modellsystemen durchgeführt.

Die Steuerung des pH-Wertes erfolgte über das Puffersystem der Kohlensäure, indem während der Versuche kontinuierlich ein Gasgemisch mit einem definierten CO_2 -Partialdruck über die Lösung geleitet wurde. Mit diesem Verfahren konnte der pH-Wert sowohl vorgegeben als auch - über Zeiträume von bis zu 6 Wochen - zeitlich konstant gehalten werden. Die erreichte Stabilität des pH-Wertes betrug ≤ 0.1 pH-Einheiten. Dieses Verfahren entspricht im Prinzip der natürlichen pH-Regelung von Gewässern. Durch die alternative Verwendung von Stickstoff bzw. synthetischer Luft als Trägergas konnten darüber hinaus entweder anaerobe oder aerobe Bedingungen erzeugt werden.

Die Experimente mit abiotischen Modellsystemen (Sulfide, Oxide und basische Carbonate von Blei, Kupfer und Zink in einer Quarzmehlmatrix) über die Remobilisierung durch EDTA, die durch umfangreiche wasserchemische Berechnungen ergänzt wurden, führten zu folgenden Ergebnissen:

- Bei den Oxiden und Carbonaten erfolgte weitgehend unabhängig von der eingesetzten Schwermetall-Verbindung im Verlauf von 10 Tagen eine Remobilisierung, bei der die vorhandene EDTA nahezu stöchiometrisch mit dem Metall reagierte. Am Ende des Versuches änderte sich die Schwermetallkonzentration (bis auf den Fall PbO) nur noch wenig, es war ein weitgehend stationärer Zustand erreicht. Die Gesamt-Schwermetallkonzentration in der Wasserphase war bei Cu und Pb (Ausnahme PbO) nahezu gleich der EDTA-Konzentration, bei Zn lag sie deutlich höher. In diesem Fall addieren sich offenbar die Konzentrationen, die aus dem EDTA-Komplex und der Löslichkeit der festen Phase resultieren. Bei PbO war selbst nach 10 Tagen erst die einem ca. 50 %-igen Umsatz mit EDTA entsprechende Pb-Konzentration remobilisiert worden; allerdings war - aufgrund der zum Zeitpunkt des Versuchsendes unverändert steigenden Konzentration - davon auszugehen, daß die Remobilisierung noch nicht abgeschlossen war.
- Die Speziations-Berechnungen ergaben in der Mehrzahl der Fälle, daß ein Gleichgewicht mit einer löslichkeitsbestimmenden carbonatischen Phase vorliegen sollte. Eine Ausnahme bildet Kupfer, bei dem der Vergleich von Rechenergebnis und Messung sowohl ein Gleichgewicht mit CuO als auch mit $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (*Malachit*) zuläßt. Das bedeutet, daß sich die Oxide so weitgehend in die Carbonate umgewandelt haben, daß letztere bestimmend für die Löslichkeit sind (s.u.).
- Bei den Sulfiden war eine starke - um Größenordnungen über den Gleichgewichtsberechnung liegende - Remobilisierung festzustellen. Als Ursache wird eine partielle Oxidation der Sulfide zu Sulfaten angesehen; in einem Fall (CuS) waren bereits im Edukt substantielle Mengen Sulfat nachzuweisen. Nach 10

Versuchstagen wurde bei PbS und ZnS die der EDTA-Menge entsprechende Konzentration nur zu ca. 2/3 erreicht.

Eine nähere Untersuchung dieser Verhältnisse bei PbS ergab, daß selbst durch sorgfältigste experimentelle Durchführung eine partielle Oxidation nicht zu verhindern war. Die - aufgrund von Speziations-Berechnungen - anzunehmende Bildung von PbCO_3 konnte röntgendiffraktometrisch bestätigt werden, die Oxidationsprodukte (elementarer Schwefel und Sulfat) wurden ebenfalls analytisch nachgewiesen.

Für die Untersuchungen an natürlichen Sedimenten wurden insgesamt 8 verschiedene Sedimentproben aus dem Gebiet der BRD untersucht; davon entstammten fünf den Nebenflüssen des oberen Elbe-Einzugsgebietes (ehemalige DDR), zwei dem Elbe-Unterlauf und eines der Ruhr. An vier von diesen Sedimenten wurden detaillierte Remobilisierungs-Untersuchungen durchgeführt. Die Tatsache, daß die Experimente - im Gegensatz zu vielen anderen Remobilisierungs-Untersuchungen - stark durch biologische Prozesse geprägt waren, ist maßgeblich durch folgende experimentelle Faktoren bedingt: (1) Die Verwendung frisch aufgetauter Sedimente (anstatt von bei 105°C getrocknetem Material) führte zu einem weitgehenden Erhalt der biologischen Aktivität und (2) der Einsatz einer ruhenden, ungestörten Sedimentphase (anstatt eines suspendierten Sediments) ergab nahezu ideale Bedingungen für die Ausbildung einer hohen mikrobiellen Aktivität (da Bakterien überwiegend an Partikeloberflächen anhaften, ist deren Konzentration in reinen Lösungen meist gering). In allen Experimenten mit natürlichem Sedimentmaterial wurde in der wäßrigen Phase eine Bakterienkonzentration in gewässertypischen Größenordnungen nachgewiesen (10^5 - 10^6 Keime/mL).

Die Experimente wurden mit Komplexbildner-Konzentrationen von 0,5 und 2,0 mg/L $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Na}_2\text{H-NTA}$ sowohl unter aeroben ($c_{\text{O}_2, \text{gel.}} \approx 8$ mg/L) als auch anaeroben Bedingungen ($c_{\text{O}_2, \text{gel.}} \approx 0$ mg/L) durchgeführt (25 bis 42 Tage Versuchsdauer). Aus der Verschiedenartigkeit dieser beiden Milieuzustände ergaben sich starke Unterschiede im Remobilisierungsverhalten aller untersuchten Elemente (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, P, Pb, S, Zn):

- Der Konzentrationsverlauf der redoxsensitiven Elemente Fe, Mn, P und S war überwiegend durch starke mikrobielle Umsetzungen geprägt. In etwa der Hälfte der Fälle trat bei Eisen und Mangan deutlich ein intermediäres Konzentrationsmaximum auf. Der Einfluß des Komplexbildners war demgegenüber sehr gering; er war bei Eisen gerade noch zu erkennen und bei Mangan nicht mehr festzustellen. Die Konzentration von P_{gesamt} (stellvertretend für Phosphat) stieg in allen Fällen mit der Versuchszeit an, die von S_{gesamt} (stellvertretend für Sulfat) nahm mit Ausnahme eines Falles im Laufe der Versuche kontinuierlich ab. Dem Konzentrationsverlauf aller vier genannten Elemente war zu entnehmen, daß bei sämtlichen Versuchen reduzierende Prozesse auftraten (Eisen-Reduktion, Mangan-Reduktion, Sulfat-Reduktion), wobei die Umsätze unter anaeroben Bedingungen deutlich höher (ca. Faktor 5) als unter aeroben Bedingungen waren.
- Die eingesetzten Komplexbildner unterlagen in den Versuchen Abbaureaktionen unterschiedlicher Natur: NTA wurde innerhalb der Versuchsdauer (bis zu 42 Tage) nahezu vollständig abgebaut, wobei der mikrobielle Abbau unter aeroben Bedingungen schneller (ca. 15 Tage) als unter anaeroben Bedingungen (ca. 30 Tage) erfolgte. Bei EDTA wurde innerhalb der Versuchsdauer ein Abbau um ca. 30 % festgestellt; und zwar gleichermaßen unter aeroben wie auch unter anaeroben Bedingungen. Aufgrund dieses Sachverhaltes und aufgrund von Literaturangaben wird gefolgert, daß es sich hierbei um einen photochemischen Prozeß handelt.

- Der Konzentrationsverlauf der untersuchten zweiwertigen Schwermetalle Cd, Cu, Ni, Pb und Zn war in allen Fällen vorwiegend durch den Sauerstoffgehalt der Wasserphase (aerob ↔ anaerob) geprägt; der Einfluß der Komplexbildner war dagegen zweitrangig und nahm bei den Metallen in folgender Reihenfolge ab: Zn » Cd, Cu, (Pb) > Ni. Bis zum Erreichen stationärer Zustände verstrichen Zeiträume von 20 bis ≥ 40 Tagen.

Unter anaeroben Bedingungen war keine nachhaltige Remobilisierung von Zn, Pb, Cu oder Cd zu beobachten; lediglich bei Ni war eine schwach signifikante Freisetzung ($\approx 0,1 \mu\text{mol/L}$) zu erkennen. Unter aeroben Bedingungen wurde durch NTA vorübergehend (wegen des raschen biologischen Abbaus) und durch EDTA nachhaltig vor allem Zink remobilisiert, wobei nahezu stöchiometrische Umsätze erreicht wurden ($2-5 \mu\text{mol/L Zn}$). Im speziellen Fall des stark bleibelasteten Sediments *Mulde 2* wurde vorübergehend auch Pb remobilisiert, wobei jedoch im weiteren Verlauf eine Umkomplexierung erfolgte. Diese ist durch eine Remobilisierung von Kupfer und Cadmium mit einer simultanen Refixierung des Bleis gekennzeichnet. Im allgemeinen führte die langfristige Remobilisierung bei Cd, Cu, Ni und Pb zu geringeren Umsätzen ($0,1-0,3 \mu\text{mol/L}$) als beim Zn ($2-5 \mu\text{mol/L}$).

Die Untersuchung der Sedimente ergab, daß bei anaerober Wasserphase quasi direkt unterhalb der Sediment/Wasser-Grenzfläche (und somit im gesamten Sedimentkörper) reduzierende Bedingungen vorliegen. Bei aerober Wasserphase ist nur im Porenwasser der obersten Sedimentschicht (ca. 2 mm) ausreichend Sauerstoff vorhanden, so daß sich eine oxische Deckschicht ausbildet. Es liegen daher unterschiedliche Gradienten der Redox-Spannung mit im Tiefenprofil abnehmenden Werten vor. Der anaerobe Zustand der tieferen Zonen ist eine Folge der intensiven biologischen Umsätze im Sediment. Hierbei war sogar - insbesondere bei den Versuchen mit anaerober Wasserphase - ein starkes Aufblähen des Sedimentkörpers durch die Bildung von Methan festzustellen. Die ebenfalls unter diesen Bedingungen erfolgende Sulfat-Reduktion führt zur Bildung von Sulfid. Beide genannten Verbindungen konnten analytisch nachgewiesen werden.

Als Folge dieser Verhältnisse wird die Remobilisierung maßgeblich durch die Konzentrationen der Sulfid-Ionen im Sediment (und gegebenenfalls in der Wasserphase) und durch den Abbau der Komplexbildner im Laufe der Versuche bestimmt. Daneben spielen für den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen in der Wasserphase auch Stofftransportreaktionen im Sedimentkörper eine große Rolle: Eisen zum Beispiel wurde bei anaerober Wasserphase in den ersten Tagen stark remobilisiert, was nur durch eine mikrobielle Reduktion von Fe(III) zu Fe(II) und dessen Transfer in die Wasserphase verursacht sein kann. Simultan mit der reduktiven Freisetzung von Eisen erfolgt eine Freisetzung von Phosphat. Die daran anschließende Refixierung des Eisens geht einher mit einem Rückgang der S_{gesamt} -Konzentration, die durch eine mikrobielle Sulfat-Reduktion verursacht wird. Die Wiederabnahme der Eisen-Konzentration wird also überwiegend durch die Bildung von Eisen(II)sulfiden hervorgerufen; auf diesen Vorgang hat die Gegenwart von Komplexbildner nur einen unerheblichen Einfluß. Am Versuchsende liegt die Eisen-Konzentration zwar bei nur ca. der Hälfte der Komplexbildner-Konzentration, aber deutlich über der Löslichkeit sowohl von Eisen(II)sulfiden als auch der von Eisen(II)carbonat (*Siderit*). Im Gegensatz zur Eisen-Konzentration stieg die P_{gesamt} -Konzentration über die gesamte Versuchsdauer an. Die phosphatfreisetzenden Prozesse laufen also kontinuierlich weiter. Da bekannt ist, daß in Sedimenten Phosphat an Eisen gebunden wird, ist hieraus zu schließen, daß auch weiterhin

dreiwertiges Eisen reduziert, aber nicht mehr in die Wasserphase freigesetzt, sondern (netto betrachtet) im Sediment fixiert wird.

Das Verhalten all der anderen untersuchten Schwermetalle läßt sich mit dem für Eisen geschilderten Prozeßablauf verstehen, wenn man die unterschiedliche Reduzierbarkeit der Kationen und die Löslichkeit der Sulfide bzw. Carbonate in Betracht zieht. In einem Gewässer wird man bei stationären Verhältnissen überwiegend nur den Endzustand der Laborexperimente beobachten, während bei einem Wechsel der O₂-Konzentrationsverhältnisse - z.B.: bei der Vollzirkulation eines Sees - dagegen Varianten der beschriebenen zeitlichen Verläufe auftreten.

Sowohl die wasserchemischen Berechnungen als auch die experimentellen Befunde der Versuche mit natürlichen Sedimenten ergaben, daß unter anaeroben, sulfatreduzierenden Bedingungen - auch bei Anwesenheit der Komplexbildner EDTA und NTA - keine Remobilisierung der untersuchten, toxikologisch relevanten Schwermetalle Cd, Cu, Ni, Pb und Zn erfolgt. Bei aerober Wasserphase erfolgt - durch die sich in ungestörten ruhenden Sedimenten ausbildenden tiefenabhängigen Redoxgradienten - eine komplexbildnerbedingte Remobilisierung nur aus der obersten, oxidischen Sedimentschicht. Aus dem gesamten, unterhalb dieser dünnen Grenzschicht befindlichen Teil des Sediments wird - auch bei aerober Wasserphase und Anwesenheit von Komplexbildner - keines der untersuchten Schwermetalle freigesetzt, da durch die dort herrschenden sulfidischen Bedingungen eine starke Fixierung erfolgt. Die Remobilisierung, die oberhalb dieses sulfatreduzierenden Bereichs erfolgt, ist bezüglich der einzelnen Schwermetalle zwar nicht stöchiometrisch, die Summe der Schwermetallkonzentrationen (außer Mangan) entspricht jedoch in etwa der (noch vorliegenden) Komplexbildner-Konzentration (→ Abbaureaktionen). Das Verhalten des Mangan wird durch seine relativ geringe Komplexierung und eine sehr langsame Oxidation des Mn(II) bestimmt.

Bei den untersuchten Sulfiden konnte gezeigt werden, daß der Zutritt von nur geringen Spuren von Sauerstoff in abiotischen Systemen zu einer raschen Oxidation und Mobilisierung der Schwermetalle führt. Demgegenüber weisen biologische, sulfatreduzierende Systeme eine gewisse zeitliche Stabilität gegenüber einem Zutritt von Sauerstoff auf, da das kontinuierlich produzierte Sulfid als "Sauerstoff-Fänger" wirkt und somit der ins System eindringende Sauerstoff - durch Reaktion mit dem Sulfid - nahezu vollständig "eliminiert" wird. Somit führt ein geringer Sauerstoffeintrag auch langfristig zu keinem Abbruch der Sulfat-Reduktion, während demgegenüber ein starker Eintrag von Sauerstoff letztlich ein Zusammenbrechen des gesamten anaeroben Systems bewirkt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die beiden untersuchten Komplexbildner zwar - wie erwartet - Schwermetalle remobilisieren, das Ausmaß jedoch stark von den herrschenden Milieubedingungen (Vorliegen anaerober, sulfatreduzierender Bedingungen) abhängt und damit im Gewässer zeitlich stark verschieden sein kann. Dieser Gesichtspunkt wurde bisher in der Diskussion über den Einsatz von Komplexbildnern nicht berücksichtigt.

Inhaltsverzeichnis

1 EINFÜHRUNG	1
1.1 Einleitung und Problemstellung	1
1.2 Ziel der Untersuchungen	4
1.3 Theoretische Grundlagen	5
1.3.1 Charakterisierung von Gewässersedimenten	5
1.3.2 Wechselwirkung von Schwermetallen mit Sedimenten	5
a) Sorptions-Mechanismus	6
b) Lösungs/Fällungs-Mechanismus	7
c) Aufklärung der vorliegenden Bindungsformen	8
1.3.3 Redox-Systeme	9
a) Redox-Prozesse in natürlichen Systemen	9
b) Klassifizierung der Gewässersedimente	11
c) Charakterisierung von Redoxzuständen	12
d) E _H -pH-Diagramme	13
2 EXPERIMENTELLES	15
2.1 Charakterisierung der verwendeten Sedimente	15
2.1.1 Korngrößenanalysen der Sedimente	16
2.1.2 Schwermetallgehalte der Sedimente	16
2.1.3 Mineralogische Zusammensetzung der Sedimente	17
2.1.4 Kohlenstoff- und Schwefel-Gehalte der Sedimente	18
2.1.5 Wasseranalysen der Probenahmestellen	19
2.1.6 Zusammenfassende Betrachtung der Sediment-Analysen	19
2.2 Versuchsdurchführung	20
2.2.1 Vorgabe und Stabilisierung des pH-Wertes	20
2.2.2 Herstellung der künstlichen Flußwässer	21
2.2.3 Versuchsaufbau bei der Remobilisierung aus ruhenden Sedimentschichten	22
a) Präparation der ruhenden Sedimentschicht	23
b) Versuchsausrüstung	23
2.3 Analytische Bestimmung von NTA und EDTA	25
2.3.1 Vergleichende Übersicht über Methoden zur Komplexbildner-Analytik	25
2.3.2 Photometrischen Komplexbildner-Analytik	26
2.3.3 Komplexbildner-Analytik mittels HPLC	27
2.4 Die Berechnung der Chemischen Speziation	30
2.4.1 Das Rechenprogramm AWASANT4	30
2.4.2 Bildungskonstanten	32
a) Unterschiede in den Zahlenwerten der Bildungskonstante (am Beispiel des Pb(OH) ⁺)	33
b) Unterschiedliche Speziationsmodelle (am Beispiel der Pb(II)-Ionen)	33
c) Wert des Löslichkeitsprodukts (am Beispiel des Pb(OH) ₂)	35
d) Fragwürdige Verbindungen (am Beispiel des festen CuCO ₃)	35
e) Zweite Dissoziationskonstante von H ₂ S	36
f) Fazit	36
3 SCHWERMETALL-REMOBILISIERUNG AUS KÜNSTLICHEN SEDIMENTEN ..	37
3.1 Versuchsdurchführung	38
3.2 Theoretische Betrachtungen über die zu erwartenden Ergebnisse	39

3.2.1 Einfluß der CO ₂ -Atmosphäre	39
3.2.2 Einfluß des zugesetzten Komplexbildners EDTA	40
3.2.3 Einfluß der Transportkinetik	40
3.2.4 Berechnete Konzentrationen bei Auflösung der eingesetzten Phasen	40
3.3 Experimentelle Ergebnisse	42
3.3.1 Zeitlicher Verlauf der pH-Werte	42
3.3.2 Zeitlicher Verlauf der Schwermetall-Konzentrationen in der Wasserphase	43
3.4 Interpretation der experimentellen Ergebnisse	44
3.4.1 Spezies-Systeme und Eingabegrößen der folgenden Speziations-Berechnungen	45
3.4.2 Kontrolle des CO ₂ -Gleichgewichts zwischen Atmosphäre und Lösung	46
3.4.3 Identifikation löslichkeitsbestimmender Phasen anhand der Sättigungsindizes	47
3.4.4 Gegenüberstellung von berechneten und experimentell bestimmten Löslichkeiten	49
3.4.5 Konzentrationsdifferenzen zum berechneten Gleichgewichtszustand	50
3.4.6 Berechnung der Speziesverteilung in der Wasserphase	52
3.4.7 Vergleich der Programme AWASANT4 / MINEQL+	53
3.5 Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse	53
3.5.1 Ergebnisse, die für alle eingesetzten Verbindungen gelten	53
3.5.2 Erläuterungen zu den löslichkeitsbestimmenden Phasen bei Einsatz der Oxide und basischen Carbonate	55
a) Blei	55
b) Kupfer	55
c) Zink	56
3.5.3 Erläuterungen zu den löslichkeitsbestimmenden Phasen bei Einsatz der Sulfide	58
a) Blei	60
b) Kupfer	60
c) Zink	60
4 LÖSLICHKEIT VON PBS IN EDTA-HALTIGER LÖSUNG	61
4.1 Löslichkeit bei verschiedenen EDTA-Konzentrationen	61
4.1.1 Experimentelles	61
4.1.2 Ergebnisse	61
4.2 Versuch zum Nachweis der Oxidation von PbS	63
4.2.1 Experimentelles	64
4.2.2 Ergebnisse	65
a) Verlauf von pH, E _H , rH-Wert, Leitfähigkeit und Sauerstoffgehalt	65
b) Verlauf der Sulfat- und der Blei-Konzentration	66
c) Nachweis von Bleicarbonat	68
d) Weitere Oxidationsprodukte des Sulfid-Schwefels	69
e) Kohlenstoff-Analyse des Feststoffs	69
4.3 Diskussion der Ergebnisse	70
5 SCHWERMETALL-REMOBILISIERUNG AUS SCHWACH BELASTETEN SEDIMENTEN	73
5.1 Experimentelles	73
5.2 Ergebnisse der Remobilisierungsversuche	73
5.3 Zusammenfassende Betrachtung der beobachteten Konzentrationsverläufe	77
6 SCHWERMETALL-REMOBILISIERUNG AUS STARK BELASTETEN SEDIMENTEN	79

6.1 Remobilisierung aus suspendierten Sedimenten	79
6.1.1 Experimentelles.....	79
6.1.2 Ergebnisse der Schwermetall-Remobilisierung aus suspendierten Sedimenten	79
6.2 Remobilisierung aus ruhenden Sedimentschichten.....	80
6.2.1 Eingesetzte Sedimente	80
6.2.2 Experimentelles.....	81
6.2.3 Verlauf der Komplexbildner-Konzentration	81
a) NTA	81
b) EDTA.....	83
6.2.4 Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen von Fe, Mn, P und S.....	83
6.2.5 Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen von Zn, Pb, Cu, Ni und Cd.....	89
6.3 Resümee	94
7 CHARAKTERISIERUNG DER REDOXZUSTÄNDE IN RUHENDEN SEDIMENTSCHICHTEN	97
7.1 Experimenteller Nachweis der H₂S-Bildung.....	97
7.2 Örtliche Verteilung unterschiedlicher Eisen- und Schwefel-Spezies im ruhenden Sediment	97
7.2.1 Qualitative Beobachtungen	98
7.2.2 Analytische Bestätigung der bisherigen Interpretation.....	99
7.3 Untersuchung der Gasphase mittels GC-MS.....	102
7.4 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse.....	105
8 EINFLUSS VON SAUERSTOFF AUF DIE STABILITÄT BIOLOGISCH-AKTIVER, ANAEROBER SULFID-SYSTEME.....	109
8.1 Experimentelles	109
8.1.1 Versuchsaufbau	109
8.1.2 H ₂ S-Bestimmung.....	110
8.1.3 Versuchsdurchführung	111
8.2 Zeitlicher Verlauf von pH, rH und O_{2, gelöst}	111
8.2.1 Phase I (Erzeugung anaerober Bedingungen)	112
8.2.2 Phase II (stufenweise Erhöhung der Sauerstoff-Konzentration)	113
8.2.3 Phase III (mit und ohne Sauerstoff-Zudosierung)	115
8.3 Auswirkungen auf die mikrobielle Sulfat-Reduktion	118
8.4 Untersuchung des Feststoffs bei Versuchsende.....	120
8.5 Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse.....	120
9 ABSCHLIESSENDE BETRACHTUNG DER ERGEBNISSE	125
10 ANHANG A: MESS- UND ANALYSEMETHODEN	133
10.1 Kationen-Analytik	133
10.1.1 Bestimmung mit AAS	133
10.1.2 Photometrische Bestimmung von Eisen [Fe(II)/Fe(III)]	133
10.1.3 ICP-OES	134
10.2 Anionen-Analytik.....	135
10.2.1 Ionenchromatographie (IC).....	135

10.2.2 Phospat-Bestimmung	135
10.3 Schwefelspezies-Analytik	136
10.3.1 AVS-Bestimmung ("sulfidischer Schwefel")	136
10.3.2 CRS-Bestimmung ("pyritischer Schwefel")	137
10.3.3 Bestimmung des elementaren Schwefels (S ⁰)	138
10.4 Komplexbildner-Analytik	138
10.4.1 Bestimmung der BiCA (Bismut-Complexing-Activity)	138
10.4.2 Bestimmung mittels HPLC	139
10.5 pH-Messung	140
10.6 Redox-Spannung.....	140
10.7 Gelöster Sauerstoff	141
10.8 Sauerstoff-Partialdruck	141
10.9 DOC-Bestimmung.....	141
10.10 Mikrowellen-Aufschluß.....	141
10.11 Gesamtgehalte von C und S	142
10.12 Röntgendiffraktometrie.....	142
10.13 Keimzahl-Bestimmung	143
11 ANHANG B: DOKUMENTATION DER MESSWERTE	145
11.1 Werte zu Kapitel 2 (Experimentelles)	145
11.2 Werte zu Kapitel 3 (künstliche Sedimente)	147
11.3 Werte zu Kapitel 4 (Bleisulfid-Remobilisierung)	151
11.4 Werte zu Kapitel 5 (schwach belastete Sedimente).....	154
11.5 Werte zu Kapitel 6 (stark belastete Sedimente)	158
11.6 Werte zu Kapitel 8 (Sulfid-Suspension).....	168
12 ANHANG C: VERWENDETE KONSTANTEN.....	171
13 LITERATURVERZEICHNIS.....	173

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Mineralnamen

Abkürzungen

σ	mittlere Standardabweichung
[tMe]	Gesamtkonzentration des Metalls Me
[tS(-II)]	Gesamtkonzentration an Sulfid, total sulfide = Σ (H ₂ S + HS ⁻ + S ²⁻ + ...)
[tX]	c _{X, total} = Gesamtkonzentration der Konstituente X (einschl. aller Spezies von X)
μ L	Mikroliter
μ m	Mikrometer
AVS	acid-volatile sulfur ("sulfidischer Schwefel")
BiCA	<u>B</u> ismut- <u>C</u> omplexing- <u>A</u> ctivity
C _{schw.El.}	Konzentrationen der schwachen Elektrolyte
C _{st.El.}	Konzentrationen der starken Elektrolyte
CRS	chromium(II)-reducibale sulfur ("pyritischer Schwefel")
DAD	<u>D</u> ioden- <u>A</u> rray- <u>D</u> etektor
DIC	<u>D</u> issolved <u>I</u> norganic <u>C</u> arbon (gelöster, anorganischer Kohlenstoff)
DOC	<u>D</u> issolved <u>O</u> rganic <u>C</u> arbon (gelöster, organischer Kohlenstoff)
EDTA	<u>E</u> thylen- <u>d</u> iamine- <u>t</u> etra- <u>a</u> cetic acid
F	Faraday-Konstante (96.485 C / mol)
FEP	Kurzzeichen (nach DIN 7728, Tl. 1, Jan. 1988) für Copolymere aus Tetrafluor-ethylen / Hexafluorpropylen
FID	Flammenionisations-Detektor
GC	Gaschromatograph/ie
GC-MS	Gaschromatograph/ie mit Massenspektroskopie-Detektor
HPLC	High Pressure Liquid Chromatograph/ie (Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie)
i. a.	im allgemeinen
IC	Ionenchromatograph/ie
JCPDS-ICDD PDF	Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Center for Diffraction Data (Powder Diffraction File)
KBW	künstliches Baldeney-See-Wasser
KEW	künstliches Elbe-Wasser
KMW	künstliches Mulde-Wasser
KRW	künstliches Rhein-Wasser
mAU	milli Area Units
MB	Meßbereich
min	Minuten
Mio.	Million
mL	Milliliter
mm	Millimeter
MSD	Massenspektroskopie-Detektor
n. g.	nicht gemessen (es liegt kein Meßwert vor)
n. n.	nicht nachweisbar (< Nachweisgrenze)
N-FID	stickstoffselektiver Flammenionisations-Detektor
NTA	<u>N</u> itrilo- <u>t</u> ri- <u>a</u> cetic acid
PE	Polyethylen
pH _{mess}	experimentell gemessener pH-Wert
pH _{Soll}	berechneter bzw. vorgegebener pH-Wert
ppm	parts per million
ppm	parts per million = mg / kg (hier nur für Feststoff-Konzentrationen) (im weitesten Sinne für alle Verhältnisse im Verhältnis 1/1 000 000 (z.B.: mg/L, μ g/mL, μ g/g etc.); um Unklarheiten zu vermeiden wird, in dieser Arbeit "ppm" nur für Feststoff-Konzentrationen verwendet.)
PTFE	Kurzzeichen (nach DIN 7728, Tl. 1, Jan. 1988) für Polytetrafluorethylene
R	Gaskonstante (8,314 J / K mol)
RSD	Relative Standardabweichung (relative standard deviation)
S ⁰	elementarer Schwefel

sccm	standard cubic centimeter per minute
SD	Standardabweichung
sec	Sekunden
SIMS	Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie
slm	standard liter per minute
SM	Schwermetall
SNMS	Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie
STM	scanning tunneling microscopy
T	absolute Temperatur in Kelvin
TS	Trockensubstanz
tS(-II)	total sulfide = $\Sigma (H_2S + HS^- + S^{2-})$
u. U.	unter Umständen
UV	Ultraviolett
v. a.	vor allem
XPS	X-ray-photoelectron-spectrometry
XRD	X-ray-diffractometry / Röntgendiffraktometrie

Mineralnamen

<u>Mineralogischer Name</u>	<u>Chemische Bezeichnung</u>	<u>Summenformel</u>	<u>Erläuterungen</u>
Azurit	basisches Kupfercarbonat	$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$	auch: $(CuCO_3)_2 \cdot Cu(OH)_2$
Calcit	Calciumcarbonat	$CaCO_3$	
Cerussit	Bleicarbonat	$PbCO_3$	
Covellin	Kupfersulfid	CuS	
Galenit	Bleisulfid	PbS	
Greigit	Eisensulfid	Fe_3S_4 (kubisch)	ferromagnetisch
Hydrocerussit	basisches Bleicarbonat	$Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$	auch: $(PbCO_3)_2 \cdot Pb(OH)_2$
Hydrotroilit	Eisensulfid	$FeS_{1-x} \cdot n H_2O$	älterer, nicht ganz korrekter Name; (bezeichnet eigtl. Mackinawit)
Hydrozinkit	basisches Zinkcarbonat	$Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$	mehrere Modifikationen ähnlicher Zstg. bekannt
Lithargit	Bleioxid	PbO	rote Modifikation
Mackinawit	Eisensulfid	FeS_{1-x}	metastabil; ("tetragonal FeS")
Malachit	basisches Kupfercarbonat	$Cu_2CO_3(OH)_2$	auch: $Cu(CO_3) \cdot Cu(OH)_2$
Markasit	Eisensulfid	FeS_2	metastabile Modifikation des Pyrit
Massicot	Bleioxid	PbO	gelbe Modifikation
Pyrit	Eisensulfid	FeS_2	
Pyrrhotit (Magnetopyrit)	Eisensulfid	$Fe_{1-x}S$	natürliches FeS meist 1-2 % S-Überschuß
Smithsonit	Zinkcarbonat	$ZnCO_3$	
Sphalerit	Zinksulfid	β -ZnS	
Tenorit	Kupferoxid	CuO	
Troilit	Eisensulfid	FeS	reines FeS stöchiometrischer Zusammensetzung, hexagonal, Vorkommen in Meteoriten
Wurtzit	Zinksulfid	α -ZnS	
Zinkit	Zinkoxid	ZnO	

eine nähere Beschreibung zu den unterschiedlichen Eisensulfiden erfolgt in Kapitel 7

1 Einführung

1.1 Einleitung und Problemstellung

Die Güte eines Oberflächengewässers wird nicht nur durch die (viel diskutierte) Qualität der aktuellen Einträge bestimmt, sondern auch in erheblichem Ausmaß durch die am Gewässergrund abgelagerten Sedimente¹. Diese befinden sich durch ihr Porenwasser in einem ständigen Stoffaustausch mit der überstehenden Wasserphase und sind dadurch in der Lage, Schad- und Nährstoffe sowohl aufzunehmen als auch abzugeben. In welcher Richtung und in welchem Umfang diese Stofftransportprozesse, die im allgemeinen wiederum an Umwandlungsprozesse fester Phasen gekoppelt sind, ablaufen, hängt von einer Vielzahl chemischer und physikalischer Faktoren ab, die in ihrer Gesamtheit bei weitem noch nicht erklärt werden konnten bzw. verstanden worden sind.

Im Zuge einer umfangreichen Industrialisierung und der damit einher gehenden unzureichenden Abwasserreinigung wurden in der Vergangenheit - vor allem in der Mitte dieses Jahrhunderts - viele Oberflächengewässer mit hohen Frachten an Schwermetallen belastet. Obwohl ein Teil davon schon in den letzten Jahrzehnten mit der Wasserphase und durch Schweb- und Feststofftransport in die Meere abtransportiert worden ist, befinden sich noch immer große Mengen dieser Schwermetalle an die Sedimente gebunden in den Gewässern. Dies gilt in verstärktem Maße für die Sedimente in den neuen Bundesländern, die tendenziell sehr hohe Schwermetallbelastungen aufweisen [GKSS/WWD, 1990; MÜLLER, 1992].

Umfangreichere Untersuchungen über die Schwermetallgehalte von Gewässersedimenten setzten in den 70-er Jahren ein, als sowohl die analytischen Möglichkeiten (v.a. Routine-AAS-Meßgeräte) als auch ein allgemein gestiegenes Umweltbewußtsein solche Forschungen unterstützen. Von deutscher Seite sind hier vor allem die Arbeiten von MÜLLER *et al.* zu erwähnen, die umfangreiche Kartierungen über die Sedimentqualität der bundesdeutschen und europäischen Flüsse lieferten und international große Beachtung fanden [z.B.: BANAT *et al.*, 1972; MÜLLER *et al.*, 1975; FÖRSTNER *et al.*, 1974, 1978].

Die Problematik schwermetallhaltiger Sedimente ist insbesondere seit den 80-er Jahren verstärkt in die wissenschaftliche Diskussion geraten, da im Zusammenhang mit dem Inkrafttreten der Phosphathöchstmengeverordnung vom 4. Juni 1980 ein umfangreicher Einsatz organischer Komplexbildner als Phosphatersatzstoffe erwartet worden war, u.a. die synthetischen Komplexbildner Nitrilotriessigsäure (NTA, nitrilotriacetic acid) und

¹ Im geowissenschaftlichen Sprachgebrauch hat der Begriff '**Sedimente**' (von lat.: sedimentum = Bodensatz) üblicherweise die folgende Bedeutung:

"Bezeichnung für Lockergesteine, die aus der Zerstörung bereits existierender Gesteine aller Art entstanden sind. Die dabei entstandenen Gesteins- und/oder Mineral-Partikel werden durch Eis, Wasser oder Wind transportiert und dort, wo die Transportkräfte nachlassen, abgelagert. Man unterscheidet - entsprechend dem Transportmedium - marine, terrestrische und aeolische Sedimente. Durch Verfestigung (Diagenese) wird aus den Sedimenten wieder Gestein gebildet (Sedimentit). Die Mächtigkeiten solcher Sedimentschichten können bis zu mehreren Kilometern und ihr Alter bis zu mehreren Millionen Jahren betragen."

In der vorliegenden Arbeit ist mit dem Ausdruck '**Sedimente**' immer nur eine kleine Teilgruppe dieser Gesteinsklasse gemeint, die folgendermaßen charakterisiert werden kann:

Schichten aus Feststoffmaterial, das gegenwärtig bzw. in den letzten Jahrzehnten und Jahrhunderten am Grund von Gewässern (Flüssen, Talsperren) durch Sedimentation abgelagert wurde bzw. wird. Hierbei werden üblicherweise Mächtigkeiten von Zentimetern bis maximal wenigen Metern erreicht.

Sofern keine weiteren Angaben gemacht werden sind hiermit **Süßwasser-Sedimente** gemeint. Im allgemeinen Fall sind selbstverständlich auch Salzwasser-Sedimente (sog. marine Sedimente) in dieser spezielleren Bedeutung des Ausdruckes 'Sedimente' eingeschlossen.

Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA, Ethylendiaminetraessigsäre). Diese sollten in den Waschmitteln das bis dahin enthaltene "Triphosphat" ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) weitgehend ersetzen, welches in einem konventionellen Waschmittel vor allem die Funktion der Enthärtung übernimmt, aber auch über eine gewisse Waschaktivität und schwermetallkomplexierende Eigenschaften verfügt. Da NTA ein starker Komplexbildner ist, wurde befürchtet, daß durch dessen breite Verwendung unerwünschte Mengen an gesundheitsgefährdenden Schwermetallen aus abgelagerten Sedimenten remobilisiert werden könnten. Daher beauftragte der damalige Bundesminister des Inneren die GdCh-Fachgruppe Wasserchemie mit der Klärung der Auswirkungen von NTA auf die Gewässer, deren Ergebnisse in einer umfassenden Studie veröffentlicht wurde [BERNHARDT (Hrsg.), 1984]. Die in diesem Rahmen durchgeführten Untersuchungen an suspendierten Sedimenten zeigten, daß bereits bei 0,1 mg/L NTA eine signifikante Konzentrationserhöhung für Kupfer und Nickel feststellbar war [FÖRSTNER *et al.*, 1984; DEHNAD/SALECKER/EBERLE, 1984]. Berechnungen von HENNES/EBERLE ergaben, daß NTA-Konzentrationen von 0,1 mg/L die Speziation vieler im Wasser vorliegender Kationen drastisch verändern und z.B. Blei, Kupfer, und Nickel vollständig in komplexierter Form vorliegen [HENNES/EBERLE, 1984].

Im den letzten Jahren entwickelte sich die Situation folgendermaßen:

A) Komplexbildner

Ein 1983 eingeleitetes Monitoringprogramm für NTA führte zur "Entdeckung" des EDTA als neuem Belastungsstoff in den Gewässern [z.B. DIETZ, 1985], der in Oberflächengewässern der BRD mittlerweile regelmäßig in Konzentrationen zwischen 5 und 100 µg/L nachgewiesen werden kann. Diese Konzentrationen gehören zu den höchsten, die je eine einzelne anthropogene, weitverbreitete Chemikalie erreicht hat [FRIMMEL *et al.*, 1989]. In europäischen Flüssen werden heutzutage üblicherweise Konzentrationen von 10-40 µg/L gemessen, wobei Spitzenwerte bis zu 200µg/L (im Fluß Glatt/Schweiz) und bis zu 5000 µg/L (in kommunalen Kläranlagen) auftraten [ARW, 1992; KARI *et al.*, 1994]. Für EDTA im Rhein wurde für das Jahr 1991 eine Fracht von 900 t/a ermittelt (entspr. ≈ 3 t/d) [BMU, 1991a]. Seit 1992 konnte noch ein weiterer Komplexbildner, nämlich DTPA (Diethylentriaminpentaessigsäre), welches vor allem bei der Papierherstellung benutzt wird, in Konzentrationen von 2-6 µg/L nachgewiesen werden [WANKE/EBERLE, 1992; ARW, 1992]. NTA, das eine bessere biologische Abbaubarkeit als EDTA und DTPA besitzt [MEANS *et al.*, 1980], trat im Rhein in den Jahren 1998-1992 in Konzentrationen von 5-10 µg/L auf [ARW, 1992]. Die effektiven Frachten betragen im Jahr 1992 am Rhein für NTA 550 kg/d, für EDTA 2.450 kg/d und für DTPA 550 kg/d (Meßstelle Wesel, berechnet aus den Konzentrationsmittelwerten) [ARW, 1992].

Wegen der möglichen Gefährdung durch EDTA hat das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) am 31. Juli 1991 die Vereinbarung getroffen, in Zusammenarbeit mit der Industrie die EDTA-Belastung in Oberflächengewässern innerhalb der nächsten 5 Jahre um 50 % zu senken [BMU, 1991b].

B) Gefährdung durch Schwermetalle

Der Umfang und die Richtung des Transportes von Schwermetallen zwischen Wasser- und Sedimentphase stellen einen Prozeß dar, der immer noch nicht als vollständig verstanden betrachtet werden kann; die Existenz komplexbildender Wasserinhaltsstoffe

² führt zu einer weiteren Erhöhung der Komplexität des schwer beschreibbaren Systems aus Adsorptions/Desorptions-Reaktionen und Lösungs/Fällungs-Reaktionen (vgl. hierzu Kapitel 1.2).

Die seit den siebziger Jahren stetig gewachsene Wissens- und Datenmenge über Schwermetalle und deren Verhalten in Gewässern führte dazu, daß vor allem ab der zweiten Hälfte der achtziger Jahre auch vergleichende und theoretische Betrachtungen dieser Zusammenhänge erfolgten. Ermöglicht wurde dies überwiegend durch die in dieser Zeit einsetzende Entwicklung computergestützter, wasser- und geochemischer Rechenprogramme, die überhaupt erst eine Berechnung der komplexen Gleichgewichtssysteme und somit eine thermodynamische Betrachtung des gesamten untersuchten Systems - also nicht nur einzelner Reaktionen - ermöglichten. Es zeichnete sich hierbei immer deutlicher ab, daß trotz hoher Schwermetallgehalte in den Sedimenten die tatsächlich erreichten Konzentrationen in den Gewässern sehr gering sind [EBERLE, 1992]. Dies ist am Beispiel des Neckars in der folgenden Tabelle 1-1 dargestellt.

Tabelle 1-1 : Vergleich der am Neckar gemessenen Schwermetall-Konzentrationen in der Wasserphase und im Sediment mit den Grenzwerten der Trinkwasserverordnung (TVO)

	c_{SM} im Sediment / [mg/kg]	c_{SM} der Wasserphase / [mg/L]	Grenzwert lt. TVO / [mg/L]
Blei	150	< 0,005	0.04
Cadmium	24	< 0,000 3	0.005
Chrom	350	< 0,002	0.05
Nickel	60	< 0,005	0.05
Quecksilber	n.b.	< 0,000 05	0.001
	(Sedimententnahme Okt. '91) nach: LORENZ, 1992	Mittelwerte Jahr 1990, nach: DKRR, 1990	nach: BUNDESGESETZBLATT, 1990

MALLE konnte für den Rhein zeigen, daß die Schwermetall-Konzentrationen in der Wasserphase seit Ende der 70-er Jahren abnahmen [MALLE, 1982], die Sedimente hingegen immer noch relativ hohe Schwermetallgehalte aufwiesen. Auch neueste Untersuchungen von NRIAGU zeigen für die Great Lakes /USA, daß - trotz eines kontinuierlichen, starken anthropogenen Eintrags - in der Wasserphase nur sehr geringe Schwermetall-Konzentrationen (3-11 ng/L Pb; 2,8-4,5 ng/L Cd) nachzuweisen sind [NRIAGU *et al.*, 1996].

Daraus muß zwangsläufig gefolgert werden, daß aus den Sedimenten de facto weit weniger Schwermetalle remobilisiert werden, als potentiell möglich wäre. Auch für den Umfang einer Remobilisierung durch Komplexbildner gilt, daß das System generell nicht nur durch die thermodynamischen Komplexbildungskonstanten der Metallionen in der Wasserphase bestimmt wird, sondern eine Vielzahl weiterer physikalisch-chemischer und biologischer Wechselwirkungsprozesse mit dem Sediment eine Rolle spielen (vgl. hierzu Kapitel 1.2). Diese beeinflussen die Beteiligung der Metalle an den jeweiligen Komplexbildungsgleichgewichten durch Limitierung der Verfügbarkeit (z.B. durch Bildung schwerlöslicher Phasen, durch lange Diffusionswege oder langsame Reaktionsgeschwindigkeiten) oder durch Veränderungen der chemischen Zusammensetzung des Reaktionsraumes, so daß in den untersuchten Systeme nicht immer eine schnelle Gleichgewichtseinstellung gegeben ist. Die vorliegenden Zustände sind oft kinetisch bestimmt und müssen nicht notwendigerweise thermodynamischen Gleichgewichten entsprechen.

² Dieser Begriff umfaßt bewußt nicht nur die anthropogenen, starken Komplexbildner, sondern zieht auch die große Vielzahl natürlich vorkommender, komplexierender Stoffe [wie z.B. die Huminsäuren, die Fulvinsäuren, die Carbonsäuren (Zitronensäure, Weinsäure), aber auch die anorganischen Anionen Chlorid, Sulfat, Phosphat und Carbonat], in die Betrachtung mit ein.

Aufgrund der geschilderten Umstände ist eine sehr differenzierte Betrachtung notwendig, um die Höhe des Anteils der Schwermetalle, der unter natürlichen Bedingungen tatsächlich remobilisiert werden wird, vorhersagen zu können. Mit anderen Worten: Es mangelt nach wie vor nicht an Möglichkeiten zur Abschätzung des Gefährdungspotentials, sondern vielmehr an einer Abschätzung der - realistisch gesehenen - erwartbaren Belastung.

C) Ruhende Sedimente

Bis auf wenige, neuere Arbeiten [GELLERT *et al.*, 1992; PETERSEN *et al.*, 1995] erfolgte die überwiegende Mehrheit der bisherigen Schwermetall-Remobilisierungsuntersuchungen ausschließlich in Systemen mit suspendierten Sedimenten. Diese repräsentieren aber nur den schlimmsten Fall ('worst case') einer möglichen Schwermetall-Remobilisierung (große Kontaktflächen, minimierte Stofftransportwiderstände, Oxidationsmöglichkeit der Proben durch Luftzutritt usw.) [z.B.: alle Arbeiten in BERNHARDT, 1984; STEIN *et al.*, 1984; DEHNAD *et al.*, 1988; RUNKEL, 1993] und treten im Gewässer nur in Ausnahmezuständen auf, wie z.B. in Hochwassersituationen oder bei Flutungsvorgängen.

Es war daher vor allem von Interesse, zu untersuchen, welche Umsetzungen unter 'Normalbedingungen' (d.h. bei einer ruhenden Sedimentschicht) am Gewässergrund stattfinden und inwieweit sie sich von den in Suspension erhaltenen Ergebnissen unterscheiden. So wurde beispielsweise festgestellt, daß im Fall einer ruhenden Tonschicht die Zink-Remobilisierung aus der Sedimentmatrix durch die Diffusion stark verlangsamt wird und die Gesamtreaktion der Remobilisierung diffusionskontrolliert verläuft [HORST/DONNERT/EBERLE, 1991].

Durch die Untersuchung ruhender Sedimentschichten sollten vor allem Erkenntnisse gewonnen werden, wie sich eine Altlast - in diesem Falle ein schwermetallkontaminiertes Sediment - unter üblichen aquatischen Verhältnissen verhält, wenn keine aktiven Sanierungsmaßnahmen (wie z.B. Ausbaggern, Absaugen) vorgenommen werden. Da insbesondere in den neuen Bundesländern beträchtliche Mengen und Flächen belasteter Sedimente vorliegen, ergibt sich zwangsläufig die Situation, daß - bei den nur begrenzt vorhandenen finanziellen Mitteln und sinnvollen Sanierungstechnologien - ein Großteil der Sedimente über längere Zeiträume hinweg nicht behandelt werden kann. Daher ist es besonders wichtig, die tatsächliche Gefährdung zu ermitteln, um die Dringlichkeit einer möglichen Sanierung bewerten zu können.

1.2 Ziel der Untersuchungen

Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war es daher, zu untersuchen, welche Prozesse die Remobilisierung ausgewählter Schwermetalle aus ruhenden Sedimentschichten bestimmen (bei experimenteller Simulation der realen Verhältnisse) und in welchem Umfang Komplexbildner diese Vorgänge beeinflussen. Dies könnte auch eine Beurteilung der bisherigen Erkenntnisse aus Modell- und Suspensionsuntersuchungen unter einem erweiterten Blickwinkel ermöglichen und es somit erleichtern, das bisherige Wissen aus suspendierten Systemen auch auf das Verhalten ruhender Sedimente zu übertragen.

Für die Untersuchungen wurden schwach und stark belastete Sedimente der Elbe, deren Nebenflüssen und der Ruhr ausgewählt, um hierdurch ein breites Spektrum möglicher Matrices zu erfassen. Da am Gewässergrund anaerobe Bedingungen existieren können, von

denen angenommen wird, daß sie eine starke Fixierung der Schwermetalle bewirken, wurden die Versuche sowohl unter anaeroben als auch unter aeroben Bedingungen durchgeführt. Da in natürlichen Sedimenten durch die Vielzahl der ablaufenden Reaktionen eine klare Analyse der Zusammenhänge - u.U. erheblich - erschwert wird, wurden nicht nur Experimente mit natürlichen Sedimenten durchgeführt, sondern auch an überschaubaren Modellsystemen - mit reinen Phasen und klar definierten Rahmenbedingungen - die remobilisierende Wirkung von EDTA untersucht, um hierdurch Rückschlüsse auf fundamentale Reaktionen zu ermöglichen.

1.3 Theoretische Grundlagen

1.3.1 Charakterisierung von Gewässersedimenten

Bevor im folgenden die verschiedenen Bindungsformen von Schwermetallen in Sedimenten dargestellt werden, sollen zunächst die typischen Sedimentbestandteile vorgestellt werden, durch welche die große Anzahl verschiedener Bindungsstellen im einem Gewässersediment (das i.a. ein Gemisch vieler unterschiedlicher Phasen repräsentiert) ermöglicht werden.

Ein nahezu immer vorhandener Bestandteil von Sedimenten ist Quarz (SiO_2), der ein Endprodukt der meisten Verwitterungsprozesse von Gesteinen ist. Abhängig von der geologischen Zusammensetzung des jeweiligen Gewässereinzugsystems finden sich in den Sedimenten zusätzlich unterschiedlich hohe Gehalte an weiteren Silikatmineralen wie z.B. an Feldspaten (Gerüstsilikate) oder Tonen (Schichtsilikate). In Gebieten, in denen carbonathaltige Gesteine existieren, befinden sich in den Sedimenten zusätzlich üblicherweise noch *Calcit* (CaCO_3) und *Dolomit* ($\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$). Einen weiteren (nicht mineralischen) Bestandteil von Sedimenten stellt die *organische Substanz* dar; diese besteht sowohl aus abgestorbener Biomasse aus dem Gewässer selbst als auch aus organischer Materie (wie z.B. Humus aus Böden), die durch Grundwasser, Zuflüsse und Regen in das Gewässer eingetragen worden ist. Die resultierende Zusammensetzung eines Sedimentes ist daher stark abhängig von einer Reihe verschiedener Faktoren:

- der geologischen Beschaffenheit des Gebietes
- dem Ausmaß der Gesteinsverwitterung (diese wiederum ist abhängig von der Temperatur, den Temperaturschwankungen und den Niederschlägen)
- der Fließgeschwindigkeit des Gewässers (bewirkt eine Klassierung der Bestandteile)
- der Niederschlagsmenge und -häufigkeit (Ursache des erosiv-bedingten Feststoffeintrags)
- der umgebenden Flora und Fauna (bestimmt Eintrag von Humus und Nährstoffen; zusätzlich wird hierdurch die Photosynthese des Gewässers beeinflusst [Eutrophierung])

Das Sediment ist somit in einer charakteristischen Weise durch das Einzugsgebiet des umgebenden Umlandes gekennzeichnet und stellt quasi eine Art 'Boden unter Wasser' dar. Es entspricht in mancher Hinsicht einem Boden der sog. *gesättigten Zone*, d.h. derjenigen horizontalen Schicht des Bodens, der ständig mit Grundwasser gesättigt ist. Aufgrund dieser Analogie konnten zu Beginn der Sedimentforschung viele Grundlagen aus dem Gebiet der Bodenkunde übernommen werden.

1.3.2 Wechselwirkung von Schwermetallen mit Sedimenten

Zur Erfassung und Charakterisierung der Wechselwirkung von Schwermetallen mit Sedimenten werden üblicherweise Gleichgewichtsbetrachtungen verwendet. Hierbei können zwei unterschiedliche theoretische Ansätze unterschieden werden:

1. Sorptions³-Betrachtung

Bei diesem Ansatz, der in Arbeiten von Ingenieuren und Geologen oft angewandt wird, wird das Sediment wie ein heterogener Ionentauscher behandelt.

2. Lösungs/Fällungs-Betrachtung

Bei dieser Art der Betrachtung, die überwiegend in Arbeiten von Chemikern zur Anwendung kommt, wird das Sediment als ein Gemisch verschiedener fester Phasen angesehen, die über Löslichkeits-Gleichgewichte definiert werden.

In realen Systemen liegen im allgemeinen beide Mechanismen nebeneinander vor (z.B. irreversible Adsorption ↔ Bildung einer neuen Verbindung; Oberflächensorption ↔ Mitfällung). Daher wird in modernen Sorptionsmodellen versucht, beide Mechanismen zu berücksichtigen, indem zusätzlich beispielsweise die sogenannte *Oberflächenfällung* mit einbezogen wird [z.B.: DZOMBAK/MOREL, 1990]. Zum besseren Verständnis werden im folgenden die beiden Mechanismen aber getrennt voneinander dargestellt. Generell kann aber festgestellt werden, daß bei geringen Schwermetall-Konzentrationen Sorptionsmechanismen dominieren, während bei höheren Konzentrationen Fällungsprozesse überwiegen.

a) Sorptions-Mechanismus

Die möglichen Wechselwirkungen zwischen Schwermetall und Festphase werden über einen Sorptions-Mechanismus beschrieben. Die einzelnen Sedimentbestandteile besitzen unterschiedlich große Oberflächen und Beladungskapazitäten und ergeben in ihrer Summe die sogenannte Kationenaustauschkapazität (KAK). Diese kann sowohl für das gesamte Sediment als auch - z.B. zur Erstellung mathematisch-exakter Modelle - für reine Minerale, aus denen ein Sediment zusammengesetzt ist, bestimmt werden. Zur mathematischen Modellierung von Sorptions-Gleichgewichten können an sich beliebige Sorptions-Isothermen verwendet werden; in der Praxis haben sich *Langmuir*- oder *Freundlich*-Isothermen gut bewährt; in neueren Arbeiten werden mit der *Frumkin*-Isotherme gute Ergebnisse hinsichtlich realistischer Maximalbeladungen erhalten [z.B. TAMURA *et al.*, 1996]. Einen umfassenden Überblick über das weite Gebiet der Sorption an Eisen-Oxidhydraten gibt das Buch von DZOMBAK und MOREL [DZOMBAK/MOREL, 1990].

Sorptionsuntersuchungen erbrachten für die einzelnen Sediment-Bestandteile die folgenden Ergebnisse (s. **Tabellen 1-2, 1-3**): Die geringsten spezifischen Oberflächen besitzen Quarze und Feldspäte, woraus für diese Minerale die geringsten Schwermetall-Bindungs-Kapazitäten resultieren. Größere Oberflächen besitzen die Carbonate und die Hydroxide von Eisen und Mangan. Ebenfalls sehr große Oberflächen weisen auch die organische Substanz und die Tonminerale auf. Die Tone - als schichtförmig aufgebaute Silikate - besitzen darüber hinaus die Fähigkeit, Kationen nicht nur an ihrer äußeren Oberfläche zu sorbieren, sondern auch zwischen den einzelnen Silikatschichten einzulagern (aufweitbare Schichtsilikate). Die 'Festigkeit' - und damit die Reversibilität - dieser Einlagerung ist sowohl von der Größe und Ladung des Kations und vom Schichtabstand des Silikatgerüsts als auch von der Expositionsdauer abhängig [z.B.: SPALLEK, 1987]. Bei optimaler Übereinstimmung dieser Parameter kann eine praktisch irreversible Einlagerung des Kations erfolgen und dieses langfristig im Ton eingebunden werden. Diese Eigenschaft der Tone macht man sich bei der hydraulischen Abdichtung von Deponien zur Rückhaltung von Schwermetallen praktisch zu Nutzen.

Eine Übersicht über die unterschiedlichen spezifischen Oberflächen und Kationenaustauschkapazitäten verschiedener Sedimentbestandteile geben die folgende Tabellen. **Tabelle 1-2** zeigt,

³ Da in der Praxis im allgemeinen nicht exakt zwischen Adsorption und Absorption unterschieden werden kann, wird in diesen Zusammenhängen üblicherweise der Oberbegriff **Sorption** verwendet.

Kapitel 1: Einleitung

daß die höchsten spezifischen Oberflächen erwartungsgemäß bei den kleinsten Partikeln auftreten.

Tabelle 1-2 : Übersicht über die spezifischen Oberflächen der typischen Korngrößenklassen
[Zahlen entnommen aus: SCHEFFER/SCHACHTSCHABEL, 1984]

<i>Sedimentfraktion</i>	<i>Korngröße</i>	<i>spezifische Oberfläche / [m²/g]</i>
Sandfraktion	≤ 2000 µm	≤ 0,1
Schlufffraktion	≤ 63 µm	0,1 - 1
Tonfraktion	≤ 2 µm	5 - 400

Da die effektive Austauschkapazität eines Stoffes aber nicht nur durch dessen Oberfläche, sondern in erheblichen Ausmaß auch durch dessen chemische Eigenschaften (Ladungsnulppunkt, Hydrolyseeigenschaften) bestimmt wird, erfolgt die Klassifikation besser anhand definierter Phasen (siehe **Tabelle 1-3**) anstatt nach der Korngröße.

Tabelle 1-3 : Übersicht über die Sorptionseigenschaften typischer Sedimentbestandteile
[Zahlen entnommen aus: SCHEFFER/SCHACHTSCHABEL, 1984]

<i>Sedimentbestandteil</i>	<i>Mineral/-klasse</i>	<i>spezifische Oberfläche [m²/g]</i>	<i>Austauschkapazität [mval/100g]</i>
amorphes SiO ₂	Quarze	-	11 - 34
Kaolinite	nicht aufweitbare Zweischichtsilikate	1 - 40	3 - 15
Illite	nicht aufweitbare Dreischichtsilikate	50 - 200	20 - 50
Goethite / Hämatite	α-FeOOH / α-Fe ₂ O ₃	≈ 100	stark pH-abhängig
Ferrihydrite	amorphes Fe(III)- hydroxid	300 - 500	stark pH-abhängig
Vermiculite	voll aufweitbare Dreischichtsilikate	600 - 700	150 - 200
Smectite	voll aufweitbare Dreischichtsilikate	600 - 800	70 - 130
Organische Substanz	-	800 - 1000	180 - 300
isolierter Huminstoff	-	-	bis zu über 1000

Da die Tone eine hohe Schwermetallbindungskapazität aufweisen und in nahezu allen natürlichen Sedimenten vorhanden sind, wird diesen oftmals eine so entscheidende Bedeutung zugemessen, daß zur Charakterisierung der Schwermetall-Belastung von Sedimenten nur deren Feinkornfraktion (z.B.: ≤ 20µm) untersucht wird. Dies hat den Vorteil, daß die "Verdünnung" des Schwermetallgehaltes durch unterschiedliche Gehalte der - üblicherweise unbelasteten - Sandfraktion weitgehend eliminiert wird. Hierdurch können Proben mit verschiedener Korngrößenverteilung besser miteinander verglichen werden (Verminderung des Korngrößen-Effekts durch ein normiertes Bezugssystem). Von Nachteil hierbei ist aber, daß Schwermetalle, die nicht in der gewählten Korngrößenfraktion gebunden sind, sowohl hinsichtlich ihres Vorkommens als auch ihrer Bindungsformen systematisch nicht erfaßt werden.

b) Lösungs/Fällungs-Mechanismus

Bei dieser Beschreibung wird das Sediment als ein heterogenes Gemisch fester Phasen betrachtet, die mit einer Wasserphase in mehreren, einander u.U. beeinflussenden Lösungs/Fällungs-Gleichgewichten stehen. Ein klassisches Beispiel dieses Typs ist das Kalk/Kohlensäure-Gleichgewicht, das in natürlichen Gewässern eine zentrale Rolle spielt. Hierdurch werden - abhängig von Temperatur, pH-Wert und CO₂-Partialdruck bzw. HCO₃⁻

-Konzentration - in kalkhaltigen Systemen durch eine Lösungs/Fällungs-Reaktion die Konzentrationen von Ca^{2+} und CO_3^{2-} in der Wasserphase bestimmt. Eine geeignete Größe zur Beschreibung solcher Gleichgewichte ist der Sättigungsindex (SI), der definiert ist als der Logarithmus des Quotienten aus Ionenaktivitätsprodukt und Löslichkeitsprodukt.

$$\text{SI} = \log \frac{[\text{Ionenaktivitätsprodukt}]}{[\text{Löslichkeitsprodukt}]}$$

Er stellt somit ein Maß für die Sättigung einer Lösung bezüglich einer einzelnen (schwerlöslichen) Phase dar. Ein positiver Sättigungsindex steht für eine Übersättigung, ein negativer Sättigungsindex zeigt die Untersättigung der Wasserphase bezüglich dieser Spezies an; d.h. aus thermodynamischer Sicht sollte im ersten Fall eine Fällung, im zweiten Fall eine Auflösung erfolgen.

Diese recht einfach erscheinende Modellbeschreibung wird in der Praxis aber durch mehrere Faktoren erheblich komplizierter: Zunächst kann nicht immer davon ausgegangen werden, daß sich die thermodynamischen Gleichgewichte einstellen, da mit Unter- oder Übersättigungseffekten gerechnet werden muß. Setzt eine Fällung ein, so tritt das bekannte Phänomen der Mitfällung auf, bei dem wiederum zwischen einer reinen Adsorption an der Oberfläche (z.B. an einer "Eisenhydroxid-Flocke") und einer echten Mischkristallbildung unterschieden werden kann. Das Löslichkeitsprodukt an sich ist zwar für eine definierte Phase eine Stoffkonstante, es hängt jedoch von der Korngröße bzw. der spezifischen Oberfläche sowie auch von Reinheitsgrad ab; die Tabellenwerte gelten meist für grobkörniges und fremdstoff-freies Material (welches in natürlichen Systemen selten vorliegt). Schließlich existieren auch Verbindungen, die zwar durch Wasser kongruent gelöst werden, die aber aus wäßrigen Lösungen i.a. nicht wieder ausgefallen (z.B.: *Dolomit* ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) und solche, die inkongruent gelöst werden, d.h. die in einem nichtstöchiometrischen Verhältnis in Lösung gehen und hierbei eine neue feste Phase gebildet wird.

Bei Untersuchungen an Sedimenten sind unter dem Aspekt der Lösungs- und Fällungsreaktionen neben den Gleichgewichten der mineralischen Hauptkomponenten (Quarz, Calcit, Silikate) vor allem die Gleichgewichte der Schwermetallcarbonate, -hydroxide und -sulfide von Bedeutung. Prinzipiell unterliegen die meisten der betreffenden Gleichgewichte einer pH-Abhängigkeit; so zeigen die Carbonate, Hydroxide und Sulfide der meisten zweiwertigen Schwermetalle eine starke Abhängigkeit vom pH-Wert bzw. der CO_3^{2-} -Konzentration.

c) Aufklärung der vorliegenden Bindungsformen

Die Frage, inwieweit die Schwermetall-Konzentration durch eine Adsorptions/Desorptions-Reaktion oder durch eine Lösungs/Fällungs-Reaktion bestimmt wird, ist für die sich einstellende Konzentration des Schwermetalls in der Wasserphase von großer Bedeutung:

1. Im ersten Fall resultiert aus einem höheren Schwermetallgehalt im Sediment automatisch auch eine höhere Schwermetall-Konzentration in der Wasserphase - und umgekehrt; es gilt $c_{\text{SM, Wasserphase}} \sim c_{\text{SM, Feststoff}}$
2. im zweiten Fall kann der Schwermetallgehalt im Sediment nahezu beliebig variieren, ohne daß sich hierdurch die Schwermetall-Konzentration in der Wasserphase ändert, da sich durch das Löslichkeits-Gleichgewicht eine konstante Sättigungs-Konzentration des Schwermetalls einstellt ($c_{\text{SM, Wasserphase}} \neq f(c_{\text{SM, Feststoff}})$ und $\cong \text{const.}$).

Ferner ist zu beachten, daß bei Löslichkeits-Gleichgewichten eine Veränderung der Anionen-konzentrationen u.U. zu erheblichen Änderungen der Schwermetall-Konzentrationen führt,

wegen der Salzeinfluß auf Sorptions-Gleichgewichte klein ist (hier spielt eher die konkurrierende Sorption eine Rolle).

Ein möglicher Ansatz zur experimentellen Differenzierung der unterschiedlichen Bindungsformen von Schwermetallen in Sedimenten stellen die sogenannten **sequentiellen Extraktionsverfahren** dar. Hierbei wird das zu untersuchende Material sukzessive mit immer "aggressiveren Lösungen" ausgelaugt und die so erhaltenen Extrakte werden unterschiedlich starken Bindungsplätzen zugeordnet. Diese Verfahren stammen ursprünglich aus der Bodenkunde, wurden aber seit den achtziger Jahre zunehmend auch auf andere Feststoffe (Sedimente, Schlacken, Schlämme, Aschen) übertragen. Einen aktuellen Überblick über die verschiedenen Verfahren ist beispielsweise bei [HIRNER, 1992] zu finden. Die beiden in der Sedimentforschung gebräuchlichsten Verfahren verwenden die in der folgenden Tabelle 1-4 dargestellten Extraktionsschritte [TESSIER *et al.*, 1979; KERSTEN/FÖRSTNER, 1986].

Tabelle 1-4 : Tabellarische Darstellung der Extraktionsverfahren von TESSIER und FÖRSTNER zur Charakterisierung der Bindungsformen in Sedimenten

<i>Tessier et al. (1979)</i>		<i>Kersten / Förstner (1986)</i>	
Extraktionsmittel	Fraktion	Extraktionsmittel	Fraktion
MgCl ₂	leicht austauschbar	NH ₄ Oac	leicht austauschbar
NaOAc / HOAc	Carbonate	NaOAc / HOAc	Carbonate
NH ₂ OH ; HCl / HOAc	Oxide	NH ₂ OH ; HCl / HNO ₃	Mn-Oxide
		Oxalat - Puffer	Fe-Oxide (amorph)
H ₂ O ₂ / HNO ₃ / NH ₄ Oac	organisch	H ₂ O ₂ / HNO ₃ / NH ₄ Oac	Sulfide + organisch
HF / HClO ₄	residual	HNO ₃	residual

Die klare Zuordnung zu diesen angegebenen Bindungsformen ist jedoch nach wie vor umstritten; die kritisch zu bewertenden Punkte sind:

1. eine zu geringe Selektivität der meisten verwendeten Extraktionsmittel
2. Re-Adsorptions-Phänomene von schon gelösten Elementen
3. keine erschöpfende Extraktion, da das Volumen des Extraktionsmittels zu gering ist
4. bisherige Validierungen (durch Kontrolle an definierten Phasen) verliefen nicht ermutigend

Dies führte - bis in die heutige Zeit - immer wieder zu Diskussionen über die Aussagekraft der sequentiellen Extraktionsverfahren [z.B.: KHEBOIAN/BAUER, 1987; TESSIER /CAMPBELL, 1988; NIREL/MOREL, 1990; BERMOND, 1992; WALLMANN *et al.*, 1993]. Da die Klärung der Schwermetall-Speziation im Sediment keine zentrale Aufgabe der vorliegenden Arbeit war, wurde auf die Anwendung dieser Untersuchungsmethoden - auch aus den o. g. Gründen - zur Charakterisierung der verwendeten Sedimente verzichtet.

1.3.3 Redox-Systeme

Da die Speziation - und damit auch die Bindungsform - von Schwermetallen in Sedimenten in starkem Ausmaß auch durch Redox-Prozesse beeinflusst werden kann, sollen in den folgenden Kapiteln die zu einem besseren Verständnis notwendigen theoretischen Grundlagen über die typischen Prozesse in aquatischen Systemen dargestellt werden.

a) Redox-Prozesse in natürlichen Systemen

Nach [SIGG/STUMM, 1994] befindet sich die Erde bezüglich ihrer Elektronen- und Protonen-Balance global gesehen in einem stationären Zustand; dieser wird bestimmt durch die Zusammensetzung der Atmosphäre (80 % N₂, 20% O₂) sowie des Meeres (pH = 8) und resultiert in einer Redox-Spannung von ca. + 0,75 V.

Diese Bedingungen sind erdgeschichtlich gesehen allerdings erst in den letzten 6-9 Mio. Jahren entstanden. Vor dieser Zeit, als die Atmosphäre noch große Mengen CH_4 , HCN und NH_3 enthielt, war die Chemie der Erdoberfläche durch eine deutlich tiefere Redox-Spannung charakterisiert. Die erste Änderung erfolgte noch vor der Entstehung des Lebens, als durch die UV-Strahlung der Sonne (keine Ozonschicht !) Wasser kontinuierlich in O_2 und H_2 gespalten wurde. Da der leichte H_2 laufend - durch Diffusion ins Weltall - dem System Erde/Atmosphäre entzogen wurde, erhöhte sich die Konzentration an O_2 überproportional. Die zweite Änderung erfolgte mit der Entstehung des Lebens durch den Prozeß der Photosynthese: Formal gesehen erfolgt hierbei unter Zuhilfenahme von Sonnenlicht eine Reduktion von CO_2 unter Freisetzung von O_2 . Die hierdurch erzeugten organischen Verbindungen enthalten Kohlenstoff und bilden die sogenannte "Biomasse". Da in den letzten Jahrmillionen riesige Mengen an Biomasse dem direkten Kontakt mit dem System Erde/Atmosphäre entzogen worden sind (durch Sedimentation organischen Materials in den Meeren; Umwandlung ehemaliger oberirdischer Wälder in Erdöl bzw. Kohle) stieg der atmosphärische Gehalt an Sauerstoff weiter an (und zwar um 1 mol O_2 pro Äquivalent $\{\text{CH}_2\text{O}\}$, welches dem Gesamtsystem entzogen wurde). Der hierdurch gebildete Sauerstoff bestimmt mit seinem Partialdruck heutzutage die Redox-Spannung der uns umgebenden Erde/Atmosphäre-Grenzschicht.

Die gebildeten organischen Verbindungen unterliegen i.a. einer Kette von Folgereaktionen, die üblicherweise durch nicht-photosynthetische Organismen katalysiert ⁴ werden und welche letztendlich die photosynthetisch gebildeten Stoffe wieder in thermodynamisch stabile Endprodukte überführen (wie z.B.: CO_2 und H_2O). Die Summe dieser Vorgänge bildet den natürlichen Kreislauf des Kohlenstoffs.

Wird das Gebiet der unmittelbaren Grenzschicht Erdoberfläche/Atmosphäre verlassen, so zeigt sich aber, daß die Verfügbarkeit von Sauerstoff - beispielsweise in tiefen Bodenschichten, stehenden und/oder tiefen Gewässern oder in Gewässersedimenten - deutlich limitiert sein kann. Eine relativ inerte Matrix führt unter diesen Bedingungen dazu, daß die Nachlieferung von Sauerstoff aus der Atmosphäre stark gehemmt wird. Dies bewirkt, daß sich Zonen ausbilden, in denen nur noch wenig oder - im Extremfall - gar kein Sauerstoff mehr vorhanden ist.

Unter geochemischen Gesichtspunkten folgt hieraus: In natürlichen Systemen wirkt organische Biomasse als **reduzierendes Agens**, welches allerdings üblicherweise nur bei Anwesenheit von mikrobieller Aktivität wirksam wird ⁵. Diese Oxidation erfolgt am effektivsten mit molekularem **Sauerstoff**, da hierbei ein maximaler Energiebetrag umgesetzt werden kann. Wird Sauerstoff in geringerem Umfang verfügbar, so treten andere (meist sauerstoffhaltige) Stoffe als **oxidierende Agentien** an dessen Stelle, wie beispielsweise Nitrat, Sulfat oder auch Mn(IV)- und Fe(III)-oxidhydrate (in biologisch geprägten Arbeiten werden diese als "terminale Elektronen-Akzeptoren" bezeichnet). Wenn mehrere der genannten Verbindungen vorhanden sind (dies ist der Normalfall in natürlichen Systemen), folgen deren Umsetzungen näherungsweise einem bestimmten Schema:

Da der Energieumsatz der einzelnen Reaktionen variiert, laufen zunächst die Reaktionen mit den höchsten ΔG -Werten ab (Sauerstoff-Reduktion, Nitrat-Reduktion), nach Aufbrauch dieser Oxidationsmittel werden Schritt für Schritt die weiteren Redox-Partner umgesetzt. Die sukzessive Abfolge dieser Reaktionen bewirkt, daß sich das Gesamtsystem immer stärker

⁴ Gemäß der Bruttoreaktion wirken die Bakterien als Katalysatoren; da sie jedoch einen Teil der Energie für ihren eigenen Stoffwechsel verbrauchen, sind sie im eigentlich Sinne kinetische *Vermittler* der Reaktion (man spricht daher heute exakterweise von der sog. *Mediation* bzw. von *mediieren*) [SIGG/STUMM, 1994]

⁵ Bekanntermaßen sind ein Stück Würfelzucker, ein Baum oder ein Stück Kohle bei Raumtemperatur recht "stabil" und ihre Oxidation zu den thermodynamisch stabilen Verbindungen erfolgt - aufgrund kinetischer Hemmung - bei gewöhnlicher Temperatur nur äußerst langsam.

reduzierenden Bedingungen nähert; dies ist durch ein kontinuierliches Absinken der Redox-Spannung E_H charakterisiert. Diese Zusammenhänge sind in der nachfolgenden **Abbildung 1-1** für den pH-Wert = 7 dargestellt.

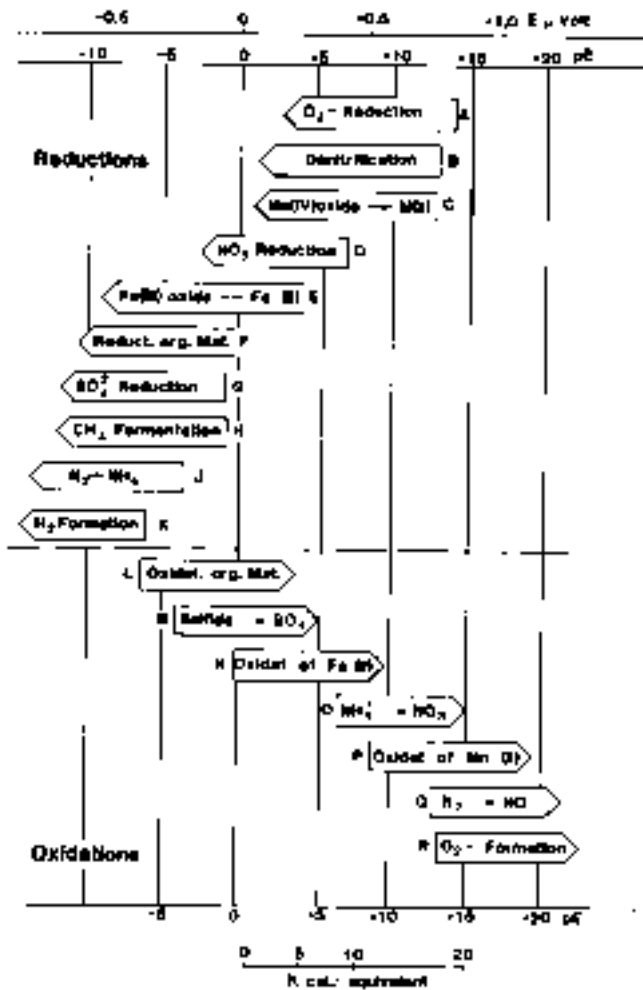


Abbildung 1-1:
Bereiche von p_e und Redox-Spannung E_H für typische bakteriologisch katalysierte Reaktionen, die üblicherweise unter natürlichen Bedingungen stattfinden [pH = 7; aus: SALOMONS/FÖRSTNER, 1984]

Die in **Abbildung 1-1** dargestellten Reaktionen laufen in der Realität allerdings nicht immer so klar getrennt voneinander ab, wie es die theoretischen Überlegungen nahelegen. Sowohl die Limitierung der Verfügbarkeit einzelner Spezies, pH-Beeinflussungen oder auch Einflüsse durch unterschiedliche Bakterienpopulationen ermöglichen Verschiebungen der einzelnen Bereiche und beeinflussen die dargestellte Reaktionsfolge. Eine endgültige Charakterisierung des untersuchten Systems bezüglich seines Redoxzustandes kann daher i.a. erst nach einer detaillierteren Analyse der vorliegenden Bedingungen erfolgen.

b) Klassifizierung der Gewässersedimente

In Bezug auf Gewässersedimente führt die oben dargestellte Abfolge der verschiedenen Redoxprozesse zu unterschiedlichen Sedimentcharakteristika; diese lassen sich gemäß der Klassifikation von BERNER in zwei Hauptgruppen (bzw. vier Klassen) einteilen (s. **Tabelle 1-5**) [BERNER, 1981]: Zunächst unterscheidet man zwischen **oxischen** Sedimenten, die unter aeroben Bedingungen vorliegen, und **anoxischen** Sedimenten, die unter anaeroben Bedingungen existieren. Letztere lassen sich weiter unterteilen in **sulfidische** und **nicht-sulfidische** Sedimente, bei denen wiederum zwischen **postoxischen** und **methanogenen** Sedimenten unterschieden werden kann.

Die angegebene Konzentrationsgrenze von 10^{-6} mol/L (für O_2 bzw. $tS(-II)$ ⁶⁾ resultiert aus praktischen Erwägungen, da sie der Bestimmungsgrenze der üblichen Analyseverfahren für die genannten Stoffe entspricht.

Tabelle 1-5 : Klassifizierung der Gewässersedimente [$tS(-II)$ = Gesamtsulfid d.h. Summe der gelösten Sulfidspezies; nach: BERNER, 1981]

I. oxisch ($c_{O_2} \geq 10^{-6}$ mol/L)	
II. anoxisch ($c_{O_2} < 10^{-6}$ mol/L)	A. sulfidisch ($c_{tS(-II)} \geq 10^{-6}$ mol/L)
	B. nicht-sulfidisch ($c_{tS(-II)} < 10^{-6}$ mol/L)
	1) postoxisch schwach reduzierend, (noch) keine Sulfat-Reduktion ($c_{tS(-II)} < 10^{-6}$ mol/L, $c_{O_2} < 10^{-6}$ mol/L)
	2) methanogen stark reduzierend, keine Sulfat-Reduktion (mehr) ($c_{tS(-II)} < 10^{-6}$ mol/L, $c_{O_2} < 10^{-6}$ mol/L)

Bei einem Sediment, das in Kontakt mit einer sauerstoffhaltigen Wasserphase steht und in dem sowohl organisches Material als auch mikrobielle Aktivität vorhanden sind, können die genannten Typen im Tiefenprofil prinzipiell in der Reihenfolge von oxisch, postoxisch /sulfidisch, methanogen (I. → II.B.2) kontinuierlich durchlaufen werden, wobei die tatsächliche Ausbildung der jeweiligen Bereiche von den Randbedingungen (Sedimentmineralogie, Zusammensetzung der Wasserphase, Bakterienspektrum etc.) abhängig ist.

c) Charakterisierung von Redoxzuständen

Der Redoxzustand eines Systems kann durch den sogenannten *pE-Wert* charakterisiert werden, der folgendermaßen hergeleitet wird:

Bei Säure/Base-Reaktionen werden Protonen übertragen, daher sind sie die charakteristische Größe des Systems; der Aciditäts-Zustand wird durch den pH-Wert, den negativen dekadischen Logarithmus der $[H^+]$ -Ionen-Aktivität, beschrieben. Da bei Redox-Reaktionen Elektronen übertragen werden, sind diese die charakteristische Größe des Systems; analog kann der Redoxzustand durch den **pE-Wert**, den negativen dekadischen Logarithmus der $[e^-]$ -Aktivität, beschrieben werden. Wäßrige Lösungen enthalten zwar keine meßbare Konzentrationen an freien Elektronen, dennoch ist es sehr sinnvoll, eine **relative Elektronenaktivität** zu definieren, denn diese stellt ein Maß für den Redoxzustand dar: Ein hoher pE-Wert entspricht einer kleinen Elektronenaktivität und somit oxidierenden Bedingungen, während ein niedriger pE-Wert für eine große Elektronenaktivität und somit für reduzierende Bedingungen steht.

Die Messung des pE-Wertes erfolgt üblicherweise wie die pH-Messung mittels einer elektrochemischen Zelle. Allerdings wird hierbei keine $[H^+]$ -sensitive Elektrode, sondern entsprechenderweise eine $[e^-]$ -sensitive Elektrode (i.a. eine Platin- oder Gold-Elektrode) verwendet. Wird die Spannung E gegen eine Standardwasserstoff-Elektrode gemessen, so erhält man hierdurch direkt die **Redox-Spannung E_H** (der Index H steht für Wasserstoff). Diese wurde früher auch als **Redox-Potential** bezeichnet, jedoch sollte dieser Ausdruck nicht mehr verwendet werden ⁷. Wenn die Spannung (wie üblich) gegen eine konventionelle Referenzelektrode (z.B. Kalomel- oder Ag/AgCl-Elektrode) gemessen wird, muß zur

⁶ $tS(-II)$ = total sulfide = $\Sigma (H_2S + HS^- + S^{2-})$

⁷ vgl. DIN 38 404 *Bestimmung der Redox-Spannung* sowie DIN 1323 *Gesetz über Einheiten im Meßwesen*

Ermittlung der Redox-Spannung noch der jeweilige Differenzwert bezüglich der Standardwasserstoff-Elektrode berücksichtigt werden.

Aus der Redox-Spannung E_H kann schließlich gemäß der folgenden Gleichung der pE-Wert berechnet werden:

$$pE = \frac{F}{2,3 R T} \cdot E_H \quad (F = \text{Faraday-Konstante}, R = \text{Gaskonstante})$$

$$\text{für } 25^\circ\text{C gilt: } pE = \frac{1}{0,059} \cdot E_H = 16,95 \cdot E_H$$

Der pE-Wert unterscheidet sich also lediglich um einen konstanten Faktor von der ursprünglich gemessenen Redox-Spannung E_H . Da diese die direkte Meßgröße ist und der pE-Wert i.a. nur für thermodynamische Betrachtungen benötigt wird, ist in der Literatur oftmals die Redox-Spannung E_H anstelle des pE-Wertes angegeben.

Da die Redox-Spannung - gemäß den aus den NERNST'schen-Gleichungen resultierenden Potentialen - eine deutliche pH-Abhängigkeit besitzt, war es zur Auswertung einiger Experimente (vgl. Kapitel 4 und 8) erwünscht, eine Darstellung zu ermöglichen, welche die pH-Abhängigkeit der Redox-Spannung berücksichtigt. Dies gelingt durch Verwendung des sog. **rH-Wertes**, der quasi eine pH-korrigierte Form der Redox-Spannung darstellt; es gilt:

$$rH = 2 \frac{E_H}{E_N} + 2 \text{ pH}$$

mit E_H = Redox-Spannung (gegenüber Wasserstoff)

$$E_N = \text{NERNST-Spannung} \left(\frac{2,3 RT}{F} \right); \text{ bei } T = 25^\circ\text{C gilt } E_N = 0,059 \text{ V}$$

Die rH-Skala reicht von 0 bis etwa 42; der Wert 42 entspricht dem Potential einer sog. Sauerstoff-Elektrode (akt. O_2 bei 1 atm) oder einer stark oxidierenden Lösung wie z.B. Permanganat- oder Cer(IV)-Salz-Lösungen. Eine Lösung mit dem rH-Wert 0 hat die gleiche Reduktions-Wirkung wie gasförmiger, durch Berührung mit Platin aktivierter Wasserstoff von Atmosphärendruck; dieser Wert kennzeichnet also eine stark reduzierende Lösung (z.B. Titan(III)-Lösung) [ROEMPP, 1995].

Der rH-Wert wird zwar in der Literatur seltener als die Redox-Spannung verwendet, hat aber den Vorteil, daß *pH-bedingte* Schwankungen der Redox-Spannung E_H von *nicht-pH-bedingten* Änderungen der Redox-Spannung unterschieden werden können. Zu einem Vergleich der absoluten Redox-Spannungen ist allerdings eine zusätzliche Angabe des pH-Wertes erforderlich.

d) E_H -pH-Diagramme

Zur umfassenden Charakterisierung eines natürlichen Systems werden nicht nur Angaben zu den Gesamtgehalten an anorganischen Elementen, sondern auch zu seinen pH- und pE-Bedingungen benötigt, da hiervon die Speziation der betreffenden Komponenten abhängt. Eine geeignete und häufig angewandte Darstellungsart sind hierbei pE-pH- bzw. E_H -pH-Diagramme (auch POURBAIX-Diagramme genannt; benannt nach Marcel Pourbaix), die diese Zusammenhänge in einer übersichtlichen Form darstellen [z.B.: BROOKINS, 1988]. Die folgende **Abbildung 1-2** zeigt ein solches Diagramm für das Systems Fe-CO₂-H₂O.

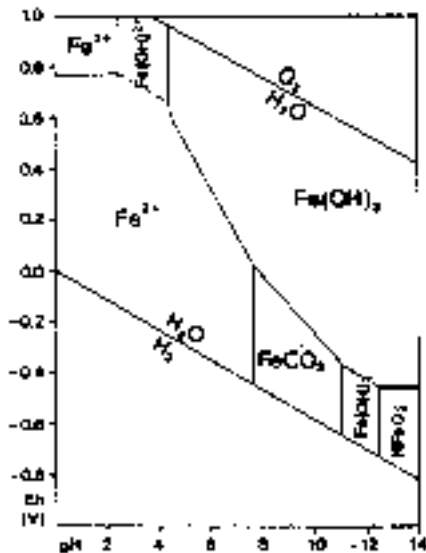


Abbildung 1-2 :
Thermodynamische Stabilitätsbereiche des Systems
Fe-H₂O-CO₂ , dargestellt in einem pE/pH-Diagramm
 [Aktivität des gelösten Eisens = 10⁻⁶ Mol/L, des gelösten
 CO₂ = 10⁻² Mol/L; aus: FÖRSTNER/MÜLLER, 1974]

Dieses Diagramm enthält (für vorgegebene/n Druck, Temperatur, Ionen-Konzentrationen) nicht nur die Existenzbereiche der gelösten Eisenspezies Fe²⁺ und Fe³⁺, sondern auch die der verschiedenen festen Eisenverbindungen. Die jeweiligen Übergangsbereiche sind gut erkennbar und ermöglichen somit eine einfache Abschätzung der im untersuchten System dominierenden Spezies. Ebenfalls im Diagramm eingezeichnet sind die beiden schräg verlaufenden Linien, die einen Partialdruck von H₂ bzw. O₂ von 1 atm entsprechen; sie limitieren den thermodynamisch möglichen Existenzbereich wässriger Lösungen, da in den Bereichen über- bzw. unterhalb dieser Linien eine Oxidation bzw. Reduktion des Wassers selbst zu O₂ bzw. H₂ erfolgen sollte.

Man sieht, daß Fe²⁺ überwiegend bei pH < 8 stabil ist und oberhalb dieses pH-Wertes die Fällung von Fe(OH)₃ dominiert. Bei fallendem E_H- bzw. pE-Wert werden zunehmend Fe(II)-haltige Spezies gebildet; neben Fe²⁺ folgen mit steigendem pH-Wert FeCO₃, Fe(OH)₂ und HFeO₂⁻. Hieraus folgt, daß in einer eisenhaltigen Carbonat-Lösung bei gewässertypischen pH-Werten (pH ≈ 6-9) mit dem Vorliegen von Fe(OH)₃ oder FeCO₃ (abh. von E_H bzw. pE) zu rechnen ist; Fe(OH)₂ ist unter diesen Bedingungen thermodynamisch nicht stabil.

2 Experimentelles

2.1 Charakterisierung der verwendeten Sedimente

Für die Untersuchungen dieser Arbeit wurden insgesamt 8 verschiedene Gewässersedimente aus der Bundesrepublik Deutschland verwendet, die in **Tabelle 2-1** aufgelistet sind. Mit Ausnahme des *Baldeney-See*-Sedimentes, das aus der Ruhr entnommen wurde, entstammten alle übrigen Sedimente aus der Elbe bzw. deren Einzugsgebiet.

Tabelle 2-1: Übersicht der verwendeten natürlichen Sedimente

Name des Sedimentes	Kurzbezeichnung	Fluß und Beschreibung der Entnahmestelle	Probenahme	Bemerkungen
<i>Mulde 1</i>	M 1	Mulde (Elbe-Nebenfluß) Brücke bei Hilbersdorf (Fluß-km ≈ 42)	18. 5. 1994	sandig bis lehmig
<i>Mulde 2</i>	M 2	Mulde (Elbe-Nebenfluß) Nähe Halsbach/Freiburg (Fluß-km ≈ 54)	18. 5. 1994	lehmig, schwarz / ≈ 12 km stromab von <i>Mulde 1</i>
<i>Weißer Elster</i>	WE	Weißer Elster (Elbe-Nebenfluß) Brücke zw. Draschwitz und Könderitz (Fluß-km ≈ 167)	18. 5. 1994	tiefschwarz, lehmig
<i>Wittenberge</i>	WB	Elbe Brücke, links (Elbe-km ≈ 460)	9. 6. 1994	lehmig
<i>Pirna</i>	PI	Elbe wenige km stromab der tschechischen Grenze (Elbe-km ≈ 40)	7. 6. 1994	sandig
<i>Glüsing</i>	GL	Elbe ca. 80 km stromauf von Hamburg (Elbe-km ≈ 490)	10. 8. 1993	sehr sandig
<i>Mühlenberger Loch</i>	ML	Elbe ca. 10 km stromab von Hamburg (Elbe-km ≈ 633)	10. 8. 1993	lehmig, schwarz
<i>Baldeney-See</i>	BA	Ruhr Nähe Essen	15. 8. 1991	lehmig

Die Sedimente *Mulde 1*, *Mulde 2* und *Weißer Elster* wurden im Mai 1994 vom Ufer aus entnommen: *Mulde 1* entstammt einem Flußabschnitt mit relativ langsamer Strömung, *Mulde 2* wurde in einem Sedimentationsbereich oberhalb eines Wehres entnommen und das Sediment *Weißer Elster* kommt von einem Landvorsprung in einem Auengebiet, das durch eine lehmige und organikreiche Beschaffenheit charakterisiert ist.

Die Sedimente *Pirna* und *Wittenberge* wurden im Juni 1994 ebenfalls vom Ufer aus entnommen: *Pirna* entstammt einem Flußabschnitt mit relativ starker Strömung, der durch eine stark sandige Beschaffenheit des Sedimentes charakterisiert wird, *Wittenberge* entstammt einem Sedimentationsbereich.

Das Sediment *Baldeney-See* entstammt aus dem gleichnamigen Freizeit- und Stausee der Ruhr südlich von Essen und ist ebenfalls ein sehr feinkörniges Sediment aus einem Sedimentationsbereich.

Die Sedimente *Glüsing* und *Mühlenberger Loch* wurden freundlicherweise vom GKSS Forschungszentrum in Geesthacht zur Verfügung gestellt und entstammen dem Elbe-Unterlauf (\approx Höhe Hamburg). Das Sediment aus dem *Mühlenberger Loch* ist ein typischer Vertreter eines Altwassersedimentes; das Sediment aus *Glüsing* stellt dagegen einen typischen Vertreter eines Sedimentes aus einer stark fließenden Flußbettstelle dar.

Alle Sedimente wurden nach der Probenahme umgehend eingefroren, bei -20°C gelagert und erst unmittelbar vor Versuchsbeginn aufgetaut.

2.1.1 Korngrößenanalysen der Sedimente

Die Korngrößenanalysen wurden durch Naßsieben der ungetrockneten Originalproben erhalten. Feuchtes Sediment (entsprechend einer Menge von ungefähr 5 - 18 g TS) wurde mit destilliertem Wasser durch eine Kaskade von Sieben (2,0; 0,63; 0,20; 0,063; 0,02 mm) gespült. Zur Bestimmung der Korngrößenfraktion kleiner als 0,02 mm wurde die ablaufende Suspension in einem 2-L-Becherglas gesammelt und im Sandbad zur Trockene eingedampft. Die erhaltenen Korngrößenverteilungen sind in **Abbildung 2-1** zu sehen.

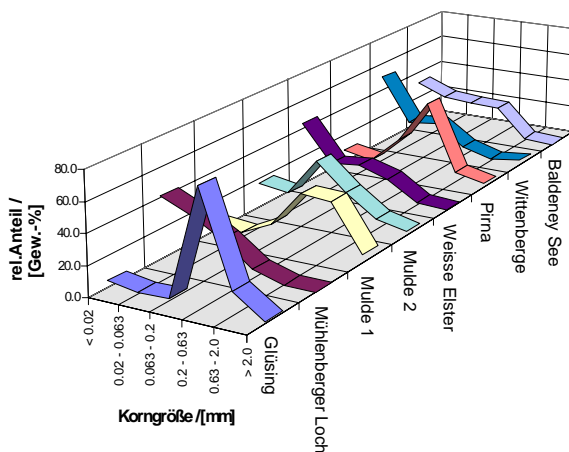


Abbildung 2-1 :

Korngrößenverteilung der untersuchten Sedimente aufgetragen als Verteilungskurve [ermittelt durch Naßsieben der ungetrockneten Sedimentschlämme]

Die Untersuchungen zeigten, daß

- der Feinkornanteil ($\leq 0,02$ mm) für die eine Hälfte der Sedimente in einer Größenordnung von 30 - 50 % liegt, in den anderen Fällen (*Glüsing*, *Mulde 1*, *Mulde 2* und *Pirna*) werden 10 bis max. 20 % erreicht
- der Anteil mittlerer Korngrößen (0,063 - 0,63 mm) meist in einer Größenordnung von 10 - 30 % (Ausnahmen sind *Glüsing* und *Pirna*) liegt
- der Anteil großer Korngrößen (0,63 - $> 2,0$ mm) meist kleiner als 10 % ist (Ausnahmen sind *Glüsing* und *Mulde 1*)

Der Vergleich der Verteilungskurven läßt zwei verschiedene Sediment-Typen erkennen: Die Sedimente *Glüsing*, *Mulde 1*, *Mulde 2* und *Pirna* besitzen ein Maximum bei mittleren Korngrößen, während demgegenüber die Sedimente *Weiße Elster*, *Wittenberge* und *Baldeney-See* die höchsten Anteile bei kleinen Korngrößen (mit stetig fallender Tendenz zum Grobkorn hin) aufweisen. Diese Verteilungen entsprechen den an den Probenahmeorten beobachteten Strömungsverhältnissen.

2.1.2 Schwermetallgehalte der Sedimente

Die Bestimmung der Schwermetallgehalte der Sedimente erfolgte nach einem Aufschluß in einem Mikrowellen-System (Fa. MLS, MLS-1200 mit Absaugeinheit EM-30, Hochdruckrotor HPR-1000/6 und HPS-100/110 Behältern). Die Sedimente wurden zunächst gefriergetrocknet und danach im Achatmörser auf $\leq 0,1$ mm zerrieben und homogenisiert. Hiervon wurden jeweils 1,5 g Substanz mit 9 mL HCl und 3 mL HNO₃ in PTFE-Gefäßen

aufgeschlossen. Das Verfahren ist angelehnt an das Deutsche Einheitsverfahren nach DIN 38 414 Teil 7. In Vorversuchen wurde ein Leistungs/Zeit-Programm für den Mikrowellenofen ausgearbeitet, dessen Aufschlußergebnis für die wichtigsten untersuchten Schwermetalle (Zn, Pb, Cu, Cd, Ni, Co, Fe, Mn) nur noch eine minimale Abweichung vom DEV-Aufschluß zeigte. Die maximale Abweichung betrug für Cd $\leq 20 \%$, für die übrigen Metalle (Zn, Pb, Cu, Ni, Fe, Mn) durchschnittlich $\leq 5 \%$. Das verwendete Zeitprofil der Leistungsstufen betrug 5 min à 250 W, 0,5 min à 0 W, 10 min à 250 W und 2 min à 450 W.

Nach dem Absetzen der ungelösten Anteile wurde der klare Überstand durch ICP-OES (Inductive coupled plasma - optical emision spectroscopy; vgl. Anhang A) analysiert, die erhaltenen Ergebnisse sind in **Tabelle 2-2** dargestellt.

Tabelle 2-2 : Metallgehalte der Sedimente in mg/kg TS [Königswasser-Aufschluß, ICP-OES-Analyse]

	Glüsing	Mühlenb. Loch	Mulde 1	Mulde 2	Weißer Elster	Pirna	Wittenberge	Baldeney-See
Al	1 640	13 600	63 900	61 400	85 300	9 400	25 000	16 500
As	n.b.	n.b.	510	480	50	9	31	n.b.
Cd	1	2	260	90	10	1	8	10
Co	n.b.	n.b.	30	20	70	7	20	20
Cr	9	50	150	90	440	30	100	140
Cu	12	44	530	390	240	30	150	290
Fe	4 180	26 600	66 000	64 200	73 400	14 700	35 000	36 400
Mn	106	1 970	1 010	1 280	1 170	620	2 200	1 700
Ni	5	30	90	60	210	20	50	70
Pb	12	54	10 100	3 200	210	46	150	200
Ti	100	450	90	10	850	600	740	210
Zn	120	350	4 800	2 700	3 360	220	1 290	1 870

n.b. = nicht bestimmt alle Angaben in ppm (mg/kg), bez. auf Trockensubstanz

Die höchsten Schwermetallgehalte (ausgenommen die geogenen Matrixelemente Al, Fe, Mn) erreicht in den meisten Fällen das Zink mit über 4000 ppm. Die Gehalte von Pb, Cu, Cd, Ni, Co, bleiben meist unter 250 ppm. Eine deutliche Ausnahme stellen die Sedimente *Mulde 1* und *Mulde 2* dar, die deutlich erhöhte Gehalte von As, Cd, Cu und insbesondere an Pb aufwiesen, welche auf eine nahegelegene Blei-Akkumulatoren-Fabrik zurückzuführen sind.

2.1.3 Mineralogische Zusammensetzung der Sedimente

Die Bestimmung der mineralogischen Zusammensetzung der Sedimente erfolgte durch halb-quantitative Pulver-Röntgendiffraktometrie (s. Anhang A) der gefriergetrockneten und achatgemörserten Proben. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2-2 dargestellt.

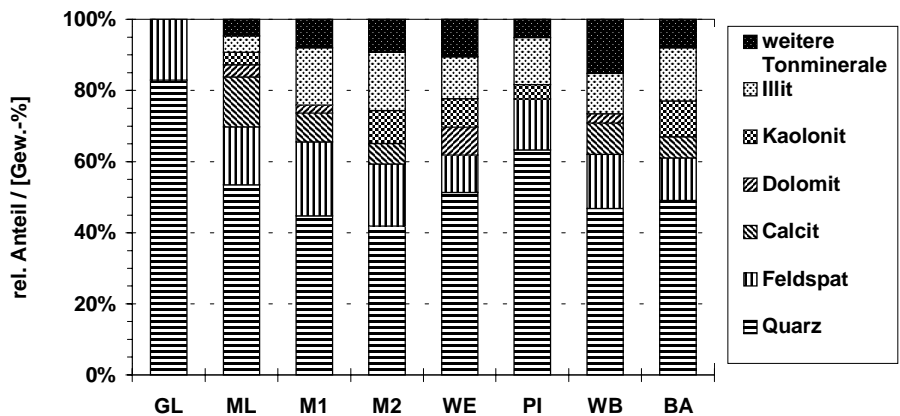


Abbildung 2-2 :

Mineralogische Zusammensetzung der Sedimente
[Halbquantitative Bestimmung durch Pulver-Röntgendiffraktometrie]

Dominierender Bestandteil aller untersuchten Sedimente ist Quarz mit z.T. weit über 40 Gew.-%, gefolgt von Feldspat mit einem Gehalt zwischen 8-18 Gew.-%. Die beiden

carbonatischen Mineralien Calcit und Dolomit erreichen in der Summe ca. 10 Gew.-%. Der Restanteil setzt sich aus verschiedenen Tonmineralien (Kaolinit, Illit, Montmorillonit etc.) zusammen und variiert zwischen null (*Glüsing*) und über 30 Gew.-% (*Mulde 2, Baldeney-See*).

Diese Ergebnisse stehen sowohl mit dem äußeren Erscheinungsbild als auch mit den Korngrößenanalysen der Sedimente (s. **Abbildung 2-1**) in guter Übereinstimmung, da ein steigender Feinkornanteil üblicherweise durch steigende Tonmineralgehalte hervorgerufen wird.

2.1.4 Kohlenstoff- und Schwefel-Gehalte der Sedimente

Zur weiteren Sediment-Charakterisierung wurde eine C/S-Analyse der Sedimente durchgeführt, deren Ergebnisse in den folgenden Abbildungen 2-3 und 2-4 dargestellt sind.

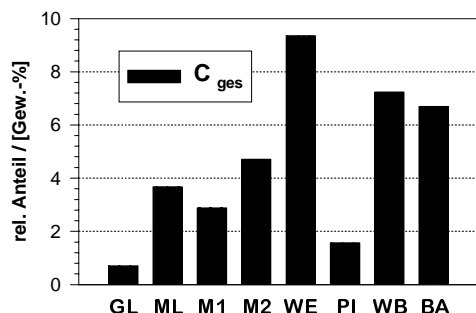


Abbildung 2-3 :
Gesamt-Kohlenstoff-Gehalte der untersuchten Sedimente in Gew.-% (bezogen auf Trockensubstanz)

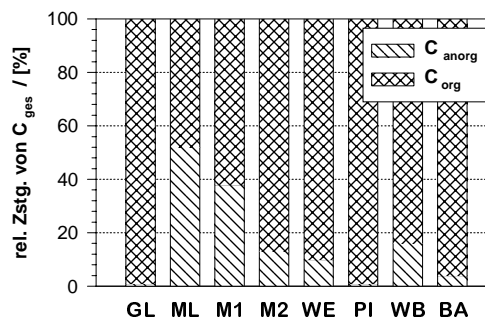


Abbildung 2-4 :
Relative Anteile von C_{org} und C_{anorg} am Gesamt-Kohlenstoff-Gehalt der untersuchten Sedimente (bezogen auf Trockensubstanz)

Der Gesamt-Kohlenstoff-Gehalt der Sedimente lag im Bereich von 1-10 Gew.-%. Er besteht tendenziell zu einem großen Anteil (über 80 %) aus organischer Substanz. Nur bei *Mühlenberger Loch* und *Mulde 1* setzt sich der C_{gesamt}-Gehalt zu fast gleichen Teilen aus C_{org} und C_{anorg} zusammen.

Das Fehlen von C_{anorg} in den Proben *Glüsing* und *Pirna* steht in Übereinstimmung mit der ermittelten mineralogischen Zusammensetzung dieser beiden Sedimente: die sedimenttypischen Carbonate Calcit und Dolomit waren in beiden Proben röntgenographisch nicht nachweisbar.

Das Ergebnis der Gesamt-Schwefel-Bestimmungen ist in **Abbildung 2-5** dargestellt, die zeigt, daß in den untersuchten Sedimenten Gehalte in einer Größenordnung von < 1 Gew.-% S_{ges} vorliegen.

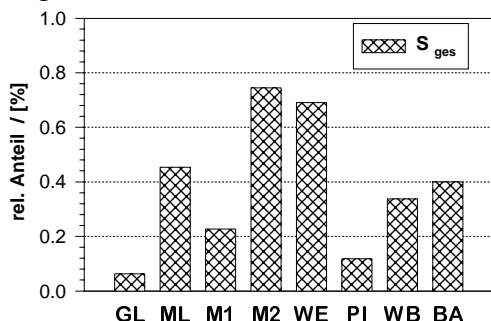


Abbildung 2-5:
Schwefel-Gehalte der untersuchten Sedimente (bezogen auf Trockensubstanz)

Es ist die Tendenz zu erkennen, daß die lehmigen, schwermetallreicheren Sedimente *Mulde 1*, *Weißer Elster* und *Mühlenberger Loch* höhere Werte von bis zu 0,7 Gew.-% S_{ges} erreichen, während die sandigen, schwermetallärmeren Sedimente *Pirna* und *Glüsing* geringere Gehalte ($\approx 0,1$ Gew.-% S_{ges}) aufweisen. (Auf diese zunächst scheinbar wenig aussagende Befunde wird in Kapitel 9 *Abschließende Betrachtung der Ergebnisse* nochmals eingegangen)

2.1.5 Wasseranalysen der Probenahmestellen

In Anlehnung an frühere Versuche [LORENZ, 1992] war beabsichtigt, die späteren Remobilisierungsversuche in künstlich hergestellten Wässern durchzuführen, die in der Zusammensetzung ihrer Hauptkomponenten weitgehend dem Probenahmeort entsprachen. Daher wurde an jeder Sedimententnahmestelle auch eine Wasserprobe genommen und analysiert. Für die Sedimente *Mulde 1* und *Mulde 2* wurde eine Mischwasserprobe verwendet, da die beiden Entnahmestellen lediglich 10 Strom-km voneinander entfernt lagen.

Die Bestimmung von Phosphor erfolgte über das ICP-OES, da alle untersuchten Wässer Phosphat-Gehalte unter der Nachweisgrenze des IC aufwiesen (2,5 mg/L P). Die jeweiligen Analysemethoden sind im Anhang A (Kapitel 10) aufgeführt, die Ergebnisse sind in der nachfolgenden **Tabelle 2-3** zusammengefaßt.

Tabelle 2-3 : Ergebnisse der Wasseranalysen von den Entnahmestellen der Sedimentproben

	<i>Glüsing</i>	<i>Mühlenberger Loch</i>	<i>Mulde</i>	<i>Weißer Elster</i>	<i>Pirna</i>	<i>Wittenberge</i>	<i>Baldeney-See</i>
pH *	7,6	7,6	8,0	7,4	7,4	7,8	7,6
Leitf. * [µS/cm], 25°C	750	1110	510	1100	n.b.	n.b.	560
alle folgenden Konzentrationen in [mg/L]							
Ca	56	76	36	89	55	101	45
Mg	16	19	8	38	11	15	9
Na	116	204	31	49	19	43	50
K	16	22	23	10	6	9	7
Cl	109	177	52	79	27	92	59
SO₄²⁻	129	132	82	254	73	132	65
NO₃⁻	(N _{ges} = 4,1)	(N _{ges} = 3,6)	34	34	n.b.	n.b.	20
P_{gesamt}	0,51	0,31	0,09	0,32	n.b.	n.b.	0,20
DOC	6,0	9,2	9,5	5,8	n.b.	n.b.	n.b.
alle folgenden Konzentrationen in [µg/L]							
Al	n.b.	n.b.	290	280	n.b.	n.b.	n.b.
As	n.b.	n.b.	7	18	n.b.	n.b.	n.b.
Cd	n.b.	n.b.	17	2	0,3	0,2	n.b.
Co	n.b.	n.b.	6	1	3	0,3	n.b.
Cr	n.b.	n.b.	1	3	4	1	n.b.
Cu	n.b.	n.b.	6	57	9	8	n.b.
Fe	n.b.	n.b.	290	550	970	710	n.b.
Mn	n.b.	n.b.	80	200	350	280	n.b.
Ni	n.b.	n.b.	2	34	5	5	n.b.
Pb	n.b.	n.b.	53	13	12	4	n.b.
Zn	n.b.	n.b.	460	240	70	80	n.b.

* = zum Zeitpunkt der Probenahme

Die Ergebnisse zeigen, daß die hohen Schwermetallgehalte der Sedimente *Mulde 1*, *Mulde 2* (Cd, Pb, Zn) und *Weißer Elster* (Zn) sich auch in erhöhten Konzentrationen der betreffenden Metalle im Gewässer widerspiegeln.

2.1.6 Zusammenfassende Betrachtung der Sediment-Analysen

Aufgrund der vorgestellten Untersuchungsergebnisse lassen sich die 8 untersuchten Sedimente grob in zwei Gruppen aufteilen:

- Die erste Gruppe der sandigen Sedimente (*Glüsing*, *Pirna*, teils auch *Mulde 1*), die an eher schnellfließenden Flußstellen entnommen worden sind, ist gekennzeichnet durch einen kleinen Ton-Anteil und geringe Schwermetall-Gehalte. Der Gesamt-Schwefel-Gehalt liegt bei ca. 0,1 Gew.-% und C_{org} ist im Bereich von ca. 1 Gew.-%.

- Die zweite Gruppe der lehmigen Sedimente (*Mühlenberger Loch*, *Weißer Elster*, *Wittenberge*, *Baldeney-See* teils auch *Mulde 2*), die an Flußstellen mit kleiner Fließgeschwindigkeit entnommen worden sind, ist gekennzeichnet durch höhere Tongehalte (20-30 Gew.-%). Die Schwermetall-Gehalte sind dementsprechend auch deutlich höher als in der ersten Gruppe (vgl. Kapitel 1.3.2). Der Gesamt-Schwefel-Gehalt überschreitet z.T. 0,5 Gew.-% und C_{org} erreicht Werte bis zu 10 Gew.-%.

Die beiden Carbonate Calcit und Dolomit konnten in zwei der acht untersuchten Sedimente nicht nachgewiesen werden (*Glüsing* und *Pirna*). Da die Existenz dieser Minerale vom pH-Wert, Ca-, Mg- und Carbonat-Gehalt des Wassers abhängig ist, muß davon ausgegangen werden, daß die betreffenden Flußwässer an Calcit untersättigt und somit kalkauflösend waren. Dies bedeutet, daß eine carbonatische Bindung von Schwermetallen in diesen Sedimenten wahrscheinlich nicht vorliegt.

Bemerkenswert ist, daß das Sediment mit dem höchsten Schwermetallgehalt (*Mulde 1*) zwar einen hohen Tongehalt besitzt (21 Gew.-% Σ_{alle} Tonminerale), sein Feinkornanteil mit 5 Gew.-% (Fraktion ≤ 0.02 mm) im Vergleich zu dem der übrigen Sedimente (hier bis zu 50 Gew.-%) aber sehr gering ist. Es besteht daher die Vermutung, daß in diesem hochbelasteten Sediment größere Schwermetallmengen nicht nur sorbiert, sondern auch durch andere Bindungsformen gebunden sind (vgl. Kapitel 1.2.1). Bei den Sedimenten *Weißer Elster* und *Baldeney-See*, die hohe Gehalte an Tonen und C_{org} aufweisen, ist mit einer Verstärkung der Schwermetall-Bindungskapazität des Sediments durch die organische Fraktion zu rechnen.

Die Zusammenhänge zwischen Schwermetallgehalt, Korngrößenverteilung und Tongehalt wurden detaillierter behandelt, da in dieser Arbeit die Schwermetallgehalte aus dem *gesamten Sediment* bestimmt worden sind. Oftmals wird in der Sedimentforschung nur die Fraktion ≤ 0.02 mm verwendet, um die Heterogenität unterschiedlicher Probenmatrices zu unterdrücken (vgl. Kapitel 1.2.1). Da hierdurch aber Schwermetalle, die in größeren Korngrößenfraktionen gebunden sind, den Untersuchungen entzogen werden, wurde in dieser Arbeit nur unfraktioniertes Sediment eingesetzt.

2.2 Versuchsdurchführung

2.2.1 Vorgabe und Stabilisierung des pH-Wertes

Da die Löslichkeit - und die daraus resultierende Mobilisierung - von Schwermetallen in aquatischen Systemen im neutralen pH-Bereich stark variiert (aufgrund der Fällung schwerlöslicher Hydroxide bzw. Carbonate), war es unumgänglich, den pH-Wert in den Remobilisierungsversuchen zu kontrollieren bzw. konstant zu halten. Hierfür wird üblicherweise eines der beiden folgenden Verfahren angewandt:

- rechnergesteuerte Zugabe von NaOH- oder HCl-Lösung bei gleichzeitiger rückgekoppelter pH-Messung (pH-Stat-Methode)
- Durchführung der Versuche in Pufferlösungen [z.B. HEPES (N-2-Hydroxyethylpiperazin-N'-2-ethansulfonsäure), PIPES (Piperazin-1,4-bis(2-ethansulfonsäure)), Phosphat- oder Acetat-Puffer], bei denen (u.U. auch ein Gemisch) puffernde/r Salze bzw. Säuren in das Reaktionsmedium geben werden, um darin verschiedene, aber aufgrund des pK_S -Wertes prinzipiell vorgegebene diskrete pH-Werte einstellen zu können

Da die Experimente die natürliche Gewässermatrix des Probenahmeortes widerspiegeln sollten, waren beide dargestellten Verfahren als nicht-ideal zu betrachten:

- Beim erstgenannten Verfahren ist zunächst ein relativ hoher Regelaufwand nötig (besonders bei mehreren parallel betriebenen Versuchen); vor allem aber erfolgt eine kontinuierliche Aufsalzung der Lösung, welche die Ionenstärke stetig erhöht.
- Das zweitgenannte Verfahren arbeitet ebenfalls mit hohen Ionenstärken (>10 mmol/L), die zudem von Verbindungen herrühren, die in natürlichen Wässern i.a. nicht (oder zumindest in erheblich geringeren Konzentrationen) vorkommen. Desweiteren können die gewünschten pH-Werte nicht frei gewählt werden, sondern müssen sich an den pK_S -Werten des Puffers orientieren ($\pm 0,5$ pH-Einheiten), wenn nicht eine eingeschränkte Pufferkapazität in Kauf genommen werden soll. Ferner kann eine Beeinflussung der Komplexierungs-Gleichgewichte durch die Puffersubstanzen nicht ausgeschlossen werden.

In dieser Arbeit wurde daher der pH-Wert durch die Pufferwirkung der in natürlichen Gewässern ohnehin vorkommenden Kohlensäure vorgegeben und zeitlich konstant gehalten. Der Carbonat- bzw. Hydrogencarbonat-Gehalt eines Wassers, sein pH-Wert und der Kohlendioxid-Gehalt der mit ihm in Kontakt stehenden Atmosphäre stellen ein gekoppeltes, temperaturabhängiges System dar. Somit ist es durch Variation des CO_2 -Partialdruckes möglich, pH-Werte im Bereich von etwa 4 bis 10 einzustellen.

Experimentell wurde dabei so verfahren, daß die Wasserphase kontinuierlich von einer Gasphase eines definierten CO_2 -Partialdruckes überströmt wird, die durch kontrolliertes Mischen mittels eines Paares elektronisch gesteuerter Ventile (sog. MFC; mass flow controller, Typ FC 260, Fa. Tylan) aus CO_2 und dem jeweiligen Trägergas (*synthetische Luft* bzw. N_2 , Fa. Messer-Griesheim) erzeugt wurde. Der Gasfluß wird dabei üblicherweise in sccm (standard cubic centimeter per minute bzw. mL/min) oder in slm (standard liter per minute bzw. L/min) angegeben; mit Standardbedingungen ist hierbei 1 atm und $0^\circ C$ gemeint. Die zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes benötigten CO_2 -Partialdrucke wurden mit dem Rechenprogramm AWASANT4 [EBERLE, 1986] (vgl. Kapitel 2.4) anhand der durchgeführten Wasseranalysen (s. **Tabelle 2-3**) berechnet und durch Variation der Volumenströme für die jeweiligen Gase eingestellt.

2.2.2 Herstellung der künstlichen Flußwässer

Die Durchführung der Remobilisierungsexperimente in den Originalwässern der Probenahmestelle wäre an sich zwar wünschenswert, ist aber mit dem Nachteil behaftet, daß mit einer zunächst unbekannt, versuchsspezifischen Matrix gearbeitet werden müßte. Die notwendige vollständige Analyse kann zwar für die Hauptkomponenten relativ einfach durchgeführt werden, eine exakte Bestimmung aller Inhaltstoffe wird aber um so schwieriger, je geringer die Konzentrationen der betreffenden Stoffe werden, und ist für einzelne Stoffklassen nach wie vor nicht möglich (z.B. DOC).

Die Verwendung von künstlichen Wässern, sogenannten **Modellwässern**, bietet dagegen für wasserchemische Untersuchungen folgende, entscheidende Vorteile:

- eine unbegrenzte, allzeitige Verfügbarkeit
- eine jederzeit reproduzierbare Zusammensetzung
- eine bekannte und selbstdefinierbare Matrix

Im Rahmen dieser Arbeit wurde insgesamt mit vier verschiedenen Modellwässern gearbeitet. Das

künstliche Rhein-Wasser wurde als Standardwasser für die Untersuchungen mit künstlichen Sedimenten verwendet; das *künstliche Elbe-Wasser*, das *künstliche Mulde-Wasser* und das *künstliche Baldeney-See-Wasser* wurden bei den Untersuchungen mit den jeweiligen natürlichen Sedimenten eingesetzt.

Die Herstellung dieser Modellwässer erfolgte durch Auflösen der entsprechenden Mengen an Salzen in 10 L bidestilliertem Wasser in großen Vorratsflaschen. Die Einwaagemengen sind in der folgenden **Tabelle 2-4** dargestellt; sie orientierten sich weitgehend an den Analysedaten der entnommenen Wasserproben (vgl. **Tabelle 2-3**), mußten aber gegebenenfalls leicht zu realisierbaren Feststoffeinwaagen hin korrigiert werden, da aus der analytisch ermittelten Ionensumme der anorganischen Hauptbestandteile nicht immer eine ladungsneutrale Lösung resultierte.

Ferner erfolgten zur Vereinfachung der Einwaage die folgenden Substitutionen, da hierdurch die Komplexierungs-Gleichgewichte nur unwesentlich beeinflußt werden:

1. auf die Zugabe von Kalium wurde verzichtet und dessen Gehalt durch die äquivalente Menge an Natrium ersetzt
2. analog wurde Nitrat durch eine äquivalente Menge an Chlorid ersetzt ⁸
3. Phosphat wurde ebenfalls nicht zugegeben, da die ermittelten Konzentrationen in den Originalwässern nur gering waren und zudem durch dessen Zugabe eine unerwünschte zusätzliche Schwermetall-Komplexierung zu erwarten gewesen wäre

Tabelle 2-4 : **Zusammensetzung der in den Remobilisierungsversuchen eingesetzten Modellwässer**

		KRW	KEW	KMW	KBW
		<i>künstliches Rhein-Wasser</i>	<i>künstliches Elbe-Wasser</i>	<i>künstliches Mulde-Wasser</i>	<i>künstliches Baldeney-Wasser</i>
		Konzentration [mmol/L]	Konzentration [mmol/L]	Konzentration [mmol/L]	Konzentration [mmol/L]
NaHCO₃		2,0	4,5	1,4	2,0
CaCl₂ * 2 H₂O		1,0	0,5	0,7	1,0
CaSO₄ * 2 H₂O		-	0,7	0,6	0,1
MgSO₄ * 7 H₂O		0,4	0,7	0,4	0,4
Na₂SO₄		-	-	-	0,2
NaCl		2,0	2,5	0,6	-
KCl		-	0,5	-	-
pH-Wert		7,70	7,50	7,90	7,90
P_{CO2}	bei 15°C	-	-	0,91 mbar	1,31 mbar
	bei 25°C	2,36 mbar	8,21 mbar	1,04 mbar	1,49 mbar

Die Vorratslösungen wurden vor Versuchsbeginn auf die spätere Versuchstemperatur thermostatisiert, sowie mit dem entsprechenden CO₂-Partialdruck und mit festem Calcit equilibriert. Hierdurch konnte erreicht werden, daß die Modellwässer bei einem Calcit-Sättigungsindex von nahezu null lagen (d.h. nicht mehr kalkauflösend waren). Anderenfalls ($SI_{\text{Calcit}} \leq 0$) hätte dies zu einer unerwünschten, vermehrten Remobilisierung carbonatisch gebundener Schwermetalle führen können.

Die errechneten und in den Experimenten verwendeten CO₂-Partialdrucke lagen alle über dem atmosphärischen Wert von 0,35 mbar und zeigen somit eine Übersättigung der Wasserphase bezüglich atmosphärischem CO₂ an.

2.2.3 Versuchsaufbau bei der Remobilisierung aus ruhenden Sedimentschichten

Im folgenden wird der Versuchsaufbau beschrieben, der für die Mehrzahl der Untersuchungen in dieser Arbeit verwendet worden ist. Die Untersuchungen an suspendierten Systemen erfolgten in Batch-Reaktoren, die in den betreffenden Kapiteln näher beschrieben werden (s. Kapitel 4 und 8). Die Versuche waren durch Thermostate (Fa. Lauda) auf eine Temperatur von 25,0 °C geregelt.

⁸ Aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit würde man - aus heutiger Sicht - den Ersatz von Nitrat durch Chlorid nicht mehr uneingeschränkt vornehmen (vgl. hierzu *Abschließende Betrachtung der Ergebnisse*)

a) Präparation der ruhenden Sedimentschicht

Um eine ruhende Sedimentschicht in einer einheitlichen und gut reproduzierbaren Form realisieren zu können, wurden das feuchte Sedimentmaterial, nachdem es über Nacht im Kühlschrank bei +4°C aufgetaut worden war, in Tiegel aus PTFE eingefüllt und anschließend 15 Minuten bei 2000 U/min in Schwenkbechern zentrifugiert. Dies ist schematisch in der folgenden Abbildung 2-6 dargestellt. Die Tiegel waren während der Zentrifugation mit einer zusätzlichen Kunststoffhülse versehen, die ein Überstehen des Sediments ermöglichte. Danach wurde diese vorsichtig entfernt und der über die Tiegeloberkante überstehende Teil des Sediments mit einem Kunststoffschieber abgezogen. Hierdurch wurde eine glatte Sedimentoberfläche erhalten, welche die Wirbelbildung (an möglichen Unebenheiten) minimierte und gewährleistete, daß das Sediment nicht übermäßig ausgetragen wurde. Alle verwendeten Geräte lagen zur Reinigung bis zu ihrer Verwendung für mindestens 2 Tage in HNO₃, ^{suprapur}.

Aus den Tiegelmaßen (Höhe = 3,5 cm; $\varnothing_{\text{außen}} = 5,0$ cm; Wandstärke = 0,2 cm) ergibt sich die resultierende Sediment-Oberfläche, die mit der Wasserphase in Kontakt steht, zu 16,6 cm² und das Sediment-Volumen zu 54,8 cm³ (entspr. ≈ 50 g trockenem Feststoff).

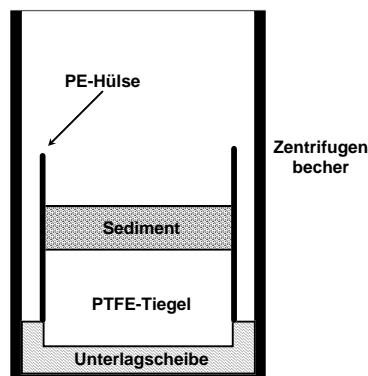


Abbildung 2-6:
Zentrifugeneinsatz zur
Herstellung der festen
Sedimentphase

Durch die gewählte Rotationsgeschwindigkeit entstand eine Beschleunigung von ca. 1000 g. Dieser Wert erscheint zwar sehr hoch, jedoch konnte dadurch ein unerwünschtes Aufwirbeln von Festsubstanz während der Versuche verhindert werden. Zudem war aus früheren Untersuchungen bekannt, daß die Porosität durch höhere Zentrifugalbeschleunigungen nicht meßbar verändert wird und die hochviskosen Sedimentschlämme keine unerwünschte Entmischung der verschiedenen Korngrößen zeigen [DÖBELE, 1991; LORENZ, 1992]. Man wird jedoch davon ausgehen müssen, daß die Stoffaustauschgeschwindigkeit kleiner ist als bei natürlichen Lagerungsdichten.

b) Versuchsanlage

Um eine möglichst geringe Beeinflussung der Ergebnisse durch Adsorptionseffekte zu erzielen, wurden zur Handhabung der Lösungen ausschließlich Kunststoffmaterialien verwendet. Die Sediment-Tiegel waren aus Teflon® (Fa. DuPont), die Reaktoren aus FEP® (Fa. DuPont) und alle übrigen Gefäße aus PE gefertigt; diese wurden vor ihrer Verwendung in HNO₃, ^{suprapur} gereinigt, um Schwermetall-Kontaminationen zu minimieren.

Die Reaktoren (s. **Abbildung 2-7**) wurden vor Versuchsbeginn mit 1,5 L Modellwasser gefüllt und mit der künstlichen Atmosphäre überströmt, um sowohl den gewünschten pH-Wert einzustellen (vgl. Kapitel 2.2.1) als auch die Wasserphase von Sauerstoff zu befreien bzw. mit Sauerstoff zu sättigen. Als Trägergas wurde für die Untersuchungen unter aeroben Bedingungen *synthetische Luft* (Fa. Messer-Griesheim), für die Untersuchungen unter anaeroben Bedingungen N₂ (4.0; Fa. Messer-Griesheim) verwendet.

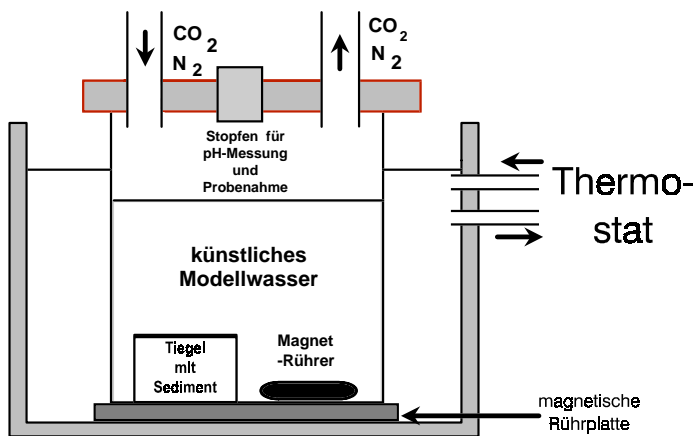


Abbildung 2-7 :
Einzelner Reaktor (Typ A) mit
Sediment-Tiegel, Modellwasser,
Magnetrührstab und
Versorgungsleitungen im
Wasserbad

Der Volumenstrom des Trägergases betrug 1 L/min, wobei jeweils 3 Reaktoren hintereinander *in Reihe* betrieben wurden (s. Abbildung 2-8). Der Gasstrom war so gewählt, daß in den anaeroben Versuchen die meßbare Sauerstoff-Konzentration in der Wasserphase die Nachweisgrenze von 0,1 mg/L nicht überschritt. Um eine Aufkonzentration der Wasserphase durch Verdunstung zu verhindern, wurden alle Gasströme vorher durch je zwei temperierte und wassergefüllte Waschflaschen geleitet. Durch eine Gewichtskontrolle der Reaktoren vor und nach jedem Versuch wurden eventuelle Verdunstungsverluste überprüft; diese waren so gering, daß sie unberücksichtigt bleiben konnten.

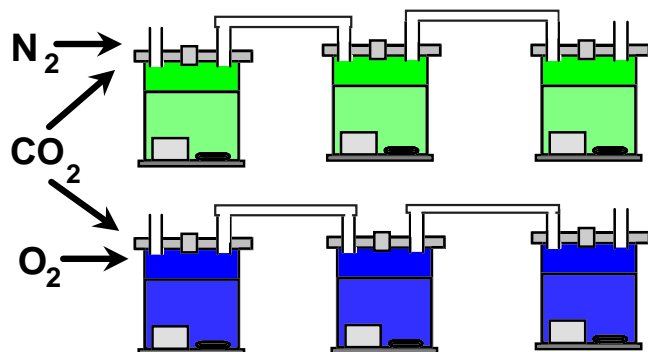


Abbildung 2-8 :
Anordnung der hintereinander
geschalteten Reaktoren in zwei
parallel betriebenen Reihen
[oben: anaerober Versuchs-zweig;
unten aerober Versuchs-zweig; alle
Reaktor befinden sich in einem
temperierten Wasserbad]

Nachdem der pH-Wert und der Sauerstoffgehalt der Wasserphase die gewünschten Werte erreicht hatten, wurden durch Zugabe von NTA- oder EDTA-Stammlösung ($c = 1 \text{ g/L}$) in der Wasserphase Konzentrationen von 0,5 und 2,0 mg/L Komplexbildner eingestellt (bezogen auf die verwendeten Salze). Pro Versuch wurde ein Kontrollexperiment ohne Zugabe von Komplexbildnern parallel betrieben. Als Reagenzien wurden $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Titriplex III[®], p.a., Fa. Merck) und Na_2HNTA (99+%, Fa. Aldrich) verwendet. Hieraus ergaben sich folgende molaren Verhältnisse:

	verwendetes Salz	mg/L	$\mu\text{mol/L}$
NTA	Na_2HNTA	0,5	2,13
		2,0	8,51
EDTA	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,5	1,34
		2,0	5,37

Daraufhin wurde jeweils eine Probe zur Blindwertbestimmung entnommen, danach wurden die gefüllten Tiegel mit den Sedimenten (s.o., Kapitel 2.2.3) so langsam auf den Boden der Reaktoren abgesetzt, daß kein Sediment aufgewirbelt wurde.

Ab diesem Zeitpunkt wurden an jedem Reaktor regelmäßig Wasserproben entnommen (meist 10 mL) und eine Messung des pH-Wertes und des O_2 -Gehaltes der Wasserphase durchgeführt. Dies erfolgte in der ersten Woche üblicherweise täglich, danach im Abstand von mehreren Tagen. Die Wasserproben wurden direkt nach der Entnahme durch 0,45 μm Membranen filtriert und durch Zugabe von 1 Vol.-% HNO_3 , konz konserviert. Die Analyse der

Schwermetalle erfolgte durch ICP-OES (Multielementverfahren, im Fall der natürlichen Sedimente) oder AAS (Einzelementverfahren, im Fall der künstlichen Sedimente).

2.3 Analytische Bestimmung von NTA und EDTA

Da die Remobilisierung von Schwermetallen aus ruhenden Sedimenten ein Prozeß ist, der sich über mehrere Tage bis Wochen erstreckt [vgl. HORST/DONNERT/EBERLE, 1991], zeigte sich bereits in einer früheren Arbeit das Problem, daß bei Remobilisierungsuntersuchungen für so lange Zeiträume eine Konstanz der zugegeben Komplexbildner-Konzentrationen nicht mit Sicherheit gewährleistet ist [LORENZ, 1992]. Die Vermutung, daß biologische Abbaureaktionen - insbesondere im Falle der NTA - die Versuchsergebnisse stark beeinflussen können, steht in Übereinstimmung mit einer relativ guten biologischen Abbaubarkeit von NTA [MEANS *et al.*, 1980; JANICKE *et al.*, 1984;]; auch die ersten Untersuchungen mit natürlichen Sedimenten in dieser Arbeit (vgl. Kapitel 5) bekräftigten diese Vermutung.

Es war daher notwendig, über ein leistungsstarkes Analyseverfahren für die verwendeten Komplexbildner NTA und EDTA zu verfügen, um die Frage der Konstanz der Komplexbildner-Konzentrationen beantworten zu können. Im folgenden werden die verschiedenen Methoden zur Analytik von Komplexbildnern aus der Klasse der Aminopolycarbonsäuren kurz diskutiert und ihre Vor- und Nachteile im Hinblick auf die vorliegende Problematik kurz diskutiert. Im Anschluß daran werden die Ergebnisse mit zwei der ausgewählten Verfahren dargestellt.

2.3.1 Vergleichende Übersicht über Methoden zur Komplexbildner-Analytik

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen war es erforderlich, eine schnelle und einfache Methode zu finden, da eine große Anzahl von Proben zu analysieren war um eine Beobachtung der Komplexbildner-Konzentration parallel zu den Experimenten zu ermöglichen. Der üblicherweise wichtige Aspekt einer exakten, absoluten Quantifizierung bei geringen Konzentrationen (im $\mu\text{g/L}$ -Bereich) war von geringerer Bedeutung, da die Messungen im hohen Konzentrationsbereich von 0,05-2,0 mg/L erfolgen konnten und lediglich eine relative Konzentrationskonstanz zu überprüfen war.

- Bestimmung mittels Polarographie
Mit der Polarographie können sowohl NTA als auch EDTA als Metallkomplexe (mit Cd, Bi, oder In als Zentralatom) bestimmt werden [z.B.: DIETZ, 1974; DIN 38 413 P5]; die Nachweisgrenze kann hierbei mit ca. 100 $\mu\text{g/L}$ angegeben werden. Da diese Verfahren allerdings relativ lange Meßzeiten erfordern und Matrixeinflüsse erheblich sein können, ist deren Anwendung in dieser Arbeit nicht optimal.
- Bestimmung mittels Gaschromatographie (GC)
Zahlreiche Literaturstellen [z.B.: LARSON *et al.*, 1975; MEANS, 1980; GAMES, 1981] belegen, daß mittels Gaschromatographie sowohl NTA als auch EDTA sehr selektiv und mit hoher Empfindlichkeit gemessen werden können. Die Komplexbildner werden hierbei verestert und die Derivate nach der Trennung auf einer geeigneten Säule mit FID, N-FID oder MSD nachgewiesen. Die Nachweisgrenze liegt bei ca. 1 $\mu\text{g/L}$. Diese Methode hat jedoch den gravierenden Nachteil, daß sowohl die Probenvorbereitung als auch die Messung der Proben sehr zeitintensiv sind und somit eine versuchsbegleitende Messung der Komplexbildner-Konzentrationen nur schwer zu realisieren ist.
- Bestimmung mittels Photometrie
Mit einem neu entwickeltem Verfahren ist es möglich, Komplexbildner-Konzentrationen über eine Farbreaktion schneller und einfacher als mit der herkömmlichen Analytik zu bestimmen [WANKE, 1993]. Dieses photometrische Verfahren schien für die angestrebten Untersuchungen gut geeignet, da die Nachweisgrenze ausreichend war

($\approx 10 \mu\text{g/L}$) und es aufgrund einer einfachen Handhabung hohe Probendurchsätze ermöglichen sollte.

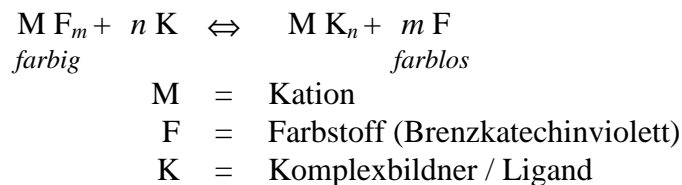
- Bestimmung mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Eine weitere Möglichkeit zur Quantifizierung von Komplexbildnern stellt die Hochdruckflüssigkeitschromatographie dar. Hierbei werden zunächst in der Probenlösung selbst definierte, stabile Metall-Chelat-Komplexe gebildet, die dann durch Ionenpaar-Chromatographie getrennt und per UV-Detektion quantifiziert werden können. Diese Methode erfüllt ebenfalls die genannten Anforderungen (schnelle Durchführung und ausreichende Nachweisgrenze), stand aber erst im späten Verlauf der Dissertation - nach der Präsentation auf der GdCh-Fachgruppentagung *Wasserchemie* 1994 - zur Verfügung [RANDT *et al.*, 1994].

Es wurde daher zunächst versucht, mit dem beschriebenen photometrischen Verfahren die Komplexbildner-Konzentrationen zu bestimmen.

2.3.2 Photometrische Komplexbildner-Analytik

Die chemische Grundlage dieses photometrischen Verfahrens nach WANKE ist die Farbschwächung bei 580 nm des rotgefärbten Bismut-Brenzkatechinviolett-Komplexes, der durch starke Komplexbildner gemäß folgender Gleichung abgebaut wird:



Die Differenz zur Anfangskonzentration des Metall-Farbkomplexes, d.h. die bei der Reaktion „umkomplexierte“ Stoffmenge des farbigen Metallkation-Farbstoff-Komplexes, wird als **BiCA** (**B**ismut-**C**omplexing-**A**ctivity) bezeichnet. Die Farbschwächung - meßbar als Extinktionsabnahme - ist der Komplexbildner-Konzentration proportional; schwache Komplexbildner - die nicht mit erfaßt werden sollen (z.B. Huminsäuren) - werden zuvor durch Zugabe von Yttrium maskiert [WANKE, 1993].

Um einen schnelleren Probendurchsatz zu ermöglichen, wurden gegenüber dem Originalverfahren die folgenden Änderungen vorgenommen:

1. Der zeitintensive Anreicherungsschritt mit einem Anionenaustauscher wurde ausgelassen, da die zu bestimmenden Konzentrationen um ca. zwei Größenordnungen über der angegebenen Nachweisgrenze dieses Verfahrens lagen
2. Die Konzentrationen der zuzugebenden Reagenzlösungen wurden soweit erhöht, daß die Komplexbildner danach direkt aus der Probelösung bestimmt werden konnten (in einem Bereich von 1 bis 13 $\mu\text{mol/L}$, entsprechend $\approx 0,3 - 3 \text{ mg/L}$).

Eine ausführliche Beschreibung des angewandten vereinfachten Verfahrens befindet sich im Anhang A (Kapitel 10.4.1).

Die Kalibrierung in destilliertem Wasser zeigte eine gute Linearität und bestätigte stöchiometrische und quantitative Umsetzungen für die Komplexbildner NTA und EDTA (s. **Abbildung 2-9**). Im Anschluß daran wurde der Einfluß von zu erwartenden Matrixbestandteilen der Probelösungen auf die Messung geprüft: Es zeigte sich, daß die Anwesenheit anorganischer Ionen - sowohl einzeln als auch in Gemisch als *künstliches Rheinwasser* - in gewässertypischen Konzentrationen ($< 5 \mu\text{mol/L}$) einen Matrixeinfluß von max. 10 % verursacht. Das vereinfachte Verfahren schien daher noch ausreichend genau zu sein. Die Prüfung des Einflusses organischer Wasserinhaltsstoffe (Messung in DOC-haltigem Original-

Flußwasser) zeigte jedoch eine massive Beeinträchtigung der Messung (s. **Abbildung 2-9 unten**) gegenüber einer Bestimmung in DOC-freiem Modellwasser (s. **Abbildung 2-9 oben**). Es ist davon auszugehen, daß das Auslassen des Anreicherungsschrittes für den starken DOC-Einfluß verantwortlich ist.

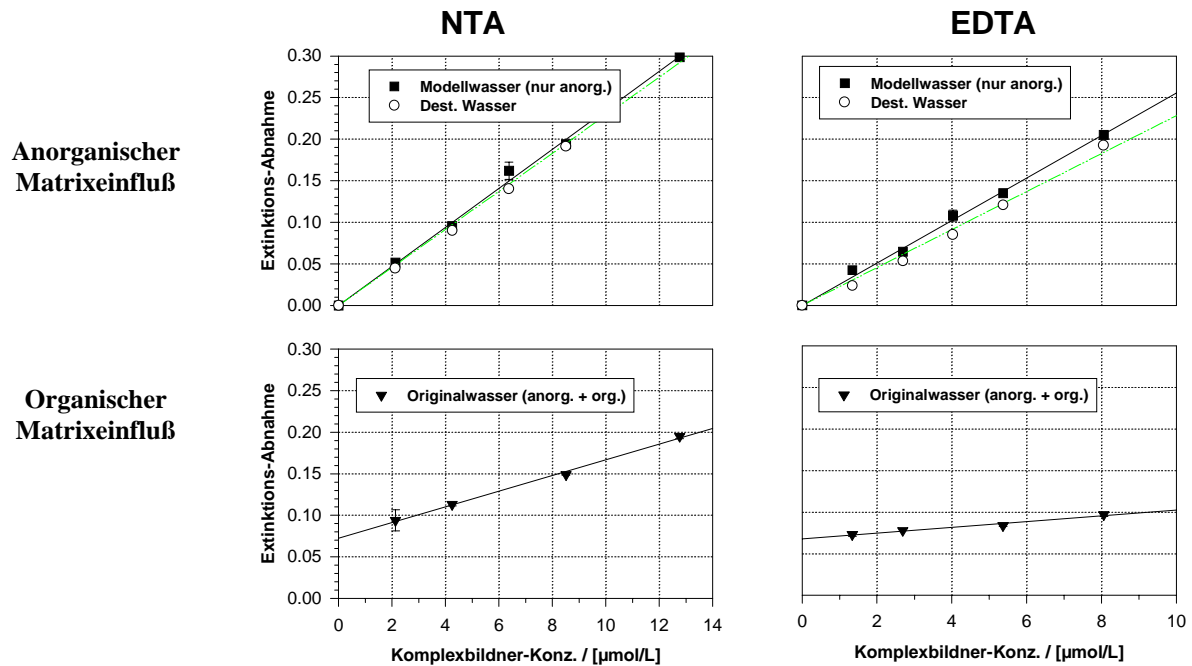


Abbildung 2-9: Einfluß anorganischer und organischer Matrixbestandteile auf die Extinktionsabnahme bei der Ermittlung der Konzentrationen von NTA und EDTA nach der Methode der Bismut-Complexing-Activity (BiCA) [Modellwasser = künstliches Rheinwasser; Originalwasser = Wasserprobe Weiße Elster]

Es wäre daher unumgänglich gewesen, das bisher angewandte, vereinfachte Verfahren der BiCA-Bestimmung zu verbessern. Da aber zwischenzeitlich eine erfolgversprechendes chromatographisches Verfahren veröffentlicht wurde (s.u.), erfolgten keine weiteren Optimierungsversuche mehr.

2.3.3 Komplexbildner-Analytik mittels HPLC

Ein HPLC-Verfahren zur Komplexbildner-Bestimmung, welches auf der Jahrestagung 1994 der Fachgruppe "Wasserchemie" der GdCh in Coburg präsentiert wurde [RANDT *et al.*, 1994], schien exakt den gewünschten Anforderungen (mäßige Nachweisgrenze, hoher Probendurchsatz) zu entsprechen und wurde daher auf seine Tauglichkeit hin überprüft.

Der Nachweis der Komplexbildner mittels Flüssigchromatographie (HPLC) beruht hierbei auf der Bildung eines Eisen(III)komplexes hoher Stabilität, der auf einer RP-Säule mit Ionenaar-Chromatographie getrennt und mit einem Dioden-Array-Detektor (DAD) im UV-Bereich bei 260 nm erfaßt werden kann. Von großem Vorteil gegenüber einer gaschromatographischen Bestimmung ist hierbei, daß die Wasserproben nicht extrahiert werden müssen, sondern direkt auf die Trennsäule aufgegeben werden können.

Zur Vorbehandlung wird 1 mL der Probe mit 10 μL einer Eisen(III)sulfat-Lösung (37 mmol/L) versetzt und 20 min bei 60 °C temperiert. Hiervon werden 25 μL auf die Trennsäule (RP 18, 250 mm * 4 mm, endcapped, Fa. Merck) injiziert. Die mobile Phase **A** besteht aus 0,5 mmol/L Salpetersäure; 2,5 mmol/L Tetrabutylammonium-Hydroxid und 7,5 mmol/L Tetrabutylammoniumhydrogensulfat, die zweite Phase **B** besteht aus purem Methanol. Eine nähere Beschreibung des Meßverfahrens findet im Anhang A (Kapitel 10.4.2).

Gegenüber dem Originalverfahren waren jedoch zwei Abwandlungen notwendig:

- Das Injektionsvolumen mußte auf 25 µl beschränkt werden, da keine 150 µl-Injektionsnadel für das verwendete HPLC-Gerät zur Verfügung stand.
- Ein Mikromembransuppressor zur Entfernung des Eisen(III)überschusses stand ebenfalls nicht zur Verfügung

Hierdurch ergab sich, daß sich die Retentionszeiten zu kleineren Werten hin verschoben, als sie in der Originalarbeit angegeben werden :

NTA: $t_R \approx 2,6$ Min (gegenüber $t_R = 5,0$ Min in der Originalarbeit)

EDTA: $t_R \approx 3,0$ Min (gegenüber $t_R = 5,8$ Min in der Originalarbeit)

Die genannten Änderungen erbrachten zwar den Vorteil einer Laufzeitverkürzung der Analyse, allerdings war eine Verschlechterung der Empfindlichkeit nicht auszuschließen (vgl. hierzu Kapitel 6.2). Exemplarisch sind in **Abbildung 2-10** und **Abbildung 2-11** zwei typische Chromatogramme für NTA und EDTA dargestellt. Die Verifikation der Retentionszeiten erfolgte durch Aufstockung der Proben mit dem jeweiligen Komplexbildner.

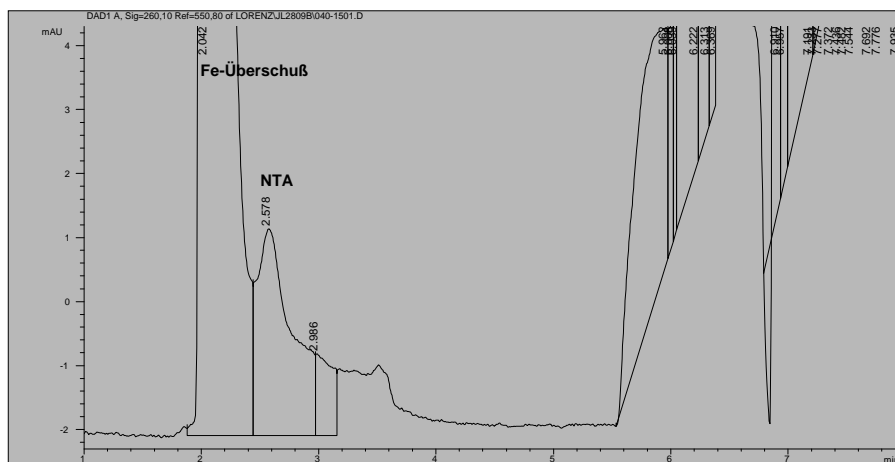


Abbildung 2-10:
Typisches HPLC-Chromatogramm von NTA
[Probe aus dem Versuch M2-25-AE;
 $c_{NTA} = 2$ mg/L;
Matrix = künstliches Muldewasser]

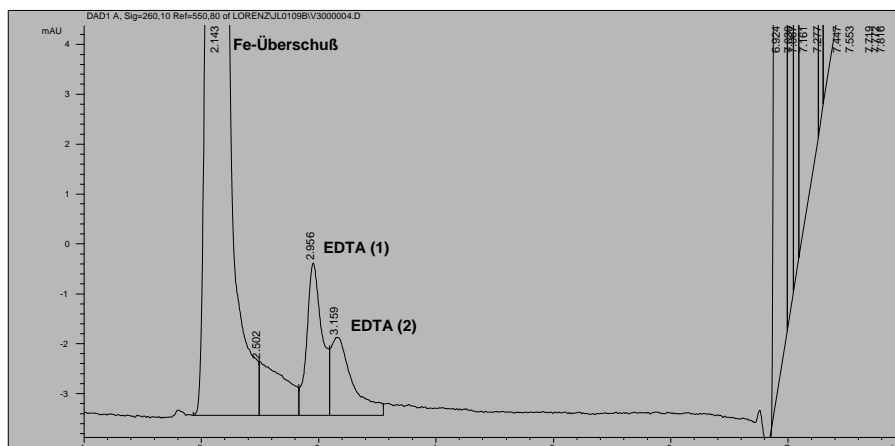


Abbildung 2-11:
Typisches HPLC-Chromatogramm von EDTA
[Probe aus dem Versuch M2-25-AE;
 $c_{EDTA} = 2$ mg/L;
Matrix = künstliches Muldewasser]

Man sieht, daß die Signale von EDTA und NTA gut von denen der Matrix ($t \geq 5$ min) getrennt werden können. Im Bereich von $t \approx 2$ min ist der breite Peak des zugesetzten Eisen(III)-Überschusses zu erkennen (da ohne Mikromembransuppressor gearbeitet wurde). Die Quantifizierung von NTA erfolgte über Einzelpeaks ($t \approx 2,6$ min), die von EDTA über Doppelpeaks ($t \approx 2,9 - 3,2$ min), da in diesem Fall unter den gewählten Bedingungen offensichtlich zwei EDTA-Spezies vorlagen. Erklärt werden kann dies durch die Bildung unterschiedlicher Komplexe (ML oder ML_2), durch unterschiedlich protonierte Spezies desselben Komplexes oder durch Spezies mit unterschiedlichem Kation ($Fe(II)$ oder $Fe(III)$). Letzteres ist aber unwahrscheinlich, da kein signifikanter Unterschied der relativen Peakhöhen zwischen

aeroben (anzunehmender hoher Fe(III)-Gehalt) und anaeroben (anzunehmender hoher Fe(II)-Gehalt) Proben festzustellen war.

Auch mit diesem Verfahren wurden die Kalibrierungen für NTA und EDTA zunächst in einer Matrix aus destilliertem Wasser und in Modellwässern mit rein anorganischer Zusammensetzung durchgeführt. Es zeigte sich, daß durch eine anorganische Matrix ein schwacher und durch eine organische Matrix ein mäßiger Matrixeffekt die Meßgenauigkeit beeinflusste, der aber deutlich geringer war als im Fall der photometrischen Bestimmung. Dies bedeutete, daß eine Übertragung der bisherigen Kalibrierungen (in DOC-freier Matrix) u.U. nur eingeschränkt auf die (DOC-haltigen) Probelösungen möglich war.

Die Auswertung erfolgte daher mit einer Kalibrierung aus Werten der Original-Proben, die zu Versuchsbeginn entnommen worden waren und in denen die Komplexbildner-Konzentrationen (aufgrund der Zugabemenge) bekannt war. Diese Kalibrierung wurde bestätigt, indem an einzelnen Proben zusätzliche Kontrollmessungen nach der Methode der sogenannten *Standardaddition* durchgeführt wurden. Hierzu wird die zu messende Probe mit definierten Mengen Komplexbildner aufgestockt und danach mittels Extrapolation der ursprüngliche Gehalt an NTA/EDTA ermittelt. Dies ist beispielhaft in **Abbildung 2-12** dargestellt.

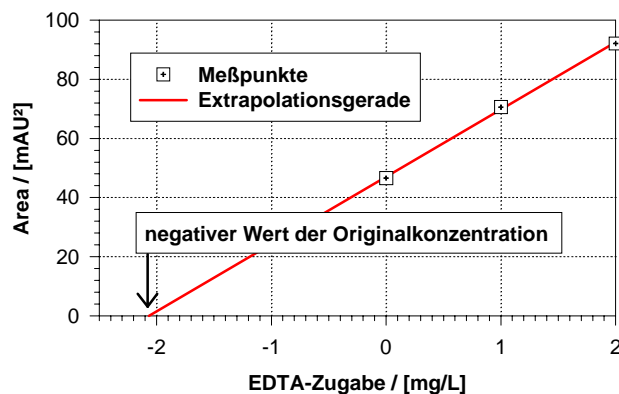


Abbildung 2-12:
Ermittlung der Original-
Konzentration von
EDTA durch Standard-
Addition

[Wasserprobe aus
Versuchsreihe M2-25-AE]

Es ist zu erkennen, daß die meßbare Peakfläche linear mit der Zugabe an EDTA ansteigt. Außerdem ist dem Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der y-Achse der durch die Standardaddition ermittelte EDTA-Gehalt der unaufgestockten Originalprobe von 2,1 mg/L zu entnehmen. Dieser Wert liegt nur um $\approx 5\%$ über dem aus den Versuchparametern bekannten EDTA-Zugabe-Konzentration von 2,0 mg/L und bestätigt somit eine ausreichende Genauigkeit dieses Verfahrens in der vorliegenden Probenmatrix.

Bei den durchgeführten Messungen der Komplexbildner-Konzentrationen (vgl. Kapitel 6) zeigte sich, daß der Fehler des Durchschnittswertes aller Messungen $\leq 10\%$ war (zw. bekannter und gemessener Anfangskonzentration). Dies belegt, daß die starken Abweichungen einzelner Meßpunkte (NTA max. 10 %, EDTA bis zu 30 %) statistischer Natur sind. Als Ursache für die unerwartet starke Streuung der Meßpunkte ist primär die geringe Signalhöhe zu nennen, welche zu einer erschwerten, ungleichmäßigen Integration kleiner Flächeninhalte führte (Peak area nur $\approx 40-50$ mAU). Dies kann vor allem auf zwei Ursachen zurückgeführt werden:

- durch das verringerte Injektionsvolumen von 25 μL sinkt die Signalintensität
- durch den Wegfall des Mikromembransuppressors zur Entfernung des Eisen(III)überschusses wurde das Grundrauschen erhöht und die Integration erfolgte oft auf stark abfallenden Peakflanken

Wie die erhaltenen Ergebnisse zeigen (vgl. Kapitel 6), war die Qualität des angewandten Verfahrens aber dennoch ausreichend, um klare Aussagen über den Verlauf der Komplexbildner-Konzentrationen zu ermöglichen.

2.4 Die Berechnung der Chemischen Speziation

Als Hilfsmittel für die Interpretation der Beobachtungen wurden u. a. auch Berechnungen der chemischen Speziation mit dem im Arbeitskreis entwickelten Computerprogramm AWASANT4 durchgeführt. Hauptzweck war es dabei, anhand eines Vergleichs von Messung und Berechnung der Schwermetall-Konzentration die Frage zu diskutieren, in welchem Umfang EDTA zur Remobilisierung von Schwermetallen aus dem Sediment beiträgt, sowie die Interpretation hinsichtlich der vermutlich löslichkeitsbestimmenden festen Phasen zu unterstützen. Es folgt daher eine kurze Erläuterung zur Speziations-Berechnung, die hierbei verwendete Datenbasis wird im Anhang C dokumentiert.

2.4.1 Das Rechenprogramm AWASANT4

AWASANT4 ist für die Berechnung der Gleichgewichtslage der in Gewässern und technischen Wassersystemen wesentlichen Ionen- und Stoffaustausch-Gleichgewichte konzipiert. Dazu zählt insbesondere auch der Stoffaustausch mit der Gasphase und festen Phasen. Es können sowohl kongruente als auch inkongruente Löse- und Abscheide-Prozesse berücksichtigt werden; die Berechnung einer Abscheidung nach der Reaktionsgleichung inkongruenter Lösevorgänge ist automatisch gesperrt. Das Programm ist in der Programmiersprache APL2 (Fa. IBM, Texte in englischer Sprache) geschrieben und für interaktive Benutzung angelegt.

Die theoretische Begründung und die Anwendungsvoraussetzungen für die Berechnung der chemischen Speziation in kohlenensäurehaltigen aquatischen Systemen werden in den Lehrbüchern für Wasserchemie [z.B.: MOREL/HERING, 1993; FRIMMEL *et al.*, 1993] oder bei [EBERLE, 1986] detailliert dargelegt.

Grundlage des Vorgehens in AWASANT4 ist die Verwendung von Gleichgewichtskonstanten (also nicht von ΔG -Werten), wofür eine vom Benutzer veränder- und erweiterbare Datenbasis mit etwa 300 Spezies enthalten ist, aus welcher individuelle Speziessysteme zusammengestellt werden können. Die Aktivitätskoeffizienten werden mit der Debye-Hückel-Gleichung berechnet. Die Berechnung der Gleichgewichte erfolgt im Prinzip durch iteratives Lösen der Gleichungssätze für die Massen- und die Ladungsbilanz; das Vorgehen dabei und wesentliche Code-Segmente ist in [EBERLE/DONNERT, 1991] am Beispiel des gleichartig aufgebauten Programmes BWASA⁹ beschrieben.

Eine Besonderheit, die beide Programme von anderen, z. B. WATEQ (*U.S. Geol. Survey*, [TRUESDELL/JONES, 1974]) oder EQ3 (*Lawrence Livermore Laboratory*, [WOLERY, 1979]) unterscheidet, ist zum einen die Verwendung des sogenannten *m-Wertes*. Dieser ist definiert als die "Ladungsbilanz der Gesamtkonzentrationen der starken Elektrolyte eines Wassers"; es gilt:

$$m = \sum Z_S [tX_{St.-El.}] \quad \text{mit} \quad S \quad : \text{Index der stöchiometrischen Indices der starken Elektrolyt-Konstituenten}$$

⁹ Der wesentliche Unterschied zwischen BWASA und AWASANT4 besteht darin, daß BWASA lediglich mit einem festgelegten Spezies-System (den Hauptbestandteilen eines Trinkwassers) arbeitet, während die Datenbasis in AWASANT4, wie oben beschrieben, umfangreicher und erweiterbar ist.

Z_S	: Ladungszahl mit Vorzeichen
$[tX_{St.-El.}]$: Gesamtkonzentration eines starken Elektrolyt-Konstituenten (z.B. Na, Ca, Mg, Sulfat, Chlorid)

Zum anderen sind AWASANT4 und BWASA so konzipiert, daß aus einer Reihe von Kombinationen von Analysendaten die Gesamtkonzentration der Kohlensäure (s. u.) und/oder der *m*-Wert berechnet werden kann.

Dieses der Wasserchemie international eigentümliche Vorgehen ist durch zwei Umstände der Wasseranalyse bedingt: (1) die Gesamtkohlensäure ist bis heute durch eine Titration bis zu pH 4.3 und 8.2 wesentlich genauer und einfacher als durch direkte Methoden bestimmbar und (2) Wasseranalysen sind in Bezug auf die Analyse der anorganischen An- und Kationen meist unvollständig. Da der *m*-Wert direkt ermittelt wird, ist der genannte Fehler dann vernachlässigbar (unter der Voraussetzung, daß wenigstens die Konzentrationen der an Komplexgleichgewichten wesentlich teilnehmenden Kationen und Anionen richtig bestimmt worden sind).

Die zur Auswertung verwendeten Gleichungen sind bei [EBERLE/DONNERT, 1991] und sehr ausführlich in [EBERLE, 1986] zusammengestellt. Erforderliche Eingabedaten für eine Berechnung sind neben der Temperatur entweder die Gesamtkonzentrationen aller Konstituenten oder zwei der fünf folgenden Größen:

- A) Reagenz-Verbrauch für die Titration des Wassers mit HCl oder NaOH bis pH 4.3
- B) Reagenz-Verbrauch für die Titration des Wassers mit HCl oder NaOH bis pH 8.2
- C) gemessener pH-Wert
- D) CO₂-Gleichgewichts-Partialdruck
- E) Gesamtkonzentration aller Konstituenten mit Ausnahme von Kohlensäure

In der vorliegenden Arbeit wurde hauptsächlich mit der 2 aus 5-Variante "C + E" gearbeitet. Man hätte auch die Kombination "D + E" verwenden können, da bei konstant gehaltenem CO₂-Partialdruck gearbeitet wurde (vgl. Kapitel 2.2). Wie noch dargelegt wird, gab es jedoch in einem Fall (kleinere) Unsicherheiten bezüglich des Absolutwertes des CO₂-Partialdruckes, so daß die erstgenannte Kombination "C + E" als das sicherere Verfahren erschien. Eine Übersicht zu den bevorzugt verwendeten Berechnungsverfahren ist in Tabelle 2-5 dargestellt.

Die Richtigkeit der Berechnungen mit AWASANT4 wurde durch Vergleich mit anderen Programmen, durch Nachrechnen des pH von Standardpuffern und Vergleich der berechneten mit der gemessenen Leitfähigkeit überprüft [EBERLE *et al.*, 1982; EBERLE 1989]. Die mittleren/maximalen Abweichungen zwischen Messung und Rechnung im Temperaturbereich 5 bis 40 °C waren 0,01/0,02 pH-Einheiten und 0,5/1 % der elektrischen Leitfähigkeit (diese Angaben gelten für den Konstantensatz von AWASANT4).

Tabelle 2-5 : Schematische Darstellung der vorzugsweise verwendeten Rechenmodi des Programmes AWASANT4

Modus	Eingabe		Ausgabe/Ergebnis
	bekannt	exp. bestimmt	
1 „m and tCO3 from pH _{meas} and C _{strEl} “	[tCa], [tMg], [tNa], [tCl], [tSO ₄], [tEDTA] mit Vorgabe, daß [tS(-II)] = null (10 ⁻²⁴ mol/L)	[tMe], pH _{mess}	1. m und tCO ₃ , (pH _{ber} ≡ pH _{mess}) 2. Sättigungsindizes der festen Phasen 3. Sättigungsindex CO ₂ und CO ₂ - Partialdruck
2 „saturation calculation with selection of solid phase“ [tMe] _{anf} = 0	[tCa], [tMg], [tNa], [tCl], [tSO ₄], [tEDTA] mit Vorgabe, daß [tS(-II)] = null (10 ⁻²⁴ mol/L)	[tMe], pH _{mess}	Berechnung von [tMe] und pH im Gleichgewicht mit einer ausgewählten Feststoffphase; hierdurch Differenz zwischen Experiment und berechnetem Gleichgewicht erhältlich
3 „saturation calculation with selection of solid phase“ (ohne Vorgabe von [tMe] _{exp} .)	keine Eingabe experimenteller Daten (Simulation einer Feststoff-Auflösung nur anhand bekannter Matrix-Konzentrationen und Wahl des Bodenkörpers): [tCa], [tMg], [tNa], [tCl], [tSO ₄], [tEDTA] [tMe] _{start} ≡ null und [tS(-II)] _{start} ≡ null, mit Variation von [tNa] bzw. [tCl] (wirkt wie die Zugabe von NaOH bzw. HCl) so, daß <u>nach</u> der Auflösung gilt: pH_{ber} ≈ pH_{mess} da vom Programm eine stöchiometrische Auflösung durchgeführt wird, resultiert hieraus: a) im Falle der Sulfide [tS(-II)] _{ber} = [tMe] _{ber} b) im Falle der Oxide und (bas.) Carbonate [tS(-II)] _{ber} = null		1. Gleichgewichts- Gesamtkonzentration des Metalls [tMe] _{GG} und der übrigen Ionen bei pH = pH _{ber} 2. Sättigungsindizes der festen Phasen 3. Sättigungsindex CO ₂ und CO ₂ - Partialdruck

[tX] ≡ c_{X, total} = Gesamtkonzentration der Konstituente X, wobei die Summe über alle mögliche Spezies gebildet wird; z.B.: [tCO₃] = [H₂CO₃] + [HCO₃⁻] + [CO₃²⁻] + [CaCO₃⁰] + [MgCO₃⁰] + [PbHCO₃⁺] + [Pb(CO₃)₂²⁻] +.....

2.4.2 Bildungskonstanten

Das Hauptproblem bei der Berechnung der chemischen Speziation ist die Qualität (Richtigkeit) der verfügbaren Bildungskonstanten. Für die Hauptkonstituenten von Trink- und Abwasser gibt es heute sehr gute Daten; die meisten Programme verwenden inzwischen den gleichen Datensatz. Dieser ist in Deutschland für Trinkwasser in der DIN 38404-10 von 1995 festgelegt und basiert auf den kritisch ausgewerteten Angaben aus den genannten Publikationen [EBERLE/DONNERT, 1991].

Anders sieht es aber bei den hier besonders interessierenden Schwermetall-Kationen aus: Es gibt keinen allgemein anerkannten Datensatz, sondern nur eine Reihe von Zusammenstellungen, die den jeweiligen Stand des Wissens und die Auswahlkriterien der Verfasser repräsentieren. Sehr viele Autoren übernehmen die Daten aus den *Critical Stability Constants* [SMITH/MARTELL, 1976]; diese sind jedoch leider veraltet. Sehr häufig werden auch die Daten des vom *U.S. Geological Survey* entwickelten Rechenprogrammes WATEQ2 verwendet (letzte Revision 1980) [TRUESDELL/JONES, 1974]. Neuere Zusammenstellungen aller bekannt gewordenen Messungen für die Komplexbildung und Löslichkeit fester Phasen von Zn, Cd und Pb sind im *J. Phys. Chem. Ref. Data* publiziert worden [CLEVER *et al.*, 1980, 1992]. Relativ neu sind auch die Daten der *Solubility Data Series* (Series-Ed. A. S. Kertes, IUPAC), von der bislang 23 Bände erschienen sind; darunter Band 23 (für Cu, Ag, Au, Zn, Cd und Hg), in dem die Original-Meßwerte auch dokumentiert sind [DIRSKE *et al.*, 1986]. Eine Alternative sind die Datenbanken der thermodynamischen Stoffwerte, wie z.B. CODATA. Ihr Nachteil ist, daß die aus den ΔG-Werten zurückberechneten Bildungskonstanten - infolge der Prozedur

zur Herstellung einer internen Konsistenz des Datensatzes - gerade für aquatische Systeme oft signifikant von den Meßwerten abweichen.

Für die Berechnungen dieser Arbeit sind daher, so weit als möglich, Daten aus Originalarbeiten in die AWASANT4-Datenbasis eingefügt worden; sie sind in Anhang C zusammengestellt. Das Problem der Auswahl der Konstanten wird im folgenden an Beispielen, die für diese Arbeit relevant waren, detaillierter dargestellt.

a) Unterschiede in den Zahlenwerten der Bildungskonstante (am Beispiel des $Pb(OH)^+$)

Für die Bildungskonstante von $Pb(OH)^+$ werden in der Literatur folgende Werte angegeben:

Tabelle 2-6 : Unterschiede der veröffentlichten Bildungskonstanten des $Pb(OH)^+$ [sortiert nach steigendem K_B ; „ $\rightarrow 0$ “ bedeutet Extrapolation auf Ionenstärke null; alle Werte für 25 °C]

Ionenstärke bei der Messung / [mol/L]	log K_B (umgerechnet auf Ionenstärke = 0)	Autor, Jahr
0,1	6,185	SYLVA (Modell 3), 1980
0	6,286	SMITH / MARTELL, 1967
-	6,286	BALL <i>et al.</i> , 1980
$\rightarrow 0$	6,300	TAYLOR / LOPATA, 1984
0,1	6,365	SYLVA (Modell 5), 1980
0,3	6,515	OLIN, 1960
0,1	7,34	BILINSKI <i>et al.</i> , 1976
-	7,71	BAES / MESMER, 1976
0,1	8,25	GARRET <i>et al.</i> , 1939
-	6,515	gewählt für AWASANT4

Die Originalwerte der Konstanten sind von einigen Autoren für die Reaktion (A) $Pb^{2+} + OH^- \leftrightarrow Pb(OH)^+$ und von anderen für die Reaktion (B) $Pb^{2+} + aq \leftrightarrow Pb(OH)^+ + H^+$ angegeben, ferner in einigen Fällen auf Ionenstärke 0 extrapoliert, in anderen Fällen nicht. Um verwend- und vergleichbar zu werden, mußte auf Reaktion A umgerechnet werden, wobei der heute gültige Werte für das Ionenprodukt des Wassers ($k_W = 13,996$) eingesetzt wurde. Für die bereits für Reaktion A angegebenen Werte war nicht ersichtlich, welcher k_W -Wert verwendet wurde.

Die Zahlenwerte der logarithmischen Bildungskonstante unterscheiden sich um bis zu zwei Größenordnungen. Gewählt wurde hier der etwa in der Bereichsmittle liegende Wert von OLIN - aber nicht nur deswegen, sondern vor allem, weil in der betreffenden Arbeit die Meßdaten, die Meßmethode und die Auswertung vollständig dokumentiert sind. Bei der Bewertung der Größe der Unsicherheit ist zu berücksichtigen, daß der Komplex $Pb(OH)^+$ stets nur einen geringen Anteil der Speziation ausmacht, dieser also kein kritischer Faktor ist.

b) Unterschiedliche Speziationsmodelle (am Beispiel der $Pb(II)$ -Ionen)

Ein besonderes Problem wird durch die Arbeit von [SYLVA/BROWN, 1980] deutlich, nämlich der Einfluß der angenommenen Reaktionsabfolge bei sukzessiver Komplexbildung. Diese Autoren testeten 5 "Modelle" der Hydrolyse von zweiwertigem Blei sowohl mit eigenen Daten als auch mit Daten von [OLIN, 1960], die Resultate (log K_B) der etwa gleich guten (praktisch gleiche Fehlerquadratsumme) Modelle 3 und 5 sind in der folgenden **Tabelle 2-7** dargestellt:

Tabelle 2-7 : Einfluß der Annahme einer unterschiedlichen Reaktionsabfolge bei sukzessiver Komplexbildung auf die Werte für $\log K_B$, die hierdurch erhalten werden [nach: SYLVA/BROWN, 1980]

Berücksichtigte Spezies	Modell 5 eigene Daten	Modell 5 OLIN-Daten	Modell 3 eigene Daten
PbOH ⁻	5.94 ± 0.006	6.01 ± 0.14	5.76 ± 0.01
Pb ₃ (OH) ₄ ²⁺	31.29 ± 0.02	32.02 ± 0.06	31.53 ± 0.02
Pb ₃ (OH) ₅ ⁺	37.25 ± 0.02	36.73 ± 0.73	-
Pb ₄ (OH) ₄ ⁴⁺	34.80 ± 0.004	35.26 ± 0.01	34.76 ± 0.01
Pb ₆ (OH) ₈ ⁴⁺ (s.Fußn. ¹⁰)	67.02 ± 0.009	67.64 ± 0.01	66.83 ± 0.01

Das Weglassen einer Spezies bewirkt Unterschiede in den Konstanten der verbleibenden Spezies bis zu $\Delta \log B = 0.2$. Neuberechnungen von SYLVA/BROWN der viel älteren Meßwerte von OLIN ergaben noch erheblich größere Unterschiede, verglichen mit der Auswertung ihrer eigenen Daten. Keines der oben angegebenen Modelle von SYLVA/BROWN berücksichtigt die Komplexe Pb(OH)₂⁰ und Pb(OH)₃⁻, die von nahezu allen anderen Autoren als existent angenommen werden. Berechnet man diesem Modell in AWASANT4 die Löslichkeit von Bleioxid mit, so resultiert ein pH-Wert von > 9 und eine Pb-Konzentration von ≈ 1200 mg/L, was weit über der experimentell verbürgten Löslichkeit von *Massicot* (PbO_{gelb}, 98 mg/L) und auch von *Lithargit* (PbO_{rot}, 46 mg/L) liegt.

Eine detaillierte Betrachtung (s. **Tabelle 2-8**) der chemischen Speziation zeigt, daß mit dem "Sylva-Modell" bei dem hohen pH-Wert die Hauptmenge des Blei in Form der mehrkernigen Komplexe vorliegt, diese also der Grund für die viel zu hoch berechnete Löslichkeit sind. Als Ursache des Problems ist anzunehmen, daß das verwendete Löslichkeitsprodukt für *Massicot* einer Arbeit entstammt [GARRET *et al.*, 1939], deren Autoren die Existenz der mehrkernigen Blei-Hydroxokomplexe nicht berücksichtigt haben, da diese Spezies damals noch nicht bekannt waren. Auch frühere und spätere Arbeiten [RANDALL/SPENCER, 1928; FEITKNECHT/SCHINDLER, 1963] stimmen mit der von GARRET *et al.* überein. In diesem Fall kann man also die neuen Spezies nicht mit dem alten Löslichkeitsprodukt verwenden, man müßte die Meßdaten neu auswerten. In vielen Fällen, besonders bei neueren Arbeiten, ist das nicht mehr möglich, weil sie nicht dokumentiert wurden. Das ist aber nicht generell so, weil vielfach neu erkannte Spezies nur bei pH-Werten eine Rolle spielen, die bei der Bestimmung der Löslichkeit der festen Phase nicht vorlagen.

Um den Einfluß der beiden Modelle auf die eigenen Versuche beurteilen zu können, wurde die Speziation des Bleis im Konzentrationsbereich 10^{-7} - 10^{-3} mol/L und bei pH-Werten von 7,70 bis 9,50 berechnet (siehe **Tabelle 2-8**). Es zeigte sich hierbei, daß beim pH-Wert der eigenen Versuche bis zu Konzentrationen von $[tPb] = 10^{-5}$ mol/L (Fall A) die mehrkernigen Komplexe praktisch keine Rolle spielen. Erst bei hohen Konzentrationen von $[tPb] \approx 10^{-3}$ mol/L (Fall B) und gleichzeitig hohen vorliegenden pH-Werten (> 9) steigt deren Gehalt signifikant an (vgl. **Tabelle 2-8**). Es wurde daher das von [GARRETT *et al.*, 1939; RANDALL/SPENCER, 1928 *et al.*; BILINSKI *et al.*, 1976] verwendete Speziationsmodell verwendet, welches aus den Hydroxokomplexen Pb(OH)⁺, Pb(OH)₂⁰ und Pb(OH)₃⁻ besteht.

¹⁰ Bezüglich der Spezies Pb₆(OH)₈⁴⁺ ist folgendes anzumerken: In neuesten Literaturstellen [HOLLEMAN/WIBERG, 1995] wird diese Pb-Spezies offensichtlich als **Pb₆O(OH)₆⁴⁺** angegeben (bestehend aus drei flächenverknüpften Pb-Tetraedern; das mittlere enthält ein zentrales O-Atom), die auch kristallin in Form des basischen Pb(II)-perchlorates isoliert werden kann. In dieser Arbeit wird hierfür weiterhin die Bezeichnung **Pb₆(OH)₈⁴⁺** verwendet, da diese Benennung insbesondere auch von den Autoren verwendet wird, deren Bildungskonstanten zur Berechnung verwendet wurden (s.o.). Dies ist auch plausibel, da in Speziations-Berechnungen die Spezies O²⁻ nicht vorkommt, sondern nur mit OH⁻-Ionen gerechnet und bei geladenen Spezies keine Dehydratisierung berücksichtigt wird, da die Konzentration von H₂O konstant gesetzt ist.

Tabelle 2-8 : Einfluß unterschiedlicher Speziationsmodelle auf die Pb-Speziation [sowohl für die vorliegenden Versuchsbedingungen als auch für höhere Werte von pH und c_{Pb}]

	Speziationsmodell nach [GARRETT <i>et al.</i> , 1939] *			Speziationsmodell nach [SYLVA/BROWN, 1980] *		
		Fall A	Fall B		Fall A	Fall B
freies Kation	Pb ²⁺	2,33 %	0,56 %	dito	2,33 %	0,058 %
Hydroxo-Spezies	PbOH ⁺ , Pb(OH) ₂ ⁰ , Pb(OH) ₃ ⁻	2,99 %	11,40 %	dito + Pb ₂ OH ³⁺ , Pb ₃ (OH) ₄ ²⁺ , Pb ₃ (OH) ₅ ⁺ , Pb ₄ (OH) ₄ ⁴⁺ , Pb ₆ (OH) ₈ ⁴⁺	2,99 %	81,72 %
Carbonato-Spezies	PbHCO ₃ ⁺ , PbCO ₃ ⁰ , Pb(HCO ₃) ₂ ⁰ , Pb(CO ₃) ₂ ²⁻	94,35 %	88,00 %	dito	94,35 %	17,70 %
weitere Spezies	PbSO ₄ ⁰ , PbCl ⁺	0,34 %	0,01 %	dito + Pb(SO ₄) ₂ ²⁻	0,34 %	0,01 %

Fall A : pH = 7,70 und $c_{\text{Pb}} = 10^{-7}$, 10^{-6} und 10^{-5} mol/L (entspricht dem Bereich der eigenen Experimente)
Fall B : pH = 9,50 und $c_{\text{Pb}} = 10^{-3}$ mol/L (repräsentiert alkalische Lösungen höherer Pb-Konzentration)
 * Die angegebenen, relativen Anteile sind bezogen auf die Masse der vorliegende Bleimenge (da die mehrkernigen Hydroxospezies mehrere Pb Atome enthalten sind die Zahlen nicht direkt auf molare Verhältnisse übertragbar).

c) Wert des Löslichkeitsprodukts (am Beispiel des Pb(OH)₂)

Ein anderes, öfter auftretendes Problem zeigt sich bei dem Löslichkeitsprodukt des festen Blei-Hydroxides Pb(OH)₂. Es gibt dafür 3 voneinander unabhängige Zahlenwerte: log L = 15.0 [RANDALL/SPENCER, 1928], log L = 14.9 [FEITKNECHT/SCHINDLER, 1963] und log L = 19.8 [HEM/DURUM, 1973]. Der Unterschied des Löslichkeitsproduktes von HEM/DURUM zu dem der beiden anderen Arbeiten hat eine Größe, die weit über dem liegt, was durch Meßfehler oder verschiedenartige Arbeitsbedingungen zustande kommen könnte. Der Grund dürfte daher vielmehr darin begründet liegen, daß in diesem Fall das Löslichkeitsprodukt aus theoretisch abgeleiteten thermodynamischen Daten berechnete wurde und diese damals nicht verlässlich genug waren. In diesem und anderen vergleichbaren Fällen wurde den experimentell ermittelten Werten der Vorzug gegeben.

d) Fragwürdige Verbindungen (am Beispiel des festen CuCO₃)

Eine ähnliche Problematik zeigt sich im Fall des CuCO_{3(s)}: Zwar existiert für diese Spezies eine Bildungskonstante, jedoch ist eine Verbindung der Zusammensetzung CuCO_{3(s)} gemäß der aktuellen Literatur nicht bekannt [HOLLEMAN/WIBERG, 1995; ROEMPP, 1995]; sie wird weder in mineralogischen Lehrbüchern aufgeführt noch wurde diese Spezies in der (fundamentalen) Arbeit über Kupfercarbonate von [SCHINDLER *et al.*, 1968] berücksichtigt. Ältere Arbeiten über die Bildung von CuCO₃ [z.B.: BENRATH/ESSERS, 1926] konnten von nachfolgenden Autoren nicht bestätigt werden und gelten als zweifelhaft bzw. falsch interpretiert, lediglich die Bildung einer stabilen Additionsverbindung mit NH₃ gilt als gesichert [GMELIN, 1961].

Bei Verwendung der in der Literatur angegebenen Bildungskonstante dieser Spezies ($K_B = 9,63$; [SMITH/MARTELL, 1976]) ergibt die Berechnung eine Löslichkeit, die unverständlich hoch ist (2,7 mmol/L); hierbei werden die Werte der Löslichkeitsprodukte mehrerer fester Cu-Verbindungen (insbesondere die der basischen Carbonate) weit überschritten. Eine Vermutung ist, daß die Werte aus rein thermodynamischen Daten zurückgerechnet bzw.

extrapoliert worden sind ¹¹. Eine Berücksichtigung dieser Verbindung für die Berechnung wasserchemischer Gleichgewichte erschien daher nicht angebracht.

e) Zweite Dissoziationskonstante von H₂S

Ein weiteres Problem stellen die Löslichkeitsprodukte der Sulfide dar. Alle vorhandenen Literaturangaben basieren auf $pK_2 = 13.9$ für die zweite Dissoziationsstufe von H₂S [z.B.: SMITH/MARTELL, 1976]. Vor einiger Zeit wurde aber mit $pK_2 = 17.3 \pm 0.3$ einen wesentlich kleineren Wert publiziert, wonach alle bisherigen Löslichkeitsprodukte um etwa den Faktor 10 000 zu hoch wären [LICHT, 1988]; sie müßten aus den Meßdaten neu berechnet werden. Allerdings würde man durch Verwenden des neuen pK-Wertes zusammen mit den neu berechneten Konstanten keine andere Gleichgewichtskonzentration als mit den alten Daten erhalten. Da der neue pK-Wert bisher nicht bestätigt wurde, enthält AWASANT4 weiterhin die alten Konstanten.

f) Fazit

Für die Berechnungen in dieser Arbeit folgt daraus, daß ein Unterschied zwischen der berechneten und der gemessenen Konzentration in einer Größenordnung von ca. 10 - 30 % für sich allein keine sichere Aussage darüber zuläßt, ob die eine oder die andere betrachtete feste Phase löslichkeitsbestimmend ist. Ohne eine Vergleichsrechnung kann man aber die Beobachtungen nicht weitergehend interpretieren. Ein Zweck der Rechnungen in der vorliegenden Arbeit war es aber gerade, eine Vorstellung von den der Remobilisierung zugrunde liegenden chemischen Reaktionen zu entwickeln und eine Kenntnis zu erlangen, welche feste Phase die Konzentration in der Lösung (wahrscheinlich) bestimmt.

Die Festlegung auf eine bestimmte Hypothese war daher am besten noch im negativen Sinn möglich, nämlich ihr Nichtzutreffen, d.h. wenn sich Messung und Rechnung um Größenordnungen unterschieden. Eine ungefähre Gleichheit von Messung und Rechnung kann man als wahrscheinliche Identifikation der löslichkeitsbestimmenden Phase bzw. des angewandten Speziationsmodelles ansehen, aber nicht als Beweis. An einem Beispiel ließ sich jedoch durch röntgenographische Untersuchung die auf dem Vergleich basierende Hypothese bestätigen (vgl. Kapitel 4).

Es kann angemerkt werden, daß die Problematik der Datenqualität nicht auf ungenügende Literaturswertung zurückgeführt werden kann, sondern prinzipieller Natur ist und diese Schwachstelle wasserchemischer Berechnungen auch heutzutage noch existiert, sorgfältigen Autoren bekannt ist und bemängelt wird [z.B.: CRISCENTI *et al.*, 1996].

¹¹ So erfolgt beispielsweise eine Bestimmung der Bildungswärme der Reaktion $Cu + C + 1 \frac{1}{2} O_2 = CuCO_{3(s)}$ über eine Berechnung aus der Fällungswärme der Reaktion von $CuSO_4 \cdot xH_2O$ mit $Na_2CO_3 \cdot xH_2O$ [DE CARLI, 1928; zit. nach GMELIN, 1961, S.651]. An anderer Stelle wird hingegen beschrieben, daß bei dieser Reaktion ein - zunächst amorpher - Niederschlag ausfällt, der sich aber zu $Cu_2CO_3(OH)_2$ (*Malachit*) umwandelt [GMELIN, 1961, S. 653]. Daher ist davon auszugehen (auch aufgrund des heutigen Kenntnisstandes), daß in dem genannten Experiment wahrscheinlich kein Bodenkörper der Zusammensetzung $CuCO_3$ vorlag.

3 Schwermetall-Remobilisierung aus künstlichen Sedimenten

Bei den in Kapitel 1 zitierten früheren Untersuchungen über die Remobilisierung von Schwermetallen durch NTA war festgestellt worden, daß durch den Komplexbildner vor allem Fe, Zn, Ni, Cu und Cd - dagegen Pb fast gar nicht - in die wäßrige Phase überführt werden. Die verschiedenen untersuchten Sedimente ergaben recht unterschiedliche Konzentrationen (Faktor 5). In allen Fällen ging weit weniger Schwermetall in Lösung als der zugesetzten NTA-Menge entsprach. Sämtliche Versuche wurden als Schütteleexperimente mit Luftzutritt durchgeführt (Versuchsdauer wenige Tage); die Arbeitsbedingungen waren daher sehr verschieden vom Versuchsaufbau dieser Arbeit.

Eine ergänzende Untersuchung in der zweiten Phase des NTA-Projektes hatte ergeben, daß die Remobilisierung durch NTA aus ruhenden Sedimenten ein sehr langsamer Prozeß ist, bei dem zum Erreichen eines quasi-stationären Zustands Zeiträume von bis zu 10^3 h (und mehr) benötigt werden. Schichtweise Analysen des Sediments hatten ergeben, daß selbst nach dieser langen Zeit nur etwa die oberen 10 mm der ruhenden Sedimentphase meßbar am Stoffaustausch teilgenommen hatten. Die Versuche wurden allerdings mit einem extrem schwach belasteten, künstlichen Sediment durchgeführt (schwermetallbeladenem Kaolinit z.T. im Gemisch mit Sand; Beladung = 186 bzw. 325 mg Zn / kg Kaolinit) [HORST/DONNERT-/EBERLE, 1991].

In der vorliegenden Arbeit wurde sowohl NTA als auch der wesentlich stärkere Komplexbildner EDTA untersucht. Außerdem wurden die Untersuchungen auch auf natürliche Sedimente ausgedehnt, deren Schwermetallgehalte um ca. eine Größenordnung über den von HORST *et al.* verwendeten Modellsedimenten lagen.

Es wurden daher - ergänzend zu den Untersuchungen an natürlichen Sedimenten - auch Versuche mit schwerlöslichen Schwermetalloxiden¹², -carbonaten und -sulfiden durchgeführt, um sowohl eine einfache Abschätzung des zu erwartenden Zeitbereichs zu erhalten als auch das Ausmaß der Remobilisierung durch EDTA aus diesen Verbindungen in reinen Systemen untersuchen zu können. Hauptziel dieser Experimente war es, den Verlauf der Remobilisierung ohne Beeinträchtigung durch biologische Prozesse untersuchen zu können, durch die - wie die Experimente der Diplomarbeit gezeigt hatten - Remobilisierungsvorgänge bei natürlichen Sedimenten stark beeinflusst werden können [LORENZ, 1992].

Für diese Experimente wurden die Verbindungen der Schwermetalle Blei, Kupfer und Zink ausgewählt, da diese drei Metalle typische anthropogene Kontaminanten repräsentieren. Darüber hinaus repräsentieren diese unterschiedliche *Umweltmobilitäten*¹³ von Schwermetallen: Zink ist ein typischer Vertreter der eher "mobilen Schwermetalle", während demgegen-

¹² Unter wasserchemischen Gesichtspunkten betrachtet wäre zwar die Verwendung von Hydroxiden wünschenswert, da jedoch deren Löse-Eigenschaften in starker Abhängigkeit von Alterungsprozessen stehen, erschien deren Einsatz nicht vorteilhaft. Es wurden daher käufliche Oxide verwendet, da diese keinen zeitlichen Änderungen mehr unterliegen und hierdurch reproduzierbare Experimente möglich sein sollten.

¹³ Mit *Mobilität* ist in diesem Zusammenhang nicht die mikroskopische Mobilität eines freien Metallions in einer Lösung (die mit den Diffusionsgesetzen beschrieben werden kann) gemeint, sondern die effektive makroskopische Mobilität des betreffenden Metalls - egal ob ionisch, komplex oder partikulär getragen - in realen Aquiferen, welche nicht nur aus der Wasserphase selbst, sondern auch aus einer heterogen zusammengesetzten Feststoffphase bestehen. *Hohe Mobilität* bedeutet in diesem Zusammenhang, daß eine Kontaminationsquelle auch weit über ihre lokalen Grenzen hinaus meßbare Auswirkungen auf die aquatische Umwelt ausübt; umgekehrt gilt für *geringe Mobilität*. Wenngleich diese Stoffeigenschaft sehr milieuhängig sein kann, so kann man doch die relativen Mobilitäten verschiedener Metalle unter gleichen Bedingungen charakterisieren und für eine Prognose der Ausbreitung verwerten.

über Blei ein typischer Vertreter der eher "immobilen Schwermetalle" ist; Kupfer nimmt zwischen diesen eine milieuhängige Mittelstellung ein [z.B.: MERIAN, 1984; SAGER, 1992]. Zur Simulation natürlicher Bedingungen, aber auch um eine möglichst weitgehende Vergleichbarkeit mit den Untersuchungen an natürlichen Sedimenten zu erreichen (s. Kapitel 5 und 6), wurden die im folgenden dargestellten Experimente analog durchgeführt; dies wird im folgenden Kapitel 3.1 näher beschrieben. Um den stationären Zustand schneller als in den Versuchen von HORST *et al.* zu erreichen, wurde ein Schwermetallgehalt von 10.000 mg Metall / kg Matrix gewählt.

Von Interesse war insbesondere, inwieweit die sich einstellenden Verhältnisse durch ein quasi-unbegrenztes CO₂-Reservoir, das aus der pH-Steuerung resultierte und natürliche Bedingungen wiedergab, beeinflusst werden. Mit Hilfe von Speziations-Berechnungen sollte im Anschluß daran geprüft werden, ob die aus den Experimenten erhaltenen Schwermetall-Konzentrationen der Wasserphase mit berechneten Gleichgewichten unterschiedlicher, fester Phasen übereinstimmen.

Die Möglichkeit, Gleichgewichte in aquatischen Systemen mittels computergestützter Speziationsprogramme berechnen zu können, ist zwar ein wichtiges Hilfsmittel zum Verständnis wasserchemischer Gleichgewichte, entbindet jedoch nicht von der Notwendigkeit experimenteller Untersuchungen, da erst hierdurch Aussagen darüber möglich sind, ob sich die berechneten Gleichgewichte in der Realität auch in relevanten Zeiträumen einstellen. Nicht selten wird durch kinetische Faktoren (wie z.B. Über- und Untersättigungseffekte, langsame Feststoffreaktionen) eine signifikante Abweichung zwischen thermodynamisch berechneten und experimentell ermittelten Daten hervorgerufen ¹⁴.

3.1 Versuchsdurchführung

Um eine ruhende Feststoffphase zu erzeugen, deren Schwermetallgehalt in der Größenordnung natürlicher Sedimentbelastungen liegt, war es notwendig, die Schwermetallverbindungen durch ein Inertmaterial zu "verdünnen". Hierfür wurde eine Matrix aus Quarzmehl gewählt, da feinkörniger Quarz

- ein Hauptbestandteil von natürlichen Sedimenten ist (vgl. Kapitel 2.1.3)
- chemisch weitgehend inert ist
- nur eine minimale Sorptionskapazität gegenüber Schwermetallen besitzt (vgl. Kapitel 1.2.1)
- und auch in sehr reiner (d.h. nahezu schwermetallfreier) Form erhältlich ist.

Da beim Chemikalienfachhandel hochreiner Quarz nur in relativ großen, sedimentuntypischen Korngrößen erhältlich war (z.B. Ø = 0,2 - 0,8 mm, Fa. Merck), wurde auf technische Quarzmehle zurückgegriffen (Quarzsandwerke Fa. Friedrich, Karlsruhe), um ein Gefüge mit einer naturähnlichen Porosität zu erhalten. Durch Laugungsexperimente wurde ein Quarzmehl mit ausreichender Reinheit ausgewählt (vgl. hierzu Anhang B, Kapitel 11.2).

Durch trockenes, zweistufiges Mischen von Quarzmehl und Schwermetall-Verbindung wurden "*künstliche Sedimente*" mit einem Kontaminationsgrad von 10 g Schwermetall / kg Quarz hergestellt (Vorversuche mit rotem Eisenoxyd bestätigten visuell eine homogene Verteilung der Schwermetall-Verbindung in der Quarzmatrix). Die so erzeugte Schwermetall-Beladung von 10.000 mg/kg repräsentiert ein Sediment, das als *stark belastet* bezeichnet werden kann (vgl. Kapitel 2.1.2). Eine nähere Charakterisierung der eingesetzten Verbindungen befindet sich im Anhang B, Kapitel 11.2.

¹⁴ So ist beispielsweise in natürlichen Gewässern die Phosphat-Konzentration üblicherweise so hoch, daß die Sättigung an *Hydroxylapatit* (ein Calciumphosphat der Formel Ca₅(PO₄)₃OH) weit überschritten wird. Dennoch erfolgt keine Fällung; diese ist offensichtlich kinetisch gehemmt [EBERLE, 1996].

Dieses Gemisch wurde unmittelbar vor Versuchsbeginn mit möglichst wenig (Verhältnis \approx 3:1) *künstlichem Rheinwasser* aufgeschlämmt und danach umgehend wie ein natürliches Sediment weiterverwendet (vgl. Kapitel 2.2.2). Die weitere Versuchsdurchführung erfolgte analog den Versuchen mit natürlichen Sedimenten (vgl. Kapitel 2.2.3); die wesentlichen Versuchsparameter sind in Tabelle 3-1 zusammengefaßt. Während des Versuches wurden der pH-Wert gemessen und zur Schwermetall-Bestimmung jeweils 10 mL Probe abpipettiert, diese durch 0,45 μ m membranfiltriert, mit 1 Vol.-% $\text{HNO}_{3,\text{konz}}$ konserviert und deren Schwermetall-Gehalt durch AAS bestimmt. Die Versuche wurden - mit Ausnahme der Pb-Versuchsreihe - als Doppelversuche durchgeführt.

Tabelle 3-1 : Zusammenfassung der wichtigsten Versuchsparameter für die Versuche mit künstlichen Sedimenten

Gasphase	künstliche Atmosphäre aus synthetischer Luft/CO_2
CO_2 -Partialdruck	2,36 mbar
Wasserphase	künstliches Rheinwasser (KRW)
pH-Wert (Sol-Wert)	7,70
EDTA-Konzentration	2,0 mg/L $\text{Na}_2\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (entspr. 5,37 μ mol/L)
Feststoffphase	Ruhende Quarzmehlschicht, dotiert mit 10 g/kg Schwermetall
Blei-Verbindungen	Bleisulfid, PbS ; Bleioxid (gelb), PbO ; basisches Bleicarbonat, Pb₃(CO₃)₂(OH)₂
Kupfer-Verbindungen	Kupfersulfid, CuS ; Kupferoxid, CuO ; basisches Kupfercarbonat, Cu₂CO₃(OH)₂
Zink-Verbindungen	Zinksulfid, ZnS ; Zinkoxid, ZnO ; basisches Zinkcarbonat, Zn₅(CO₃)₂(OH)₆

3.2 Theoretische Betrachtungen über die zu erwartenden Ergebnisse

Bezüglich der zu erwartenden Löslichkeiten der eingesetzten Verbindungen im untersuchten System können folgende Überlegungen vorangestellt werden:

Prinzipiell ist die Löslichkeit einer Verbindung in Wasser eine stoffspezifische Eigenschaft ihrer selbst; es sollten in diesem Fall für jede Verbindung individuelle Löslichkeit resultieren. Da jedoch nicht mit reinem Wasser gearbeitet wurde, sondern mit einem Modellwasser einer nahezu natürlichen Zusammensetzung, ist eine Limitierung der Löslichkeit durch vorhandene Anionen nicht auszuschließen und insbesondere, daß eine Fällung der Carbonate die Remobilisierung begrenzt. Bei Blei ist auch eine Fällung des Sulfates in Betracht zu ziehen, darüber hinaus sind auch die Oxide und Hydroxide der untersuchten Metalle schwerlöslich.

3.2.1 Einfluß der CO_2 -Atmosphäre

Durch die in Kapitel 2 dargestellte Verfahrensweise der Konstanthaltung des pH-Wertes (Überleiten von CO_2) steht in der Wasserphase ein quasi unendlicher Vorrat an Kohlensäure bzw. Carbonat zur Verfügung, der bei genügend langer Zeit mit der gesamten eingesetzten Menge der Schwermetallverbindungen reagieren könnte. Die eventuelle Carbonatbildung kann hierbei nicht nur so verlaufen, daß Schwermetall aus dem Sediment in die Wasserphase diffundiert und dort gefällt wird, sondern auch durch Eindiffusion von Kohlensäure bzw. Carbonat in das künstliche Sediment und einer direkten Reaktion an der Partikeloberfläche. Nach einiger Zeit könnte dabei das gesamte Partikel von einer Carbonatschicht umgeben sein, wonach die Weiterreaktion im Innern des Kern nur noch sehr langsam erfolgen würde. Die eigentliche Remobilisierung durch den Komplexbildner geht in diesem Fall praktisch nur noch vom gebildeten Fällungsprodukt - und nicht mehr von der ursprünglich eingesetzten Verbindung - aus. Derartige Reaktionsverläufe sind aus der Trinkwasseraufbereitung bei der Entfernung überschüssiger Kohlensäure mit Kalkmilch oder auch aus der Abwasserbehandlung mit Kalkstein zur Phosphatentfernung bekannt. Bei den nachstehenden Untersuchungen war daher unter anderem zu klären, ob die ursprünglich eingesetzte Phase

oder ein Reaktionsprodukt derselben für die resultierenden Konzentrationen verantwortlich sein kann.

3.2.2 Einfluß des zugesetzten Komplexbildners EDTA

Durch den ebenfalls in der Wasserphase vorhandenen Komplexbildner EDTA war eine Auflösung der Metallverbindungen zu erwarten. Diese sollte bei weniger schwerlöslichen Verbindungen etwa stöchiometrisch zur EDTA-Menge erfolgen, sehr schwerlösliche Verbindungen (wie z.B.: die Sulfide) sollten - abhängig von ihrem Löslichkeitsprodukt - nur schwach (d.h. unterstöchiometrisch) remobilisiert werden.

Diese Problematik (Einflusses der Größen Carbonat- und EDTA-Gehalt) wird in Kapitel 3.4 durch einen Vergleich der Experimente mit Speziations-Berechnungen diskutiert werden.

3.2.3 Einfluß der Transportkinetik

Da der größte Transportwiderstand die Diffusion im Sedimentgefüge ist [HORST/DONNERT-/EBERLE, 1991; LORENZ, 1992], wurde hinsichtlich des Zeitbedarfs die Überlegung angestellt, daß - bei einer ähnlichen Gefügestruktur (Gleichheit der Korngrößen) - höhere Schwermetallgehalte den Stofftransport beschleunigen, da die Schichtdicke abnimmt, aus der eine bestimmte Metallmenge remobilisiert werden muß. Da die Schwermetallgehalte ca. eineinhalb Größenordnungen größer sind als bei den Versuchen von HORST *et al.* sollte der Zeitbedarf für das Erreichen gleicher Konzentrationen damit etwas weniger als ein Zehntel betragen. Das bedeutet, daß eine Versuchsdauer in einer Größenordnungen von $\leq 10^2$ h erwartet werden konnte (vgl. Seite 37).

3.2.4 Berechnete Konzentrationen bei Auflösung der eingesetzten Phasen

Um eine ungefähre Vorstellung von den zu erwartenden Konzentrationen zu erhalten, wurde berechnet, wie groß die Konzentrationen der Schwermetalle werden würden, wenn eine überschüssige Menge fester Schwermetall-Verbindung mit dem EDTA-haltigen Modellwasser ins Gleichgewicht gebracht wird und dabei sich auch das CO₂-Austausch-Gleichgewicht mit der Gasphase einstellt. Da bei dieser Berechnungsmethode andere feste Phasen nicht berücksichtigt werden, kann es in Bezug auf diese zu Übersättigungen kommen; d. h. das Rechenergebnis (s. **Tabelle 3-2**) stellt also u. U. den Fall einer hinsichtlich dieser festen Phasen übersättigten Lösung dar. Damit sind die erhaltenen Zahlenwerte eine Obergrenze der für die Remobilisierung aus dem Festkörper resultierenden Konzentrationen.

Da EDTA ein sehr starker Komplexbildner ist, konnte man zunächst von der (vereinfachenden) Vermutung ausgehen, daß die Schwermetalle etwa stöchiometrisch in Lösung gehen, was in einer sich einstellenden Konzentration von 5,4 µmol/L resultieren würde ("Erwartungswert"). Die Ergebnisse aus **Tabelle 3-2** zeigen, daß das in keinem Fall genau zutrifft; mit Ausnahme der Sulfide ergab sich für fast alle festen Phasen eine höhere Konzentration. Im einzelnen ist zu erkennen:

- Mit den Carbonaten von Blei und Kupfer sowie mit CuO ergeben sich Schwermetallkonzentrationen, die nahe (110 - 150 %) der vorgelegten EDTA-Konzentration liegen.
- Mit Zinkoxid von werden weit höhere Konzentrationen errechnet, als der EDTA-Konzentration entspricht. Diese Verbindung ist bei pH 7,7 offenbar noch relativ gut löslich.

Tabelle 3-2 : Erwartbare maximale Konzentration, die sich bei Vorliegen einer unbegrenzten Menge einer festen Phase und EDTA-haltigen Modellwasser im Gleichgewicht mit dem konstant gehaltenen CO₂-Partialdruck ergeben könnte [künstliches Rheinwasser, 5,37 µmol/L EDTA, pH = 7,70, Programm AWASANT4]

	<i>feste Phase</i>	$c_{SM} / [\mu\text{mol/L}]$	$c_{SM} / [\text{mg/L}]$
Pb	PbO _{gelb} , <i>Massicot</i>	Berechnung nicht möglich (s. Text)	
	PbCO ₃ , <i>Cerussit</i>	6,3	1,3
	Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂ , <i>Hydrocerussit</i>	7,7	1,6
	PbS, <i>Galenit</i>	0,002	0,000 44
Cu	Cu(OH) ₂	10,4	0,66
	CuO, <i>Tenorit</i>	5,86	0,37
	Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂ , <i>Malachit</i>	6,10	0,39
	Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂ , <i>Azurit</i>	7,10	0,45
	CuS, <i>Covellin</i>	0,000 000 94	0,000 000 057
Zn	ZnO, <i>Zinkit</i>	113	7,4
	ZnCO ₃ , <i>Smithonit</i>	13,4	0,87
	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆ , <i>Hydrozinkit</i> ¹⁵	19,8	1,29
	ZnS _{amorph}	0,248	0,016
	ZnS _{kristallin} , <i>Sphalerit</i>	0,013	0,000 85

- Bei Bleioxid ließ sich kein "stabiler" Wert für ein simultanes Gleichgewicht von fester Phase und Gasphase erreichen: Das Vorgehen bei der Berechnung bestand darin, nacheinander das Gleichgewicht mit dem Feststoff und dem gegebenen CO₂-Partialdruck zu berechnen und dies so lange zu wiederholen, bis keine signifikante Änderung der Konzentrationen mehr eintritt. Dies war aber im Fall des Bleioxids nicht möglich, denn die Lösung nahm sozusagen immer mehr CO₂ auf und die Pb-Konzentration stieg auf Werte über 1 mmol/L an. Gleichzeitig wurde die Lösung immer mehr an PbCO₃ übersättigt (SI > 10). Der pH-Wert ergab sich im Gleichgewicht mit PbO zu >9 und im Gleichgewicht mit der Gasphase - wie erwartet - zu 7,7. Ursache dieses Problems ist die starke Hydrolyse, die hohe Stabilität der Bleicarbonato-Komplexe und die hohe Löslichkeit von Bleioxid in Wasser (ca. 2 mmol/L entspr. 400 mg/L). Das Ergebnisse der Berechnung lehrt, daß sich festes Bleioxid unter diesen Reaktionsbedingungen in PbCO₃ umwandeln sollte.
- Um Größenordnungen geringere Löslichkeiten ergeben alle drei eingesetzten Sulfide, deren berechnete Konzentration weit unter der EDTA-Konzentration liegt. Hier reicht die Komplexierungsstärke nicht aus, um stöchiometrische Schwermetallmengen zu remobilisieren.
- Zwischen den normalen und den basischen Carbonaten von Zink und Blei sowie den beiden basischen Kupfercarbonaten besteht nur ein geringer Unterschied der berechneten Gleichgewichtskonzentrationen; am größten ist er im Fall von Zink (ca. 50%).
- Von den drei Kupferphasen CuO, Cu₂CO₃(OH)₂ und Cu₃(CO₃)₂(OH)₂ ist CuO im EDTA-haltigen künstlichen Rheinwasser am schwersten löslich; seine Konzentration liegt nur um weniger als 10 % über der EDTA-Konzentration. Falls eine dieser Phasen die Löslichkeit bestimmen sollte, wäre schwer zu entscheiden, welche es ist.

¹⁵ Im Fall des *Hydrozinkit* ist anzumerken, daß die Literaturwerte des Löslichkeitsprodukts dieser Verbindung stark differieren (hierauf wird noch detailliert auf in Kapitel 3.5, Seite 56 eingegangen); bei den hier dargestellten Berechnung ist für Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ der Wert log K_B = - 74,295 verwendet worden [nach: SCHINDLER *et al.*, 1969].

Wenn eine der hier geprüften festen Phasen die Löslichkeit bestimmen sollte, so würde man mit Ausnahme der Sulfide noch gut meßbare Schwermetallkonzentrationen erhalten. Bei den Sulfiden als löslichkeitsbestimmende Phase würde die Konzentration erheblich unter der analytischen Bestimmungsgrenze liegen.

3.3 Experimentelle Ergebnisse

Im folgenden werden die aus den experimentellen Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse zunächst nur kurz dargestellt, da eine fundierte Interpretation erst durch einem Vergleich mit den Ergebnissen der Speziations-Berechnungen erfolgen kann (s. Kapitel 3.4).

3.3.1 Zeitlicher Verlauf der pH-Werte

In der folgenden **Abbildung 3-1** sind die in den drei Versuchsreihen gemessenen pH-Werte über die Versuchsdauer aufgetragen; zusätzlich zur Referenzlinie des Wertes für pH_{Soll} , welcher dem berechneten pH-Wert des reinen Modellwassers beim vorgegebenen CO_2 -Partialdruck entspricht, ist als Hilfslinie die geschätzte Meßgenauigkeit eingezeichnet, die sich durch die Genauigkeit der zur Kalibrierung verwendeten Pufferlösungen ergibt ($\pm 0,02$ pH-Einheiten, lt. Herstellerangabe).

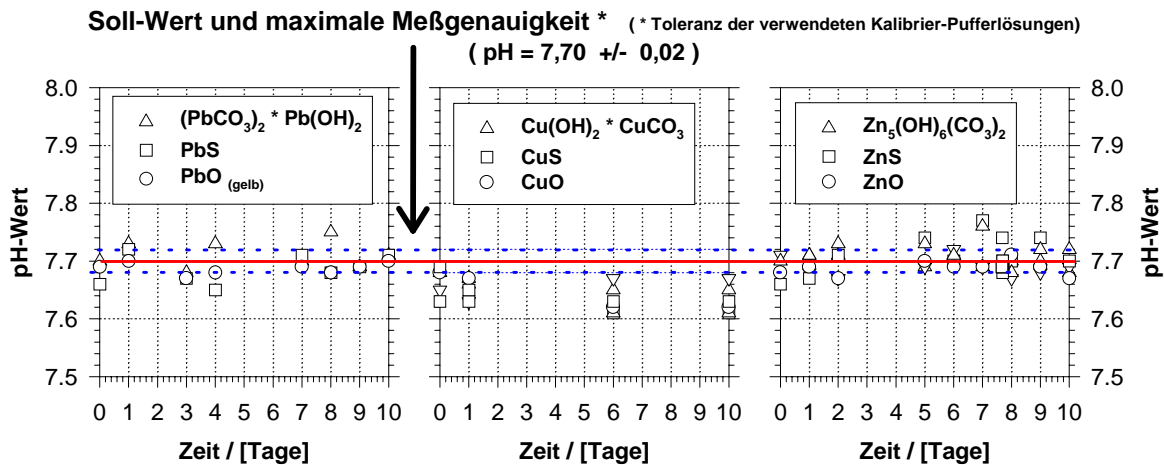


Abbildung 3-1:
Zeitlicher Verlauf der gemessenen pH-Werte bei der Remobilisierung schwerlöslicher Blei-, Kupfer- und Zink-Verbindungen im Vergleich zum berechneten Wert pH_{Soll}

Der pH-Wert liegt, wie obige Abbildung zeigt, für alle Versuche über die gesamte Versuchsdauer in einem Bereich von 7,6 bis 7,8 und kann als zeitlich konstant bezeichnet werden; die Schwankungen sind statistisch und ohne erkennbare Tendenz.

Bildet man das zeitliche Mittel der gemessenen pH-Werte über die Versuchsdauer (siehe Tabelle 3-3) und vergleicht dies mit dem berechneten pH_{Soll} , so zeigt sich, daß für die Versuchsreihen der Pb- und Zn-Verbindungen mit der verwendeten CO_2 -Technik eine stabile pH-Einstellung erreicht wurde, die nahezu exakt mit dem pH_{Soll} übereinstimmt. Die Standardabweichung des Mittelwertes (1σ) liegt hierbei im Bereich der Meßgenauigkeit. Im Falle der Cu-Verbindungen hingegen liegen alle pH-Werte um einen nahezu konstanten Wert von $\approx - 0,05$ pH-Einheiten ($\approx 2\sigma$) unter dem Sollwert.

Tabelle 3-3 : Werte des berechneten pH_{Soll} im Vergleich mit den experimentellen Werten pH_{Mess} [Durchschnitt und ermittelte Standardabweichung]

	<i>Pb-Verb.</i>	<i>Cu-Verb.</i>	<i>Zn-Verb.</i>
pH_{Soll}	7,70	7,70	7,70
$\emptyset \text{pH}_{\text{Mess}}$	$7,70 \pm 0,02$	$7,65 \pm 0,03$	$7,70 \pm 0,03$

Da in den Versuchsreihen jeweils drei Reaktoren hintereinander in Reihe betrieben wurden und bei allen drei Versuchen mit Cu-Verbindungen sowohl die pH-Differenz zum Sollwert jedesmal 0,05 pH-Einheiten als auch der pH-Wert selbst zeitlich konstant war, kann davon ausgegangen werden, daß diese Abweichung auf eine Fehlfunktion des in dieser Versuchsreihe verwendeten CO₂-Steuer-Ventils zurückzuführen ist, d.h. man kann die Abweichungen in den Versuchen mit den Kupferverbindungen als Ausnahmefall betrachten (s. Kapitel 3.4.2, S.46, wo sich diese Annahmen bestätigen).

Dies bedeutet, daß die Vorgabe und Konstanthaltung des pH-Wertes durch das verwendete CO₂/Carbonat-Puffer-System gut gelingt. Die Reaktionen mit den festen Phasen waren ohne Auswirkungen auf den pH-Wert, was aufgrund der starken Pufferung des Carbonat-Systems auch leicht verständlich ist (das Verhältnis von $\{c_{\text{Carbonat}}/\text{Umsatz}_{\text{feste Phase}}\}$ liegt im Bereich von $\{\text{mmol/L}/\mu\text{mol/L}\}$, entsprechend einem Überschuß von $\approx 1000 : 1$).

3.3.2 Zeitlicher Verlauf der Schwermetall-Konzentrationen in der Wasserphase

Der zeitliche Verlauf der Konzentrationen von Blei, Kupfer und Zink in der Wasserphase ist in der folgenden **Abbildung 3-2** dargestellt (bei Doppelversuchen sind beide Original-Meßwerte eingezeichnet). Da sich die Konzentrationen um bis zu zwei Größenordnungen unterscheiden, wurde ein halblogarithmischer Maßstab verwendet.

Zu erkennen ist, daß sich in den meisten Fällen die gemessenen Schwermetall-Konzentrationen nach mehreren Stunden bis wenigen Tagen kaum noch ändern; man kann daher annehmen, daß zumindest nahezu ein stationärer Zustand erreicht worden ist. Ausnahmen sind die Versuche mit PbO und PbS, bei denen der zeitlicher Verlauf der Blei-Konzentration noch nach 10 Tagen eine deutlich steigende Tendenz aufweist ¹⁶.

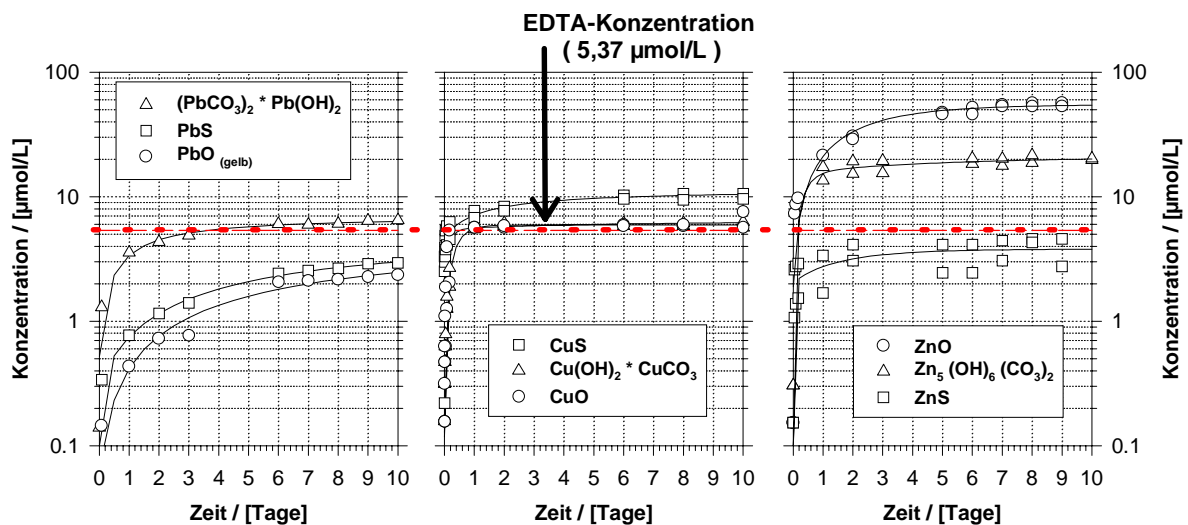


Abbildung 3-2:

Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen von Blei, Kupfer und Zink in der Wasserphase bei der Remobilisierung verschiedener Ausgangs-Verbindungen (Sulfide, Oxide, basische Carbonate) von Pb, Cu und Zn aus einer ruhenden Quarzmatrix durch EDTA [künstliches Rheinwasser; pH_{Soll} = 7,70; [Na₂H₂EDTA·2H₂O] = 2,0 mg/L = 5,37 µmol/L; Dotierung = 10 g Schwermetall / kg Quarzmatrix]

Die Einstellung der praktisch stationären Zustände erfolgt in einem Zeitbereich, der den Erwartungen aufgrund der Ergebnisse von HORST *et al.* entspricht (vgl. auch Kapitel 3.2.3; bzw. HORST/DONNERT/EBERLE, 1991). Eine Bilanzierung der umgesetzten Stoffmengen zeigt,

¹⁶ In einer linearen Darstellung ist besser zu erkennen, daß in diesen Fällen auch nach 10 Tagen kein stationärer Zustand erreicht war, sondern die Pb-Konzentrationen konstant zunahmten.

daß die Reaktionsfront der Remobilisierung in den vorliegenden Experimenten wahrscheinlich nur wenige zehntel Millimeter in das Sedimentgefüge vorgedrungen ist ¹⁷.

Vergleicht man die nach 10 Tagen Versuchsdauer erreichten Konzentrationen (s. Tabelle 3-4) mit der vorgelegten EDTA-Konzentration von 5,37 $\mu\text{mol/L}$, so ist in der Mehrzahl der Experimente eine - mehr oder weniger starke - überstöchiometrische Remobilisierung der Schwermetalle festzustellen; unterstöchiometrische Konzentration werden lediglich bei den Versuchen mit PbO, PbS und ZnS erreicht.

Tabelle 3-4: Nach 10 Tagen ermittelte Endkonzentrationen [Mittelwert und Standardabweichung berechnet aus den jeweils letzten drei bzw. sechs (bei Doppelversuchen) Messungen]

	$c_{\text{Pb, exp}} / [\mu\text{mol/L}]$	$c_{\text{Cu, exp}} / [\mu\text{mol/L}]$	$c_{\text{Zn, exp}} / [\mu\text{mol/L}]$
Sulfid	(* 3.0)	$10,0 \pm 0,5$	$3,9 \pm 0,8$
Oxid	(* 2.5)	$5,9 \pm 0,2$	55 ± 1
bas. Carbonat	$6,3 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,3$	20 ± 1
* da die Konzentration zeitlich nicht konstant war, wird in diesem Fall der auf 10 Tage extrapolierte Endwert verwendet			

Ein Vergleich der erwarteten Ergebnisse (vgl. Tabelle 3-2) mit den experimentell ermittelten Werten zeigt, daß sich drei Fälle unterscheiden lassen:

Fall 1: $c_{\text{Messung}} \approx c_{\text{Erwartung}}$	
bas. PbCO_3 , bas. CuCO_3 , bas. ZnCO_3 , CuO	In diesen Fällen stimmen Experiment und Erwartung gut überein (Konzentrationsunterschied $\leq 10\%$).
Fall 2: $c_{\text{Messung}} < c_{\text{Erwartung}}$	
PbO, ZnO	Die Remobilisierung bei ZnO liegt um ca. die Hälfte unter der berechneten Konzentration (113 $\mu\text{mol/L}$). Die Berechnung ergab für PbO eine unrealistisch hohe Löslichkeit (vgl. hierzu 3.2.4). Da im Experiment der pH konstant gehalten wurde, blieb folglich sowohl der pH-Wert als auch die Pb-Konzentration weit unter den Erwartungen. Dies ist durch die Reaktion mit vorhandenem CO_2 verständlich.
Fall 3: $c_{\text{Messung}} \gg c_{\text{Erwartung}}$	
PbS, CuS, ZnS	Bei allen drei eingesetzten Sulfiden zeigte sich eine überraschend starke und rasche Remobilisierung, die die erwarteten Konzentrationen um mehrere Größenordnungen übertraf.

Eine nähere Diskussion und Interpretation der Ergebnisse findet im folgenden Kapitel 3.4 statt, in welchem die experimentellen Daten mit detaillierten Löslichkeits- und Speziations-Berechnungen verglichen werden.

3.4 Interpretation der experimentellen Ergebnisse

Die folgenden Berechnungen dienen der Klärung, ob sich die gemessenen Schwermetall-Konzentrationen auf Löslichkeits-Gleichgewichte zurückführen lassen und welche Phasen - gegebenenfalls - die Löslichkeit bestimmen (vgl. Kapitel 3.2).

Da die ermittelten Konzentrationen offensichtlich nur in wenigen Fällen mit den Löslichkeitsprodukten der eingesetzten Verbindungen korrelierten (vgl. Kapitel 3.3; Fälle 2, 3 und 4), war anzunehmen, daß die gemessenen Konzentrationen durch bisher unzureichend berücksichtigte

¹⁷ Die Schwermetallmenge in 1,5 L Wasser lag bei 0,5-3 mg, die Schwermetallmenge in der gesamten Matrix (Höhe = 3,2 mm) betrug $\approx 0,5$ g; mit der (vereinfachten) Annahme einer 100%-ige Auslaugung der durchdrungenen Schichten ergibt sich hieraus eine minimale Eindringtiefe von $\approx 0,1$ mm.

Reaktionen beeinflusst worden waren. Es wurden daher Löslichkeits- und Speziations-Berechnungen durchgeführt, um über die untersuchten Systeme thermodynamisch fundierte, quantitative Aussagen zu erhalten, wodurch die Ermittlung löslichkeitsbestimmender Reaktionen möglich sein sollte. Im Anschluß daran wurden die Ergebnisse des verwendeten Programm AWASANT4 mit denen eines anderen Speziations-Berechnungsprogramms (MINEQL+) verglichen.

3.4.1 Spezies-Systeme und Eingabegrößen der folgenden Speziations-Berechnungen

Der Ausgangspunkt der folgenden Berechnungen sind die in Tabelle 3-5 dargestellten Spezies-Systeme, die sich aus der Matrix des Modellwassers und den jeweiligen Spezies der Oxide, Carbonate und Hydroxide der betreffenden Metalle zusammensetzen. Diese bilden mit den jeweiligen Bildungskonstanten, die im Anhang C aufgeführt werden, die Basis-Datensätze der Berechnungen.

Tabelle 3-5 : Darstellung der in den Berechnungen mit AWASANT4 verwendeten Spezies-Systeme

Modellwasser-Matrix			
Konstituenten	H ⁺ , OH ⁻ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , EDTA ⁴⁻ , CO ₃ ²⁻ , S ²⁻		
gelöste, feste und gasförmige Spezies	HEDTA ³⁻ , H ₂ EDTA ²⁻ , H ₃ EDTA ⁻ , H ₄ EDTA, HS ⁻ , H ₂ S _(aq) , HCO ₃ ⁻ , H ₂ CO ₃ , HSO ₄ ⁻ , MgOH ⁺ , CaOH ⁺ , NaHEDTA ²⁻ , NaEDTA ³⁻ , NaCl ⁰ , MgHCO ₃ ⁺ , MgCO ₃ ⁰ , MgSO ₄ ⁰ , MgEDTA ²⁻ , MgCl ⁺ , CaHCO ₃ ⁺ , CaCO ₃ ⁰ , CaSO ₄ ⁰ , CaEDTA ²⁻ , CaCl ⁺		
	Ca(OH) ₂ , <i>Portlandit</i> ; CaCO ₃ , <i>Calcit</i> und <i>Aragonit</i> ; CaSO ₄ <i>Gips</i>		
	CO ₂ , gasförmig; H ₂ S gasförmig		
plus versuchsspezifische Spezies			
	Pb	Cu	Zn
gelöste Spezies	Pb ²⁺ , PbOH ⁺ , Pb(OH) ₂ ⁰ , Pb(OH) ₃ ⁻ , Pb ₂ OH ³⁺ , Pb ₃ (OH) ₄ ²⁺ , Pb ₃ (OH) ₅ ⁺ , Pb ₄ (OH) ₄ ⁴⁺ , Pb ₆ (OH) ₈ ⁴⁺ **	Cu ²⁺ , CuOH ⁺ , Cu(OH) ₂ ⁰ , Cu(OH) ₃ ⁻ , Cu ₂ (OH) ₂ ²⁺ , Cu ₃ (OH) ₄ ²⁺	Zn ²⁺ , ZnOH ⁺ , Zn(OH) ₂ ⁰ , Zn(OH) ₃ ⁻
	PbHCO ₃ ⁺ , PbCO ₃ ⁰ , Pb(HCO ₃) ₂ ⁰ , Pb(CO ₃) ₂ ²⁻	CuHCO ₃ ⁺ , CuCO ₃ ⁰	ZnHCO ₃ ⁺ , ZnCO ₃ ⁰
	PbSO ₄ ⁰ , PbEDTA ²⁻ , PbCl ⁺	CuSO ₄ ⁰ , CuEDTA ²⁻ , CuCl ⁺	ZnSO ₄ ⁰ , ZnEDTA ²⁻
feste Phasen	Pb(OH) ₂ PbO _{gelb} , <i>Massicot</i> PbO _{rot} , <i>Lithargit</i> PbCO ₃ , <i>Cerussit</i> Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂ , <i>Hydrocerussit</i> Pb ₅ (CO ₃) ₃ (OH) ₄ , <i>Plumbonacrit</i> PbSO ₄ , <i>Anglesit</i> PbS, <i>Galenit</i>	Cu(OH) ₂ CuO, <i>Tenorit</i> [CuCO ₃ , <i>Kupfercarbonat</i>]* Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂ , <i>Malachit</i> Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂ , <i>Azurit</i> CuS, <i>Covellin</i>	Zn(OH) ₂ , <i>amorph</i> Zn(OH) ₂ , <i>kristallin</i> ZnO, <i>Zinkit</i> ZnCO ₃ , <i>Smithonit</i> Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆ , <i>Hydrozinkit</i> ZnS _{amorph} ZnS _{kristallin} , <i>Sphalerit</i>
* Phase wurde nicht berücksichtigt, da sie wahrscheinlich nicht existent ist (vgl. hierzu Kapitel 2.3.2-d)			
** Bezüglich der Benennung der Spezies Pb ₆ (OH) ₈ ⁴⁺ wird auf die Fußnote 10 (Tabelle 2-7) verwiesen			

Als Eingabegrößen der Berechnungen wurden für die Matrixelemente die bekannten Einwaage-Konzentrationen des Modellwassers verwendet (vgl. Tabelle 1-4), für die Konzentrationen der Schwermetalle und des pH-Wertes wurden die experimentell gemessenen Werte verwendet; diese werden in Tabelle 3-6 noch einmal zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 3-6 : Zusammenfassung der Eingabegrößen für die Berechnungen aus den experimentellen Untersuchungen erhaltenen Werte, die als verwendet wurden [jeweils gemessene Durchschnittswerte; pH-Werte gemäß Tabelle 3-3, Schwermetall-Konzentrationen gemäß Tabelle 3-4]

	c Pb, exp / [$\mu\text{mol/L}$]	c Cu, experimentell / $\mu\text{mol/L}$	c Zn, exp / [$\mu\text{mol/L}$]
Sulfid	3,0	10,0	3,9
Oxid	2,5	5,9	55
bas. Carbonat	6,3	6,0	20
pH-Wert	7,70	7,65	7,70

Aus den Eingabedaten der starken Elektrolyte und des gemessenen pH-Wertes läßt sich der Gleichgewichtszustand der betreffenden Wasserphase berechnen (Modus 1, vgl. Tabelle 2-5), wodurch m-Wert, $t\text{CO}_3$ -Gehalt, CO_2 -Partialdruck und die Sättigungsindizes der festen und gasförmigen Spezies erhalten werden. Diese Berechnungen erfolgten - aus Gründen, die im folgenden noch näher erläutert werden - zunächst ohne Berücksichtigung von Sulfid-Ionen (d.h. $[\text{S}(\text{II})] = \text{null bzw. } 10^{-24} \text{ mol/L}$).¹⁸

3.4.2 Kontrolle des CO_2 -Gleichgewichts zwischen Atmosphäre und Lösung

Ein Vergleich der berechneten CO_2 -Partialdrücke (siehe Tabelle 3-7) mit dem eingestellten Soll-Wert von 2,36 mbar ergibt für die Versuche der Pb- und Zn-Verbindungen eine gute Übereinstimmung ($\Delta \approx 1 \%$); dies zeigt, daß die Berechnung von p_{CO_2} aus " pH_{Mess} und $c_{\text{St.El.}}$ "¹⁹ an sich richtig ist. Bei der Versuchsreihe mit Kupfer zeigte sich eine signifikante und konstante Abweichungen von ca. + 12 % des berechneten Wertes gegenüber dem eingestellten CO_2 -Partialdruck.

Tabelle 3-7 : Vergleich der aus den Meßwerten (pH_{Mess} und $c_{\text{St.El.}}$) berechneten Werte des CO_2 -Partialdrucks mit dem eingestellten Soll-Wert von 2,36 mbar

PCO ₂ , eingestellt = 2,36 mbar	Pb		Cu		Zn	
	pCO ₂ , ber / [mbar]	rel. Abweichung	pCO ₂ , ber / [mbar]	rel. Abweichung	pCO ₂ , ber / [mbar]	rel. Abweichung
Sulfid	2.345	- 0.6 %	2.642	+ 12 %	2.347	- 0.6 %
Oxid	2.343	- 0.7 %	2.641	+ 12 %	2.436	+ 3.2 %
bas. Carbonat	2.350	- 0.4 %	2.641	+ 12 %	2.376	+ 0.7 %
Ø Abw.		- 0.6 %		+ 12 %		+ 1.1 %
rel. Abweichung = $(p_{\text{CO}_2, \text{ber}} / p_{\text{CO}_2, \text{eingestellt}} - 1) \times 100$						

Dies bedeutet, daß im Falle der Cu-Verbindungen der pH_{mess} , die eingegebenen Konzentrationen und p_{CO_2} nicht miteinander ins Gleichgewicht gebracht werden können und folglich eine dieser Größen falsch sein muß (vgl. auch Kapitel 3.3.1). Diese Unstimmigkeit kann prinzipiell durch folgende Fehler verursacht worden sein:

1. falsche pH-Messung (*unwahrscheinlich, da 24 Meßpunkte*)
2. ein nicht erreichtes CO_2 -Löslichkeitsgleichgewicht (*unwahrscheinlich, da offensichtlich in allen anderen Fällen ein Gleichgewicht vorlag*)
3. falsche Einwaage des Matrix-Modellwassers (*immer möglich*)

¹⁸ Die Konzentrationen der Matrix-Konstituenten liegen im Bereich von mmol/L, während selbst stöchiometrische Sulfid-Konzentrationen (bezogen auf gelöstes Metallsulfid) nur einen Bereich von $\mu\text{mol/L}$ erreichen würden. Der sich hieraus ergebende maximale Fehler im gesamten Ionen-System liegt daher lediglich im %-Bereich (dies gilt natürlich nur für Gleichgewichte, an denen keine Sulfid-Ionen beteiligt sind).

¹⁹ $\text{pH}_{\text{mess}} = \text{gemessener pH}$; $c_{\text{St.El.}} = \text{Konzentration der starken Elektrolyte}$ (vgl. hierzu Kapitel 2.4.1)

4. falscher CO₂-Partialdruck (*recht wahrscheinlich, da sowohl Fehlbedienung, Drift oder falsche Kalibrierung möglich sind*)

Mit großer Wahrscheinlichkeit ist von einem zu hohen CO₂-Partialdruck auszugehen, da eine Fehlfunktion des CO₂-Steuerventils die Beobachtungen (zeitlich konstante und in allen drei Reaktoren - die in Reihe betrieben wurden - gleich starke pH-Erniedrigung) widerspruchsfrei erklären würde. Da im folgenden für die m-Wert-Berechnungen die Methode "pH_{mess} + c_{St.El.}" gewählt wurde (s. Kapitel 2.4), waren die folgenden Berechnungen unabhängig von einer Unsicherheit bezüglich des tatsächlich herrschenden CO₂-Partialdrucks.

Aus der überwiegend guten Übereinstimmung ist zu erkennen, daß sowohl die für die folgenden Berechnungen verwendeten Datensätze in sich konsistent sind als auch, daß die experimentellen Daten mit ausreichender Präzision bestimmt wurden.

3.4.3 Identifikation löslichkeitsbestimmender Phasen anhand der Sättigungsindizes

Die Identifizierung löslichkeitsbestimmender Phasen erfolgte zunächst anhand einer Betrachtung der Sättigungsindizes: Unter Verwendung der experimentellen Daten von pH und c_{Me} wurde der aktuelle Zustand der Wasserphase berechnet (vgl. **Tabelle 2-5**, Modus 2), wodurch die Sättigungsindizes der verschiedenen Phasen erhalten werden (zur Theorie des Sättigungsindex vgl. Kapitel 1.3.2-b). Bei vorliegendem Gleichgewicht liegt der Sättigungsindex exakt bei NULL; positive oder negative Abweichungen hiervon zeigen an, daß Über- bzw. Untersättigung vorliegt. Da aber die der Berechnung zugrunde liegenden Bildungskonstanten mit einem gewissen Fehler behaftet sind (vgl. Kapitel 2.4), können in der Praxis auch nahe bei null liegende Werte ($\Delta SI \approx \pm 0,5$) als ein Indiz für eine löslichkeitsbestimmende Phase interpretiert werden.

In der folgenden Tabelle 3-8 sind die Sättigungsindizes der jeweiligen schwerlöslichen Phasen für alle neun durchgeführten Versuche dargestellt; Werte, die auf löslichkeitsbestimmende Phasen hindeuten, sind grau unterlegt.

Tabelle 3-8 : Sättigungsindizes der berücksichtigten schwerlöslichen Verbindungen von Zink, Blei und Kupfer unter den gemessenen Versuchsbedingungen
 [unterlegt = $|SI| \leq 0,5$, gemessene Schwermetall-Konzentrationen und pH-Werte gemäß Tabelle 3-7; Programm AWASANT4, Modus2; $c_{EDTA} = 5,37 \mu\text{mol/L}$]

eingesetzte Verbindung :		Sulfid	Oxid	bas. Carbonat
Meßwerte c_{Pb} :		3,0 $\mu\text{mol/L}$	2,5 $\mu\text{mol/L}$	6,3 $\mu\text{mol/L}$
SI der Pb-Phasen	PbSO ₄ , <i>Anglesit</i>	-5,95	-6,11	-3,66
	PbO _{rot} , <i>Lithargit</i>	-7,40	-7,56	-5,11
	PbO _{gelb} , <i>Massicot</i>	-7,62	-7,78	-5,33
	Pb(OH) ₂	-7,80	-7,96	-5,51
	PbCO ₃ , <i>Cerussit</i>	-2,29	-2,46	-0,001
	Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂ , <i>Hydrocerussit</i>	-8,05	-8,54	-1,18
	Pb ₅ (CO ₃) ₃ (OH) ₄ , <i>Plumbonacrit</i>	-36,06	-36,87	-24,60
Meßwerte c_{Cu} :		10 $\mu\text{mol/L}$	5,9 $\mu\text{mol/L}$	6,0 $\mu\text{mol/L}$
SI der Cu-Phasen	CuO, <i>Tenorit</i>	+0,99	-0,02	+0,06
	Cu(OH) ₂	-0,09	-1,05	-0,97
	CuCO ₃ , <i>Kupfercarbonat</i>	-2,48	-3,48	-3,40
	Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂ , <i>Malachit</i>	+1,70	-0,31	-0,16
	Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂ , <i>Azurit</i>	+1,38	-1,64	-1,40
Meßwerte c_{Zn} :		3,9 $\mu\text{mol/L}$	55 $\mu\text{mol/L}$	20 $\mu\text{mol/L}$
SI der Zn-Phasen	ZnO, <i>Zinkit</i>	-4,10	-0,40	-0,92
	Zn(OH) ₂ , <i>kristallin</i>	-4,68	-0,98	-1,50
	Zn(OH) ₂ , <i>amorph</i>	-5,40	-1,70	-2,22
	ZnCO ₃ , <i>Smithonit</i>	-2,92	+ 0,80	+0,27
	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆ , <i>Hydrozinkit</i>	-15,90	+ 2,65	+0,03

Es ist zu erkennen, daß die Sättigungsindizes der meisten Verbindungen deutlich negativ sind und somit eine Untersättigung der Wasserphase bezüglich dieser Phasen um zum Teil mehrere Größenordnungen anzeigen. Nur jeweils eine (oder zwei) Verbindung(en) (grau) zeigt mit geringen Abweichungen eine Sättigung für den gemessenen Zustand an und steht somit rechnerisch nahezu im Gleichgewicht mit der Wasserphase. Zu beachten ist, daß im Falle der Versuche mit CuO und Cu₂CO₃(OH)₂ jeweils sowohl *Tenorit* als auch *Malachit* als Löslichkeitsbestimmend erachtet werden können (dies wird im Anschluß noch näher diskutiert werden). Somit ist für einen Teil der eingesetzten Verbindungen eine Zuordnung zu einer vermutlichen Gleichgewichtsphase möglich (Tabelle 3-9). Auffallend ist die gute Übereinstimmung zwischen $c_{CuS, exp.}$ und $c_{Cu(OH)_2, ber.}$ (Diskussion hierzu in Kapitel 3.4.4-b und 3.5.3).

Tabelle 3-9 : Eingesetzte Verbindung und Phasen, für die bei Verwendung der gemessenen Daten eine geringer Sättigungsindex ermittelt werden kann

	eingesetzte Verbindung	vermutlich Löslichkeitsbestimmende Phase
Phasen, die vermutlich mit sich selbst im Gleichgewicht stehen	CuO, <i>Tenorit</i>	CuO, <i>Tenorit</i>
	Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂ , <i>Malachit</i>	Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂ , <i>Malachit</i>
	Zn ₅ (OH) ₆ (CO ₃) ₂ , <i>Hydrozinkit</i>	Zn ₅ (OH) ₆ (CO ₃) ₂ , <i>Hydrozinkit</i>
Phasen, deren Sättigungsindex ein Gleichgewicht mit einer anderen Phase andeutet	Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂ , <i>Hydrocerussit</i>	PbCO ₃ , <i>Cerussit</i>
	CuS	Cu(OH) ₂

Die Interpretationen der hier nicht aufgeführten Verbindungen (PbS, PbO, ZnS und ZnO) und den in diesen Fällen wahrscheinlich Löslichkeitsbestimmenden Phasen/Prozesse wird in den nachfolgenden Kapiteln entwickelt.

Da der Sättigungsindex zwar eine sehr praktische, aber relativ abstrakte Größe ist, werden im folgenden die gemessenen Konzentrationen mit Werten verglichen, die sich rechnerisch aufgrund von Löslichkeitsgleichgewichten mit verschiedenen Phasen ergeben.

3.4.4 Gegenüberstellung von berechneten und experimentell bestimmten Löslichkeiten

Die berechneten Konzentrationen (vgl. Tabelle 2-5, Modus 3) der unterschiedlichen, möglichen festen Phasen werden in der folgenden **Abbildung 3-3** mit den experimentell ermittelten Werten verglichen.

Die Schwermetall-Konzentrationen in der Wasserphase stehen jeweils als Balken über den jeweiligen Verbindungen, wobei in der linken Bildhälfte die gemessenen Konzentrationen (gemäß Tabelle 3-6) und in der rechten Bildhälfte die berechneten Löslichkeiten dargestellt sind (welche sich im Gleichgewicht bei stöchiometrischer Auflösung²⁰ der jeweiligen Bodenkörper einstellen sollten). Ferner ist als Referenzlinie die EDTA-Konzentration eingezeichnet, die sowohl in den Experimenten als auch in den Rechnungen verwendet wurde. Nahezu übereinstimmende Konzentrationen deuten auf ein vorliegendes Gleichgewicht mit dem betreffenden Bodenkörper hin.

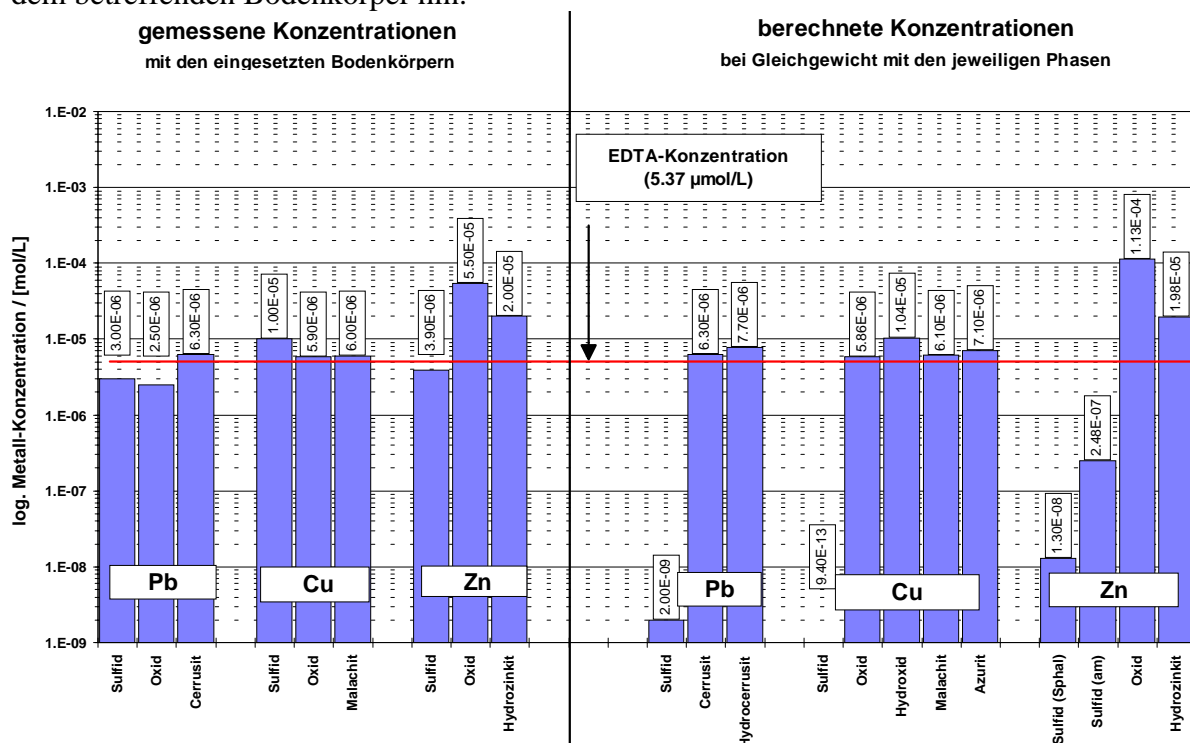


Abbildung 3-3:

Logarithmische Darstellung der Schwermetall-Konzentrationen in der Wasserphase für die einzelnen Schwermetallverbindungen, wie sie sich aus Experiment und Rechnung ergeben [$li = c_{Me, GG, mess}$; $re = [tMe]_{ber}$ bei Gleichgewicht mit der jeweiligen Phase, Rechenmodus 3, Programm AWASANT4, künstliches Rheinwasser, $c_{EDTA} = 5,37 \mu\text{mol/L}$]

Aus **Abbildung 3-3** ist zu erkennen, daß die experimentell ermittelten Konzentrationen in einem viel engeren Bereich als die berechneten Konzentrationen liegen. Erstere weichen nur gering von der vorgelegten EDTA-Konzentration ab (maximal eine Größenordnung), letztere

²⁰ Die Annahme einer *stöchiometrisch Auflösung* ist vor allem für die Berechnung der Löslichkeit der Sulfide von großer Wichtigkeit, da die Sulfid-Konzentration experimentell nicht bestimmt werden konnte und in diesen Fällen daher die Berechnung mit simultan steigenden, gleichen Konzentrationen an Schwermetall- und Sulfid-Ionen durchgeführt wurden.

hingegen variieren sehr stark und liegen bis zu 2 Größenordnungen über bzw. 7 Größenordnungen unter der EDTA-Konzentration ²¹.

Eine extreme Sonderstellung nehmen die drei untersuchten Sulfide ein: Vergleicht man die gemessenen und berechneten Löslichkeiten von PbS, CuS und ZnS miteinander (jeweils der linke Balken jeder Gruppe in **Abbildung 3-3**), so zeigt sich, daß die experimentell gemessenen Konzentrationen (a) in allen Fällen um viele (bis zu 7) Größenordnungen höher sind als die Werte, die sich aus einer stöchiometrischen Auflösung des Metallsulfids berechnen, und (b) im Bereich der EDTA-Konzentration liegen.

Hieraus muß gefolgert werden, daß die Sulfid-Phasen für die gemessenen Konzentrationen nicht verantwortlich sein können und folglich die Konzentration der Sulfid-Ionen als sehr gering angenommen werden muß ²². Die offensichtliche Unterstöchiometrie von [tS(-II)] gegenüber [tMe] um mehrere Größenordnungen kann auf zwei unterschiedliche Arten erklärt werden:

- a) es liegen entweder substantielle Mengen von Schwermetall in nicht-sulfidischer Form vor (Eduktkontamination) oder
- b) Sulfid wird (kontinuierlich) aus der Wasserphase - und damit aus dem Löslichkeits-Gleichgewicht der Schwermetallsulfide - entfernt. Dies wiederum kann entweder durch einfaches Ausgasen von H₂S aus der Wasserphase oder durch einen Oxidationsprozeß erfolgen.

Eine vertiefende Diskussion zu diesem Punkt folgt in Kapitel 3.5; weitere experimentelle Untersuchungen zum besonders auffälligen Verhalten der Sulfide werden in Kapitel 4 am Beispiel des PbS dargestellt.

Wesentlich bessere Übereinstimmungen zwischen Rechnung und Experiment werden hingegen bei den Werten der eingesetzten Oxide und basischen Carbonate erhalten: Ein Vergleich der experimentellen und berechneten Löslichkeiten zeigt, daß in drei von sechs Fällen - nämlich bei CuO, Cu₂CO₃(OH)₂ und Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ - gute bis sehr gute Übereinstimmungen erhalten werden. Die Abweichung zwischen Messung und Rechnung im Fall des Pb₃(CO₃)₂(OH)₂ muß zwar nicht signifikant sein, jedoch fällt auf, daß die experimentellen Konzentrationen eine etwas bessere Übereinstimmung mit dem Wert der berechneten Löslichkeit von PbCO₃ zeigt.

Diese Ergebnisse bestätigen die bisher (s. Tabelle 3-9) angenommenen Gleichgewichte. Um dies kritisch bewerten zu können, soll im folgenden die Güte der Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung näher quantifiziert werden.

3.4.5 Konzentrationsdifferenzen zum berechneten Gleichgewichtszustand

In Tabelle 3-10 werden für die angenommenen Gleichgewichtsphasen die absoluten Konzentrationsdifferenzen zwischen exaktem Gleichgewicht und dem experimentell ermittelten stationären Zustand angegeben (vgl. Tabelle 2-5, Modus 2).

²¹ Bei den berechneten Löslichkeiten von Zn(OH)₂ und Zn(OH)_{2, amorph}, die als einzige Verbindungen um 2 Größenordnungen überstöchiometrisch remobilisiert werden, ist anzumerken, daß diese Ergebnisse nur bedingt auf die Experimente übertragbar sind, da sich hierbei sehr starke Übersättigungen anderer Phasen (*Zinkit*, *Smithonit* und *Hydrozinkit*) einstellen.

²² Unter Verwendung der gemessenen Schwermetall-Konzentrationen und des Löslichkeitsprodukts läßt sich berechnen, daß der theoretisch mögliche Bereich der Sulfid-Konzentrationen (wobei in diesem Bereich korrekterweise von *Aktivitäten* zu sprechen wäre) sich von 10⁻²⁴ bis maximal 10⁻⁹ mol/L tS(-II) erstreckt (abhängig von [tMe] und Bodenkörper).

Tabelle 3-10 : Vergleich zwischen gemessenen Konzentrationen und berechneten Löslichkeiten [experimentelle Daten gemäß Tabelle 3-7, Berechnung mit Programm AWASANT4, künstliches Rheinwasser, $c_{\text{EDTA}} = 5,37 \mu\text{mol/L}$]

eingesetzte Verbindung	Experimentell ermittelter Zustand		Thermodynamisches Gleichgewicht mit der gewählten Phase (nach Sättigungsrechnung)		
	$c_{\text{SM, mess}}$ [$\mu\text{mol/L}$]	Phase mit gering(st)em SI	$c_{\text{SM, ber.}}$ [$\mu\text{mol/L}$]	absolutes Δc [$\mu\text{mol/L}$]	rel. Differenz
Pb-Sulfid	3,0	Berechnung nicht sinnvoll, da kein stationärer Zustand erreicht wurde			
Pb-Oxid	2,5	Berechnung nicht sinnvoll, da kein stationärer Zustand erreicht wurde			
bas. Pb-Carb.	$6,3 \pm 0,2$	<i>Cerussit</i>	6,298	- 0,002	+ 0,03 %
Cu-Sulfid	$10 \pm 0,5$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	10,980	- 0,98	- 8,93 %
Cu-Oxid	$5,9 \pm 0,2$	<i>Tenorit</i>	5,924	- 0,024	- 0,41 %
bas. Cu-Carb.	$6,0 \pm 0,3$	<i>Malachit</i>	6,119	- 0,119	- 1,94 %
		<i>Tenorit</i>	5,924	0,076	+ 1,28 %
Zn-Sulfid	$3,9 \pm 0,8$	<i>Smithonit</i>	(Berechnung unsicher, s.Kapitel 3.5.2)		
Zn-Oxid	55 ± 1	<i>Zinkit</i>	53,96	- 0,34	+ 0,63 %
bas. Zn-Carb.	20 ± 1	<i>schl. kr. Hydrozinkit</i>	(Berechnung unsicher, s.Kapitel 3.5.2)		

Rel. Diff. = $(c_{\text{SM, mess}} / c_{\text{SM, Ber}} - 1) \times 100$

Der Vergleich zwischen den gemessenen und berechneten Werten von [tMe] zeigt eine gute bis sehr gute Übereinstimmung; die ermittelten Differenzen liegen - mit Ausnahme von $\text{CuS}/\text{Cu}(\text{OH})_2$ - im Bereich der Meßgenauigkeit. Dies bestätigt, daß die nach 10 Tagen Versuchsdauer ermittelten Schwermetall-Konzentrationen offensichtlich durch Löslichkeits-Gleichgewichte mit den bisher postulierten Phasen (s. auch Tabelle 3-9) als Bodenkörper bestimmt werden.

Im Fall $\text{CuS}/\text{Cu}(\text{OH})_2$ zeigt die in **Abbildung 3-2** erkennbare leicht ansteigende Cu-Konzentration, daß der Gleichgewichtszustand nach 10 Tagen noch nicht vollständig erreicht ist; hierdurch kann die relativ große Differenz (-10 %) zum Gleichgewichtszustand erklärt werden.

- Der Fall *Tenorit* / *Malachit*

Eine spezielle Situation ergab sich in den beiden Versuchen mit CuO (*Tenorit*) und $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (*Malachit*): In beiden Versuchen stellten sich nahezu identische Konzentration ein ($c_{\text{Cu}} = 5,9 \pm 0,2$ bzw. $6,0 \pm 0,3 \mu\text{mol/L}$). Die Konzentrationsdifferenz zwischen den Mittelwerten der beiden Versuchsreihen (jeweils Doppelversuche !) liegt mit $\Delta c = 0,1 \mu\text{mol/L}$ unterhalb der Meßgenauigkeit; analytisch konnten die beiden Fälle daher nicht unterschieden werden. Die durchgeführten Berechnungen zeigten, daß der experimentell eingestellte Zustand (pH , pCO_2) zufälligerweise nahezu exakt im Koexistenzbereich beider Phasen *Tenorit* bzw. *Malachit* liegt. Die zahlenmäßige, geringfügig bessere Übereinstimmung der relativen Differenz bei der Annahme von *Tenorit* als löslichkeitsbestimmender fester Phase in den Berechnungen kann nicht als signifikant bezeichnet werden kann (vgl. Tabelle 3-10).

Die Annahme eines Gleichgewicht mit *Tenorit* steht allerdings in Übereinstimmung mit Literaturdaten, nach denen *Azurit* bei hohen, *Malachit* bei mittleren und *Tenorit* bei niederen CO_2 -Partialdrücken thermodynamisch stabil ist [SCHINDLER *et al.*, 1968; STUMM/MORGAN, 1970]. Der Umwandlungspartialdruck von *Tenorit* zu *Malachit* beträgt laut SCHINDLER $\text{pCO}_2 = 4,8 \text{ mbar}$ ($\log \text{pCO}_2 = -2,32 \pm 0,20$ entspr. $7,6 - 3,0 \text{ mbar}$); somit liegt der experimentelle Zustand ($\text{pCO}_2 = 2,6 \text{ mbar}$, s. Tabelle 3-7) um ca. 2 mbar im Stabilitätsbereich des Tenorits.²³

²³ Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß die Umwandlung wahrscheinlich sehr langsam vor sich gehen wird, da - aufgrund der geringen Differenz zum Gleichgewichtszustand - die treibende Kraft der Reaktion relativ ist, so daß über längere Zeit hinweg die meßbare Metallkonzentration noch von der jeweils eingesetzten Verbindung bestimmt wird. Außerdem handelt es sich hierbei um eine heterogene Feststoffumwandlungs-Reaktion, die ohnehin diffusionsverzögert verläuft.

3.4.6 Berechnung der Speziesverteilung in der Wasserphase

Um den Einfluß von EDTA auf die Speziations-Gleichgewichte beurteilen zu können, wurden mit dem Programm AWASANT4 die Schwermetall-Speziationen in den jeweiligen Wasserphasen berechnet (für die bei Versuchsende ermittelten Schwermetall-Konzentrationen).

Die Ergebnisse zeigten, wie **Abbildung 3-4** graphisch veranschaulicht, daß in 6 von 9 Fällen eine nahezu 100 %-ige, stöchiometrische Umsetzung des Schwermetalls mit der zugesetzten EDTA-Menge erfolgt. Ausnahmen sind lediglich die Fälle mit unterstöchiometrischer Remobilisierung (PbO, PbS, ZnS), bei denen sehr wahrscheinlich noch kein Gleichgewichtszustand erreicht worden ist. In der Legende der **Abbildung 3-4** sind zwar alle in den Berechnungen berücksichtigten Spezies aufgeführt (kleine Schrift), da die Mehrzahl von diesen allerdings nur Konzentrationen von weit unterhalb 10^{-6} mol/L aufweisen, sind deren Anteile in der Graphik nicht mehr zu erkennen.

Dominierende Spezies (d.h. mit Anteilen > 10%, fette Schrift in **Abbildung 3-4**) sind bei Blei und Kupfer lediglich die EDTA- und Carbonato-Komplexe, die im Falle des Zinks um einen zusätzlichen Anteil von über 60 % freiem Kation ergänzt werden.

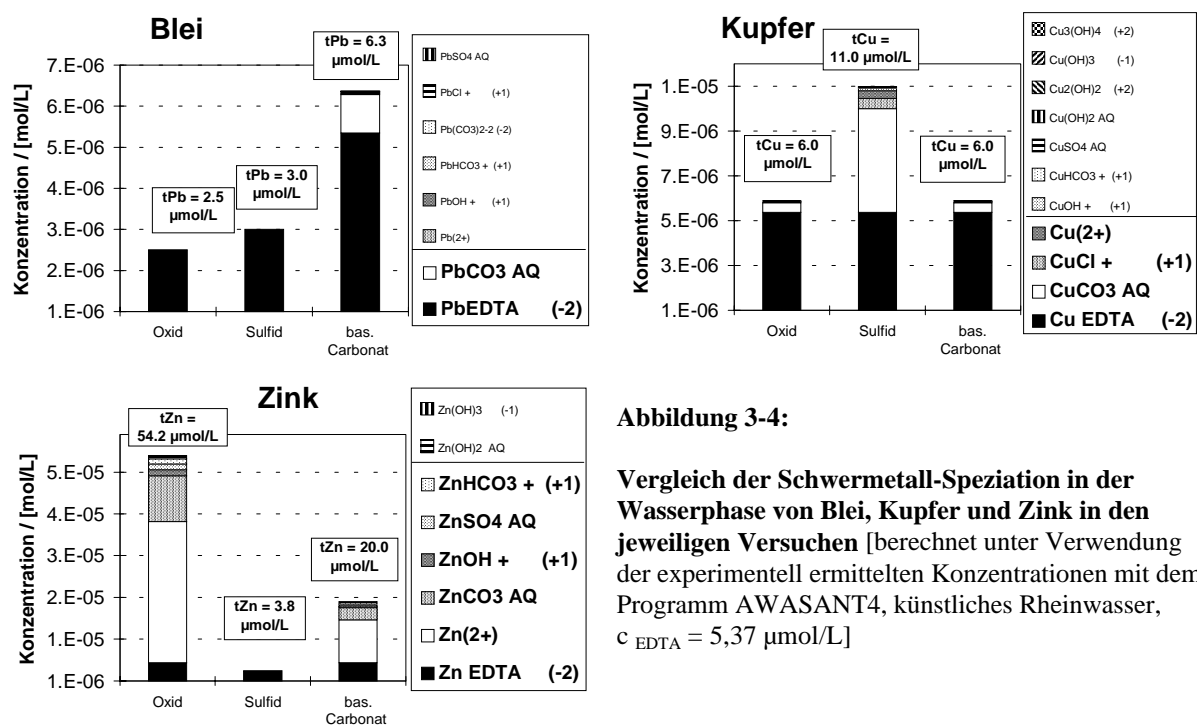


Abbildung 3-4:

Vergleich der Schwermetall-Speziation in der Wasserphase von Blei, Kupfer und Zink in den jeweiligen Versuchen [berechnet unter Verwendung der experimentell ermittelten Konzentrationen mit dem Programm AWASANT4, künstliches Rheinwasser, $c_{\text{EDTA}} = 5,37 \mu\text{mol/L}$]

Die gemessene Metallkonzentration (tMe) setzt sich aus einer konstanten 'Sockel'-Konzentration (die bei Erreichen des Gleichgewichts durch je $5,37 \mu\text{mol/L}$ Me-EDTA-Komplex gebildet wird) und einem variablen Anteil, der von der eingesetzten Schwermetall-Verbindung abhängig ist, zusammen. Dies bedeutet, daß die stoffspezifische Löslichkeit durch Zugabe von EDTA um stöchiometrische Beträge erhöht wird. Unter gewässerökologischen Gesichtspunkten folgt aus den bisherigen Ergebnissen, daß Schwermetalle durch keine der untersuchten Bindungsformen vor einer Remobilisierung durch starke Komplexbildner geschützt werden können; (inwieweit die Sulfide hierbei eine Ausnahme darstellen, wird in Kapitel 4 am Beispiel des PbS dargestellt).

3.4.7 Vergleich der Programme AWASANT4 / MINEQL+

Um die Verlässlichkeit des verwendeten Programms AWASANT4 zu testen, wurden Vergleichsrechnungen mit dem international anerkannten Programm MINEQL+ V3.0²⁴ [SCHECHER, 1992; WESTALL *et al.*, 1976; MOREL, 1972] durchgeführt. Es zeigte sich, daß mit beiden Programmen vergleichbare Ergebnisse erhalten werden.

Exemplarisch wird dies für den Fall des basischen Bleicarbonats in Tabelle 3-11 dargestellt. Die Unterschiede bezüglich der berechneten Gleichgewichtskonzentration belaufen sich auf 3 %; die Differenzen für die Konzentrationen der einzelnen Spezies liegen in einem durchschnittlich Bereich von ca. 50 % (Pb), die maximale Differenz einer einzelnen Spezies liegt bei einem Faktor von ≈ 3 . Generell ist hierzu anzumerken: Die absoluten Abweichungen einzelner Schwermetall-Spezies sind, da es sich bei den Berechnungen um Konzentrationen in einer Größenordnung von bis zu 10^{-9} mol/L handelt, nur minimal und analytisch nahezu nicht relevant; die errechneten Größenordnungen stimmen i.a. überein.

Auffallend ist die starke Differenz bei der $t\text{CO}_3$ -Konzentration, die wahrscheinlich aus den unterschiedlichen Programm-Algorithmen resultiert (s. Fußnote 24). Vergleicht man die berechneten Gleichgewichtskonzentrationen ($t\text{Pb}_{\text{gel.}}$) wiederum mit den experimentell ermittelten Daten (c_{Eingabe}), so zeigt der mit dem Programm AWASANT4 berechnete Wert eine leicht bessere Übereinstimmung mit dem Experiment.

Tabelle 3-11 : Vergleich der beiden Rechenprogramme AWASANT4 und MINEQL+ bei der Berechnung der Löslichkeit von Bleicarbonat [künstliches Rheinwasser, $c_{\text{EDTA}} = 5,37 \mu\text{mol/L}$]

		MINEQL +		AWASANT4		Δ absolut	Δ relativ
Pb	$t\text{Pb}_{\text{gel.}}$	6,19E-6		6,37E-6		-1.8E-07	3%
	$t\text{CO}_3$	1,46E-3		2,058E-3		-6.0E-04	29%
	Bodenkörper (lt. Rechnung)	Cerussit		Cerussit		n	-
$c_{\text{Eingabe}} = 6,3\text{E-}6 \text{ mol/L}$	Speziation	Spezies	Anteil	Spezies	Anteil		
		PbEDTA (-2)	4.79E-06	PbEDTA (-2)	5,35E-06	-5.6E-07	10%
		PbCO ₃ AQ (0)	1.29E-06	PbCO ₃ AQ (0)	0,93E-06	3.6E-07	-39%
		Pb (2+)	3.33E-08	Pb (2+)	2,61E-08	7.2E-09	-28%
		PbOH + (+1)	2.69E-08	PbOH + (+1)	1,93E-08	7.6E-09	-39%
		PbHCO ₃ (+1)	2.34E-08	PbHCO ₃ (+1)	2.75E-08	-4.1E-09	15%
		Pb(CO ₃) ₂ (-2)	1.54E-08	Pb(CO ₃) ₂ (-2)	9,48E-09	5.9E-09	-62%
		PbCl (+1)	3.63E-09	PbCl (+1)	2,76E-09	8.7E-10	-32%
		PbSO ₄ AQ (0)	3.08E-09	PbSO ₄ AQ (0)	1,06E-09	2.0E-09	-191%

3.5 Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse

3.5.1 Ergebnisse, die für alle eingesetzten Verbindungen gelten

Die Remobilisierungsversuche mit künstlichen Sedimentschichten zeigten, daß alle eingesetzten schwerlöslichen Schwermetallverbindungen aus einer ruhenden Sedimentschicht durch EDTA in einer stöchiometrischen Größenordnung remobilisiert werden. Zeitlich konstante Konzentrationen stellen sich bei den Cu-Verbindungen nach wenigen Tagen, bei den Zink-Verbindungen nach ca. einer Woche ein; zwei von drei Blei-Verbindungen hatten

²⁴ Der Nachteil des MINEQL-Programms war, daß es für geochemische Anwendungen entwickelt wurde und daher keine umfassende Berücksichtigung des *m-Wert-Konzeptes* (vgl. Kapitel 2.4.1) ermöglicht; hieraus ergeben sich prinzipielle Fehlermöglichkeiten bei der Durchführung wasserchemischer Berechnungen. Darüber hinaus erschweren die - auf einem FORTRAN-Code basierenden - umfangreichen Ausgabedateien eine überschaubare vergleichende Betrachtung der Ergebnisse erheblich, da diese getrennt von den Eingabegrößen und -parametern vorliegen.

nach 10 Tagen Versuchsdauer erst ca. 50 % des anzunehmenden Gleichgewichtswertes erreicht.

Die Anwesenheit des starken Komplexbildners EDTA führt in den meisten Fällen (Ausnahme: Sulfide) dazu, daß die spezifischen Löslichkeiten der Schwermetallverbindungen etwa stöchiometrisch um die vorgelegte EDTA-Konzentration erhöht werden. Speziations-Berechnungen zeigen, daß die im stationären Zustand gemessenen Schwermetall-Konzentrationen überwiegend aus $5,37 \mu\text{mol/L MeEDTA}^{2-}$ sowie unterschiedlichen Anteilen der Spezies MeCO_3^0 (im Falle des Zinks zusätzlich der Spezies Me^{2+}) gebildet werden. Je nachdem, ob die eingesetzte Verbindung eine hohe oder geringe Löslichkeit besitzt, führt dies - relativ betrachtet - zu einer geringen (z.B. im Fall von ZnCO_3 als eingesetzter Verbindung) oder beträchtlichen (z.B. im Fall von PbCO_3) Erhöhung der Schwermetallkonzentration durch den Komplexbildner. Dies bedeutet, daß selbst schwerlösliche, anorganische Schwermetallverbindungen durch EDTA remobilisiert werden und in offenen, durchströmten System (wie z.B. einem Fließgewässersediment oder einem Grundwasserleiter) durch vorhandenes EDTA eine kontinuierliche Auslaugung der Schwermetalle erfolgen kann.

Für die Mehrzahl der Experimente konnte durch einen Vergleich der experimentellen Werte mit berechneten Konzentrationen gezeigt werden, daß die gemessenen Konzentrationen im allgemeinen nicht der Löslichkeit der eingesetzten Verbindung selbst entsprechen, sondern auf eine feste Phase zurückgeführt werden können, die erst im Verlauf des Experiments gebildet wurde. Eine Übersicht über die als löslichkeitsbestimmend angesehenen festen Phasen bietet Tabelle 3-12; eine ausführliche Diskussion zu den einzelnen Verbindungen und den anzunehmenden Reaktionen erfolgt in Kapitel 3.5.2 und 3.5.3. Die ermittelten Differenzen zwischen Rechnung und Experiment waren minimal und lagen innerhalb der experimentellen Meßgenauigkeit (s. Tabelle 3-10).

Tabelle 3-12 : Gegenüberstellung der experimentell eingesetzten Verbindungen mit denjenigen Phasen, mit denen diese sich aufgrund von Berechnungen im Gleichgewicht befinden [AWASANT4, künstliches Rheinwasser, $c_{\text{EDTA}} = 5,37 \mu\text{mol/L}$]

eingesetzte Verbindung	mit sich selbst im Gleichgewicht	Zustand nach 10 Tagen	angenommene löslichkeitsbestimmende feste Phase
PbS , <i>Galenit</i>	nein	nicht stationär	wahrsch. <i>Cerussit</i>
PbO , <i>gelb</i> , <i>Massicot</i>	nein	nicht stationär	wahrsch. <i>Cerussit</i>
Pb₃(CO₃)₂(OH)₂ , <i>Hydrocerussit</i>	nein	stationär	PbCO₃ , <i>Cerussit</i>
CuS , <i>Covellin</i>	nein	stationär	Cu(OH)₂
CuO , <i>Tenorit</i>	ja	stationär	CuO , <i>Tenorit</i>
Cu₂CO₃(OH)₂ , <i>Malachit</i>	? *	stationär	CuO , <i>Tenorit</i> oder <i>Malachit</i>
ZnS , <i>Sphalerit</i>	nein **	stationär	ZnCO₃ , <i>Smithsonit</i>
ZnO , <i>Zinkit</i>	nein *	stationär	ZnCO₃ , <i>Smithsonit</i>
Zn₅(OH)₆(CO₃)₂ , <i>Hydrozinkit</i>	? *	stationär	Zn₅(OH)₆(CO₃)₂ , <i>Hydrozinkit</i>

* hierzu nähere Erläuterung notwendig, s. Kapitel 3.5.2
 ** hierzu nähere Erläuterung notwendig, s. Kapitel 3.5.3

Die starke, leicht überstöchiometrische Remobilisierung liegt für die Oxide und Carbonate im Bereich der Erwartungen (vgl. Kapitel 3.2), da diese sie durch relativ hohe Löslichkeiten gekennzeichnet sind. Eine stöchiometrische Auflösung der Carbonate und Oxide von Pb, Cu und Zn in EDTA-Lösungen konnte auch von [STOLYAROV /VINOGRADOVA, 1968] nachgewiesen werden, allerdings betrug die dort verwendeten EDTA-Konzentrationen 0,25 Mol/L, so daß der zusätzliche, viel geringere Beitrag der nicht-EDTA-abhängigen Eigenlöslichkeit der Verbindungen nicht bemerkt werden konnte. Die Sonderstellung der Sulfide wird separat in Kapitel 3.5.3 behandelt.

Generell ist anzunehmen, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht der gesamte Feststoff reagiert hat, sondern die Reaktionsprodukte lediglich die äußere Oberfläche der eingesetzten Verbindungen bedecken und die Umwandlung erst langsam (da stark diffusionslimitiert) ins Innere der Partikel fortschreitet. Das Sediment enthält folglich neben der eigentlichen stabilen Phase immer noch die eingesetzte Phase (welche unter den vorliegenden Bedingungen instabil bzw. leichter löslich ist als die stabile Phase). Der innerhalb der Versuchsdauer erreichte Zustand des Gesamtsystems ist somit kein echter Gleichgewichtszustand, sondern entspricht einem stationären Zustand aus Auflösung und Fällung.

Die in einigen Fällen beobachteten Differenzen zwischen eingesetzter Phase und anzunehmender Gleichgewichtsphase bestätigen die Aussage von [MARANI *et al.*, 1995], wonach im allgemeinen Fall bei der Vorhersage von Schwermetall-Konzentrationen in aquatischen System, die auf der Berechnung von Löslichkeitsgleichgewichten aufbauen, große Sorgfalt geboten ist - insbesondere bezüglich der Auswahl der Löslichkeitsbestimmenden Phasen und Reaktionen.

Die Ermittlung der Löslichkeitsbestimmende Phase erfolgte in allen Fällen lediglich durch Speziations- und Löslichkeitsberechnungen, da die erhaltenen guten Übereinstimmungen mit den experimentellen Werten ein ausreichend sichere Identifikation ermöglichten. In Anbetracht dieser Ergebnisse und des geringen Gehaltes der gebildeten Phase in der Quarzmatrix ($\leq 1\%$) erschien eine weitergehende Untersuchung des Feststoffs mit XRD als nicht sinnvoll; der in diesem Fall sicher zweckmäßige Einsatz oberflächenanalytischer Methoden (z.B.: XPS, STM, SIMS, SNMS) hätte den Rahmen dieser Experimente jedoch weit übertroffen.

3.5.2 Erläuterungen zu den Löslichkeitsbestimmenden Phasen bei Einsatz der Oxide und basischen Carbonate

Bei beiden Verbindungsklassen ist die Tendenz zu erkennen, die unter den gewählten Versuchsbedingungen am schwersten lösliche Carbonat- bzw. Oxid-Phase auszubilden:

a) Blei

Im Fall von PbO und $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ist die Bildung von PbCO₃ (Cerussit) als Löslichkeitsbestimmende Phase anzunehmen, wobei im Fall des PbO eine deutlich langsamere Reaktionsgeschwindigkeit zu erkennen ist.

b) Kupfer

Bei den eingesetzten Cu-Verbindungen CuO und $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ wird die Löslichkeit wahrscheinlich nur durch eine dieser beiden Phasen bestimmt. Beide Verbindungen führten zu nahezu gleichen Konzentrationen in der Wasserphase, die experimentell nicht unterschieden werden konnten ($5,9 \pm 0,2$ bzw. $6,0 \pm 0,3 \mu\text{mol/L}$). Speziations- und Löslichkeitsberechnungen ergaben, daß der experimentelle Zustand (pH, p_{CO_2}) sehr nahe am Koexistenzbereich der beiden Phasen lag. Die Löslichkeit kann also durchaus durch die jeweils eingesetzte Phase bestimmt worden sein, da die Umwandlungsgeschwindigkeit hierbei nur gering ist. Bei Annahme der Literaturangaben von SCHINDLER über einen Umwandlungs- CO_2 -Partialdruck von 4,8 mbar ist jedoch - thermodynamisch gesehen - in beiden Fällen die Bildung von CuO (Tenorit) zu erwarten [SCHINDLER *et al.*, 1968]; dies wird in Ansätzen durch die eigenen Werte experimentell bestätigt (s. Kapitel 3.4.5).

c) Zink

Im Fall von ZnO und $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ als eingesetzter Verbindung werden entgegen den Erwartungen ²⁵ zwei unterschiedliche, zeitlich konstante Konzentrationen erreicht. (Der Fall ZnS, der erst im Anschluß bei den Sulfiden näher besprochen wird, weist sogar eine weitere verschiedene, dritte Zn-Konzentration auf. Die gemessenen Konzentrationen betragen $[tZn] = 3,9 \pm 0,8$ (ZnS), 20 ± 1 (basisches Zinkcarbonat) und $55 \pm 1 \mu\text{mol/L}$ (ZnO). Die erhältlichen Literaturangaben über die Löslichkeiten der (basischen) Zinkcarbonate waren sehr unbefriedigend und werden daher vor der hieraus resultierenden Interpretation der Ergebnisse dargestellt:

Selbst in der neusten Version des Programm MINEQL+ (V 3.0, 1994), in dem 19 verschiedene, feste Zinkphasen ²⁶ berücksichtigt werden, sind nur die Zinkcarbonate $ZnCO_3$ und $ZnCO_3 \cdot H_2O$ aufgeführt - die Verbindung $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ fehlt. Um mit AWASANT4 eigene Berechnung durchführen zu können, wurde nach Literaturdaten zur Löslichkeit dieser Verbindung gesucht; hierbei zeigte sich folgendes: Von den wenigen Arbeiten bezüglich $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ (lt. einer aktuellen CAS-online-Recherche der erfaßten Publikationen seit 1967 insgesamt 129 Arbeiten) behandeln nur fünf Publikationen die Löslichkeit dieser Verbindung: Eigene Konstanten werden bei ZACHARA *et al.* angegeben, alle übrigen Arbeiten zitieren und verwenden größtenteils die - fundamentale - Arbeit von SCHINDLER *et al.* aus dem Jahr 1969. Aus der gesamten Literatur standen - ergänzt durch Literaturverweise - lediglich drei unabhängig ermittelte Werte des Ionenaktivitätsproduktes von *Hydrozinkit* zur Verfügung, die zudem stark voneinander abweichen:

9,65	SCHINDLER <i>et al.</i> , 1969	(synthetischer <i>Hydrozinkit</i>)
12,94	SANGAMESHWAR/BARNES, 1983	(ΔH - und ΔG -Werte, keine weiteren Angaben)
6,4	ZACHARA <i>et al.</i> , 1989	(natürlicher <i>Hydrozinkit</i>)

Auch bei $ZnCO_3$ erstrecken sich die 6 gefundenen Werte [SMITH, 1918; SAHLI, 1952; BJERRUM *et al.*, 1957; CROCKETT/WINCHESTER, 1966; SCHINDLER *et al.*, 1969; SANGAMESHWAR/BARNES, 1983] über eine ganze Größenordnung; und zwar von $\log IAP = -10,8$ (SCHINDLER) bis zu $\log IAP = -9,87$ (SANGAMESHWAR). Um zu illustrieren, wie stark die Interpretation der Ergebnisse von den erhaltenen Bildungskonstanten abhängt, wurden mit den jeweils größten, mittleren und kleinsten Werten Berechnungen durchgeführt. Das Spektrum der Sättigungsindizes, die sich hieraus für die gemessenen Zn-Konzentrationen ableiten lassen, ist in Tabelle 3-13 zusammengestellt:

²⁵ Die bisherigen Ergebnisse bestätigen die Erwartung, daß sich für jedes Schwermetall - unabhängig von der eingesetzten Verbindung - unter den gegebenen Bedingungen letztendlich lediglich eine löslichkeitsbestimmende Phase bilden sollte; nämlich die unter diesen Bedingungen thermodynamisch stabilste Phase. Dementsprechend sollte sich für jede Versuchsreihe eines Schwermetalls auch nur eine typische Konzentration einstellen.

²⁶ MINEQL+ berücksichtigt folgenden feste Zinkphasen : BIANCHITE ($ZnSO_4 \cdot 6 H_2O$), GOSLARITE ($ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$), SMITHSONITE ($ZnCO_3$), ZINCITE (ZnO), ZINCOSITE ($ZnSO_4$), $Zn_2(OH)_2SO_4$, $Zn_2(OH)_3Cl$, $Zn_3O(SO_4)_2$, $Zn_4(OH)_6SO_4$, $Zn_5(OH)_8Cl_2$, $ZnCl_2$, $ZnCO_3 \cdot 1 H_2O$, $ZnO(ACTIVE)$, $ZnSO_4 \cdot 1 H_2O$ sowie fünf verschiedenen Modifikationen des Zinkhydroxides: $Zn(OH)_2$ (A), $Zn(OH)_2$ (B), $Zn(OH)_2$ (C), $Zn(OH)_2$ (E), $Zn(OH)_2$ (G)

Tabelle 3-13: Berechnete Sättigungsindizes für ZnCO_3 (Smithonit) und $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ (Hydrozinkit) bei Verwendung der jeweiligen Bildungskonstanten K_B , die der Literatur zu entnehmen sind

$\log K_B [\text{ZnCO}_3]$	- 10,792 (Schindler)	- 10,530 (Zachara)	- 9,820 (Crockett)			
$\log K_B [\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6]$	- 74,295 (Schindler)	- 77,560 (Zachara)	- 71,000 (Sangameshwar)			
$c_{\text{SM, exp}} / [\mu\text{mol/L}]$ (eing. Zn-Verbindung)	aus den gemessenen Zn-Konzentrationen resultierende Sättigungsindizes für					
	$\text{SI}_{\text{ZnCO}_3}$	$\text{SI}_{\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6}$	$\text{SI}_{\text{ZnCO}_3}$	$\text{SI}_{\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6}$	$\text{SI}_{\text{ZnCO}_3}$	$\text{SI}_{\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6}$
3,9 (ZnS)	-4,099	-15,890	-3,138	-12,620	-3,893	-19,18
20 (bas. Zinkcarb.)	0,267	0,033	0,004	3,298	-0,705	-3,262
55 (ZnCO_3)	0,796	2,647	0,533	5,912	-0,176	-0,648

Zu erkennen ist, daß aufgrund der Sättigungsindizes lediglich eine der drei gemessenen Zn-Konzentrationen ($[\text{tZn}] = 20 \mu\text{mol/L}$) einem Gleichgewicht mit einer festen Phase zugeordnet werden kann; diese kann jedoch entweder als $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ (nach SCHINDLER) oder als ZnCO_3 (nach ZACHARA) identifiziert werden.

Noch bis in die 50-er Jahre hinein war das System der (basischen) Zinkcarbonate wenig verstanden: Je nach CO_2 -Partialdruck, Temperatur, Herstellung und Wahl der Edukte konnten mehrere unterschiedliche Produkte erhalten werden, die sich wahrscheinlich auch langsam ineinander umwandeln: So berichtet TERADA, daß aus Suspensionen von basischem Zinkcarbonat sich durch Einleiten von CO_2 zunächst teilweise $\text{Zn}(\text{HCO}_3)_2$ bildet, das sich zu $5 \text{ZnO} \cdot 2 \text{CO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ zersetzt und danach durch CO_2 -Aufnahme in ein wasserhaltiges ZnCO_3 umwandelt [TERADA, 1931a+b in GMELIN, 1956]. Verständlich wird dies durch die Untersuchungen von FEITKNECHT/OSWALD, die bestätigten, daß schon bei einer geringen Änderung der experimentellen Bedingungen ganz unterschiedliche Ergebnisse erhalten werden: Bei $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ kann ein teilweiser Austausch von Carbonat- gegen Hydroxid-Ionen erfolgen. Durch Röntgenstrukturuntersuchungen konnten die Autoren sowohl (a) die Verbindungen $\text{Zn}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Zn}_4(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nachweisen als auch (b) eine Veränderung der Gitterkonstanten durch unterschiedliche Herstellungsverfahren bei $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ feststellen [FEITKNECHT/OSWALD, 1966]. Die unter (a) angegebenen Carbonate sind laut SCHINDLER *et al.* jedoch metastabil.

SCHINDLER *et al.* verwendeten - vermutlich um diese Schwierigkeiten zu umgehen - ein synthetisches Präparat, das bei 90°C gefällt wird und das sich - nach eigenen Angaben - von den bei Raumtemperatur gefällten Verbindungen von FEITKNECHT/OSWALD unterscheidet. Für die von diesen Autoren bei Raumtemperatur hergestellten Verbindungen werden von SCHINDLER *et al.* keine Löslichkeitsdaten angegeben; auch in der moderneren Literatur konnten keine gefunden werden.

Nahezu alle genannten Literaturstellen verwenden jedoch die in vielen Nachschlagewerken für $\text{ZnCO}_3 / \text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ angegebenen und (zweifellos sehr gut dokumentierten) Werte von SCHINDLER *et al.* - obwohl die jeweiligen Experimente i.a. nicht bei 90°C durchgeführt wurden - und erwähnen vereinzelt [wie bei ZACHARA *et al.*, 1989 oder PAULSON *et al.*, 1989] eine mehr oder weniger gute Übereinstimmung bzw. Abweichung der experimentellen Daten von den aus den SCHINDLER'schen Daten berechneten Werten. Diese Differenzen sind aufgrund der geschilderten Lage verständlich. Es scheint, daß die Arbeit von FEITKNECHT/OSWALD bei den Autoren der hier betrachteten Publikationen, die meist aus dem angelsächsischen Sprachraum stammen, wenig bekannt geworden ist, denn sie wird in den Literaturverzeichnissen der verwendeten Arbeiten nur in einem einzigen Fall (ZACHARA) zitiert.

Dies erklärt die - auch heute noch - unklare Situation: Von [PAULSON *et al.*, 1989] wird zwar eine schnelle Fällung von $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ innerhalb von 24 h berichtet, hingegen erwähnen sowohl [SCHINDLER *et al.*, 1969] als auch [ZACHARA *et al.*, 1989] Schwierigkeiten (langsame Umwandlung, Entstehung unterschiedlicher fester Phasen) bei der Kristallisation von $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$. [PAULSON *et al.*, 1989] berichten darüber hinaus von einer bei $\text{pH} = 8,2$ -

10,5 erhältlichen Phase, die von diesen als *poorly crystalline hydrozinkite* (PCH) bezeichnet wird. Deren Röntgendiffraktogramm zeigt nur schwache Reflexe von *Hydrozinkit*, das C:Zn-Verhältnis liegt zwischen den Werten von *Hydrozinkit* und ZnO und deren Löslichkeit liegt um den Faktor 2 bis 3 unter einem Wert, wie er aus einem Gleichgewicht mit *Hydrozinkit* erwartet wird²⁷. Am ehesten auf die eigenen Experimente übertragbar sind die Ergebnisse von ZACHARA *et al.*, die ebenfalls in einem CaCO₃-gesättigten System arbeiteten: Sie erhielten ein Produkt der wahrscheinlichen Zusammensetzung Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ (oder dessen Hydrat), dessen Löslichkeit mit der des synthetischen *Hydrozinkits* von SCHINDLER *et al.* übereinstimmt. Die Löslichkeit übertraf hingegen die des natürlichen *Hydrozinkits* und war geringer als die des natürlichen *Smithonits*. Es wird angenommen, daß in CaCO_{3(aq)}/CaCO_{3(s)}-Systemen relativ schnell eine schwach geordnete Form von *Hydrozinkit* (oder seines Hydrates) ausfällt [ZACHARA *et al.*, 1989].

Aufgrund der geschilderten Situation können für die löslichkeitsbestimmenden Phasen im Fall von ZnO und basischem Zinkcarbonat²⁸ nur wahrscheinliche Aussagen über die vermutlichen Reaktionen und Phasen gemacht werden:

Es ist anzunehmen, daß bei Einsatz von ZnO als löslichkeitsbestimmende Phase ZnCO₃ (*Smithonit*)²⁹ (bzw. dessen Hydrat) gebildet wurde; im Fall des eingesetzten basischen Zinkcarbonats scheint ein Löslichkeitsgleichgewicht mit einer Verbindung vorzuliegen, die gemäß SCHINDLER als Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ oder gemäß ZACHARA als schwach geordnete Form eines natürlichen *Hydrozinkits* zu bezeichnen wäre (s. Tabelle 3-13). Für eine weiterführende Diskussion dieses komplexen Themas, die den Rahmen dieses Kapitels sprengen würde, sei auf die erwähnten Arbeiten verwiesen.

3.5.3 Erläuterungen zu den löslichkeitsbestimmenden Phasen bei Einsatz der Sulfide

Bei Einsatz der Sulfide wurden experimentell Schwermetall-Konzentrationen in der gleichen Größenordnung wie mit den Oxiden und Carbonaten erhalten (s. Kapitel 3.3.2). Es war aber eigentlich zu erwarten, daß keine analytisch meßbaren Konzentrationen erreicht werden sollten (vgl. *wasserchemische Berechnungen* in Kapitel 3.4.3), da die entsprechenden Löslichkeitsprodukte sehr gering sind ($24 \leq -\log Lp \leq 45$). Es muß daher davon ausgegangen werden, daß die Sulfid-Phasen nicht löslichkeitsbestimmend sein können. Hieraus ergeben sich folgende mögliche Interpretationen:

- a) Die eingesetzten Verbindungen enthielten leicht lösliche Verunreinigungen (diese können sowohl von der Herstellung stammen als auch durch eine teilweise Oxidation des Sulfids während der Lagerung entstanden sein), die bei Versuchsbeginn schnell gelöst werden und hierdurch eine scheinbare Löslichkeit des Sulfids vortäuschen.
- b) Während des Experimentes erfolgte eine Oxidation der Sulfide (entweder des Feststoffs oder der gelösten Sulfid-Ionen); hierdurch wird die Konzentration der Sulfid-Ionen in

²⁷ Hier sei angemerkt, daß es der praktischen Erfahrung eklatant widerspricht, wenn PAULSON *et al.* der schlecht kristallisierten Verbindung (PCH) eine geringere Löslichkeit zusprechen als dem sog. "*Hydrozinkit*".

²⁸ Da aufgrund der tatsächlich vorliegenden Modifikation berechnete Unsicherheit besteht, wird für diese Verbindung keine Summenformel mehr verwendet.

²⁹ Sowohl AWASANT4 als auch MINEQL+ bestätigen die Bildung von Zinkcarbonat und verwenden eine identische Bildungskonstante, geben allerdings für die betreffende Verbindung unterschiedliche chemische Summenformeln an: ZnCO₃ (lt. AWASANT4) bzw. ZnCO₃ * H₂O (lt. MINEQL+). Es ist anzunehmen, daß es sich hierbei lediglich um einen Benennungsfehler des Programm MINEQL+ handelt, da sowohl nach älteren Literaturangaben die Existenz einer Verbindung ZnCO₃ * H₂O „in keinem Versuch festgestellt werden konnte“ [HÜTTIG *et al.*, 1939, zitiert nach: GMELIN, 1956] als auch durch eine aktuelle Online-Recherche (Datenbank REGISTRY des *Chemical Abstract Service*, Stand 25.8. 1996) keine Verbindung dieser Zusammensetzung gefunden werden konnte. Es wird daher die Verbindung ZnCO₃ (*Smithonit*) als löslichkeitsbestimmender Bodenkörper angegeben.

der Wasserphase so stark vermindert, daß die resultierende Löslichkeit nicht mehr durch das Schwermetallsulfid limitiert wird.

- c) Prinzipiell wäre auch eine Verringerung der Sulfid-Konzentration in der Wasserphase durch einfaches Ausgasen von H₂S möglich. Daß dieser Aspekt aber nicht entscheidend ist, wird im folgenden Kapitel 4 am Beispiel des PbS gezeigt (nachgewiesener Anstieg der Sulfat-Konzentration).

Um die unter (a) dargestellte Interpretation zu überprüfen, wurden im Anschluß an die Experimente alle drei eingesetzten Sulfide auf leicht lösliche Sulfatverunreinigungen überprüft: Hierzu wurde das Sulfid kurz in dest. Wasser suspendiert, die Suspension nach 5 Minuten filtriert (0,45 µm), mit HNO₃ angesäuert und mit BaCl₂-Lösung qualitativ auf Sulfat geprüft. Es zeigte sich hierbei, daß bei PbS und ZnS kein Niederschlag ausfiel. Bei CuS war der Sulfat-Nachweis jedoch positiv. Dies bedeutet, daß in diesem Fall die vermutete Eduktkontamination vorhanden war und hierdurch das starke und schnelle Ansteigen der Cu-Konzentration im Versuch mit CuS zu erklären ist (s. **Abbildung 3-2**).

Bei den anderen beiden Sulfiden (ZnS und PbS) ist folglich anzunehmen, daß eine Oxidation der Sulfide gemäß Interpretation (b) erfolgt; diese führt zur Bildung von leichter löslichen Verbindungen, wobei die maximale Konzentration allerdings durch die Ausbildung von oxidischen bzw. carbonatischen Phasen limitiert wird. Ähnliche Verhältnisse sind aus dem Problemfeld von Minenabwässern bekannt, die hohe Gehalte an Schwermetallen und Sulfat (z.T. auch weiteren S_xO_y-Verbindungen) enthalten, welche durch Oxidation der sulfidischen Erze gebildet werden [z.B.: TINGLE *et al.*, 1993; PLATE, 1994; HUDSON-EDWARDS *et al.*, 1996]. Das Löseverhalten schwerlöslicher Schwermetallsulfide wurde daher am Beispiel des Bleisulfids noch detaillierter untersucht (vgl. hierzu Kapitel 4).

Durch die bei CuS vorliegende Eduktkontamination lassen sich auch die stark unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten verstehen (s. **Tabelle 3-14**). Der Unterschied zwischen ZnS und PbS steht in Übereinstimmung mit Angaben von RIMSTIDT *et al.*. Diese konnten zeigen, daß Reaktionsgeschwindigkeiten, Reaktionsordnungen und Aktivierungsenergien für die Oxidation verschiedener Sulfidminerale³⁰ sehr stark variieren und somit auf stark unterschiedliche Reaktionsmechanismen hinweisen. Die in jener Arbeit angegebenen Aktivierungsenergien (s. Fußnote 30) bestätigen die eigenen Messungen einer sehr langsamen Reaktion für PbS und einer schnelleren Reaktion für ZnS; CuS wurde dort nicht untersucht [RIMSTIDT *et al.*, 1992]. Anzumerken ist hierbei, daß die Reaktionsgeschwindigkeit - da es sich hierbei um heterogene Reaktionen handelt - auch stark durch physikalische Parameter (Korngröße, Rührgeschwindigkeit, etc.) beeinflusst wird.

Tabelle 3-14 : Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit der eingesetzten Sulfide

	PbS	CuS	ZnS
Zeit bis zum Erreichen von 50 % Umsatz bezügl. der EDTA-Remobilisierung *	≈ 8 Tage	≤ 1 Stunde	≈ 1 Tag
* da nicht in allen Fällen ein stationärer Zustand erreicht worden ist, wurde der 50%-ige Umsatz als Bezugspunkt gewählt			

Faßt man die bisherigen Erkenntnisse und experimentellen Ergebnisse zusammen, so ergeben sich für die drei untersuchten Sulfide folgende Interpretationen des gemessenen, zeitlichen Konzentrationsverlaufs (s. **Abbildung 3-2**):

³⁰ Untersucht wurde die Oxidation von PbS, ZnS und anderen Sulfidmineralen durch Fe(III) bei pH = 2; unter den gewählten Reaktionsbedingungen wird für PbS eine Aktivierungsenergie von 40 kJ/mol angegeben, was auf eine Kontrolle der Reaktionsgeschwindigkeit durch eine chemische Reaktion spricht, während eine Aktivierungsenergie für Sphalerit (ZnS) von 27 kJ/mol eher auf eine Diffusionskontrolle (Erwartungswert = 20 kJ/mol) hinweist.

a) Blei

Bei Bleisulfid erfolgt eine langsame Umwandlung, denn selbst nach 10 Tagen sind erst ≈ 50 % der wahrscheinlichen Gleichgewichtskonzentration erreicht worden. Da der Konzentrationsverlauf nahezu identisch zum Versuch mit PbO ist, kann vermutet werden, daß zunächst eine Oxidation zu PbO eintritt. Dieses wiederum unterliegt einer Folgereaktion mit gelöstem Carbonat und bildet hierdurch als Löslichkeitsbestimmende Phase Cerussit PbCO_3 (der experimentelle Nachweis der Bildung von PbCO_3 aus PbS wird im folgenden Kapitel 4 beschrieben).

b) Kupfer

Bei Kupfersulfid ergeben Löslichkeitsberechnungen, daß die gemessene hohe Kupferkonzentration mit dem Löslichkeitsprodukt von Cu(OH)_2 interpretierbar ist. Es ist anzunehmen, daß die schnelle Remobilisierung (Eduktkontamination), verbunden mit einem Fehlen von Kristallisationskeimen (da im System weder CuO noch Malachit vorhanden waren) die starke Übersättigung (vgl. Tabelle 3-8) bezüglich dieser beiden Phasen ermöglichte. Die Ausbildung der thermodynamisch stabilen Verbindungen CuO bzw. $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ist - in Übereinstimmung mit Beobachtungen von [SCHINDLER *et al.*, 1968] - offensichtlich gehemmt und/oder erfolgt sehr langsam. Auch diversen Präparationsverfahren für CuO ist zu entnehmen, daß hierbei durch Laugenzugabe üblicherweise zunächst metastabiles Cu(OH)_2 gefällt wird, welches sich erst durch längeres Erhitzen/Kochen zu CuO dehydratisieren läßt [GMELIN, 1958].

c) Zink

Zinksulfid scheint, wie Bleisulfid, einer relativ langsamen Oxidation zu unterliegen. Hierdurch wird - wie die Löslichkeitsberechnungen andeuten - die Bildung von kristallinem ZnCO_3 (Smithonit) als Löslichkeitsbestimmender Phase ermöglicht. Dieser Versuchsansatz, bei dem als einzigem von drei untersuchten Zinkverbindungen das thermodynamisch favorisierte Produkt Smithonit gebildet wird, kann folgendermaßen verstanden werden: Die Fällung von kristallinem Smithonit erfolgt unter Laborbedingungen nur schwer [s. SCHINDLER *et al.*, 1969], da i.a. aus übersättigten Lösungen gefällt wird. Die langsame Oxidation des vorliegenden ZnS kann aber dazu führen, daß nur eine minimale Übersättigung erreicht wird; hierdurch wird eine langsames und gleichmäßiges Kristallwachstum gefördert (Oxidationsgeschwindigkeit $<$ oder \approx Kristallwachstumsgeschwindigkeit). Ferner kann eine Förderung der Kristallkeimbildung durch die Quarzmatrix nicht ausgeschlossen werden.

4 Löslichkeit von PbS in EDTA-haltiger Lösung

Die experimentellen Ergebnisse aus Kapitel 3 zeigten bei allen eingesetzten Schwermetall-Sulfiden (PbS, CuS und ZnS) eine (zunächst) unerwartet starke Remobilisierung. Diese stand allerdings im Widerspruch zu den Erkenntnissen, die zwischenzeitlich aus den Experimenten mit natürlichen Sedimenten (vgl. Kap. 5 und 6) erhalten worden waren, welche eine starke Fixierung von Schwermetallen durch Sulfide anzeigten. Da die daraufhin durchgeführten Speziations- und Löslichkeitsberechnungen (vgl. Kapitel 3.4) auf Löslichkeitsgleichgewichte mit Carbonaten hindeuteten, waren diesbezüglich weitere Experimente notwendig.

Die folgenden Untersuchungen wurden am Beispiel des PbS durchgeführt; es sollte hierbei insbesondere geklärt werden, ob unter den bisherigen Versuchsbedingungen eine Oxidation der Sulfide erfolgen konnte und ob sich die bisherige Annahme der Bildung von PbCO_3 , bestätigen lassen würde. Da weniger die Simulation natürlicher Bedingungen sondern vielmehr eine schnelle Gleichgewichtseinstellung erwünscht war, wurde in allen folgenden Experimenten ausschließlich mit suspendiertem Feststoff gearbeitet. In einer ersten Versuchsreihe wurde - noch unter aeroben Bedingungen - die Geschwindigkeit und das maximale Ausmaß der Auflösungsreaktion bei unterschiedlichen EDTA-Konzentrationen untersucht. In einem zweiten Versuch wurde gezielt der Einfluß des Sauerstoffs auf die Remobilisierung von PbS überprüft: Zunächst wurde unter Schutzgas die maximale Remobilisierung unter anaeroben Bedingungen ermittelt, danach wurde der Versuch unter einer 100%-igen Sauerstoff-Atmosphäre fortgesetzt.

4.1 Löslichkeit bei verschiedenen EDTA-Konzentrationen

Ziel der ersten Untersuchungen war es, eine stöchiometrische Remobilisierung des Bleis bei unterschiedlicher EDTA-Konzentrationen experimentell zu belegen.

4.1.1 Experimentelles

Die Experimente orientierten sich weitestgehend an den bisherigen Versuchen (vgl. Kapitel 3.1): Drei parallel betriebene Reaktoren (Typ A, s. **Abbildung 2-8**) enthielten in 1 Liter Modellwasser (*künstliches Rheinwasser*, lt. **Tabelle 2-4**), EDTA-Konzentrationen von null, 0,5 und 2,0 mg/L $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und je 1 g suspendiertes PbS (Fa. Merck). Die Konstanthaltung des pH-Wertes erfolgte nach dem beschriebenen Verfahren (vgl. Kapitel 2) durch Überströmen mit einem Gemisch aus *synthetischer Luft* und CO_2 ($p_{\text{CO}_2} = 2,36$ mbar). Die Bestimmung der Blei-Konzentration erfolgte durch AAS-Messung (Probenvolumen = 10 mL, Filtration durch 0,45 μm).

4.1.2 Ergebnisse

Wie **Abbildung 4-1** zeigt, haben sich in allen drei Versuchsansätzen schon nach wenigen Stunden zeitlich konstante Blei-Konzentrationen eingestellt. In den EDTA-haltigen Wasserphasen (Mitte und rechts) erreicht die Blei-Konzentration Werte, die - bezüglich der vorgelegten EDTA-Konzentration - leicht über einen stöchiometrischen Umsatz hinaus gehen. Auch im EDTA-freien Versuch stellte sich eine geringe - aber meßbare - Blei-Konzentration ein.

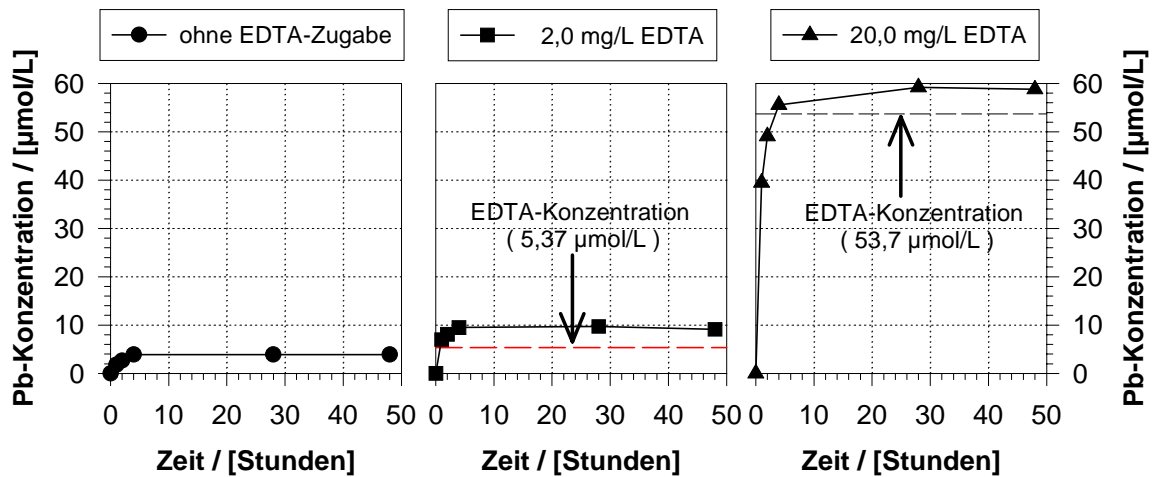


Abbildung 4-1: Zeitlicher Verlauf der Blei-Konzentrationen bei Suspension von PbS in einer aeroben Wasserphase [1 g/L PbS; künstliches Rheinwasser, T = 25,0°C]

In allen drei Experimenten liegen die erreichten Blei-Konzentrationen um 3 bis 4 Größenordnungen über Werten, die einem Löslichkeitsgleichgewicht mit PbS entsprechen ($t_{Pb_{GG}} \text{ mit } PbS \approx 0,007 \mu\text{mol/L}$). Es bestätigen sich somit die bisherigen Ergebnisse (Kapitel 3.5), wonach PbS nicht als löslichkeitsbestimmende Phase wirkt.

Betrachtet man die Differenzen zwischen gemessener Pb-Konzentration und vorgelegter EDTA-Konzentration (s. Tabelle 4-1), so ist festzustellen, daß die nicht durch EDTA erklärbare Remobilisierung in allen 3 Fällen etwa $4 \mu\text{g/L Pb}$ beträgt. Dies deutet darauf hin, daß in allen drei Versuchen ein und dieselbe löslichkeitsbestimmende Phase vorliegt.

Tabelle 4-1: Vergleich der gemessenen Pb-Konzentrationen mit der EDTA-Konzentration

	ohne EDTA-Zugabe	2,0 mg/L EDTA	20 mg/L EDTA
$c_{Pb, \text{stationär}}^* / [\mu\text{mol/L}]$	$3,86 \pm 0,0$	$9,4 \pm 0,3$	$57,8 \pm 2$
$c_{EDTA, \text{Einwaage}} / [\mu\text{mol/L}]$	-	5,37	53,7
Differenz ($c_{Pb, \text{stat}} - c_{EDTA}$) / $[\mu\text{mol/L}]$	+ 3,86	+ 4,0	+ 4,1

* aus den jeweils letzten drei Meßwerten der Blei-Konzentration

Eine alleinige Oxidationsreaktion des PbS zu $PbSO_4$ kann die Ergebnisse nicht erklären, da kein langer, kontinuierlicher Anstieg der Pb-Konzentration zu verzeichnen war und auch die gemessenen Pb-Konzentrationen weit (\approx Faktor 1000) unter dem Gleichgewichtswert einer mit $PbSO_4$ gesättigten Wasserphase lagen. Die Ergebnisse bestätigen daher qualitativ die bisherige Vermutung (vgl. Kapitel 3), daß zwar von Beginn an (eine oder mehrere) leicht lösliche Blei-Verbindung(en) vorliegen ($PbSO_4$?), die erreichte Pb-Konzentration in der Wasserphase aber durch eine mäßig lösliche Verbindung ($PbCO_3$?) limitiert wird. Letztere zeigt unter den Versuchsbedingungen eine Löslichkeit von $\approx 4 \mu\text{mol/L}$, die durch Zugabe von EDTA nahezu stöchiometrisch erhöht wird.

Ein quantitativer Vergleich hingegen zeigt, daß in diesem Versuch für $c_{EDTA} = 5,37 \mu\text{mol/L}$ die gemessene Pb-Konzentration ($9,4 \mu\text{mol/L}$) um ca. 50 % über der zuvor gemessenen Konzentrationen des Gleichgewichts mit $PbCO_3$ lag ($6,30 \mu\text{mol/L}$; vgl. Kapitel 3.4). Die mit dem Programm AWASANT4 durchgeführten Löslichkeitsberechnungen bestätigen, daß in allen drei Suspensionsexperimenten mäßige Übersättigungen der Wasserphase sowohl bezüglich *Cerussit* als auch bezüglich *Hydrocerussit* vorlagen ($SI_{\text{Cerussit}} \approx +0,63$; $SI_{\text{Hydrocerussit}} \approx +0,72$; siehe Tabelle 4-2). Die gemessenen Konzentrationen lagen um $\approx 3 \mu\text{mol/L}$ über einem Wert, der einem Gleichgewicht mit *Cerussit* entsprechen würde.

Tabelle 4-2 : Vergleich der unterschiedlichen Sättigungsindizes bzw. Löslichkeiten der verschiedenen Blei-Verbindungen [künstliches Rheinwasser; pH = 7,70; [tPb] = $c_{\text{Pb, exp}}$ (s. Tabelle 4-1)]

		EDTA-Konzentration		
		0 $\mu\text{mol/L}$	5,37 $\mu\text{mol/L}$	53,7 $\mu\text{mol/L}$
<i>Sättigungsindizes der berücksichtigten Pb-Verbindungen</i>				
SI	$\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	0,661	0,708	0,793
	PbCO_3	0,614	0,628	0,650
	PbSO_4	-3,043	-3,026	-4,836
	PbO_{rot}	-4,499	-4,482	-4,439
	PbO_{gelb}	-4,716	-4,699	-4,656
	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	-4,896	-4,879	-4,836
	$\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_4$	-21,540	-21,460	-21,310

Die Übersättigung bezüglich dieser beiden Phasen kann folgendermaßen interpretiert werden:

- Die gebildeten Verbindungen liegen in Form sehr kleiner Partikel vor, die eine höhere Löslichkeit besitzen als den Konstanten, die der Berechnung zugrunde liegen, entspricht. (Eine Änderung der Oberfläche eines Feststoffs führt zu einer Änderung seiner inneren Energie. Daß hieraus meßbare Unterschiede der Löslichkeit resultieren, wurde von [SCHINDLER, 1967, 1968] am Beispiel von CuO, ZnO und Cu(OH)₂ nachgewiesen.)
- Es besteht auch die Möglichkeit, daß die Verbindungen zunächst amorph ausgefallen sind; hieraus resultiert ebenfalls eine erhöhte Löslichkeit, da sich die verwendeten Konstanten auf kristalline Stoffe beziehen. (Bei Eisen(III)oxidhydraten ist bekannt, daß die amorphen Verbindungen um mehrere Größenordnungen höhere Löslichkeiten als die kristallinen Verbindungen besitzen [z.B.: EBERLE/PALMER, 1986]).

Da beide Hypothesen durchaus plausibel erscheinen, sprechen die gemessenen Konzentrationen nicht gegen die Bildung von *Cerussit* bzw. *Hydrocerussit*. Welche Verbindung aber tatsächlich vorliegt, kann aufgrund der Konzentrationsdaten allein nicht entschieden werden. Es wurden daher weitere Experimente durchgeführt.

4.2 Versuch zum Nachweis der Oxidation von PbS

Ziel dieses (mehrstufigen) Experimentes war es, durch anaerobe Bedingungen eine minimale Pb-Remobilisierung aus PbS - auch in Gegenwart von EDTA - nachweisen zu können; durch den anschließenden Einsatz von reinem Sauerstoff (Oxidationsprozesse!) sollte danach - falls eine Oxidation des Sulfid-Schwefels eintritt - die Remobilisierung erheblich erhöht werden können. Dabei müßte die auch Sulfat-Konzentration ansteigen.

Für den im folgenden dargestellten Versuch wurden diesbezüglich zwei Parameter optimiert:

1. Um die Gefahr der Verunreinigung des PbS durch Spuren von leichter löslichen Blei-Verbindungen zu minimieren wurde ultrareines PbS (99,99+ %, Fa. Aldrich) verwendet.
2. Aufbauend auf den Erfahrungen bei der Untersuchung der oxidationsempfindlichen Eisen(II)sulfide (vgl. Kapitel 8) wurde eine verbesserte Versuchsanordnung entwickelt (s. **Abbildung 4-2**), mit der eine Untersuchung unter möglichst anaeroben Bedingungen ³¹ erreichen werden sollte.

Da für diese Experimente nur ein Reaktor (s.u.) zur Verfügung stand, erfolgten die Untersuchungen zum Einfluß der EDTA-Konzentration in aufeinanderfolgenden Stufen.

³¹ Der Begriff *anaerob* wird hier - gemäß dem Sprachgebrauch - so verwendet, daß er Systeme bzw. Zustände beschreibt, deren Gehalt an gelöstem Sauerstoff unterhalb der Nachweisgrenze liegt (bei der verwendeten CLARK-Elektrode betrug diese < 0,1mg/L bzw. 0,1ppm).

4.2.1 Experimentelles

Die bisher verwendeten Reaktoren (Typ A, vgl. **Abbildung 2-7**) waren für Untersuchungen mit geringstmöglicher Schwermetall-Adsorption konzipiert; daher wurden als Materialien ausschließlich Kunststoffe (überwiegend PTFE®, Fa. DuPont) verwendet. Diese besitzen aber den Nachteil einer hohen Gasdurchlässigkeit. Zur Untersuchung der Löslichkeit von PbS wurde daher, aufbauend auf den Ergebnissen der Untersuchung anaerober Sediment-suspensionen (vgl. Kapitel 8, Reaktor Typ B), der Versuchsaufbau durch ein verbessertes Gasversorgungs-System weiterentwickelt und konsequent gegen die Eindiffusion von Luftsauerstoff abgeschirmt:

Sämtliche gasführenden Leitungen waren entweder aus Glas oder aus Metallrohren (Fa. SwageLok) gefertigt, die Anzahl an geschraubten Verbindungselementen wurde durch Verschweißen von Glaselementen weitestgehend reduziert und alle unumgänglichen Schraubverbindungen durch gasdichte Edelstahl-Beschläge (Fa. SwageLok) ersetzt. Die Entnahme von Proben aus dem Reaktor erfolgte unter Überdruck, um das Eindringen von Luftsauerstoff in den Reaktor zu verhindern. Dazu diente eine spezielle Doppel-Dreiwege-Hahn-Konstruktion mit Gegenspül-Möglichkeit (diese minimierte sowohl die Gefahr von Feststoffablagerungen als auch das Totraumvolumen)[s.a. SUTTERER, 1995]. Alle am Reaktor befindlichen Zugänge für Elektroden oder Meßgeräte wurden durch Normschliffansätze aus Glas ersetzt. Dieser optimierte Versuchsaufbau (Reaktor Typ C) ist in der folgenden **Abbildung 4-2** dargestellt.

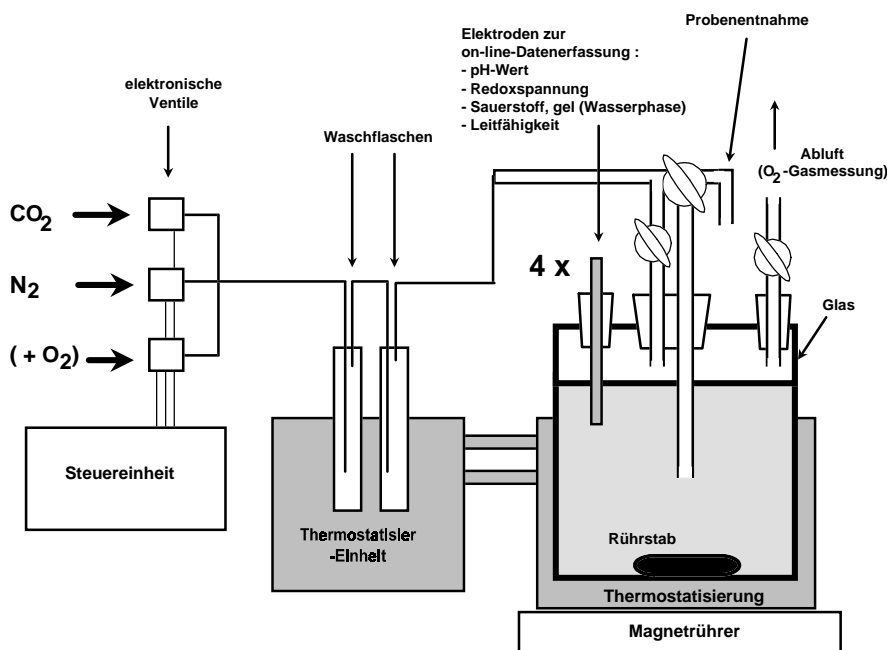


Abbildung 4-2:

Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus bei der Untersuchung der Löslichkeit von PbS [Reaktor Typ C]

Der Reaktor wurde zunächst bis zur Oberkante (um möglichst wenig freien Gasraum verbleiben zu lassen) mit 1,8 L *künstlichem Rheinwasser* gefüllt. Zur pH-Einstellung und - vor allem - zur Entfernung von vorhandenem Sauerstoff wurde die Lösung anschließend 2 Tage lang mit durchperlendem Inertgas (N₂, 6.0/CO₂) gespült. Der Sauerstoffgehalt der Wasserphase sank hierbei unter die Nachweisgrenze (0,1 mg/L). Erst danach wurden 1,8 g PbS (ultrarein; 99,99+ %) zugegeben. Ab diesem Zeitpunkt wurde die Wasserphase mit dem Gasmisch nur noch überströmt³² (N₂/CO₂ während der anaeroben Phase; O₂/CO₂ während der aeroben Phase; CO₂-Partialdruck = 2,36 mbar (vgl. Kapitel 2.2)).

³² Da ein minimaler Sauerstoffrestgehalt der Inertgasmischung nicht ausgeschlossen werden konnte, sollte diese Maßnahme dazu dienen, den hierdurch möglichen Eintragspfad für Sauerstoff in das System zu verringern; daß die pH-Konstanz auch durch Überleiten gewährleistet werden kann, war aus den vorangegangenen Versuchen bekannt (vgl. Kapitel 3.3.1).

Zur Untersuchung des Komplexbildereinflusses wurde die EDTA-Konzentrationen im Reaktor während der anaeroben Phase durch Zugabe konzentrierter Stammlösung stufenweise erhöht ($c_{\text{EDTA}} = \text{null; } 0,5 \text{ und } 2,0 \text{ mg/L Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Zur Blei- und Sulfat-Bestimmung wurden jeweils 10 mL Suspension entnommen, diese durch $0,45 \mu\text{m}$ Membranen filtriert und der Gehalt durch AAS bzw. IC gemessen. Die übrigen Meßgrößen (pH, E_H , Leitfähigkeit, O_2 , Wasserphase, O_2 , Gasphase) wurden mit einem Mehrkanalmessgerät (Fa. Remember) on-line erfaßt und gespeichert.

4.2.2 Ergebnisse

a) Verlauf von pH, E_H , rH-Wert, Leitfähigkeit und Sauerstoffgehalt

Die folgende Abbildung 8-3 zeigt den in diesem Versuch erhaltenen Verlauf von pH-Wert, der Redox-Spannung E_H , dem hieraus berechenbaren rH-Wert (vgl. Kapitel 1.3.3-c) und des Sauerstoffgehaltes sowohl in der Wasser- als auch in der Gasphase.

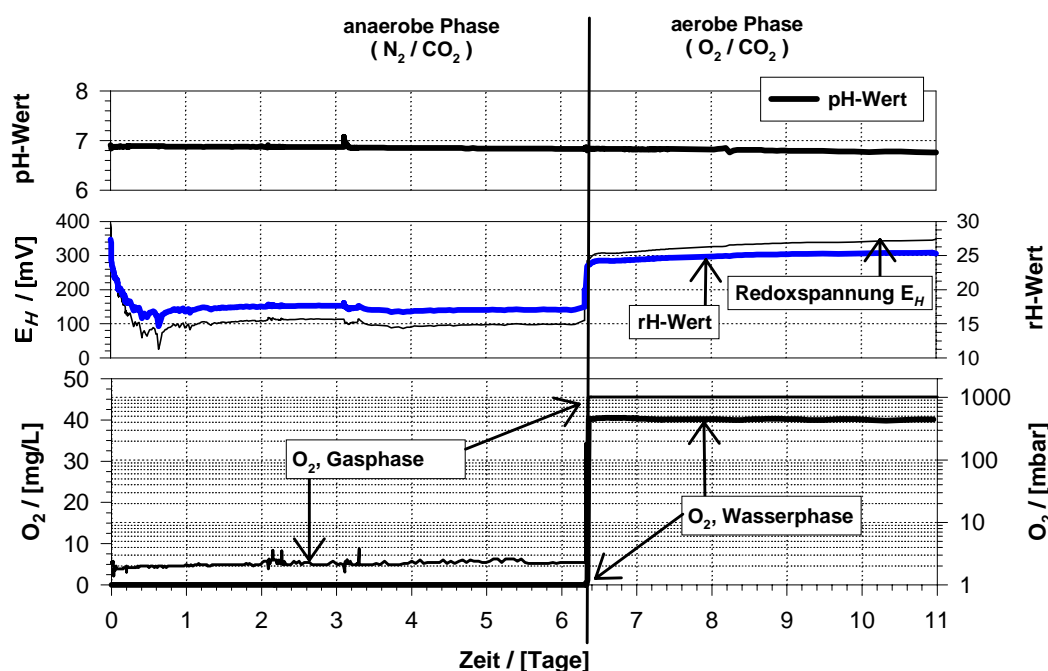


Abbildung 4-3:
Verlauf von pH-Wert, Redox-Spannung E_H , rH-Wert und Sauerstoffgehalt in Wasser- und Gasphase [PbS suspendiert; KRW; anaerobe und aerobe Bedingungen, $T = 25^\circ\text{C}$]

Es lassen sich folgende Sachverhalte erkennen:

- Der pH-Wert fiel während des Versuchs geringfügig (0,1 pH-Einheiten) ab (6,91 auf 6,79). Die kurzzeitige Erhöhung bei $t = 3,1$ Tagen wurde vermutlich durch die Zugabe der leicht basischen EDTA-Stamm-Lösung hervorgerufen. Er lag - zeitlich konstant - um einen Betrag von 0,8 pH-Einheiten unter dem erwarteten Wert von $\text{pH}_{\text{Soll}} = 7,70$, was durch ein defektes Ventil der CO_2 -Partialdruck-Steuerung verursacht worden war. Da dieses während des Versuches nicht auszuwechseln war (O_2 -Eintrag) und der pH-Wert kontinuierlich gemessen wurde, ergab sich hieraus keine Notwendigkeit, den Versuch abubrechen, denn der absolute Betrag des pH-Wertes war für den Verlauf des Versuches nur von untergeordneter Bedeutung.
- Die Redox-Spannung E_H und der aus diesem berechnete rH-Wert zeigten einen zueinander synchronen Verlauf: Innerhalb des ersten halben Tages erfolgte ein drastisches Absinken auf ein - für die restliche anaerobe Phase - konstantes Niveau von $E_H \approx +100 \text{ mV}$ bzw. $\text{rH} \approx 17$. Durch das Einleiten von Sauerstoff in die Suspension erfolgte

am 6. Tag ein steiler Anstieg, der zu einem nahezu konstantem Plateauwert von $E_H \approx +300 - 350 \text{ mV}$ bzw. $rH \approx 24 - 25$ führte (leichter Anstieg bei E_H durch fallenden pH bedingt). Das Abfallen der Redox-Spannung nach der PbS-Zugabe ($t = 0$) zeigt, daß - obwohl die gesamte Versuchsanlage zwei Tage lang mit Inertgas (N_2/CO_2) gespült worden war - gleich zu Beginn des Experiments eine Reaktion in der Wasserphase erfolgt sein muß, welche die Redox-Spannung erniedrigte (s. hierzu Kapitel 4.2.2-b).

- Die Sauerstoffgehalte der Wasser- und Gasphase verliefen zeitlich streng synchron: In der ersten anaeroben Phase des Versuches lag der Sauerstoffgehalt der Wasserphase unter der Nachweisgrenze von $0,1 \text{ mg/L}$; der Meßwert des Sauerstoff-Partialdrucks in der Gasphase lag ebenfalls im Bereich der Nachweisgrenze (2 mbar). Beim Übergang zur aeroben Phase des Versuches stieg der Sauerstoffgehalt der Wasserphase umgehend auf ca. 40 mg/L an; der gemessene Sauerstoff-Partialdruck in der Gasphase entsprach hierbei der Vorgabe von 1 atm bzw. 1013 mbar .

b) Verlauf der Sulfat- und der Blei-Konzentration

In **Abbildung 4-4** ist der zeitliche Verlauf der SO_4^{2-} - und der Pb-Konzentration dargestellt; zum besseren Verständnis werden in dieser Abbildung der Verlauf des rH-Wertes und die unterschiedlichen Stufen der vorgelegten EDTA-Konzentrationen erneut wiedergegeben.

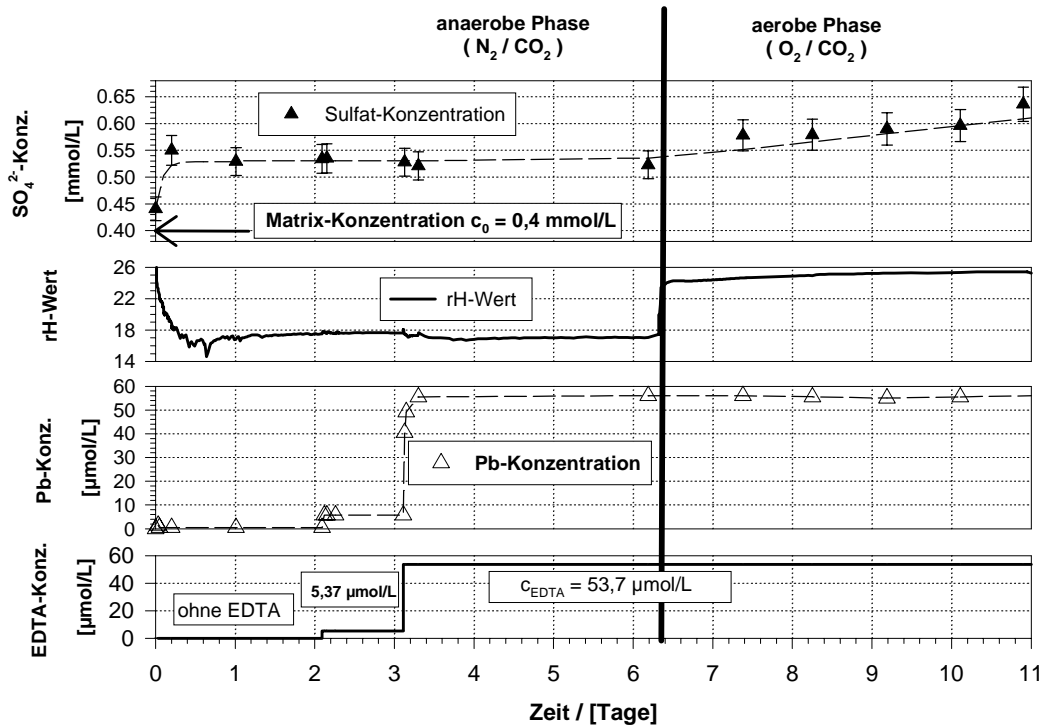


Abbildung 4-4:

Verlauf der Sulfat- und Blei-Konzentrationen bei stufenweiser Erhöhung der EDTA-Konzentration und anschließendem Wechsel von aeroben zu anaeroben Bedingungen [PbS suspendiert; KRW; $pH \approx 6,85$]

Zunächst ist folgendes sofort zu erkennen:

- Die Sulfat-Konzentration stieg zu Versuchsbeginn abrupt an; danach kann die Konzentration - während der gesamten anaeroben Phase - innerhalb der Meßgenauigkeit von 5 % als quasi konstant angesehen werden. Mit Beginn der aeroben Phase (6. Tag) erfolgte ein weiterer Anstieg, der aber durch eine geringere und konstante Steigung gekennzeichnet ist.
- Die Blei-Konzentration verlief synchron zur EDTA-Konzentration: Jede EDTA-Zugabe führte innerhalb relativ kurzer Zeit ($t_{GG} \leq 1-2 \text{ Stunden}$) zu einer etwa stöchiometrischen

Erhöhung der Blei-Konzentration. Es fällt auf, daß der Wechsel der Gasphase (anaerob → aerob) keinen Einfluß auf die Pb-Konzentration hatte.

Dies legt folgende Interpretation nahe:

Auch bei Einhaltung anaerober Bedingungen erfolgte durch EDTA eine praktisch stöchiometrische Pb-Remobilisierung, was nach den Erwartungen nicht der Fall sein sollte. Schon zu Versuchsbeginn (0-2 Tage) wurde eine meßbare Pb-Konzentration erreicht, die durch EDTA-Zugabe stöchiometrisch erhöht wurde; PbS kann daher nicht löslichkeitsbestimmend sein. Eine Berechnung der Sättigungsindizes der festen Pb-Spezies ergab, daß für alle drei Pb-Konzentrationen ein Sättigungsindex bezüglich PbCO₃ von nahezu null ($|SI| \leq 0,3$; siehe Tabelle 4-3) resultierte. Hieraus folgt ein weiterer Hinweis darauf, daß schon zu diesem Zeitpunkt PbCO₃ (*Cerussit*) gebildet wurde und dies die löslichkeitsbestimmende Phase ist.

Tabelle 4-3: Gemessene Pb-Konzentration und hieraus berechnete Sättigungsindizes für Cerussit während der anaeroben Versuchsphase [Bereich 0 - 6,4 Tage; KRW, pH = 6,90]

c EDTA, Zugabe / [µmol/L]	c Pb, Mess / [µmol/L]		rel. Umsatz bzgl. EDTA * (unter Berücksichtigung des Blindwertes von 0,8 µmol/L)	SI _{Cerussit}
	Meßbereich I (0,1-2,0 mg/L bzw. 0,5-10µmol/L)	Meßbereich II (0,5-15 mg/L bzw. 2-72µmol/L)		
ohne EDTA	0,8 ± 0,1	(0,5 ± 0,00)	-	- 0,13
5,37	6,0 ± 0,08	(5,8 ± 0,00)	97 %	- 0,30
53,7	(nicht meßbar)	55,6 ± 0,4	102 %	+ 0,24

* relativer Umsatz = $\{(c_{\text{Pb, Mess}} - c_{\text{Pb, ohne EDTA}}) / c_{\text{EDTA}}\} \times 100$

Als weiteres Ergebnis der anaeroben Phase ist hervorzuheben, daß der erhaltene "Blindwert" ($c_{\text{Pb, ohne EDTA}}$) um fast eine ganze Größenordnungen gegenüber dem aeroben Experiment (vgl. Kapitel 4.1) gesenkt werden konnte (statt 3,9 µmol/L nun 0,8 µmol/L Pb). Dies entspricht der Erwartung, daß durch Verwendung von ultrareinem PbS und anaeroben Bedingungen geringere Mengen an Blei remobilisiert werden sollten.

Der schnelle Anstieg der Sulfat-Konzentration, der synchron mit einem Absinken der Redox-Spannung verlief (s. **Abbildung 4-4**), kann als Nachweis gelten, daß eine Oxidation des PbS sofort nach Zugabe des Feststoffes eingetreten ist. Dem widerspricht scheinbar, daß hierbei keine starke Erhöhung der Pb-Konzentration festzustellen war, was andererseits aber dann verständlich ist, wenn das oxidierte PbS in PbCO₃ übergeht.

Mit dieser Hypothese läßt sich auch eine schlüssige Interpretation für das anfängliche Verhalten sowohl der Sulfat-Konzentration (schneller Anstieg auf Plateau-Wert) als auch des rH-Wertes (schnelles Absinken auf Plateau-Wert) erhalten und ferner die Tatsache verstehen, daß die Pb-Konzentration bereits zu Anfang signifikant höher ist als diejenige, welche sich durch vorliegendes PbS ergeben sollte; dies wird nachfolgend dargelegt:

Wie die vorliegenden Meßwerte des Sauerstoff-Partialdrucks anzeigen, sind bereits vor Beginn der PbS-Zugabe noch Sauerstoffspuren im System enthalten (≈ 2 mbar); hieraus resultiert aufgrund des HENRY-Gesetzes eine Konzentration von $\approx 0,08$ mg/L Sauerstoff in der Wasserphase, die auch mit dem Meßwert des gelösten Sauerstoffs von $< 0,1$ mg/L (Geräteanzeige = "0,0 mg/L") übereinstimmt³³. Es scheint, daß dieser Sauerstoff zu einer schnellen Oxidation des PbS (unter Bildung von Sulfat) und einem "In-Lösung-Gehen" von Blei geführt hat. Da im System genügend Carbonat/CO₂ vorhanden war, stieg die Pb-Konzentration nicht weiter an, als dem Löslichkeitsprodukt von PbCO₃ entspricht. Eine weitere Oxidation wurde nicht beobachtet ($c_{\text{Sulfat}} \approx \text{const.}$), obwohl anzunehmen ist, daß in der

³³ Mit einer Wassermenge von 1,8 L resultiert hieraus eine Menge von ≈ 5 µmol gelösten Sauerstoffs in der Wasserphase; schon diese reicht prinzipiell aus, um die Pb-Konzentration von 0,8 µmol/l durch eine Oxidation des PbS erklären zu können.

Gasphase nach wie vor ein Sauerstoff-Partialdruck von ≈ 2 mbar vorhanden war. Allerdings wurde - im Unterschied zum anfänglichen Durchperlen - nach der Feststoffzugabe das Inertgas nur noch über³⁴ die Flüssigkeit geleitet und damit der Stoffeintrag von Sauerstoff in die wäßrige Phase erheblich verlangsamt. Es sollte wahrscheinlich also auch weiterhin der oben geschilderte Vorgang ablaufen, allerdings mit einer geringeren Geschwindigkeit. Dieser Gedankengang läßt sich zunächst nicht weiter bestätigen; ein Hinweis auf seine Richtigkeit ergibt sich jedoch aus dem Nachweis von elementarem Schwefel, worauf nachfolgend noch näher eingegangen wird.

Der Wechsel zur aeroben Phase führte bei Blei zu keiner weiteren Erhöhung der Konzentration, da bereits ein Gleichgewicht bezüglich *Cerussit* erreicht worden war. Der kontinuierliche, langsame Anstieg der Sulfat-Konzentration ab Beginn der aeroben Phase zeigt die erwartete Bildung von Sulfat. Dessen Bildung erfolgt hierbei allerdings - im Gegensatz zur anaeroben Phase - bei einer simultanen (leichten) Erhöhung des rH-Wertes, nachdem dieser schon durch den Wechsel der Gasphase drastisch angestiegen war. Hierauf wird bei der Analyse der Schwefel-Spezies (s. Abschnitt 4.2.2-d) noch näher eingegangen.

c) Nachweis von Bleicarbonat

Die vorstehenden Versuche ergaben mehrmals Hinweise auf die Bildung von PbCO_3 ; daher wurde nach dem Ende des Versuchs der verbleibende Feststoff von der Wasserphase abfiltriert und eine Pulver-Röntgenaufnahme durchgeführt. In **Abbildung 4-5** sind die Röntgendiffraktogramme des Feststoffes vor und nach dem Versuch dargestellt.

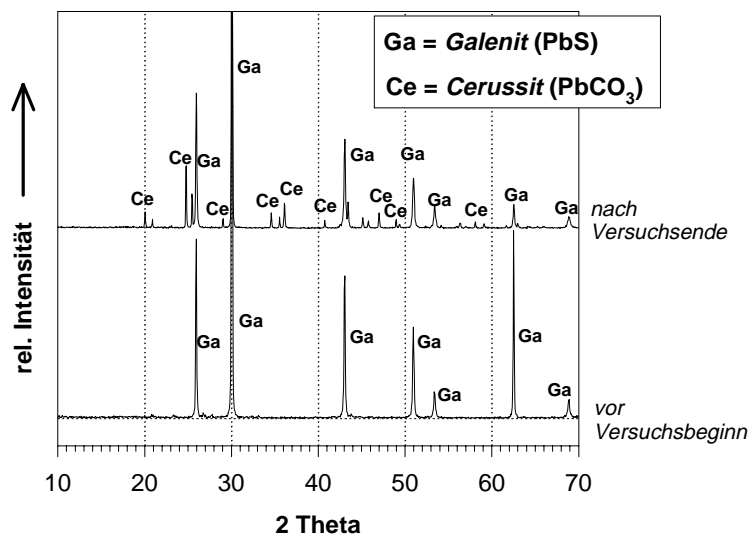


Abbildung 4-5:

Pulver-Röntgendiffraktogramm des verwendeten PbS vor und nach dem Suspensionsversuch [EDTA-haltiges KRW, 25°C, anaerobe und aerobe Bedingungen]

Das Diffraktogramm 'vor Versuchsbeginn' zeigt nur die Reflexe von reinem PbS (*Galenit*), es sind keine Verunreinigungen (z.B. PbSO_4 , PbO , PbO_2 oder PbCO_3) zu erkennen.

Das Diffraktogramm 'nach Versuchsende' zeigt hingegen ein merklich reflexreicheres Bild: Alle neu hinzugekommenen Reflexe können eindeutig als von PbCO_3 (*Cerussit*) stammend identifiziert werden (Werte s. Anhang B). Die - u.U. ebenfalls mögliche (vgl. **Tabelle 4-2**) - Bildung von basischem Bleicarbonat $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ (*Hydrocerussit*) kann aufgrund des Diffraktogramms nicht bestätigt werden; ebenso konnten keine Reflexe von PbSO_4 oder Bleioxiden bzw. -hydroxiden nachgewiesen werden.

Die zuvor dargelegte Hypothese über die Kontrolle der Bleilöslichkeit durch PbCO_3 kann damit als bestätigt angesehen werden: Das stöchiometrische in Lösung gehen von PbCO_3 re-

³⁴ vgl. Fußnote 32 auf Seite 64

sultiert daraus, daß gleich zu Beginn der Reaktion (gemäß der Hypothese) PbS in PbCO₃ umgewandelt wird. Von diesem wiederum ist aufgrund der bisherigen Ergebnisse (vgl. Kapitel 3.5) bekannt, daß es durch EDTA quantitativ remobilisiert wird.

d) Weitere Oxidationsprodukte des Sulfid-Schwefels

Da aufgrund der oben dargestellten Ergebnisse eine Oxidation des ursprünglich eingesetzten PbS nachgewiesen worden war, stellte sich die interessante Frage, ob Sulfat das alleinige Oxidationsprodukt darstellt oder ob auch Zwischenprodukte (Oxidationszahl < 6) nachgewiesen werden können. Nach Literaturangaben, die sich allerdings größtenteils entweder auf industrielle Erzaufbereitungsprozesse (Rösten, Flotieren) oder auf oberflächenanalytische Untersuchungen der Luftoxidation von trockenem PbS beziehen, ist hierbei insbesondere die Bildung von Sulfit, Thiosulfat und elementarem Schwefel zu erwarten [z.B.: JOHNSON *et al.*, 1982; HIGGINS/HAMERS, 1996; BECKER/HOCHELLA, 1996].

Es wurde daher zunächst versucht, durch Ionenchromatographie Thiosulfat oder Sulfit nachzuweisen; die entsprechenden Signale konnten in den erhaltenen Chromatogrammen nicht nachgewiesen werden. Die Nachweisgrenze des IC für Thiosulfat betrug 1 µmol/L; im Fall des Sulfit trat die Schwierigkeit auf, daß mit den vorhandenen Trennsäulen keine Trennung von Sulfat und Sulfit möglich war. Der Erwerb einer speziellen Säule erschien nicht sinnvoll, da eine relativ schnelle Oxidation von Sulfit bekannt ist und der Erkenntnisgewinn deshalb zweifelhaft gewesen wäre.

Da auch aus eigenen Untersuchungen (s. Kapitel 7, 8 oder auch [SUTTERER, 1995]) mittlerweile bekannt war, daß in Sedimenten nach Sauerstoffzutritt elementarer Schwefel gebildet werden kann, erfolgte eine dahingehende Untersuchung des Feststoffes:

47,1 mg des getrockneten Feststoffes wurden über Nacht in 10 mL CS₂ extrahiert. Nach Absetzen des Feststoffes wurden 500 µL der überstehenden Lösung bei Raumtemperatur zur Trockene eingedampft, mit 5 ml NaCN-Lösung versetzt und nach 4 Stunden nach Zugabe von FeCl₃-Lösung die Absorption bei 465 nm gemessen [nach: TROELSEN/JÖRGENSEN, 1982]. Für die analysierte Menge wurde so ein absoluter Gehalt von $62,7 \pm 0,3$ µg S bestimmt (3-fach-Messung). Hieraus folgt, daß in der Feststoffmasse nach Versuchsende $\approx 2,4$ mg bzw. $\approx 0,08$ mmol S(0) vorliegen; dies entspricht einem relativen Gehalt an elementarem Schwefel von $\approx 0,13$ Gew.-% S(0).

Es ist also eine beträchtliche Menge des PbS so oxidiert worden, daß dabei elementarer Schwefel entstand. Da bei aeroben Bedingungen Sulfat entsteht, ist zu vermuten, daß der Abbruch der Oxidation bei der Stufe des elementaren Schwefels durch den angegebenen Oxidationsvorgang (s.o.) in der anaeroben Phase erklärt werden kann: Aufgrund einer verringerten Sauerstoff-Konzentration in der Wasserphase liegt die Redox-Spannung hier wesentlich tiefer als in der aeroben Versuchsphase und es erscheint verständlich, daß dann die Reaktion nicht bis zur höchsten Oxidationsstufe des Schwefels verlaufen ist.

e) Kohlenstoff-Analyse des Feststoffs

Nach dem qualitativen Nachweis von PbCO₃ im Rückstand stellte sich die Frage nach dem Umfang der Oxidation von PbS in PbCO₃. Da diese aufgrund der Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie nicht exakt beantwortet werden konnte, wurde der C_{ges}-Gehalt durch eine Verbrennungsanalyse des Rückstandes (mit anschließender IR-Detektion des CO₂-Gehalts im Abgas) bestimmt. Diese ergab eine Zunahme des C_{ges}-Gehalts im Feststoff von $\approx 1,3$ Gew.-% Kohlenstoff (s. Tabelle 4-4).

Tabelle 4-4 : C_{ges}-Gehalt im Feststoff vor und nach dem Suspensionsversuch

	<i>vorher</i>	<i>nachher</i>	<i>Differenz</i>
C_{ges} in %	n.n. (< 0.08)	1.31 ± 0.07	1.3 ± 0.1

Das erhaltene Ergebnis bestätigt zunächst ebenfalls die Bildung einer kohlenstoffhaltigen Verbindung im Feststoff (PbCO₃). Bilanziert man diesen relativen Gehalt mit der bekannten Einwaage von 1,8 g PbS (entspr. 7,53 mmol PbS), so zeigt sich, daß der Feststoff - unter Vernachlässigung einer anzunehmenden Gewichtszunahme - eine absolute Kohlenstoffmenge von ≈ 2 mmol C enthält; dies bedeutet, daß während der gesamten Versuchsdauer ca. ein Viertel der eingesetzten Menge an PbS zu PbCO₃ umgewandelt worden ist.

Eine starke Verfälschung des ermittelten C_{ges}-Gehaltes durch auf dem Feststoff ausgefallenes CaCO₃ kann ausgeschlossen werden, da sowohl röntgendiffraktometrisch keine signifikanten Reflexe von Calcit zu identifizieren waren als auch ein Königswasser-Aufschluß mit anschließender ICP-OES-Analyse einen hinreichend geringen Fremdcarbonatgehalt bestätigte (Pb:Ca-Verhältnis von 62:1).

4.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Vorgänge in der Anfangsphase werden dahingehend interpretiert, daß es durch vorhandene Sauerstoffspuren zu einer Oxidation des Sulfids gekommen ist. Man kann allerdings nicht ganz sicher ausschließen, daß das eingesetzte PbS an der Oberfläche oxidiert war und daher bereits Verunreinigungen (wie z.B. PbSO₄ oder PbCO₃) enthielt.

Die Möglichkeit einer Eduktkontamination besteht prinzipiell, da eine relativ schnelle Bildung oxidierter Spezies (PbO, Pb(OH)₂, S_{elementar}, PbCO₃, PbSO₄, SO₄²⁻, SO₂) selbst auf hochreinen PbS-Oberflächen von zahlreichen Autoren mittels oberflächenanalytischer Methoden nachgewiesen wurde [z.B.: FORNASIERO *et al.*, 1993; LAAJALEHTO *et al.*, 1993; BECKER /HOCELLA, 1996]. Allerdings fanden LAAJALEHTO *et al.*, daß auf PbS an Luft überwiegend (basische) Bleicarbonate gebildet werden und innerhalb ihres Versuchszeitraums keine oxidierten Schwefel-Spezies nachzuweisen waren [LAAJALEHTO *et al.*, 1993].

Für die Anfangsphase des eigenen Versuchs wird dennoch die Hypothese einer Oxidation des PbS durch vorhandene Sauerstoffspuren für wahrscheinlich gehalten: Der Hauptgrund hierfür ist der anfänglich beobachtete Abfall der Redox-Spannung. (Allerdings läßt sich eine Eduktkontamination nicht ganz ausschließen, da die Sulfat-Konzentration bereits einen konstanten Wert erreicht hatte bevor die Redox-Spannung konstant war.)

Für den weiteren Verlauf der anaeroben Phase kann man vermuten, daß PbS in vermindertem Umfang weiterhin oxidiert worden ist (da die Gasphase immer noch O₂ enthielt), dabei die Oxidation aber - mindestens teilweise - nur bis zum elementaren Schwefel ging. Die insgesamt in der anaeroben Phase umgesetzte Pb-Menge muß mindestens gleich der erzeugten SO₄²⁻-Menge (≈ 0,1 mmol) sein: Die Lösung enthielt zum Ende der anaeroben Phase ≈ 0,8 µmol Pb, der weit größere Restanteil (≈ 99,2 µmol) müßte, da SI_{PbCO3} ≈ null ist, als PbCO₃ vorgelegen haben. Mit dem Vorliegen von ≈ 100 µmol festem PbCO₃ nach der Anfangsphase (0 - 1 Tag) ist dann die beträchtliche remobilisierte Pb-Menge durch die Zugabe der EDTA auch für die anaerobe Phase gut zu verstehen (es ist bereits in Kapitel 3.3 gezeigt worden, daß PbCO₃ durch EDTA praktisch stöchiometrisch remobilisiert wird).

Für die aerobe Phase ist von einem bestehenden Löslichkeitsgleichgewicht mit PbCO₃ auszugehen, da diese Verbindung röntgendiffraktometrisch nachgewiesen werden konnte. Der deutlich langsamere, stetige Anstieg der Sulfat-Konzentration kann dadurch verstanden werden, daß die PbS-Partikel offensichtlich mittlerweile von einer PbCO₃-Schicht umgeben waren, welche die anfangs schnelle Oxidationsreaktion - trotz der sehr hohe Sauerstoffgehalte der Wasserphase von ≈ 40 mg/L - in den Bereich der Diffusionskontrolle verschoben hat.

Dies zeigt, daß davon auszugehen ist, daß die Oxidation (ironischerweise) überwiegend auf das kontinuierliche Spülen³⁵ des Versuchsaufbaus mit Inertgas zurückzuführen war; dies war jedoch unumgänglich, um die pH-Konstanz durch das Kalk/Kohlensäure-Gleichgewicht gewährleisten zu können.

Ob es tatsächlich zu der oben dargestellten Oxidation im Verlauf der anaeroben Phase gekommen ist, kann nicht mit letzter Sicherheit entschieden werden. Die dargestellte Interpretation wird jedoch bekräftigt durch aktuelle Ergebnisse von HAHN, die zeigen, daß sauerstoffempfindliche Verbindungen (Fe(II)(OH)_2) in kontinuierlich durchströmten Anlagen nicht stabil sind und nur eine geschlossene STOCK-Apparatur ausreichenden Oxidationsschutz bietet [HAHN, 1996] - jedoch wäre auch hierin das Problem der Entfernung von Sauerstoffspuren aus carbonathaltigen Lösungen nicht einfach zu lösen³⁶. Auch XU/SCHOONEN berichten bei Experimenten mit Pyrit über einen "*rapid increase in sulfate concentration during the initial periods*", welches nur durch sorgfältigste Vorbehandlung der Oberfläche (Ultraschallbehandlung, mehrmaliges Waschen mit sauerstofffreier HCl in N_2 -gespülten Handschuhboxen) und umgehenden Beginn des Experiments vermindert werden konnte [XU/SCHOONEN, 1995]. In der einzigen Literaturstelle, die bezüglich einer Überprüfung der Effektivität einer Entfernung von Sauerstoffspuren aus wäßrigen Lösung gefunden werden konnte, wird von BUTLER *et al.* gezeigt, daß keine der vier üblichen Techniken zur Entfernung von Sauerstoff aus wäßrigen Lösungen (Spülen mit Inertgas, Kochen bei 1 atm, Ultraschall unter "Vakuum" sowie Kochen unter "Vakuum") ausreicht, um den Sauerstoffgehalt in der Wasserphase unter 0,2-0,4 mg/L zu senken. (zur Messung wurde die WINKLER-Methode mit Mn(II) verwendet); lediglich durch die Anwendung chemischer Mittel (Zugabe von Ti(III)citrat) könne die notwendige Absenkung der Redox-Spannung (bzw. Sauerstofffreiheit) erreicht werden; explizit heißt es dort "*most sulphide minerals would be oxidized by the deoxygenated water produced in this study*" [BUTLER *et al.*, 1994]. In der gesamten übrigen, im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausgewerteten Literatur wird zwar oft von "*deoxygenated water*" und "*oxygenfree conditions*" gesprochen - eine Angabe über eine Quantifizierung des Rest-Sauerstoffgehaltes erfolgt jedoch nicht.

Es ist anzunehmen, daß diese Ergebnisse analog auch auf andere Schwermetall-Sulfide übertragen werden können: Die experimentellen Befunde der starken Remobilisierungen von ZnS und CuS aus dieser Arbeit (vgl. Kapitel 3.4 - 3.5) weisen ebenfalls auf eine Oxidation dieser Sulfide hin und lassen sich mit diesem Reaktionsmechanismus gut verstehen; auch in diesen Fällen hatten die durchgeführten Berechnungen ergeben, daß die tatsächlich löslichkeitsbestimmenden Phasen sehr wahrscheinlich ebenfalls Carbonate (und/oder Hydroxide) sind. Auch Eisen(II)sulfide, die im Zusammenhang mit dieser Arbeit untersucht wurden, zeigten ebenfalls eine starke Oxidationsempfindlichkeit (vgl. hierzu auch Kapitel 7, 8 bzw. [SUTTERER, 1995]).

³⁵ Betrachtet man die erhaltenen Meßwerte der Sauerstoff-Konzentrationen so zeigt sich, daß bei einem Gehalt von 2 mbar Sauerstoff während der ersten 12 h bei einem Fluß von 1 L/min \approx 60 mmol Sauerstoff den Reaktor passiert haben. Dies Menge reicht bei weitem aus, um die eingesetzten 7,5 mmol PbS zu oxidieren.

³⁶ Das Anlegen von Vakuum würde nicht nur O_2 , sondern auch CO_2 entfernen; anschließendes Einleiten von CO_2 könnte erneut zu einer O_2 -Kontamination führen. Der naheliegende Verzicht auf CO_2 führt wiederum zu einer Zusammensetzung der Wasserphase, die nicht den natürlichen Bedingungen entspricht.

Unter gewässerökologischen Gesichtspunkten bedeuten dies, daß sulfidische Bindungsformen Schwermetalle nur solange effektiv vor einer Remobilisierung zu schützen vermögen, solange eine absolute Abwesenheit von Sauerstoff vorliegt. Schon ein kleiner Sauerstoffzutritt genügt offenbar, um - über einen entsprechend langen Zeitraum - beliebig viel Schwermetallsulfid zu oxidieren und in leichter lösliche Verbindungen zu überführen. Diese können dann letztendlich zu einer Remobilisierung der betreffenden Schwermetalle führen.

5 Schwermetall-Remobilisierung aus schwach belasteten Sedimenten

Das Ziel dieser ersten Versuchreihe mit natürlichen Sedimenten war es, Erkenntnisse darüber zu gewinnen, inwieweit die Art des verwendeten Komplexbildners (EDTA \leftrightarrow NTA) und der Sauerstoffgehalt der Wasserphase (anaerob \leftrightarrow aerob) die Remobilisierung von Schwermetallen beeinflussen und welche Schwermetalle bevorzugt durch Komplexbildner remobilisiert werden.

Diese Experimente wurden mit den schwach belasteten Sedimenten *Glüsing* und *Mühlenberger Loch* aus dem Unterlauf der Elbe durchgeführt.

5.1 Experimentelles

Die experimentelle Durchführung der Versuche erfolgte gemäß den Ausführungen in Kapitel 2.2. Die eine Hälfte der Reaktoren wurden aerob (Spülgas = *synthetische Luft*/CO₂), die andere anaerob (Spülgas = N₂/CO₂) betrieben. Jeweils ein Reaktor diente ohne Komplexbildner-Zugabe als Kontrollexperiment, in den übrigen Reaktoren betrug die Komplexbildner-Konzentrationen jeweils 0,5 und 2,0 mg/L Na₂H₂EDTA·2H₂O bzw. Na₂HNTA (dies entspricht 1,34 bzw. 5,37 μ mol/L EDTA und 2,13 bzw. 8,51 μ mol/L NTA). Verwendet wurden die Sedimente *Mühlenberger Loch* und *Glüsing* (zu deren Charakterisierung s. Kapitel 2.1), das aus der Wasserphase entnommene Probevolumen betrug 15 mL (filtriert durch 0,45 μ m, HNO₃-sauer). Hiervon wurden die Gehalte der Elemente Zn, Pb, Cu, Cd, Ni, Co, Al, Fe und Mn durch ICP-OES ermittelt.

5.2 Ergebnisse der Remobilisierungsversuche

Im folgenden wird der zeitliche Verlauf des pH-Wertes sowie der Konzentrationen von Zink, Eisen und Mangan in der Wasserphase dargestellt und kurz beschrieben; eine ausführliche und vergleichende Diskussion dieser Ergebnisse erfolgt im Anschluß daran (Kapitel 5.3).

Der Verlauf des **pH-Wertes** zeigte in allen Versuchen nur minimale Abweichungen vom eingestellten und berechneten Sollwert (pH_{Soll} = 7,50; pH_{mess} = 7,53 \pm 0,04); die Abweichungen liegen erneut (vgl. Kapitel 3.3.1) praktisch im Bereich der Meßgenauigkeit. Exemplarisch ist dies für die beiden Sedimente unter anaeroben Bedingungen in der folgenden Abbildung 5-1 dargestellt.

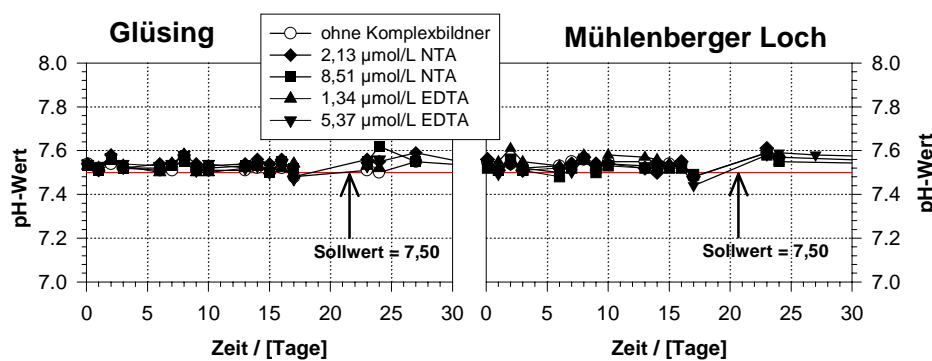


Abbildung 5-1: Zeitlicher Verlauf des pH-Wertes bei *Glüsing* (li) und *Mühlenberger Loch* (re) [ruhendes Sediment; anaerobe Bedingungen, künstliches Elbewasser, 25°C, pH_{Soll} = 7,50]

Der Verlauf der **Zink-Konzentration** (s. Abbildung 5-2) zeigt, daß der Unterschied im Verhalten der beiden Sedimente minimal ist (eine geringfügige Remobilisierung von Zink auch ohne Komplexbildner beim Sediment *Glüsing*). Demgegenüber bestehen aber bei beiden Sedimenten erhebliche Unterschiede sowohl (a) zwischen EDTA und NTA bei aeroben Bedingungen (re. Hälfte, jeweils oben ↔ unten) und (b) zwischen aeroben und anaeroben Bedingungen (re. ↔ li.).

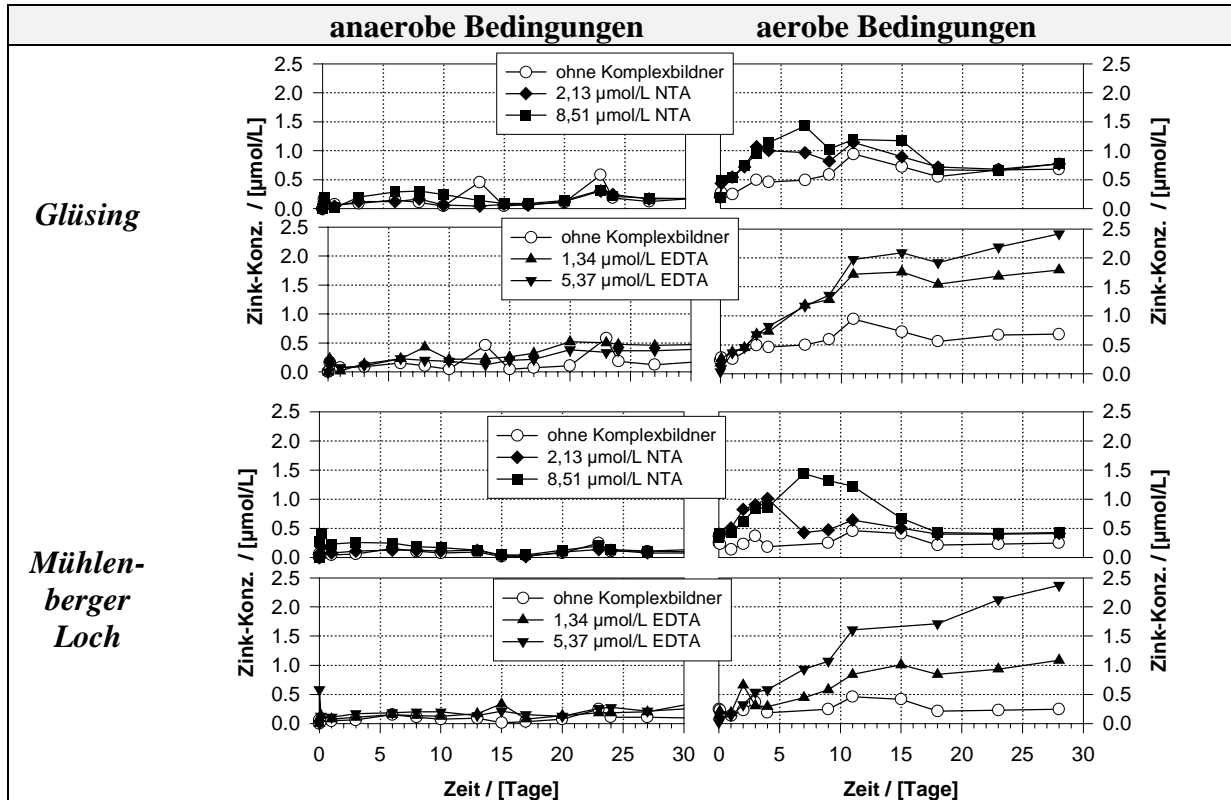


Abbildung 5-2:

Zeitlicher Verlauf der Zink-Konzentration bei *Glüsing* (oben) und *Mühlenberger Loch* (unten)

[anaerobe (li.) und aerobe (re.) Bedingungen; ruhendes Sediment; KEW, 25°C, $\text{pH}_{\text{Soll}} = 7,50$]

Es können drei typische Verläufe der Zink-Konzentrationen unterschieden werden:

1. Unter anaeroben Bedingungen verbleibt die Zink-Konzentration bei der des Kontrollversuches, d.h. es findet durch die zugegebenen Komplexbildner keine meßbare Remobilisierung von Zink statt.
2. Unter aeroben Bedingungen steigt die Zink-Konzentration in Anwesenheit von NTA abhängig von dessen Konzentration zunächst stark an, fällt aber nach ca. 10 Tagen wieder ab und erreicht schließlich Werte, die in der Größenordnung geringfügig über dem komplexbildnerfreien Kontrollversuch liegen.
3. Bei Anwesenheit von EDTA steigt die Zink-Konzentration unter aeroben Bedingungen ebenfalls abhängig von dessen Konzentration stetig an und erreicht bis zum Ende des Versuches ungefähr die Hälfte des stöchiometrisch möglichen Maximal-Umsatzes (bezogen auf die zugegebene EDTA-Menge von 5,3 µmol/L und die Bildung eines 1:1-Komplexes). Das Erreichen eines Plateauwertes ist aber bis zum Versuchsende nach 30 Tagen nicht zu erkennen.

Beim Verlauf der **Eisen-Konzentrationen**, der in Abbildung 5-3 dargestellt wird, ist zu beachten, daß hierbei stark unterschiedliche Skalierungen der Konzentrations-Achse notwendig waren. Die Maßstäbe zwischen den Diagrammen für *anaerobe Bedingungen* und jenen für *aerobe Bedingungen* unterscheiden sich daher um mehr als eine Größenordnung.

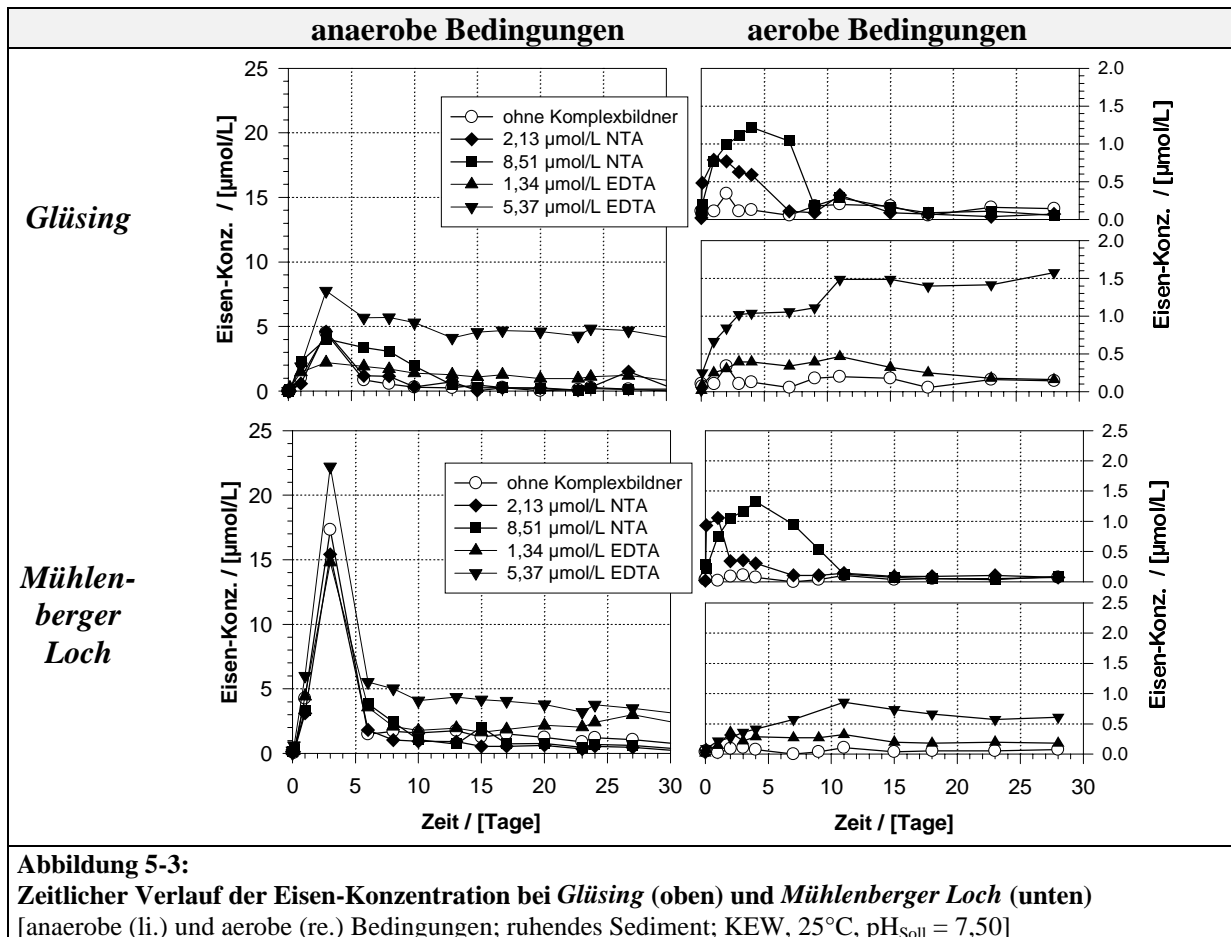


Abbildung 5-3:

Zeitlicher Verlauf der Eisen-Konzentration bei *Glüsing* (oben) und *Mühlenberger Loch* (unten)[anaerobe (li.) und aerobe (re.) Bedingungen; ruhendes Sediment; KEW, 25°C, $\text{pH}_{\text{Sol}} = 7,50$]

Der Verlauf der Eisen-Konzentrationen ist unter aeroben Bedingungen dem des Zinks sehr ähnlich:

In Anwesenheit von NTA oder EDTA steigt die Eisen-Konzentration abhängig von der Komplexbildner-Konzentration an und erreicht Maximal-Konzentrationen zwischen 1 und 1,5 $\mu\text{mol/L}$, wobei im Falle der NTA wieder ein starker Abfall nach ca. 10 Tagen beobachtet werden kann. Die durch EDTA bewirkte Eisen-Remobilisierung ist beim Sediment *Glüsing* ungefähr doppelt so stark wie beim Sediment des *Mühlenberger Loches*.

Völlig verschieden hiervon ist der Konzentrationsverlauf unter anaeroben Bedingungen:

Die Eisen-Konzentration verläuft nahezu unabhängig von der Art und der Konzentration des zugesetzten Komplexbildners, lediglich hohe EDTA-Konzentrationen führen zu einer auch langfristig erhöhten Eisen-Konzentration von ca. 5 $\mu\text{mol/L}$ (knapp stöchiometrische Remobilisierung). Besonders auffällig ist in beiden Fällen die kurzfristige Zunahme der Konzentration nach ca. 3 Tagen, die beim Sediment *Mühlenberger Loch* zu einem Konzentrationsmaximum von ca. 20 $\mu\text{mol/L}$ Eisen führt.

Im Fall der **Mangan-Konzentrationen** (s. Abbildung 5-4) unterscheiden sich die beiden Sedimente so stark, daß der Maßstab für das Sediment *Mühlenberger Loch* um den Faktor 8 erhöht wurde.

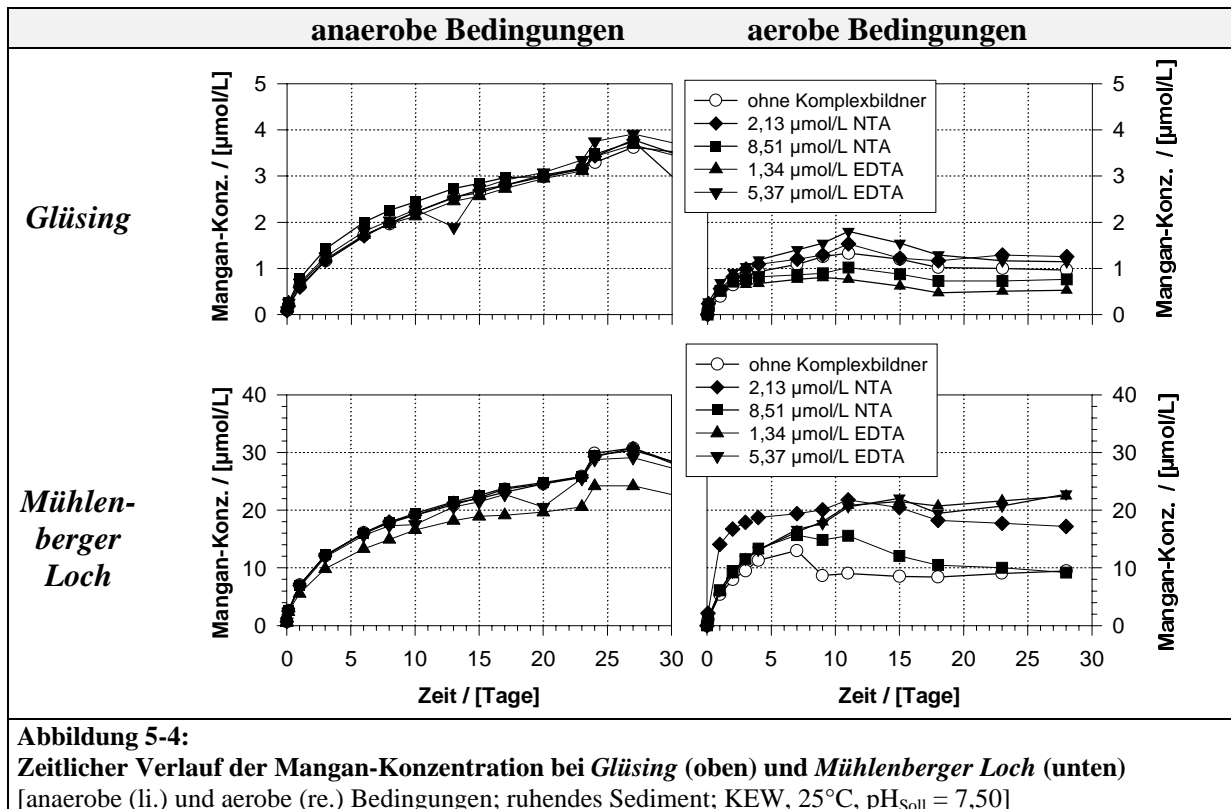


Abbildung 5-4:
Zeitlicher Verlauf der Mangan-Konzentration bei *Glüsing* (oben) und *Mühlenberger Loch* (unten)
 [anaerobe (li.) und aerobe (re.) Bedingungen; ruhendes Sediment; KEW, 25°C, $\text{pH}_{\text{Soll}} = 7,50$]

Mangan wird zwar in allen Versuchen deutlich remobilisiert, jedoch verhält es sich nicht nur bei beiden Sauerstoffzuständen stark unterschiedlich, sondern auch bei beiden Sedimenten:

1. Unter anaeroben Bedingungen findet eine erhebliche Remobilisierung statt, die in beiden Sedimenten offensichtlich unabhängig von der zugegebenen Komplexbildner-Menge ist.
2. Unter aeroben Bedingungen zeigen die einzelnen Kurvenverläufe eine wesentlich breitere Streuung als unter anaeroben Bedingungen; eine klare Abhängigkeit der Unterschiede von der zugegebenen Komplexbildner-Konzentration ist aber ebenfalls nicht erkennbar.
3. Die Mangan-Remobilisierung aus dem Sediment *Mühlenberger Loch* übersteigt die aus dem *Glüsing*-Sediment um fast eine Größenordnung; und zwar sowohl unter aeroben als auch unter anaeroben Bedingungen.
4. Bei beiden Sedimenten liegt die anaerobe Remobilisierung um den Faktor ≈ 2 über der aeroben Remobilisierung.

Für die übrigen untersuchten Schwermetalle (Pb, Cu, Cd, Ni, Co, Al) zeigte der gemessene Konzentrationsverlauf lediglich unsignifikante Schwankungen um nahezu konstante Werte, die unterhalb bzw. im Bereich der Nachweisgrenze (s. Anhang A) des jeweiligen Elementes lagen. Es konnte weder ein Unterschied zwischen aeroben und anaeroben Bedingungen noch eine signifikante Konzentrationserhöhung durch die verwendeten Komplexbildner EDTA und NTA festgestellt werden.

5.3 Zusammenfassende Betrachtung der beobachteten Konzentrationsverläufe

Die dargestellten Ergebnisse zeigen ein sehr unterschiedliches Verhalten von NTA und EDTA gegenüber Zink, Eisen und Mangan:

- NTA remobilisiert zu Anfang der Versuche die drei Schwermetalle zwar in einer ähnlichen Größenordnungen wie EDTA, jedoch legen insbesondere die Ergebnisse der aeroben Zink-Remobilisierung (vgl. Abbildung 5-2) den Verdacht eines biologischen Abbaus nahe, der die Komplexbildung durch NTA drastisch reduziert, denn gegen Versuchsende ist der Unterschied der Schwermetall-Konzentration kaum verschieden von der ohne Komplexbildner. Dies steht in Übereinstimmung sowohl mit der bekannten, relativ guten biologischen Abbaubarkeit von NTA [BERNHARDT *et al.*, 1984] als auch mit Beobachtungen aus bisherigen eigenen Untersuchungen [LORENZ, 1992]. Diese Annahme konnte im folgenden analytisch bestätigt werden (vgl. Kapitel 6.2.3). Ein Vergleich der molaren Umsätze ergibt: Von den zugesetzten 8,5 μmol NTA wird in der Anfangsphase der Versuche unter anaeroben Bedingungen maximal ein Viertel an die untersuchten Schwermetalle gebunden ($\approx 2 \mu\text{mol}$ an Fe); unter aeroben Bedingungen ca. ein Drittel davon (allerdings dann $\approx 1,5 \mu\text{mol}$ an Zn und $\approx 1,5 \mu\text{mol}$ an Fe und noch teils an Mn). Im weiteren Verlauf der Versuche ($t \geq 10$ Tage) ist offensichtlich keine komplexierende NTA mehr vorhanden.
- EDTA remobilisiert Schwermetalle über die gesamte Dauer der Versuche (unter aeroben Bedingungen vor allem Zink und Eisen, unter anaeroben Bedingungen nur Eisen). Bei der Mangan-Remobilisierung ist sowohl unter aeroben wie anaeroben Bedingungen keine signifikante Konzentrationserhöhung durch EDTA zu erkennen. Ein Abbau der EDTA scheint nicht zu erfolgen. Dies kann im folgenden nur eingeschränkt bestätigt werden (vgl. ebenfalls Kapitel 6.2.3). Ein Vergleich der molaren Umsätze ergibt folgendes Bild: Gegen Versuchsende erreicht im anaeroben und im aeroben Fall die Differenz $\Sigma(C_{(\text{Fe}+\text{Mn}+\text{Zn})})_{\text{mit Komplexbildner}} - \Sigma(C_{(\text{Fe}+\text{Mn}+\text{Zn})})_{\text{ohne Komplexbildner}}$ etwa 3/5 bis 4/5 der EDTA-Konzentration. Da sicher auch noch andere Kationen remobilisiert werden, ist ein stöchiometrischer Gesamtumsatz wahrscheinlich. Im anaeroben Fall ist überwiegend von einer Bildung von Fe-EDTA-Komplexen, im aeroben dagegen von Zn- und Fe-EDTA-Komplexen auszugehen. Im aeroben Fall ist die der EDTA zuschreibbare Remobilisierung von $\Sigma(\text{Zn} + \text{Fe})$ um ca. 1/3 geringer.

Aufgrund des oben dargestellten Abbaus von NTA können nur bei EDTA tragfähige Aussagen zur Remobilisierung der drei Schwermetalle erfolgen:

Eisen wird durch EDTA deutlich remobilisiert, und zwar im anaeroben Milieu mehr als im aeroben. **Mangan** wird auch ohne Komplexbildner unter anaeroben Bedingungen stark remobilisiert (offenbar durch mikrobielle Reduktion zu zweiwertigem Mangan). Ein Einfluß von EDTA ist nicht sicher zu erkennen. **Zink** wird durch EDTA nur unter aeroben Bedingungen remobilisiert, im anaeroben Fall ist keine signifikant Konzentrationserhöhung gegenüber dem komplexbildnerfreien Kontrollversuch festzustellen. Für die anderen untersuchten Schwermetalle ist eine eindeutige Aussage nicht möglich, sämtliche gemessene Konzentrationen lagen an der Nachweisgrenze.

In Bezug auf die Auswirkungen von EDTA ist dennoch zu vermuten, daß es weitgehend oder sogar vollständig umgesetzt wird. Ein Zusammenhang zwischen *Remobilisierung* und *Komplexbildner-Anwesenheit* ist vor allem bezüglich Zn und Fe zu erkennen, die Remobilisierung von Mn (aber auch Fe) ist überwiegend durch andere Faktoren (mikrobielle Reduktion; Kapitel 1.3.3, S. 9 ff) verursacht. Bezüglich der zweiwertigen Schwermetalle (Cd, Cu, Co, Ni,

Pb) kann man jedoch wegen der insgesamt geringen meßbaren Konzentrationen dieser Metalle in der Wasserphase keine belastbaren quantifizierenden Aussagen treffen.

Die Aufklärung dieser Frage war aber von hohem Interesse, da sie gerade diejenigen Schwermetalle betraf, von denen eine starke Gesundheitsgefährdung des Menschen - aber auch der aquatischen Umwelt im Gesamten - bekannt ist [z.B.: MERIAN, 1984] und die typischerweise das Belastungsbild aus anthropogenen Schadstoffquellen (z.B. Schlämme aus Stauanlagen, Baggerschlämme aus Häfen, Deponien) prägen [z.B.: FÖRSTNER, 1989]. Es erfolgten deshalb weitere Probennahmen an Gewässern, von denen eine höhere Sedimentbelastung bekannt ist.

Im folgenden wurde daher untersucht, ob auch bei hohen Schwermetallgehalten eine signifikante Remobilisierung von Schwermetallen durch Vorliegen einer anaeroben Wasserphase unterbunden wird (s. Kapitel 6) und ob in den untersuchten Sedimenten schwermetallfixierende Bedingungen (Sulfid-Bildung) vorliegt (s. Kapitel 7).

6 Schwermetall-Remobilisierung aus stark belasteten Sedimenten

Da die ersten Untersuchungen an den Sedimenten des Elbe-Unterlaufes keine belastbaren Feststellungen zur Remobilisierung der Schwermetalle Blei, Kupfer, Cadmium, Nickel und Chrom durch Komplexbildner ergaben, galt es zu überprüfen, ob dies lediglich in den geringen Schwermetallkonzentrationen der Sedimente begründet lag oder eine prinzipielle Hinderung (Sulfidbildung ?) der Remobilisierung dieser Schwermetalle durch Komplexbildner existiert (vgl. Kapitel 5.3).

Es wurden daher auf zwei weiteren Probenahmekampagnen an Elbe-Nebenflüssen fünf weitere Sedimentproben entnommen, die bedeutend höhere Schwermetallgehalte als die bisher untersuchten Sedimente des Elbe-Unterlaufes aufwiesen (vgl. Kapitel 2.1.2).

6.1 Remobilisierung aus suspendierten Sedimenten

Da sich die folgenden Untersuchungen auf einzelne der zur Auswahl stehenden Sedimente konzentrieren sollten, wurden nach den üblichen Untersuchungen zur Sedimentcharakterisierung (vgl. Kapitel 2.1) zusätzliche Laugungsexperimente mit suspendiertem Sedimentmaterial durchgeführt. Dies bot die Möglichkeit, zu erkennen, in welchen Sedimente die höchsten durch Komplexbildner remobilisierbaren Schwermetallgehalte vorlagen.

6.1.1 Experimentelles

Die Experimente mit suspendierten Sedimenten erfolgten analog dem in Kapitel 2.2 dargestellten Versuchsaufbau (Reaktor Typ A). Der Unterschied bestand lediglich darin, daß das Sediment nicht in Form einer ruhenden Sedimentschicht eingebracht wurde, sondern durch direkte Zugabe und Suspendieren des feuchten Sediments im Modellwasser erfolgte. Die gewählte Feststoff-Konzentration betrug hierbei 10 g/L Sediment, war also rechnerisch kleiner als bei den Experimenten mit ruhendem Sediment. Als Komplexbildner wurde EDTA in einer Konzentration von 2,0 mg/L $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (entspr. 5,37 $\mu\text{mol/L}$) eingesetzt.

6.1.2 Ergebnisse der Schwermetall-Remobilisierung aus suspendierten Sedimenten

Da die graphische Darstellung aller Ergebnisse dieser Experimente sehr umfangreich wäre, wird ein typischer Verlauf der Schwermetall-Remobilisierung am Beispiel des Sedimentes *Wittenberge* dargestellt und diskutiert (s. **Abbildung 6-1**). Generell zeigte sich, daß aus allen untersuchten Sedimenten unter aeroben Bedingungen tendenziell mehr Schwermetall remobilisiert wurde als unter anaeroben Bedingungen. Stabile Plateauwerte der Schwermetall-Konzentration konnten allerdings entgegen den Erwartungen in der Mehrzahl der Fälle - sowohl bezüglich der verschiedenen Metalle als auch der Sedimente - innerhalb der Versuchsdauer von 8 Tagen nicht beobachtet werden. Daraus folgt, daß - selbst nach dieser relativ langen Versuchsdauer - sich in den untersuchten Systemen (noch) keine stationären Gleichgewichte eingestellt haben, und somit eine Aussage bezüglich des extrahierbaren Schwermetallgehaltes stark zeitabhängig wäre.

Alle fünf untersuchten Sedimente zeigten tendenziell folgendes, typische Verhalten (dies wird am repräsentativen Beispiel des Sediments *Wittenberge* in **Abbildung 6-1** illustriert):

- Die am stärksten remobilisierten Schwermetalle waren Eisen und Mangan, die mit Konzentrationen zwischen 5 und 30 $\mu\text{mol/L}$ stark überstöchiometrisch in Lösung gingen (bezogen auf die vorgelegte EDTA-Konzentrationen von 5, 37 $\mu\text{mol/L}$).
- In mittlerem Umfang wurde unter aeroben Bedingungen aus den meisten Sedimenten Zink freigesetzt ($\approx 5 \mu\text{mol/L}$). In manchen Fällen wurden zusätzlich noch Blei, Kupfer,

und/oder Cadmium remobilisiert, dies allerdings in deutlich geringerem Umfang ($\approx 0,2 \mu\text{mol/L}$). Unter anaeroben Bedingungen erreichten die Konzentrationen der genannten Schwermetalle tendenziell geringere Werte.

- Für Nickel und Chrom konnte in der Regel keine Remobilisierung festgestellt werden.

Die höchsten Zn-Konzentrationen wurden mit dem Sediment *Wittenberge* erhalten, das mit einer Zn-Belastung von 1300 ppm im mittleren Bereich der Zn-Kontamination lag (vgl. Tabelle 2.2). Aus den stärker belasteten Sedimenten *Mulde 1* und *Mulde 2* wurden nicht nur Zink, sondern auch Blei, Kupfer und Cadmium durch EDTA remobilisiert.

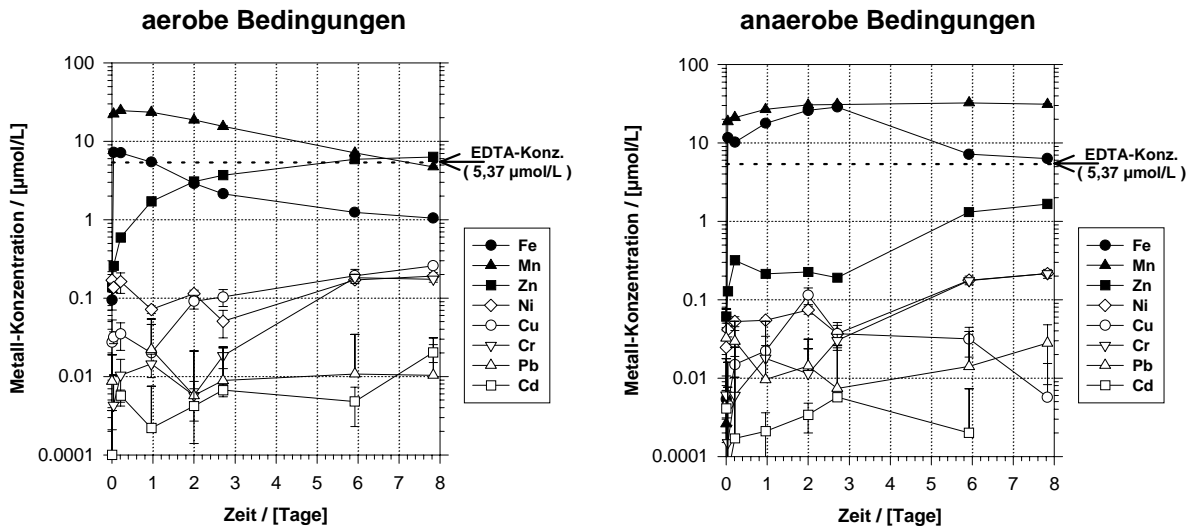


Abbildung 6-1 :
Typischer Verlauf der Schwermetall-Remobilisierung bei Suspension der untersuchten Sedimente unter aeroben (li.) und anaeroben (re.) Bedingungen [Sediment *Wittenberge*, KEW, $c_{\text{EDTA}} = 5,37 \mu\text{mol/L}$]

Im Anschluß an die Suspensionsuntersuchungen wurden mit den Sedimenten noch 10-tägige Laugungsexperimente durchgeführt, bei denen EDTA im starken Überschuß zum Gesamtschwermetallgehalt zugesetzt wurde ($c_{\text{EDTA}} = 0,1 \text{ mol/L}$; $c_{\text{Feststoff}} = 10 \text{ g/L}$). Diese zeigten, daß bei den meisten Sedimenten zwischen 10 und 30 Gew.-% des durch Königswasser-Aufschluß ermittelten Gehaltes an Zink, Blei und Kupfer durch EDTA remobilisiert werden können. Unter diesen Versuchsbedingungen konnten in Einzelfällen schon nach 2 Tagen mehr als 90 % des Endumsatzes erreicht werden. Dies bedeutet, daß für die Untersuchungen mit dem ruhenden Sediment ein so großer remobilisierbarer "pool" vorhanden ist, daß eine Gleichgewichtseinstellung in Bezug auf die Reaktion zwischen Schwermetall und Komplexbildner möglich ist.

Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit anderen Untersuchungen zur Extraktions-Kinetik [YU/KLARUP, 1994], die bei ähnlichen Versuchsbedingungen 50 Gew.-% an Cu und 35 Gew.-% an Zn des Gesamtgehaltes durch EDTA remobilisieren konnten; die dort angewandten kurzen Probenahmeintervalle ergaben, daß hierbei 75 % des späteren Gleichgewichtsumsatzes schon nach 10 h erreicht werden.

6.2 Remobilisierung aus ruhenden Sedimentschichten

6.2.1 Eingesetzte Sedimente

Da die nachfolgenden Remobilisierungsexperimente einen umfangreichen experimentellen Aufwand erforderten, die wurde aufgrund der Ergebnisse der Voruntersuchungen (vgl. Kapitel 2.1 und 6.1) folgende Auswahl der Sedimente getroffen: (1) Da aus den Sedimenten *Mulde 1* und *Mulde 2* nicht nur Zink, sondern auch Blei, Kupfer und Cadmium durch EDTA remobilisiert werden konnten (s. Kapitel 6.1) gelangten zunächst beide in die engere Auswahl,

um die Remobilisierung von stark belasteten Sedimenten zu untersuchen. Da darüber hinaus das Sediment *Mulde 2* schon bei der Probenahme durch seinen stark anaeroben Charakter (starker H₂S-Geruch) aufgefallen war und die Untersuchung anaerober Zustände ein Schwerpunkt dieser Arbeit war, wurde die erste Versuchsreihe mit dem Sediment *Mulde 2* durchgeführt. (2) Eine zweite Versuchsreihe wurde mit einem - ebenfalls stark belasteten - Sediment von der Ruhr, dem Sediment *Baldeney-See*, durchgeführt, um auch eine Probe eines anderen Gewässereinzugsystems zu untersuchen. Zudem war von diesem aus früheren Untersuchungen eine starke Zink-Remobilisierung bekannt [DEHNAD *et al.*, 1987; LORENZ, 1992].

6.2.2 Experimentelles

Die Durchführung dieser Versuche erfolgte analog den Experimenten mit schwach belasteten Sedimenten (d.h. gemäß Kapitel 2.2). Die Reaktoren (Typ A) wurden sowohl mit aerober (Spülgas = *synthetische Luft*/CO₂) als auch mit anaerober Wasserphase (Spülgas = N₂/CO₂) betrieben, jeweils ein Reaktor diente ohne Komplexbildner-Zugabe als Kontrollversuch. In der ersten Versuchsreihe mit dem Sediment *Mulde 2* wurden als Komplexbildner EDTA und NTA eingesetzt, die Konzentrationen betragen - wie zuvor - 1,34 und 5,37 µmol/L EDTA bzw. 2,13 und 8,5 µmol/L NTA. Die Versuchstemperatur betrug 25,0°C.

Da sich nach Auswertung dieser Ergebnisse der schon früher festgestellte, rasche Abbau der NTA bestätigte (vgl. Kapitel 5), wurde in der zweiten Versuchsreihe mit dem Sediment *Baldeney-See* nur noch EDTA verwendet. Weil mittlerweile umfangreiche Ergebnisse vorlagen, wurde darüber hinaus auch auf die geringe EDTA-Konzentration verzichtet und diese letzte Versuchsreihe nur noch mit 2 Reaktoren (C_{EDTA} = 5,37 µmol/L + komplexbildnerfreier Kontrollversuch) betrieben.

In beiden Versuchsreihen wurde durch die ICP-OES-Analyse nicht nur die Gehalte der Schwermetalle Zn, Pb, Cu, Ni, Cd, Fe und Mn bestimmt, sondern auch die von S und P. Hierdurch konnten Erkenntnisse über den Konzentrationsverlauf der Anionen SO₄²⁻ und PO₄³⁻ erhalten werden, über die Rückschlüsse auf mikrobielle Umsetzungen ermöglicht werden sollten (dies erfolgt unter dem durchaus zu vertretendem Postulat, daß die genannten Anionen die dominierenden Spezies dieser Elemente im untersuchten System darstellen).

6.2.3 Verlauf der Komplexbildner-Konzentration

Da aufgrund der bisherigen Ergebnisse (s. Kapitel 5.3 und 6.2.3) davon auszugehen war, daß insbesondere im Falle der NTA ein mikrobieller Abbau des zugesetzten Komplexbildners erfolgt war, wurde mit einem zwischenzeitlich entwickelten HPLC-Verfahren (s. Kapitel 2.3) der zeitliche Verlauf der Konzentration von NTA und EDTA in den Experimenten überprüft.

a) NTA

Für NTA ist eine mäßig gute biologische Abbaubarkeit bei adaptierten Bakterienkulturen und in Kläranlagen seit längerem bekannt [JANICKE *et al.*, 1984; KOPPE *et al.*, 1984], allerdings wird bei Sedimentuntersuchungen mit NTA selten über einen Abbau berichtet [z.B.: DIETZ, 1982; DEHNAD *et al.*, 1987]. Dies kann dadurch verstanden werden, daß einerseits bei vielen Untersuchungen Proben verwendet worden waren, die durch eine Trocknung des Sediments bei 105°C (unbewußt) weitgehend sterilisiert wurden, und andererseits dadurch, daß die meisten (Suspensions)-Experimente der Literatur durch wesentlich kürzere Laufzeiten (ca. 3 Tage) gekennzeichnet waren als die eigenen Experimente (bis zu 42 Tage). Demgegenüber lagen aus früheren Untersuchungen Hinweise vor, die einen schnellen Abbau der NTA unter anaeroben Bedingungen andeuteten [LORENZ, 1992]. Insbesondere zeigten die beobachteten Remobilisierungsverläufe von Zink in allen Versuchsreihen unter aeroben Bedingungen (*Mühlenberger Loch*, *Glüsing*, *Mulde 2* und *Baldeney-See*) ein auffallend rasches Absinken der Zn-Konzentrationen nach ca. 10 bis 15 Versuchstagen (s. Kapitel 5.2 und 6.2.5).

Der mit dem Sediment *Mulde 2* gemessene NTA-Konzentrationsverlauf (s. **Abbildung 6-2**) zeigt, daß die NTA-Konzentration sowohl unter aeroben als auch unter anaeroben Bedingungen drastisch abnimmt.

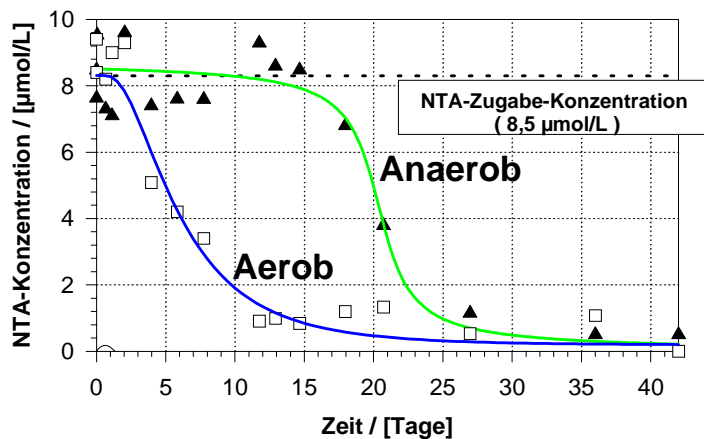


Abbildung 6-2 :
Verlauf der NTA-Konzentration beim Remobilisierungsversuch mit ruhendem Sediment
 [Sediment *Mulde 2*; aerobe und anaerobe Bedingungen; 25,0°C; $c_{0,NTA} = 8,5 \mu\text{mol/L}$]

Es ist zu erkennen, daß unter aeroben Bedingungen das Absinken der NTA-Konzentration früher erfolgt (≈ 3 -13. Tag; Beginn kurz nach Versuchsstart) als unter anaeroben Bedingungen (≈ 15 -25. Tag; Beginn ungefähr in der Mitte der Versuchszeit). Der in beiden Fällen zu beobachtende S-förmige, doppelt exponentielle Verlauf ist typisch für den biologischen Abbau einer Einzelsubstanz: Zu Anfang kann noch ein konstantes Konzentrationsniveau gehalten werden, da sich die Bakterien zunächst vermehren und an die verschiedenen angebotenen Nährstoffe adaptieren müssen. Nach dieser Adaptionszeit (sog. *lag-Phase*) beginnt innerhalb relativ kurzer Zeit ein schneller Abbau (sog. *log-Phase*) des vorhandenen Substrates (in diesem Falle der NTA). Das Ende des Stoffabbaus ist durch ein langsames Auslaufen der NTA-Konzentration gekennzeichnet, da mit sinkender Substrat-Konzentration die Abbaurrate (bzgl. des Einzelstoffes NTA) abnimmt, denn zum einen wird die NTA-Konzentration selbst immer geringer (Reaktionsgeschwindigkeit $\sim c_{NTA}$) und zum anderen gehen die Bakterien - aufgrund der fallenden NTA-Konzentration - kontinuierlich dazu über, andere Substrate zu verwerten [SCHLEGEL, 1985]. Für NTA ist die Abhängigkeit der Abbaurrate von der Konzentration in früheren Untersuchungen explizit nachgewiesen worden [JANICKE *et al.*, 1984].

Vergleicht man den gemessenen NTA-Konzentrationsverlauf mit dem Verlauf der Zn-Konzentration des entsprechenden Versuchs, so ist zu erkennen, daß nach einem Anstieg, bedingt durch die langsame Remobilisierungsgeschwindigkeit, eine Abnahme etwa parallel zur Elimination des Komplexbildner eintritt (s. **Abbildung 6-3**).

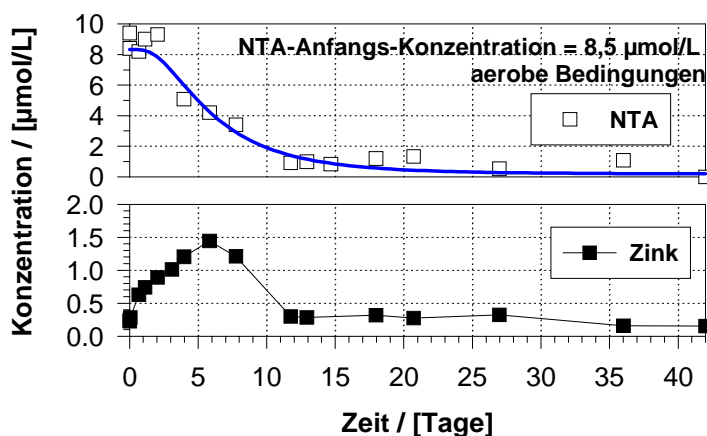


Abbildung 6-3 :
Abnahme der NTA- und der Zn-Konzentrationen
 [Sediment *Mulde 2*; aerobe Bedingungen; T = 25,0°C; $c_{0,NTA} = 8,51 \mu\text{mol/L}$]

Somit kann die in Kapitel 5.3 aufgestellte Vermutung analytisch bestätigt werden: NTA wird in dem Wasser/Sediment-System an und aerob abgebaut und die Zink-Remobilisierung durchläuft dementsprechend ein Maximum. Der Versuch beweist auch, daß die Remobilisierung letztlich reversibel ist.

b) EDTA

Bei EDTA stellte sich die Situation im Vergleich zu NTA anders dar: EDTA gilt als Komplexbildner, dessen biologische Abbaubarkeit unter natürlichen Bedingungen sehr schlecht ist [MEANS *et al.*, 1980; ALDER *et al.*, 1990]. Daher wurde für die Remobilisierungsversuche die EDTA-Konzentration zunächst als konstant angenommen. Neueste Literaturstellen berichten allerdings von einem abiotischem, photochemischem Abbau von EDTA [KARI *et al.*, 1995a; KARI/GIGER, 1995].

Die Bestimmung der EDTA-Konzentration (s. **Abbildung 6-4**) ergab, daß eine - trotz der starken Streuung der einzelnen Meßpunkte - erkennbare, fallende Tendenz bei den EDTA-Konzentrationen auftritt. Hierbei ist kein Unterschied zwischen den Experimenten unter aeroben und jenen unter anaeroben Bedingungen zu erkennen. Nach 40 Tagen ist etwa 1/3 des Komplexbildners eliminiert.

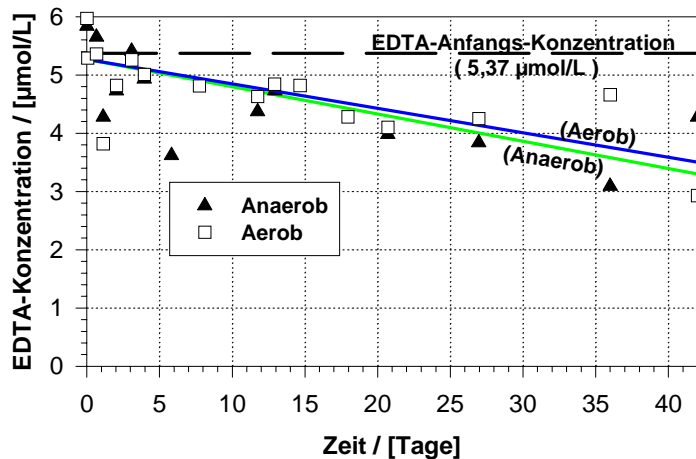


Abbildung 6-4 :
Verlauf der EDTA-
Konzentration beim
Remobilisierungsversuch
mit ruhendem Sediment
 [Sediment *Mulde 2*; aerobe
 und anaeroben
 Bedingungen; 25,0°C;
 $c_{0, EDTA} = 5,4 \mu\text{mol/L}$]

Die vorliegenden Ergebnisse lassen sich am besten durch einen solchen photolytischen Abbau erklären: Eine photochemische Abbaureaktion wird nicht durch den Sauerstoffgehalt der Wasserphase beeinflusst und resultiert - als Reaktion nullter Ordnung - in einer linearen Konzentrationsabnahme (vgl. **Abbildung 6-4**). Damit stimmt auch überein, daß bei der Remobilisierung von Eisen und Mangan im aeroben Milieu (s. Kapitel 6.2.5) gegen Versuchsende eine linear erscheinende Abnahme der Metallkonzentration zu beobachten ist.

6.2.4 Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen von Fe, Mn, P und S

Um einen besseren Vergleich der folgenden 10 Grafiken der untersuchten Elemente zu ermöglichen, wird im folgenden die Ergebnisse komprimiert auf zwei gegenüberliegenden Doppelseiten dargestellt und diese - zunächst ohne Interpretation - kurz beschrieben. Eine Interpretation und Diskussion der Ergebnisse erfolgt daher nicht parallel dazu, sondern im Anschluß daran. Da die beiden Metalle Fe und Mn ein Verhalten zeigten, das sich stark von dem der anderen untersuchten Metalle unterschied und offensichtlich überwiegend durch mikrobielle Einflüsse geprägt war, wird deren Konzentrationsverlauf zusammen mit den Elementen S und P im aktuellen Kapitel behandelt. Der zeitliche Verlauf der Konzentrationen von Fe, Mn, Zn, Pb, Cu, Ni und Cd wird im anschließenden Kapitel 6.2.5 behandelt.

In **Abbildung 6-5** sind die Ergebnisse aus dem Versuch mit dem Sediment *Mulde 2* dargestellt, in dem NTA und EDTA in zwei unterschiedlichen Konzentrationen verwendet wurden. In **Abbildung 6-6** sind die Ergebnisse mit dem Sediment *Baldeney-See* dargestellt, welches nur noch mit einer einzigen EDTA-Konzentration betrieben wurde. Die relative Standardabweichung des Einzelwertes, die sich aus der Dreifach-Messung jeder Probe am ICP-OES ergibt, war so gering, daß diese nur bei den P_{Gesamt} -Konzentrationen zu erkennen ist. Die gemessenen pH-Werte und O_2 , $_{\text{gelöst}}$ -Konzentrationen werden im Anschluß daran in Tabelle 6-1 dargestellt

Ein Vergleich von **Abbildung 6-5** (Sediment *Mulde 2*) mit **Abbildung 6-6** (Sediment *Baldeney-See*) zeigt, daß der Konzentrationsverlauf von Fe, Mn, P und S auffallend ähnlich ist. Da sich aber die Konzentrationsbereiche stark unterscheiden, erschien es in diesem Fall zweckmäßig, den Konzentrationsbereich spezifisch anzupassen (die Höhe der Verlaufskurven ist daher nicht direkt miteinander vergleichbar !).

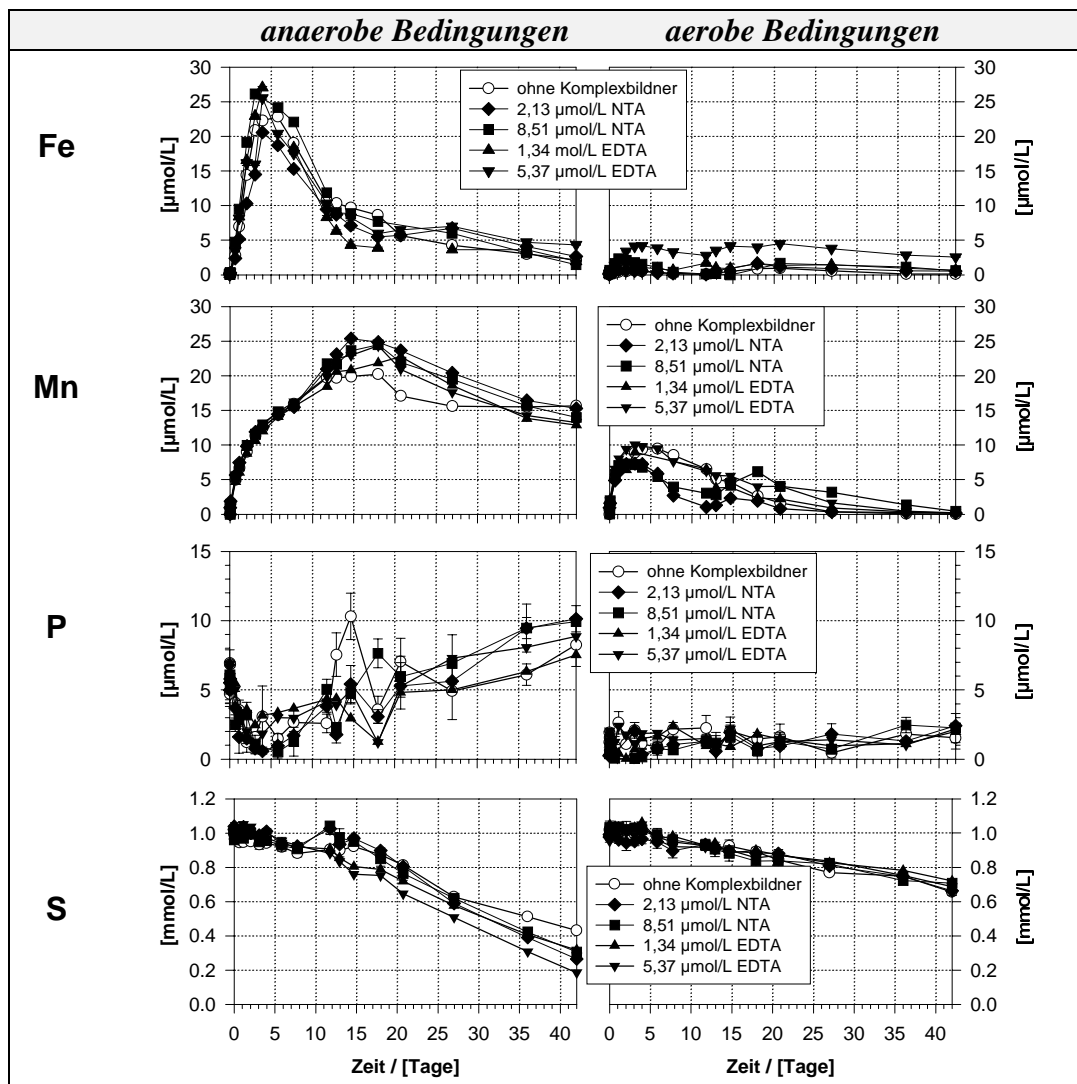


Abbildung 6-5 :
Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen von Eisen, Mangan, Phosphor und Schwefel in der Wasserphase beim Sediment *Mulde 2* unter anaeroben (links) und aeroben (rechts) Bedingungen [ruhende Sedimentphase; künstliches Mulde-Wasser; mit und ohne Komplexbildner-Zugabe; T = 25,0°C]

Aus **Abbildung 6-5** (Sediment *Mulde 2*) und **Abbildung 6-6** (Sediment *Baldeney-See*) lassen sich folgende Sachverhalte erkennen:

- Fe** • Bei beiden Sedimenten trat unter anaeroben Bedingungen innerhalb der ersten 5

Tage ein Konzentrationsmaximum auf, danach tritt offensichtlich wieder Refixierung ein

- die Remobilisierung von Eisen ist beim Sediment *Mulde 2* um den Faktor ≈ 5 größer als beim Sediment *Baldeney-See* (und zwar sowohl unter aeroben wie unter anaeroben Bedingungen)
- eine komplexbildnerabhängige Verstärkung der Remobilisierung durch EDTA ist in zwei Fällen deutlich (*Baldeney-See*, anaerob; *Mulde 2*, aerob) und in einem Fall (*Mulde 2*, anaerob) in Ansätzen zu erkennen. In allen drei Fällen zeichnet sich - auch nach dem starken Absinken der Fe-Konzentration nach ≈ 10 Tagen - eine weiter schwach fallende Tendenz ab (\rightarrow EDTA-Abbau, s. Kapitel 6.2.3-b)

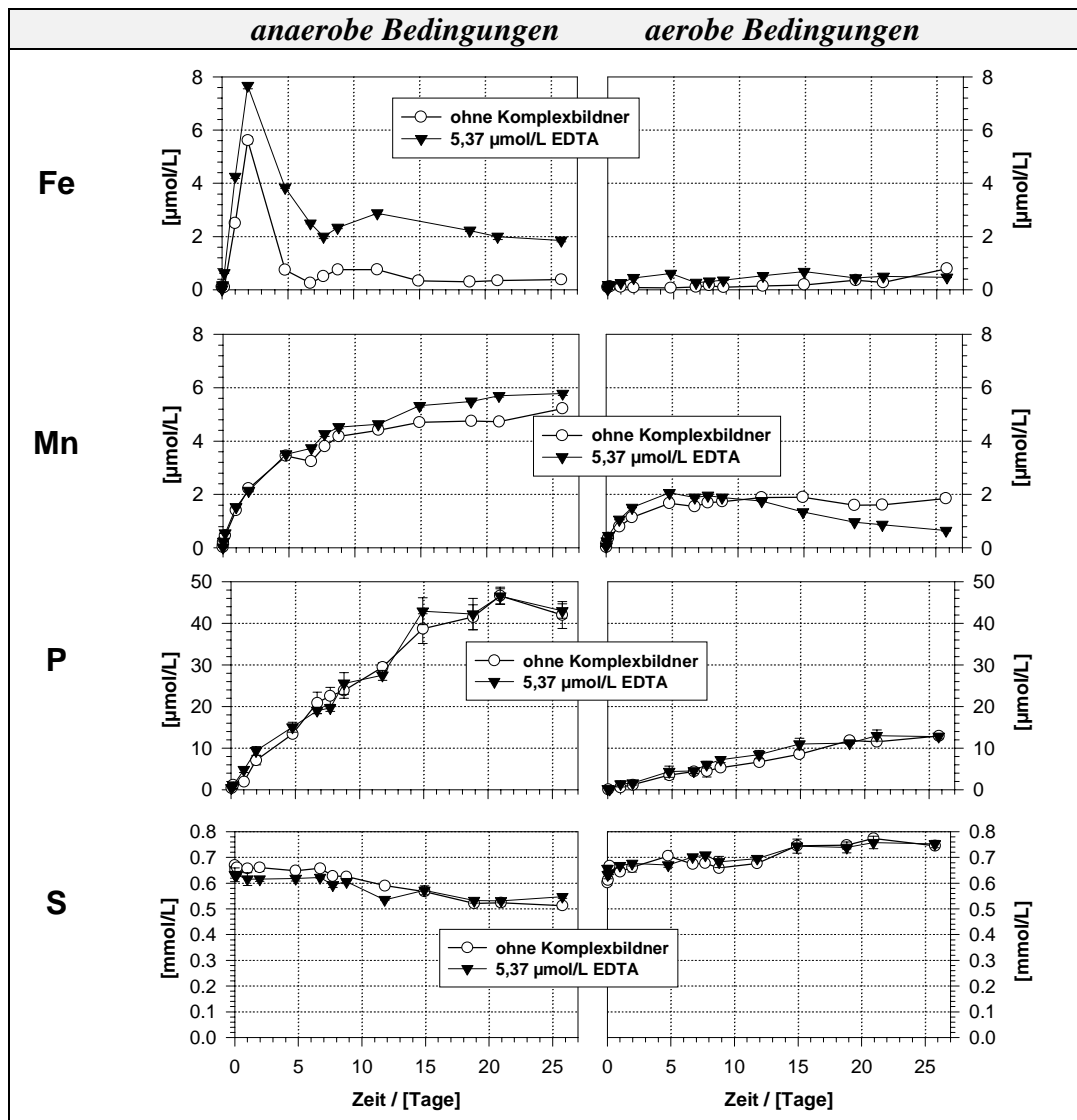


Abbildung 6-6 : Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen von Eisen, Mangan, Phosphor und Schwefel in der Wasserphase beim Sediment *Baldeney-See* unter anaeroben (links) und aeroben (rechts) Bedingungen [ruhende Sedimentphase; künstliches *Baldeney-See*-Wasser; mit und ohne Komplexbildner-Zugabe; $T = 25,0^\circ\text{C}$]

- Mn**
- die Remobilisierung von Mangan erfolgt praktisch unabhängig von der Komplexbildner-Konzentration, sie ist beim Sediment *Mulde 2* um den Faktor ≈ 5 größer als beim Sediment *Baldeney-See* (und zwar sowohl unter aeroben wie unter anaeroben Bedingungen); beim Sediment *Mulde 2* kehrt sich aber der anfängliche Anstieg in ein Absinken der Mn-Konzentration um, welches unter anaeroben Bedingungen

nach ca. 15 Tagen, unter aeroben Bedingungen aber schon nach ca. 3-5 Tagen einsetzt

- die Remobilisierung "anaerob : aerob" steht bei beiden Sedimenten im Verhältnis $\approx 2,5 : 1$
- P**
- eine Phosphor-Remobilisierung erfolgt vor allem unter anaeroben Bedingungen. Sie durchläuft beim Sediment *Mulde 2* unter anaeroben Bedingungen ein leichtes Minimum und steigt danach auf $\approx 10 \mu\text{mol/L P}$ an; unter aeroben Bedingungen stagniert sie
 - beim Sediment *Baldeney-See* erfolgt unter anaeroben Bedingungen eine starke Erhöhung der P-Konzentration auf über $40 \mu\text{mol/L P}$, aber auch unter aeroben Bedingungen erfolgt ein kontinuierlicher Anstieg auf $\approx 10 \mu\text{mol/L P}$
- S**
- beim Sediment *Mulde 2* nimmt die S-Konzentration sowohl unter anaeroben wie unter aeroben Bedingungen deutlich ab; der Abfall ist unter anaeroben Bedingungen ≈ 4 mal so stark wie unter aeroben ($\Delta S_{\text{anaerob}} \approx 0,8 \text{ mmol/L} \leftrightarrow \Delta S_{\text{aerob}} \approx 0,2 \text{ mmol/L}$)
 - beim Sediment *Baldeney-See* nimmt die S-Konzentration nur unter anaeroben Bedingungen um lediglich $\approx 0,1 \text{ mmol/L}$ ab; unter aeroben Bedingungen ist dagegen sogar ein Ansteigen um $\approx 0,1 \text{ mmol/L}$ zu erkennen

Die Konzentrationsverläufe dieser vier - redoxsensitiven - Elemente unterschieden sich vor allem in folgender Hinsicht erheblich von den übrigen untersuchten, redoxstabilen Elementen:

- die Stoffumsätze waren unter anaeroben Bedingungen *erheblich größer* als unter aeroben Bedingungen
- der Konzentrationsverlauf war im wesentlichen *unabhängig* von der Art und der Menge des zugegebenen Komplexbildners
- die Ergebnisse zeigten *elementspezifisch* zwar *qualitativ* sehr ähnliche Ergebnisse, deren *quantitativer* Umfang unterschied sich jedoch *sedimentspezifisch* um ein Vielfaches

Anaerobe Bedingungen

Die hier beobachteten starken, komplexbildnerunabhängigen Remobilisierungen von Eisen und Mangan lassen erkennen, daß hier mikrobielle Reduktionsprozesse eine entscheidende Funktion übernehmen:

Die Anwesenheit **mikrobieller Aktivität** konnte durch Abstriche von Probelösungen aus den Experimenten eindeutig nachgewiesen werden. Die hierbei bestimmten Keimzahlen erreichten schon nach wenigen Versuchstagen 10^5 - 10^6 Keime/mL und blieben für die restliche Versuchsdauer praktisch konstant.

Eisen- und **Mangan-Oxidhydrate**, die Fe(III) und Mn(IV) enthalten, werden durch mikrobielle Aktivität in den Sedimenten zu den *zweiwertigen Ionen* reduziert und gehen dabei in Lösung. Da diese Ionen nur relativ geringe Komplexbildungskonstanten besitzen, tritt nur eine geringe zusätzliche Erhöhung durch eine Komplexbildnerzugabe ein. Dies ist besonders gut beim Konzentrationsverlauf des Eisens bei den Sedimenten *Mühlenberger Loch* und *Glüsing* zu erkennen (vgl. Kapitel 5), aber auch beim Verlauf der Mangan-Konzentrationen bei den Sedimenten *Mulde 2* und *Baldeney-See* (vgl. **Abbildung 6-5** und **Abbildung 6-6**). Beim Mangan führte dies zu einem nahezu stetigen Anstieg der Konzentration, wobei Werte bis zu $25 \mu\text{mol/L}$ erreicht wurden. Im Falle der Eisens war allerdings ein schneller Konzentrationsabfall nach 5 Tagen auf wenige $\mu\text{mol/L}$ zu verzeichnen, der bei Anwesenheit

von EDTA in einer nahezu stöchiometrischen Eisen-"Rest"-Konzentration resultierte. Nach Lage der Dinge ist von einer Ausfällung auszugehen. Als mögliche Fällungsspezies können sowohl Fe(II)CO₃ (Siderit) als auch Eisen(II)sulfide³⁷ (z.B. *Mackinawit*, *Pyrit*) in Betracht gezogen werden. Beide Anionen können in den Reaktoren - durch Hydrolyse der Stoffwechsel-Endprodukte CO₂ und H₂S - in biologischen Prozessen gebildet werden.

Die Bildung von H₂S in den anaeroben Experimenten wird durch die starke Abnahme der **Schwefel**-Konzentrationen belegt, die sich gut durch eine anaerobe Sulfat-Reduktion (*Desulfurikation*) verstehen läßt. Separate Versuche zur Aufklärung dieser Fällungsreaktion erbrachten sowohl Anhaltspunkte für die Bildung von Siderit als auch für die Bildung von Eisen(II)sulfiden [BERG, 1994; SUTTERER, 1995]. Eine kritische Bewertung dieser Resultate - ergänzt um eigene Ergebnisse (vgl. Kapitel 7 und 8) und neueste Literatur [HAESE *et al.*, 1997; s. hierzu auch Kapitel 9] - bestätigen die mögliche Bildung beider Spezies, jedoch tritt *Siderit* tendenziell in geringeren Mengen auf.

Ferner finden in beiden Sedimenten unter anaeroben Bedingungen starke Freisetzungen von **Phosphor** statt, die allerdings insgesamt nicht stöchiometrisch mit der Eisen-Remobilisierung korreliert sind. Dies bestätigt ebenfalls die Existenz reduzierender Verhältnisse in den Reaktoren und läßt sich - gemäß dem Modell von [EINSELE, 1936; MORTIMER, 1941] - folgendermaßen erklären: Unter den gewählten anaeroben Bedingungen werden kontinuierlich dreiwertige Eisenphosphate zu Eisen(II) und Phosphat reduziert, was zu Anfang noch zu einem stöchiometrischen Konzentrationsanstieg beider Spezies in der Wasserphase führt. Eine daraufhin einsetzende Fällung des zweiwertigen Eisens (s.o.) entzieht dieses fortan ständig der Wasserphase. Hieraus ergibt sich bei einer alleinigen Betrachtung der Konzentrationen im Wasser ein stetiger Anstieg von Phosphat bei einer Konstanz der Eisen-Konzentration, obwohl ständig Eisen reduziert und ausgefällt wird. Das System befindet sich also bezüglich dieser Elemente in einem quasi-stationären Zustand.

Aerobe Bedingungen

Hier scheint das Verhalten der genannten Elemente einfacher beschreibbar zu sein: **Eisen** liegt unter aeroben Bedingungen fast ausschließlich als Eisen(III) vor, dessen Konzentration in der Wasserphase bei dem vorgegebenen pH-Wert von 7,9 überwiegend durch die Löslichkeit des Hydroxids bestimmt wird; es liegen daher nur Konzentrationen in einer Größenordnung von wenigen zehntel µmol/L vor. In Anwesenheit hoher Konzentrationen von EDTA *kann* aber eine Konzentrationserhöhung bis zu stöchiometrischen Umsätzen erfolgen (bei *Mulde 2*: Ja; bei *Baldeney-See* : Nein).

Mangan wird zunächst ungefähr dreimal so stark wie Eisen remobilisiert, danach werden aber ebenfalls wieder geringe bis sehr geringe Konzentrationen erreicht. Dies kann folgendermaßen verstanden werden: Zunächst erfolgt eine Remobilisierung von relativ leicht löslichen Mangan(II)-Verbindungen, die aber unter aeroben Bedingungen durch Oxidation zu Mangan (III)/(IV) wieder ausgefällt werden können, da diese Wertigkeitsstufen des Mangans schwererlösliche Oxidhydrate bilden. Auch [BALZER, 1982] erwähnt, daß Mangan selbst bei relativ hohen Sauerstoffgehalten reduzierend gelöst wird und erst langsam wieder eine erneute (sauerstoffbedingte) Fällung einsetzt. Es verwundert zunächst, daß die Konzentrationsabnahme relativ langsam erfolgt; diese ist jedoch durch den komplexen Prozeß

³⁷ Zweiwertiges Eisen bildet mit Sulfid-Ionen eine große Anzahl verschiedener Verbindungen (z.B. Pyrrhotit, Mackinawit, Pyrit, Troilit, Hydrotroilit, Markasit) der allgemeinen Formel FeS_x mit 1 ≤ x ≤ 2. Da es in dieser Arbeit im allgemeinen nicht notwendig ist, zwischen den genannten Spezies weiter zu differenzieren, werden diese im folgenden in ihrer Gesamtheit vereinfachend als **Eisen(II)sulfide** bezeichnet. Lediglich im Falle einer bewußten klaren Trennung zwischen den einzelnen Spezies werden die exakten, mineralogischen Namen verwendet. Siehe hierzu auch Kapitel 7.2.2.

der Mangan(II)oxidation verständlich, welche als autokatalysierte Reaktion erst durch - während der Reaktion gebildetem - Mn(III) und "MnO₂"³⁸ beschleunigt wird [HOFFMANN, 1990].

Die Elemente **Schwefel** und **Phosphor** zeigen wiederum ein sedimentspezifisches Verhalten: **Phosphor** (bzw. Phosphat) zeigt im Fall des *Mulde 2*-Sediments zwar ganz am Anfang ein in Lösung gehen (etwa 3 µmol/L), aber danach keine weitere signifikante Konzentrationsänderung mehr. Beim *Baldeney-See*-Sediment steigt seine Konzentration jedoch mit abflachender Tendenz auf etwas über 10 µmol/L am Versuchsende an. Die Erklärung für den Unterschied zwischen den beiden Sedimenten könnte darin liegen, daß die natürliche Wasserphase des *Baldeney-Sees* im Gegensatz zur *Mulde* eine deutlich höhere Phosphat-Konzentration hat (200 gegen 90 µmol/L P). Da in-situ Wasser und Sediment im Stoffaustausch stehen, bei den künstlichen Wässern jedoch kein Phosphat zugegeben wurde, ist bei den Versuchen ein Stoffübertritt in die Wasserphase zu erwarten, und dieser kann bei den beiden Sedimenten verschieden schnell erfolgen. Mit der These, daß sich beim Sediment des *Baldeney-Sees* langsam ein sediment-bedingter stationärer Zustand einstellt, stimmt die in der Grafik sichtbare Annäherung an ein konstantes Konzentrationsniveau überein. Ein Effekt des Komplexbildner ist nicht zu erkennen.

Schwefel (bzw. Sulfat) zeigt ebenfalls ein unterschiedliches Verhalten bei beiden Sedimenten. Beim *Baldeney-See*-Sediment liegen die Konzentrationswerte am Versuchsende etwas höher, der Anstieg ist jedoch nicht sicher quantifizierbar. Es könnte sich um eine Oxidation von sulfidischen Schwefel in der obersten Sedimentschicht und einer Diffusion des Sulfats in die Wasserphase handeln. Sehr viel auffälliger ist die signifikante zeitliche Abnahme der Sulfat-Konzentration im Falle des *Mulde 2*-Sedimentes. Eine Erklärungsmöglichkeit ist eine sorptive Fixierung im Sediment. Allerdings ist das wenig wahrscheinlich, da die Wasserphase des Versuches die gleiche Konzentration wie das *Mulde*-Wasser selbst hatte, für die Einstellung eines neuen Verteilungsgleichgewichtes also kein Grund besteht. Als Alternative ist eine reduktive (biologische) Elimination des eindiffundierenden Sulfats unterhalb der Sedimentoberfläche zu diskutieren. Hinsichtlich des Sichtaufbaus waren die Sedimentproben der Versuche nicht mehr in dem Zustand, der im Gewässer vorlag. Dort liegt eine obere, sauerstoffhaltige Deckschicht über einem dauernd anaeroben Sedimentkörper vor. Die Dicke der Deckschicht beträgt, wie später noch dargelegte eigene Versuche (s. Kapitel 7) und verschiedene Literaturangaben zeigen, nur wenige mm; diese bildet sich bei den aeroben Experimenten langsam neu aus. Es besteht jedenfalls ein Gradient der Sulfat-Konzentration mit abnehmender Tendenz in das Sediment hinein, und wenn dort reduktive Prozesse ablaufen, hat das eine diffusionskontrollierte Abnahme der Sulfat-Konzentration in der Lösung zur Folge. Dieser hier als zeitliche Erscheinung auftretende Effekt würde sich in einem Fließgewässer als Konzentrationsverminderung im Längsprofil manifestieren. Solches ist z.B.: für Nitrat bekannt und wird sogar als bedeutsamer Teilmechanismus des Sauerstoffhaushaltes angesehen. Ein Einfluß der zugesetzten Komplexbildner ist hier, wie zu erwarten war, nicht zu erkennen.

Hierzu ist folgendes anzumerken: Das Sediment *Baldeney-See* besitzt im Vergleich zu *Mulde 2* zwar einen ungefähr doppelt so großen C_{org}-Gehalt und einen halb so hohen Eisen-Gehalt (es sollte daher die Sulfat-Reduktion gegenüber der Eisen-Reduktion bevorzugt sein), jedoch lassen sich aus den Gesamtgehalten dieser Stoffe nur sehr eingeschränkt Rückschlüsse bezüglich der tatsächlichen Biozönose ziehen. Hierzu durchgeführte Untersuchungen bestätigten eindeutig, daß für das Ausmaß der Eisen-Reduktion der Anteil des

³⁸ Nach HOFFMANN bilden sich hier keine bestimmten Phasen; diskutiert werden z.B.: γ-MnOOH, Mn₃O₄, δ-MnO₂, MnO_{1,3} bis MnO_{1,9} [HOFFMANN, 1990]

"bioverfügbaren Eisens" (d.h. möglichst amorphe Verbindungen mit großer spezifischer Oberfläche) und nicht der des Gesamteisens entscheidend ist [BERG, 1994].

Es ist folglich davon auszugehen, daß sich in den beiden Sedimenten jeweils sedimentspezifische Bedingungen (z.B.: hoher P-Gehalt) und (hieran adaptierte) Biozönosen vorgelegen bzw. sich entwickelt haben. Diese führten dazu, daß im Fall *Baldeney-See*-Sediment eine verstärkte Eisen-Reduktion (mit entsprechender P-Freisetzung) erfolgte, während im Fall des *Mulde 2*-Sediments Mangan- und Sulfat-Reduktion dominierten.

6.2.5 Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen von Zn, Pb, Cu, Ni und Cd

Auf den gegenüberliegenden Doppelseiten folgt, um einen besseren Vergleich der 20 Grafiken zu ermöglichen, eine komprimierte Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Konzentrationen von Zn, Pb, Cu, Ni und Cd. Daran schließt sich eine kurze interpretationsfreie Beschreibung dieser Ergebnisse an. Eine Diskussion der Ergebnisse erfolgt im Anschluß daran.

Analog zu Kapitel 6.2.4 werden in **Abbildung 6-7** zuerst wieder die Ergebnisse aus dem Versuch mit dem Sediment *Mulde 2* dargestellt (NTA und EDTA in zwei unterschiedlichen Konzentrationen), in **Abbildung 6-8** folgen die Ergebnisse mit dem Sediment *Baldeney-See* (nur noch eine einzigen EDTA-Konzentration).

Die Graphiken sind nach abnehmenden Konzentrationen angeordnet; zum besseren Vergleich wurde - mit der Ausnahme von Zink - überwiegend ein gleicher Maßstab verwendet. Soweit relevant wurde in den Graphiken die Nachweisgrenzen mit eingezeichnet, die sich aus den 2σ -Werten der Standardabweichung des Blindwertes ergaben (vgl. hierzu Anhang A Kapitel 10.1.3). Ferner ist bei allen Werten die relative Standardabweichung des Einzelwertes verwendet worden, die sich aus der Dreifach-Messung jeder Probe am ICP-OES ergibt; diese ist allerdings i.a. nur bei Werten geringer Konzentration zu erkennen.

Da die Meßwerte von pH-Wert und $O_{2, \text{gelöst}}$ -Konzentration während der Versuche nahezu konstant waren, erfolgt keine graphische Darstellung; die erhaltenen Mittelwerte werden in Tabelle 6-1 dokumentiert.

Tabelle 6-1 : Durchschnittliche Werte von pH-Wert und $O_{2, \text{gelöst}}$ -Konzentration

		anaerobe Bedingungen	aerobe Bedingungen	
<i>Mulde 2</i>	pH _{mess}	7,9 ± 0,1	7,7 ± 0,1	(pH _{Soll} = 7,90)
	$O_{2, \text{gelöst}}$ / [mg/L]	0,09 ± 0,1	7,5 ± 0,7	
<i>Baldeney-See</i>	pH _{mess}	8,0 ± 0,1	7,8 ± 0,1	(pH _{Soll} = 7,90)
	$O_{2, \text{gelöst}}$ / [mg/L]	0,10 ± 0,1	7,5 ± 0,4	

Das Vorliegen aerober und anaeroben Bedingungen in der Wasserphase war eindeutig gegeben; die pH-Werte weichen nur gering (max. 0,2 pH-Einheiten) vom Sollwert ab, die Schwankungen sind vernachlässigbar ($\pm 0,1$ pH-Einheiten).

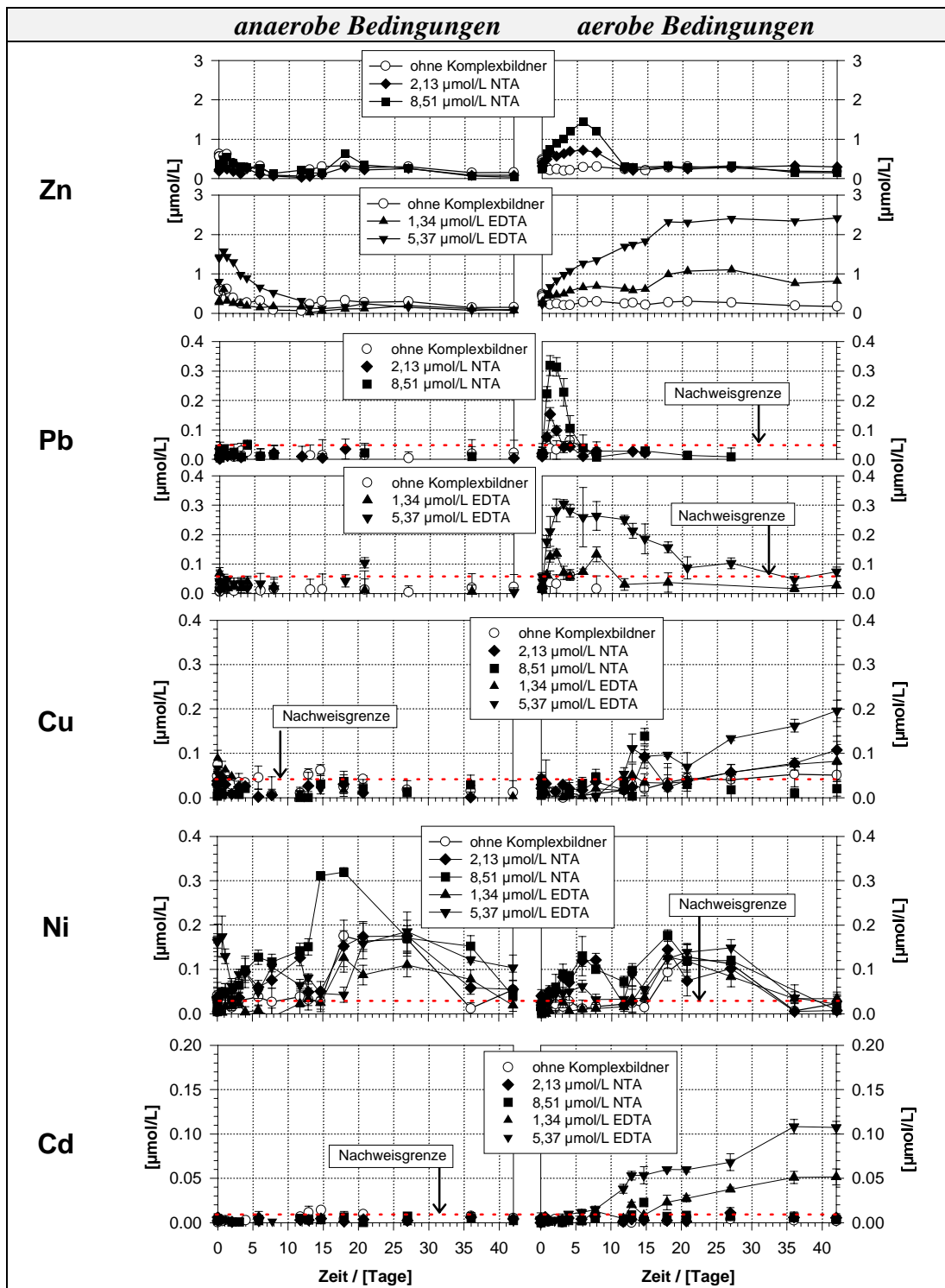


Abbildung 6-7 :
Zeitlicher Verlauf der Schwermetall-Konzentrationen in der Wasserphase unter anaeroben (links) und aeroben (rechts) Bedingungen beim Sediment Mulde 2 [ruhende Sedimentphase; künstliches Mulde-Wasser; mit und ohne Komplexbildner-Zugabe; T = 25,0°C]

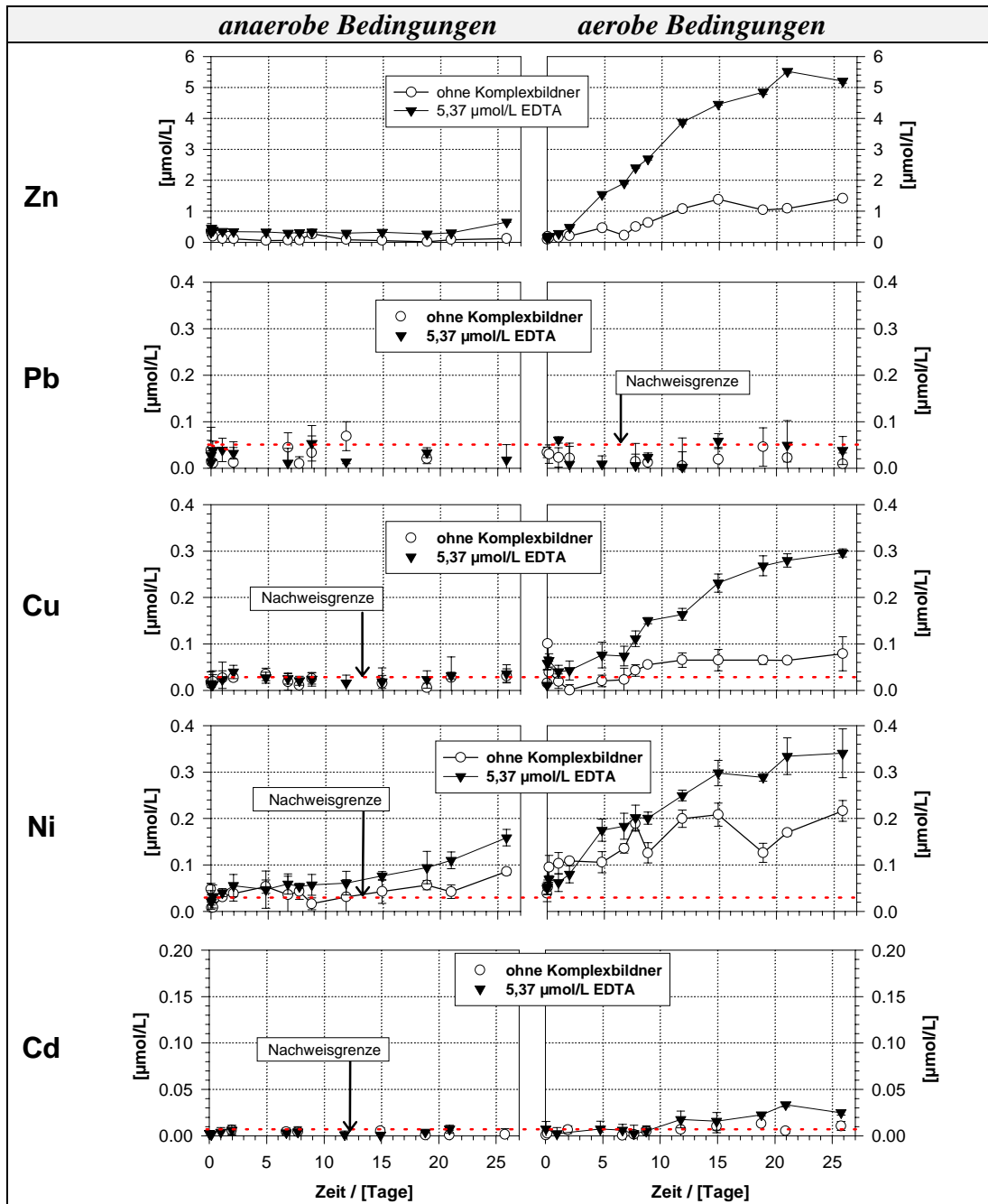


Abbildung 6-8 :
 Zeitlicher Verlauf der Schwermetall-Konzentrationen in der Wasserphase unter anaeroben (links) und aeroben (rechts) Bedingungen beim Sediment *Baldeney-See* [ruhende Sedimentphase; künstliches *Baldeney-See*-Wasser; mit und ohne Komplexbildner-Zugabe; T = 25,0°C]

Aus **Abbildung 6-7** und **Abbildung 6-8** ist zu erkennen, daß die untersuchten Metalle bei den beiden Sedimenten ein sehr unterschiedliches Verhalten zeigen, das sich folgendermaßen beschreiben läßt:

- Zn**
- unter aeroben Bedingungen erfolgt durch EDTA eine nachhaltige, durch NTA nur eine vorübergehende konzentrationsabhängige Remobilisierung von Zink, die im Falle des *Baldeney-See*-Sedimentes stöchiometrisch bezüglich der EDTA-Konzentration und doppelt so hoch ist wie beim Sediment *Mulde 2*
 - unter anaeroben Bedingungen erfolgt beim Sediment *Baldeney-See* trotz Komplexbildner-Zugabe keine signifikante Remobilisierung von Zink, beim Sediment *Mulde 2* ist durch 5,37 µmol/L EDTA zwar eine erhöhte Anfangskonzentration zu beobachten, die aber mit fortschreitender Versuchsdauer auf den Blindwert abfällt
- Pb**
- aus dem Sediment *Baldeney-See* wird kein Blei remobilisiert
 - aus dem Sediment *Mulde 2* geht unter aeroben Bedingungen Blei signifikant in Lösung : Durch hohe Konzentrationen von NTA vorübergehend, durch EDTA aber auch längerfristig - allerdings mit deutlich abnehmender Konzentration
 - unter anaeroben Bedingungen ist auch bei *Mulde 2* keine Remobilisierung erkennbar
- Cu**
- unter anaeroben Bedingungen erfolgt bei beiden Sedimenten keine meßbare Remobilisierung von Kupfer
 - unter aeroben Bedingungen erfolgt bei beiden Sedimenten nur im Falle von EDTA eine Konzentrationserhöhung über den Blindwertes hinaus in einer Größenordnung von 0,2 µmol/L (bei $c_{\text{EDTA}} = 5,37 \mu\text{mol/L}$)
- Cd**
- unter anaeroben Bedingungen erfolgt bei beiden Sedimenten keine meßbare Remobilisierung von Cadmium
 - unter aeroben Bedingungen erfolgt bei beiden Sedimenten nur im Falle von EDTA eine Konzentrationserhöhung über den Blindwert hinaus in einer Größenordnung von 0,1 µmol/L (bei 2 mg/L EDTA)
- Ni**
- beim Sediment *Mulde 2* ist durch die Anwesenheit von Komplexbildnern keine Erhöhung der Ni-Konzentration gegenüber dem komplexbildnerfreien Kontrollversuch festzustellen, auch das Vorliegen aerober oder anaerober Bedingungen in der Wasserphase hat hierauf keinen Einfluß
 - beim Sediment *Baldeney-See* ist durch EDTA eine Konzentrationserhöhung des Ni zu erkennen; sie liegt in der Größenordnung von 0,05-0,1 µmol/L und trat sowohl unter aeroben Bedingungen als auch unter anaeroben Bedingungen auf

Hieraus leitet sich folgende Interpretation ab:

Ein gemeinsames Merkmal der hier behandelten Metalle ist, daß sie durch EDTA und NTA nicht (bzw. nur gering) überstöchiometrisch remobilisiert wurden; dies bedeutet, daß deren Konzentrationen in der Wasserphase durch die anwesenden Komplexbildner nach oben beschränkt werden.

Unter aeroben Bedingungen wurde durch Zugabe von Komplexbildnern folgendes Verhalten beobachtet: **Zink** ist bei beiden Sedimenten das am stärkste remobilisierbare Schwermetall; seine Konzentration liegt um ca. mehr als eine Größenordnung über der der übrigen untersuchten Schwermetalle. **Blei** zeigt lediglich bei Sediment *Mulde 2* eine deutliche

Remobilisierung (auf die im folgenden noch näher eingegangen wird). **Kupfer, Nickel und Cadmium** werden bis zu Konzentration von wenigen zehntel $\mu\text{mol/L}$ in der Wasserphase remobilisiert

Unter anaeroben Bedingungen wurde durch die eingesetzten Komplexbildner **keines der genannten Metalle** signifikant remobilisiert. Dies legt den Verdacht nahe, daß durch eine - nur unter anaeroben Bedingungen mögliche - Sulfat-Reduktion die Bildung schwerlöslicher Metallsulfide so stark favorisiert wird, daß auch ein so starker Komplexbildner wie EDTA zu keiner meßbaren Erhöhung der Schwermetall-Konzentration in der Wasserphase führt (die Existenz sulfidhaltiger Bereiche in den eingesetzten Sedimenten wurde im weiteren Verlauf experimentell nachgewiesen; vgl. Kapitel 7).

Auffallend ist der Konzentrationsverlauf von **Nickel**, der weitgehend unabhängig von den vorgegebenen Parametern erfolgt: Insbesondere beim *Mulde 2*-Sediment ist praktisch kein Unterschied zwischen aeroben und anaeroben Bedingungen bzw. dem Vorhandensein von Komplexbildnern oder deren Abwesenheit zu erkennen und auch beim *Baldeney-See*-Sediment ist zwar durch EDTA eine Konzentrationserhöhung um den Faktor ≈ 2 zu beobachten, jedoch erfolgt auch hier selbst unter anaeroben Bedingungen (als einzigem aller untersuchten Metalle !) eine Remobilisierung, die fast den Werten unter aeroben Bedingungen entspricht. Es ist daher anzunehmen, daß die Ni-Fixierung im Sediment nicht durch sulfidische Phasen dominiert wird (da sich ansonsten unter anaeroben Bedingungen Nickelsulfid bilden sollte, welches nicht durch EDTA remobilisiert kann ³⁹). Diese Interpretation wird bestätigt durch Ergebnisse von [WALLMANN, 1990, 1992], die zeigen, daß die Konzentration von Ni sich beim Milieuwechsel (aerob \rightarrow anaerob) nicht wesentlich änderte; dessen thermodynamische Berechnungen ergaben, daß unter anaeroben Bedingungen die Konzentration des gelösten Ni nicht durch eine Sulfid-Fällung beeinflußt wird.

Es stellt aber auch die Frage, warum ausgerechnet Zink durch Komplexbildner am stärksten remobilisiert wird. Diese Beobachtung steht zunächst im Widerspruch zu der Tatsache, daß die EDTA- und NTA-Komplexe von Zink eine um fast zwei Größenordnungen geringere Komplexbildungs-Konstante als z.B. diejenigen von Kupfer, Nickel oder Blei aufweisen (vgl. Tabelle 6-2). Da die Gehalte des Zinks in den Sedimenten aber nur ca. eine Größenordnung über denen der anderen genannten Schwermetalle liegen, sollten diese in nicht viel geringerem Umfang ebenfalls aus den Sedimenten remobilisiert werden.

	EDTA	NTA
Fe ³⁺	25,1	15,9
Cu ²⁺	18,8	12,94
Ni ²⁺	18,4	11,50
Pb ²⁺	18,0	11,34
Cd ²⁺	16,5	9,78
Zn ²⁺	16,5	10,66
Fe ²⁺	14,3	8,3
Mn ²⁺	13,8	7,46

Tabelle 6-2 :

**Komplexbildungs-Konstanten
verschiedener Schwermetalle**

[log K-Werte für den 1:1-Komplex;
T = 25°C; 0,1 mol/L;
aus [SMITH/MARTELL, 1976]]

Eine nähere Betrachtung zeigt, daß im Falle des *Mulde 2*-Sedimentes tatsächlich zunächst eine starke Remobilisierung von Pb durch EDTA erfolgte, dieser aber war nur vorübergehend.

³⁹ Nickelsulfid ist zwar nicht so schwer löslich wie beispielsweise HgS, jedoch wäre aufgrund der Löslichkeitsprodukte ($\log L_{p_{\alpha\text{-NiS}}} = -21,3$; $\log L_{p_{\beta\text{-NiS}}} = -26,0$) keine stärkere Remobilisierung zu erwarten als im Fall von Zink ($\log L_{p_{\text{ZnS}}} = -21,7$), bei dem unter anaeroben Bedingungen keine Remobilisierung erfolgt (Löslichkeitsprodukte aus [JANDER/BLASIUS, 1986]). Möglich wäre eine Erhöhung der Löslichkeit durch die große Oberfläche des bekannten kolloidalem NiS. Ob andere bekannte Nickelsulfide (wie z.B.: Ni(OH)S, Ni₂S₃, NiS₂, Ni₃S₄) mit anderen (höheren ?) Löslichkeiten hierfür verantwortlich sind, kann nicht beurteilt werden, da für diese keine Löslichkeitsdaten gefunden wurden.

Schon nach ca. 3 Tagen begann die Pb-Konzentration kontinuierlich abzunehmen, wobei dieser Abfall signifikant mit einem hierzu synchronen Anstieg der Konzentrationen von Cu und Cd verknüpft war. Hier erfolgte offensichtlich eine Art "Umkomplexierung" der EDTA: Das ursprünglich remobilisierte Blei wurde wieder aus der Wasserphase entfernt (abnehmende Pb-Konzentration), infolge der eine Konzentrationsanstieg von Cu und Cd einsetzte. Die - bei Anwesenheit von 5,37 $\mu\text{mol/L}$ EDTA - signifikant ansteigenden Konzentrationen von Kupfer ($c_{\text{max, t} = 42 \text{ Tage}} \approx 0,2 \mu\text{mol/L}$) und Cadmium ($c_{\text{max, t} = 42 \text{ Tage}} \approx 0,1 \mu\text{mol/L}$) sind schon in **Abbildung 6-7** dargestellt; trägt man deren Summe mit der Pb-Konzentration in ein gemeinsames Diagramm ein (**Abbildung 6-9**), so ist der zeitlich synchrone Verlauf gut zu erkennen.

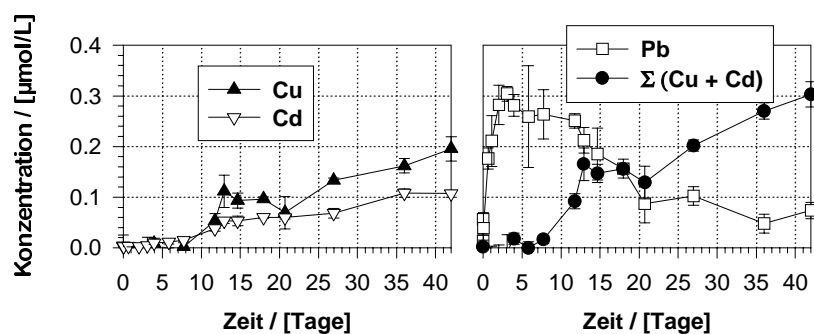


Abbildung 6-9 :
Umkomplexierung der vorhandenen EDTA von Pb auf Cu und Cd
 [Sediment *Mulde 2*; ruhende Sedimentphase; $c_{0, \text{EDTA}} = 5,37 \mu\text{mol/L}$; künstliches Mulde-Wasser; $T = 25,0^\circ\text{C}$]

Diese Beobachtung fügt sich in den Rahmen der bisherigen Ergebnisse und ist wie folgt zu erklären: Das Einsetzen der mikrobiellen Sulfat-Reduktion erfolgt erst nach einer gewissen Inkubationszeit. Dadurch werden - auch bei anaerober Wasserphase - zu Versuchsbeginn noch Schwermetalle (s. Zn und Pb in **Abbildung 6-7**) aus dem Sediment remobilisiert. Mit dem Einsetzen der Sulfat-Reduktion werden diese Schwermetalle aber wieder (durch sulfidische Bindung) im Sediment immobilisiert (abnehmende Konzentration in der Wasserphase).

Eine reine Betrachtung der Löslichkeitsprodukte ließe eine verstärkte Bindung von Cu in Sulfiden erwarten ($\log L_{\text{P}_{\text{CuS}}} -44,1$; $\log L_{\text{P}_{\text{CdS}}} -28,0$; $\log L_{\text{P}_{\text{PbS}}} -27,5$ nach [HOLLEMANN/WILBERG, 1985]). Da de facto aber Pb immobilisiert und Cu sowie Cd remobilisiert werden, ist davon auszugehen, daß die beiden letztgenannten Metalle in natürlichen Sedimenten weniger durch sulfidische als durch andere Mechanismen (z.B.: Sorption an Biomasse, Bildung von Oxiden oder Carbonaten, s. Kapitel 1.3.2) gebunden werden.

6.3 Resümee

Die Experimente ergaben, daß das markanteste Klassifizierungsmerkmal in den Untersuchungen der Sauerstoffgehalt der Wasserphase darstellt, da sich - mit Ausnahme von Ni - bei allen Schwermetallen und allen Sedimenten sehr starke Unterschiede in den Ergebnissen zwischen einem Betrieb unter aeroben und unter anaeroben Bedingungen zeigten.

Entgegen den Erwartungen zeigte die Natur des Sedimentes (Schwermetallgehalt, mineralogische Zusammensetzung) nur einen relativ geringen Einfluß auf das Remobilisierungsverhalten der redoxstabilen Metalle. Lediglich im Falle der beiden Mulde-Sedimente spiegelte sich der extrem hohe Blei-Gehalt in einer entsprechend starken Blei-Remobilisierung wieder. Ansonsten zeigten die jeweiligen Metalle ein sehr spezifisches, sedimentunabhängiges Verhalten. Eine klare Sonderstellung nehmen die beiden redoxsensitiven Metalle Eisen und Mangan ein, da diese starken mikrobiellen Umsetzungen unterliegen; lediglich bei Eisen ist hier ein Einfluß durch den zugesetzten Komplexbildner EDTA zu erkennen.

Unter aeroben Bedingungen wird tendenziell Zink am stärksten remobilisiert (3-6 $\mu\text{mol/L}$), um ca. eine Größenordnung geringer fällt dann die Remobilisierung von Pb, Cd, Cu und Ni aus (0,1-0,2 $\mu\text{mol/L}$). Bei Ni ist anzumerken, daß dessen Remobilisierung am wenigsten von allen untersuchten Metallen durch Komplexbildner oder den Zustand der Wasserphase (aerob \leftrightarrow anaerob) beeinflußt wurde. Die temporäre Pb-Remobilisierung beim Sediment *Mulde 2* konnte durch eine synchron verlaufende Umkomplexierung (gegen Cu und Cd) erklärt werden.

Unter anaeroben Bedingungen konnte für keines der genannten Metalle - selbst durch anwesende Komplexbildner - eine signifikante Remobilisierung beobachtet werden. Dies bedeutet unter einem gewässerökologischen Blickwinkel, daß selbst extrem belastete Sedimente unter anaeroben Bedingungen keine signifikanten Mengen an Schwermetallen emittieren können.

Da die Existenz anaerober Zustände für die *Fixierung* von zweiwertigen, redoxstabilen Schwermetallen - aber auch für die *Remobilisierung* der redoxsensitiven Elemente - offensichtlich von entscheidender Bedeutung ist, sollte der klare Nachweis, deren Auswirkungen auf das aquatische System und die Erkennung und Charakterisierung dieser Zustände noch näher untersucht werden. Es werden daher in den folgenden Kapiteln Versuche beschrieben, die sich detaillierter mit der Anaerobität von ruhenden und suspendierten Sedimenten befassen.

7 Charakterisierung der Redoxzustände in ruhenden Sedimentschichten

Da in allen Versuchen, die unter anaeroben Bedingungen betrieben wurden, ausgeprägte Remobilisierungen von Fe, Mn und P beobachtet wurden und die Existenz mikrobieller Aktivität in gewässertypischen Größenordnungen durch Keimzahlbestimmungen nachgewiesen wurde, war zu schließen, daß in den vorangegangenen Versuchen mit natürlichen Sedimenten (Kapitel 5 und 6) Bedingungen vorlagen, die auch eine biogene Sulfat-Reduktion (*Desulfurikation*) ermöglichten (erkennbar an den abnehmenden S_{gesamt} -Konzentrationen [tS] der Wasserphase, vgl. Kapitel 6). Durch die hierbei gebildeten Sulfid-Ionen wird offensichtlich eine signifikante Remobilisierung der zweiwertigen, redoxstabilen Schwermetalle (Zn, Pb, Cu, Cd, Ni) verhindert (s. Kapitel 6). Da aber in den Versuchsgefäßen kein H_2S -Geruch festzustellen war (Geruchsschwelle $\approx 0,1$ ppm, [ROEMPP, 1995]) - dessen Nachweis aber von zentraler Bedeutung war, um die obige Hypothese bestätigen zu können - wurde versucht, die Anwesenheit von H_2S (bzw. sulfidischen Verbindungen) mit empfindlicheren analytischen Verfahren in der Wasser-, Gas- oder Feststoffphase zu bestätigen.

7.1 Experimenteller Nachweis der H_2S -Bildung

Erste Messungen mit einer für Sulfid-Ionen sensitiven Elektrode (F1212 S Sulphide Selectrode®, Fa. Radiometer) ergaben, daß bei den in Kapitel 6 dargestellten Versuchen in der Wasserphase im Meßbereich der Elektrode (10^{-1} - $5 \cdot 10^{-7}$ mol/L) kein Sulfid nachzuweisen war. Dieses Ergebnis war allerdings noch kein Beweis für die Abwesenheit von Sulfid-Ionen, da deren Konzentration als sehr gering anzunehmen war (Fällung, Austreiben und Verdünnung durch Spülgas).

Danach wurde zu Messungen in der Gasphase übergegangen: Der einfache qualitative Nachweis durch ein mit Pb-Acetat-Lösung gefülltes Gärröhrchen war nicht möglich, da die Reaktoren drucklos gegen die Atmosphäre betrieben wurden. Es wurde daher versucht, H_2S mit Gasprüfröhrchen (Schwefelwasserstoff 0.2/b, Fa. Dräger) nachzuweisen, die für eine aktive Gasansaugung konzipiert sind. Hierdurch gelang bei den anaeroben Experimenten mit dem Sediment *Mulde 2* ein einzelner, erster positiver Nachweis von H_2S . Die ermittelte Konzentration in der Gasphase der Reaktoren betrug $\approx 0,03$ ppm H_2S (entspr. $\approx 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$)⁴⁰. Dieser Wert, der um ca. eine Größenordnung unter der Geruchsschwelle liegt, erklärt das beschriebene Ausbleiben des H_2S -Geruchs. Da der ermittelte Wert allerdings nur auf einer Einzelmessung beruht, war eine zusätzliche Bestätigung erforderlich. Diese gelang im Zusammenhang mit gaschromatographischen Untersuchungen, deren primäre Zielsetzung die Prüfung der Gasphase auf CH_4 war: Ein eindeutiger, positiver H_2S -Nachweis gelang dort durch massenspektroskopische Detektion des Molekülpeaks (dies wird in Kapitel 8.1.2 näher dargestellt).

7.2 Örtliche Verteilung unterschiedlicher Eisen- und Schwefel-Spezies im ruhenden Sediment

Nach dem Ende der Versuchsreihen mit den Sedimenten *Mulde 2* und *Baldeney-See* waren beim Abbau der Versuchsaapparaturen folgende sichtbaren Veränderungen und Unterschiede an den eingesetzten Sedimentkörpern festzustellen:

⁴⁰ Die Quantifizierung erfolgt bei diesem Meßverfahren durch das Ausmaß der Farbreaktion der Bildung von HgS durch H_2S und $HgCl_2$.

1. hell- bis dunkelbrauner Belag auf den Innenwänden der Reaktoren der anaeroben Versuchszweige
2. hellbraune Oberfläche der Sedimente der aeroben Versuchszweige und im Gegensatz dazu schwarze Oberfläche der Sedimente der anaeroben Versuchszweige
3. starkes Aufquellen des Sedimentkörpers

Diese Befunde, die offensichtlich eine Folge der unterschiedlichen Sauerstoffverhältnisse in den Reaktoren sind, können mit den festgestellten Eisen-Remobilisierungen in Zusammenhang gebracht werden (vgl. Kapitel 6..2.4). Es erschien jedoch wünschenswert, die geschilderten Beobachtungen detaillierter zu untersuchen, um die stattgefundenen Reaktionen eindeutig interpretieren zu können und so das Gesamtbild durch analytische Untersuchungen zu vervollständigen.

7.2.1 Qualitative Beobachtungen

Die visuelle Kontrolle der Reaktoren zeigte, daß im anaerob betriebenen Versuch eine braune Verfärbung des Systems erfolgt war, die durch einen hellbraunen Niederschlag auf den Gefäßwänden hervorgerufen wurde. Da diese in der gesamten Füllhöhe der Wasserphase hiervon homogen überzogen waren, mußte diese Fällung in der gesamten Lösung und nicht nur am Sediment erfolgt sein. Ein qualitativer Nachweis (Auflösung in HNO_3 und intensive Rotfärbung nach KSCN-Zugabe) zeigte, daß es sich hierbei um Eisen(III)oxidhydrate handelte.

Man kann das damit interpretieren, daß das in die Wasserphase übergegangene, reduktiv gebildete Fe(II) durch die dort vorhandenen (nicht vermeidbaren) Sauerstoffspuren wieder oxidiert und an den Gefäßwänden abgelagert wurde.

Abbildung 7-1 zeigt, daß im aerob betriebenen Versuch das Sediment von einer hellbraunen Schicht bedeckt ist (Dicke ≈ 2 Millimeter). Darunter erfolgt ein scharfer Übergang zu einer tief schwarzen Farbe. Beim Sediment des anaeroben Versuches, das in **Abbildung 7-2** dargestellt ist, ist keine horizontale Schichtung erkennbar; es ist über die gesamte Höhe gleichmäßig schwarz gefärbt. Dies legt folgende Interpretation nahe:

- Bei anaeroben Wasserphase bilden sich im gesamten Sedimentkörper reduzierende, anoxische Bedingungen aus. Die Schwarzfärbung resultiert wahrscheinlich auf der Bildung von Eisen(II)sulfiden.
- Bei aeroben Wasserphase bildet sich an der direkten Grenzfläche mit der Wasserphase eine oxidierende Grenzschicht; in dieser werden aus aufsteigenden Fe(II)-Ionen und eindringendem, gelöstem Sauerstoff braun gefärbte Eisen(III)oxidhydrate gebildet. Der Sauerstoff dringt aber offensichtlich nicht bis in die tieferen Sedimentschichten vor, so daß dort ebenfalls reduzierende Bedingungen herrschen.

Bild 07/Film 216
aerober sedimenthaltiger Tiegel mit Sediment-Querschnitt
(oben hellbraun, unten schwarz)

Abbildung 7-1 :

Fotografie eines Sedimenttiegels, dessen Sedimentkörper zur Hälfte ausgestochen wurde beim aerober Wasserphase
[Betrachtung des senkrechten Schnittes von schräg oben; zu Ende des Versuchs *Mulde 2*]

Bild 28/Film 215
sedimenthaltiger Tiegel in anaerobem Wasser
(von oben bis unten schwarz)

Abbildung 7-2 :

Fotografie eines Sedimenttiegels, dessen Sedimentkörper zur Hälfte ausgestochen wurde beim anaerober Wasserphase
[Betrachtung des senkrechten Schnittes von schräg oben; zu Ende des Versuchs *Mulde 2*]

7.2.2 Analytische Bestätigung der bisherigen Interpretation

Die bisher dargelegte Interpretation der experimentellen Beobachtungen steht in guter Übereinstimmung sowohl mit den Erwartungen (vgl. *Theorie* Kapitel 1.3) als auch den Ergebnissen anderer Autoren [z.B.: FROELICH *et al.*, 1979; SAKATA, 1985; THAMDRUP *et al.*, 1994,]. Dennoch war es wünschenswert, die auch durch eigene Messungen zu belegen.

Es wurde daher versucht, die örtliche Verteilung der unterschiedlichen Eisen- und Schwefel Spezies im Sedimentgefüge analytisch-quantitativ zu erfassen. Die Schwierigkeiten hierbei waren:

- Der geringe Gehalt ($\ll 1\%$) der zu bestimmenden Spezies in einer komplexen Matrix.
- Konventionelle Feststoff-Untersuchungsmethoden gehen von trockenem Material aus. Es ist aber bekannt, daß durch eine Trocknung die Speziation - insbesondere der Eisen(II)-sulfide - stark verändert wird (s.u.).

Daher war es notwendig, eine nachweisstarke Speziations-Analysentechnik für Eisen und Schwefel zu entwickeln, die direkt vom feuchten Sediment ausgeht und die umgehend nach der Probenahme einsetzt.

Die hohe Reaktivität insbesondere von *feuchten* Eisen(II)sulfiden wurde schon von [BERZELLIUS, 1826] festgestellt und - einer Dissertation an der TH Karlsruhe [GEDEL, 1905] zufolge - kann die dabei stattfindende Erwärmung (z.B. in der Reibschale) bis zur Selbstentzündung führen, so daß man das Produkt am besten unter CO_2 trocknet. Löst man den überschüssigen Schwefel durch CS_2 , so wird das Sulfid sogar pyrophor [JORDIS/SCHWEIZER, 1910]. Diese extreme Oxidationsempfindlichkeit der Eisen(II)sulfide erschwert auch heutzutage noch eine detaillierte Untersuchung dieser Verbindungen mit konventionellen Methoden (wie z.B. Röntgendiffraktometrie): So berichten MORSE /ARAKAI, daß beispielsweise *Mackinawit* (FeS_{1-x}) so reaktiv gegenüber Sauerstoff ist, daß es selbst unter sorgfältigsten Vorsichtsmaßnahmen (alle Arbeiten unter Ar-Atmosphäre) nicht möglich war, frisch gefällten *Mackinawit* unter Lösung über mehrere Tage ohne Oxidationserscheinungen aufzubewahren und daß alle Versuche, ihn von der Lösung zu trennen, seine Eigenschaften signifikant veränderten [MORSE/ARAKAI, 1993]. Ferner werden die Untersuchung durch eine Vielzahl - oftmals nebeneinander vorliegender - unterschiedlicher Spezies erschwert. Die häufigsten Verbindungen sind (sortiert nach steigendem Fe:S-Verhältnis):

<i>Pyrit</i>	FeS_2	kubisch-disdodekaedrische Kristallstruktur
<i>Markasit</i>	FeS_2	metastabile Modifikation des Pyrit, orthorhombisch
<i>Dieisentrissulfid</i>	Fe_2S_3	vermutlich Gemenge aus $(2 \text{FeS} + \text{S})$ bzw. $(\text{FeS} + \text{FeS}_2)$
<i>Greigit</i>	Fe_3S_4	ferromagnetisch (kubisch)
<i>Pyrrhotit</i>	Fe_{1-x}S	natürliches FeS, üblicherweise 1-2 % S-Überschuß eine Vielzahl bekannter Verbindungen, z.B.: Fe_7S_8 , Fe_9S_{10} , $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$
<i>Troilit</i>	FeS	reines FeS stöchiometrischer Zusammensetzung, hexagonale Struktur, Vorkommen in Meteoriten
<i>Hydrotroilit</i>	$\text{FeS}_{1-x} \cdot (n\text{H}_2\text{O})$	andere, ältere Bezeichnung für <i>Mackinawit</i> ("Troilit", der in Sedimenten vorkommt)
<i>Mackinawit</i>	FeS_{1-x}	"tetragonales FeS", "Kansit"; üblicherweise metastabil

aus: BERNER, 1964, 1967; MORSE *et al.*, 1987; HOLLEMANN/WIBERG, 1985; ROEMPP, 1995

Erste Untersuchungen bestätigten, daß die in den eingesetzten anoxischen Sedimenten gebildeten Eisen(II)sulfide extrem oxidationsempfindlich sind. Zur Untersuchung der Speziation wurden daher unmittelbar am Ende des Versuches aus den oben abgebildeten Sedimentkörpern drei feuchte Feststoff-Proben entnommen und diese unverzüglich (d.h. ohne Trocknung des Feststoffes) analysiert. Die Probenahme erfolgte beim anaeroben Sediment in der Mitte des Sedimentkörpers (*Anaerob*), beim aeroben Sediment wurde eine Probe aus der hellen Zone (*Aerob, oben*) und eine Probe aus der Mitte der schwarzen Zone (*Aerob, unten*) entnommen.

Die Analyse erfolgte durch ein neu entwickeltes naßchemisches, sequentielles Extraktionsverfahren, das eine Sulfid-Bestimmung mit photometrischen Messungen von Eisen (Fe(II) und ΣFe) und elementarem Schwefel (S^0) kombiniert [s. Anhang A Kapitel 10.1.2 und 10.3, sowie TROELSEN/JÖRGENSEN, 1982; CORNWELL/MORSE, 1987; FOSSING /

JØRGENSEN, 1989; SUTTERER, 1995]. Dieses Verfahren ermöglicht eine separate Bestimmung der Spezies **Fe(II)**, **Fe(III)**, **S⁰** (elementarem Schwefel) und sog. **AVS** (**A**cid **V**olatile **S**ulfide⁴¹). In der Praxis setzt sich der AVS-Gehalt typischerweise aus Anteilen von "amorphem FeS"⁴², *Mackinawit* (FeS_{1-x}), gering kristallinem *Greigit* (Fe₃S₄) und *Pyrrhotit* (Fe_{1-x}S) zusammen [CORNWELL/MORSE, 1987; GAGNON *et al.*, 1995].

Die nach dieser Untersuchungsmethode erhaltenen Verteilungen von Eisen- und Schwefel-Spezies in den drei untersuchten Feststoffproben sind in der folgenden **Abbildung 7-3** dargestellt. Zu erkennen ist, daß die Probe **Anaerob** und die Probe **Aerob, unten** ein sehr ähnliches Muster der Spezies-Verteilung besitzen [AVS hoch, S⁰ gering, Fe(II) » Fe(III)]. Ein hierzu inverses Verteilungsmuster zeigt hingegen die Probe **Aerob, oben** [AVS extrem gering, S⁰ erhöht, Fe(II) < Fe(III)]. Dies zeigt, daß die Probe **Aerob, unten** wesentlich mehr Ähnlichkeit mit der Probe **Anaerob** aufweist als mit der aus dem gleichen Sediment entnommenen Probe **Aerob, oben**.

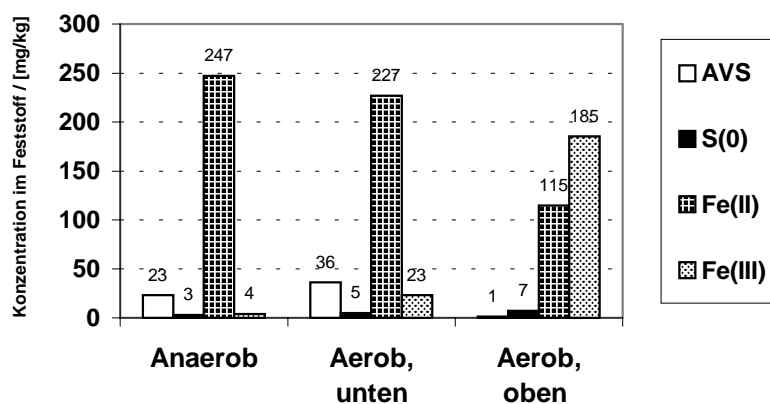


Abbildung 7-3 :

Gehalte verschiedener Eisen- und Schwefel-Spezies in Sedimenten aus aerober und anaerober Wasserphase

[*Baldeney-See*-Sediment; Analyse bei Versuchsende nach 26 Tagen Versuchsdauer]

Die Verteilungsmuster bestätigen somit, daß im Falle einer aeroben Wasserphase die Speziation von Eisen und Schwefel an der Sediment-Oberfläche stark verschieden ist von der Speziation des darunterliegenden Sedimentes. Zusätzlich ist gut zu erkennen, daß selbst bei aerober Versuchweise die unteren Sedimentschichten in ihrer Zusammensetzung praktisch einem anaerob gehaltenem Sediment entsprechen. Die unterschiedlichen Speziationen sind folgendermaßen zu erklären:

- Bei anaerober Wasserphase bilden sich in den Sedimenten so stark reduzierende Bedingungen aus, daß nicht nur Fe²⁺ (durch Fe(III)-Reduktion), sondern auch sulfidischer Schwefel (durch Sulfat-Reduktion) gebildet werden kann.
- Bei aerober Wasserphase bildet sich an der Sediment-Oberfläche eine Schicht aus, die durch oxidierende Bedingungen gekennzeichnet ist, so daß Eisen überwiegend als Fe(III) vorliegt und praktisch kein - durch Sulfat-Reduktion gebildetes - Sulfid nachweisbar ist. Da der Sauerstoffverbrauch in dieser Schicht sehr groß ist (im

⁴¹ Unter AVS werden - per definitionem - alle durch HCl austreibbaren Sulfide verstanden [CORNWELL/MORSE, 1987]; d.h. hierdurch werden alle leicht löslichen Metallsulfide sowie freies Sulfid (in Form von HS⁻ und S²⁻) erfaßt. Durch dieses Bestimmungsverfahren wird bei Sediment-Untersuchungen versucht, möglichst selektiv den Gehalt an freiem - sowie dem an Eisen und Mangan gebundenem - Sulfid zu erfassen; schwerlösliche Sulfide und vor allem Pyrit (FeS₂) werden durch diesen Extraktionsschritt absichtlich nicht mit erfaßt [CORNWELL/MORSE, 1987; SØRENSEN/JØRGENSEN, 1987; SUTTERER, 1995].

⁴² Das "Amorphe FeS" konnte noch bis in die achtziger Jahre hinein nicht exakt charakterisiert werden: Fest stand, daß es eine ähnliche Zusammensetzung wie *Mackinawit* besitzt, jedoch extrem feinkörnig ist und eine höhere Löslichkeit besitzt [z.B.: MORSE *et al.*, 1987]. Neueste Ergebnisse zeigen, daß Fe(HS)₂ ein erstes, metastabiles Zwischenprodukt bei der Fällung von Eisen(II) und Sulfid ist und dessen Bildung/Zersetzung die bisherigen Ergebnisse erklären kann [RICKARD, 1995; WEI/OSSEO-ASARE, 1995].

Verhältnis zur diffusionslimitierten Nachlieferung aus der Wasserphase), bilden sich unterhalb dieser nur 1-2 mm dicken Schicht (siehe **Abbildung 7-1**) wieder reduzierende Bedingungen. Diese entsprechen den Sedimenten bei anaerober Wasserphase. Das aus diesen tieferliegenden Schichten aufsteigende Sulfid wird in der darüberliegenden oxidischen Zone (z.B. durch Sauerstoff oder Fe(III)) zu elementarem Schwefel oxidiert und kann deshalb dort als S^0 nachgewiesen werden.

7.3 Untersuchung der Gasphase mittels GC-MS

Bei allen Versuchen zeigte sich ein starkes Aufquellen der ursprünglich ebenen Sediment-Oberflächen. Qualitativ konnte dies sowohl bei den aeroben als auch bei den anaeroben Versuchen beobachtet werden; jedoch war die Höhe der Hebung unter anaeroben Bedingungen stärker ausgeprägt (vgl. hierzu **Abbildungen 7-6** und **7-7**).

*Bild 23/Film 215
sedimenthaltiger Tiegel mit aufgetriebenem aerobem Sediment*

Abbildung 7-4 :

Fotografie eines leicht aufgetriebenen Sedimentes aus aerober Wasserphase (bei Ende des Versuches Mulde 2)

*Bild 27/Film 215
sedimenthaltiger Tiegel mit aufgetriebenem anaerobem Sediment*

Abbildung 7-5 :

Fotografie eines stark aufgetriebenen Sedimentes aus anaerober Wasserphase (bei Ende des Versuches Mulde 2)

Die Erscheinungsform der Aufwölbung legt nahe, daß der Effekt durch die Produktion nicht unerheblicher Gasmengen hervorgerufen wird. Da die Wölbungen auch nach Anstechen mit spitzen Gegenständen stabil blieben, kann davon ausgegangen werden, daß das Gasvolumen nicht in Form einer großen Blase, sondern fein verteilt im Zwischenkornvolumen eingelagert war. Aufgrund der guten Wasserlöslichkeit von CO_2 und H_2S (\rightarrow Hydrolyse) war es naheliegend, daß die Volumenzunahme von CH_4 herrührte, welches ebenfalls unter stark reduzierenden Bedingungen gebildet werden kann (vgl. Kapitel 1.3.2). Es wurde daher versucht, diese (plausible) Vermutung auch analytisch zu belegen.

Die Prüfung auf CH_4 wurde mit dem Massenspektrometer-Detektor eines Gaschromatographen (GC-MS) durchgeführt (dieser war allerdings auf die Untersuchung schwerflüchtiger, organischer Schadstoffe optimiert). Hierzu wurde zunächst Sediment aus dem laufenden Versuch direkt in ein *Headspace*-Fläschchen überführt. Mittels einer gasdichten GC-Spritze (1002 LTN, Fa. Hamilton) wurden später 20 μL Gas (nach 10x Spülen) aus dem überstehenden Gasraum (sog. *Headspace*-Technik) entnommen und in den GC-MS injiziert.

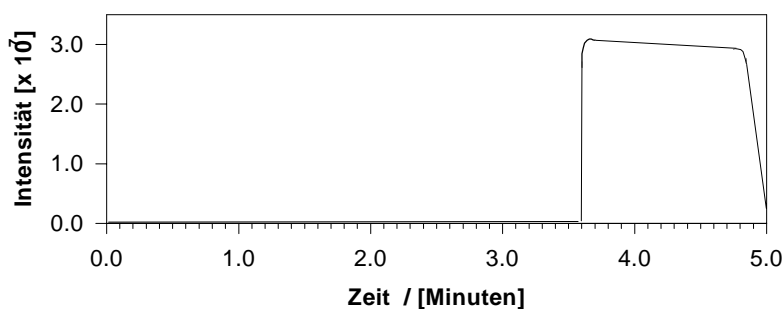


Abbildung 7-6:
Typisches
Chromatogramm
einer Gasinjektion
in den GC-MS

Das hierdurch erhaltene Chromatogramm, das in der obigen **Abbildung 7-6** dargestellt ist, zeigt, daß durch die verwendete chromatographische Säule keine Auftrennung der einzelnen Gaskomponenten erfolgte. Dies war auch nicht erwartet worden, da diese Säule nicht zur Gas-Analytik geeignet war. Das Massenspektrum des Gaspeaks ist in der folgenden **Abbildung 7-7** dargestellt. Da die Befürchtung bestand, daß bei der geschilderten Arbeitstechnik große Fehler durch Ansaugen von Raumluft entstehen, wird zur Prüfung auf Falschgas-Ansaugung dem "Sedimentgas"-Spektrum ein Massenspektrum von Raumluft (**Abbildung 7-8**) gegenübergestellt.

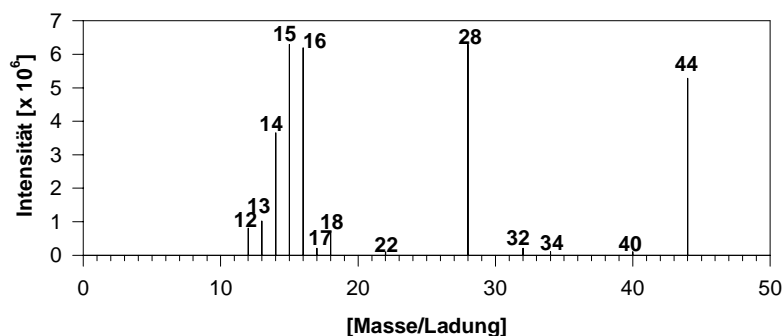


Abbildung 7-7:
Massenspektrum einer
Gasprobe aus dem
Gasraum eines anaerob,
gehaltenen Sedimentes
[Mulde 2, GC-MS]

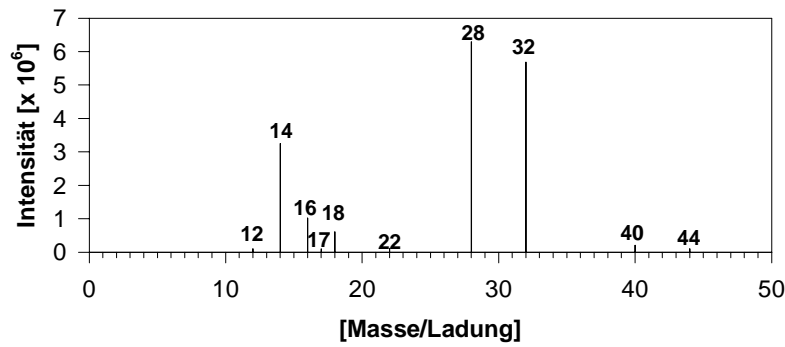


Abbildung 7-8:
Massenspektrum einer Gasprobe aus Raumluft
 [Gegenkontrolle, GC-MS]

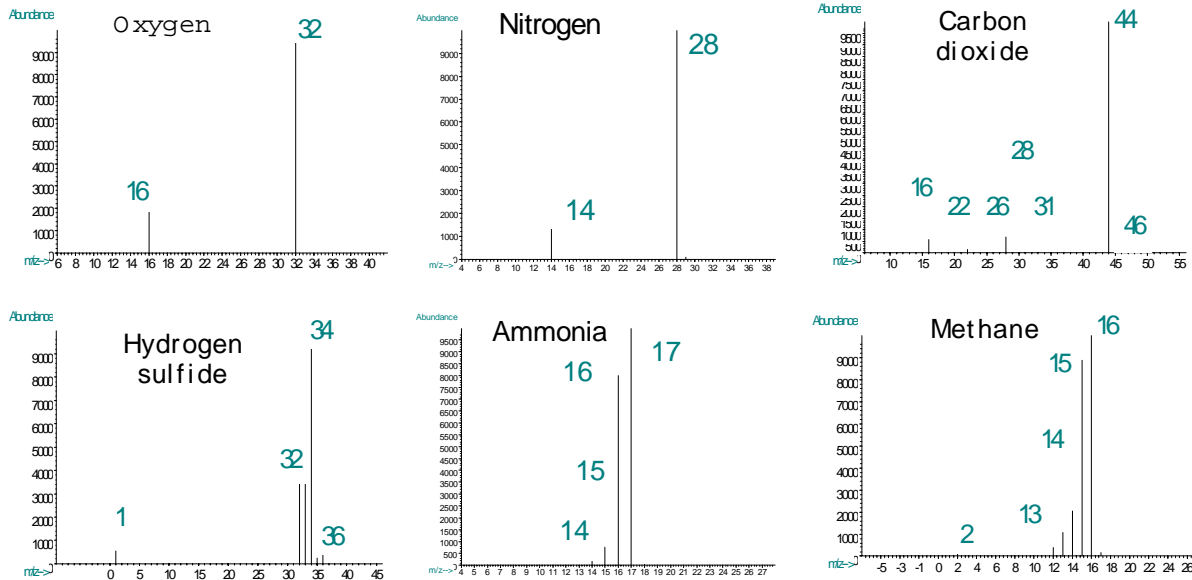


Abbildung 7-9:
Referenz-Massenspektren von O₂, N₂, CO₂, H₂S, NH₃ und CH₄
 (entnommen aus der Spektrenbibliothek des verwendeten GC-MS; *National Bureau of Standards NBS75K*)

Eine Analyse der Massenspektren (durch eine Identifizierung der Massenpeaks mittels der Spektrenbibliothek des verwendeten GC-MS-Systems, vgl. **Abbildung 7-9**) zeigt folgende Charakteristika für beide Gasproben:

- bei beiden Massenspektren sind die Massenpeaks von N₂ (M = 14, 28), O₂ (M = 16, 32), CO₂ (M = 44, 28) und H₂O (M = 16, 17, 18) klar zu erkennen

Das Massenspektrum der Gasprobe des anaeroben Sedimentes zeigt darüber hinaus folgendes:

- die Massenpeaks von O₂ sind nahezu vollständig verschwunden, die Peaks von H₂O, N₂ und CO₂ sind wesentlich stärker ausgeprägt als in der Raumluft
- es erscheint eine neue Peakgruppe, wie sie von CH₄ hervorgerufen würde (M = 13, 14, 15, 16), wobei die beiden Peaks bei M = 14 und 16 nicht eindeutig auf CH₄ hinweisen, da sie auch durch die Massenpeaks von N₂ und O₂ hervorgerufen werden können (wenngleich die Intensitäten deutlich verschieden sind). In Betracht zu ziehen ist hierbei vor allem das ebenfalls mögliche Vorkommen von NH₃, welches ein zu CH₄ ähnliches Massenspektrum besitzt (vgl. **Abbildung 7-9**). Eine Unterscheidung ist nur über die Massenpeaks M = 13 (positives Indiz für CH₄) und M = 17 (positives Indiz für NH₃) möglich: Vergleicht man die Intensitäten dieser Massen (M = 13 und 17) in **Abbildung 7-7** und **Abbildung 7-8** miteinander, so ist erkennbar, daß in der "Sedimentgas"-Probe zwar beide Massenpeaks erhöht sind (rel. zur Raumluft-Probe), allerdings ist bei M = 13 eine wesentlich stärkere Zunahme als bei M = 17 zu erkennen und das Verhältnis von

M = 15:16 entspricht ebenfalls eher der für CH₄ typischen 1:1-Verteilung (im Falle von NH₃ wäre hier (1:8 zu erwarten).

- desweiteren zeigt sich, daß im "Sedimentgas"-Massenspektrum auch die beiden stärksten Massenpeaks von H₂S (M = 32, 34, vgl. **Abbildung 7-9**) erkennbar sind. Hierbei kann allerdings nur der Molekülpeak bei M = 34 als charakteristisch für H₂S angesehen werden, da ein Peak bei M = 32 auch durch O₂ hervorgerufen werden kann (wenngleich bei Anwesenheit von O₂ ein deutlich anderes M₃₂:M₁₆-Verhältniss - nämlich ≈ 3:1 - erkennbar sein sollte)
- über die Existenz von NH₃ kann keine klare Aussage gemacht werden, da die Peaks bei M = 14, 15, 16 mit denen von CH₄ zusammenfallen und der verbleibende, charakteristische Peak M = 17 sehr wahrscheinlich von H₂O (Feuchtigkeit der Gasprobe) stammt

Die Ergebnisse der GC-MS-Messungen zeigen somit, daß im Gasraum über anaeroben Sedimenten

1. O₂ nahezu nicht mehr nachweisbar ist
2. größere Mengen an CO₂ und CH₄ wahrnehmbar sind
3. geringe Konzentrationen an H₂S angenommen werden können
4. das Vorliegen erheblicher Konzentrationen an NH₃ unwahrscheinlich ist, aber nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann

7.4 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Durch die in diesem Kapitel dargestellten Untersuchungen konnten die bisherigen Annahmen über die Ausbildung stark reduzierender Bedingungen in den untersuchten Sedimenten (vgl. Kapitel 5 und 6) durch analytische Bestimmungen bestätigt werden. Die Ergebnisse sind in sich konsistent und ergeben folgendes Gesamtbild:

Durch die Verwendung frisch aufgetauter (d.h. nicht getrockneter) Sedimente wird in den Remobilisierungs-Experimenten schon nach kurzer Zeit (1-2 Tagen) eine hohe biologische Aktivität erreicht, die in den Sedimenten eine hohe Sauerstoffzehrung bewirkt.

Bei den Sedimenten der anaeroben Versuchsreihe bilden sich hierdurch so stark reduzierende Bedingungen aus, daß sowohl eine Sulfat-Reduktion als auch eine Methan-Bildung erfolgt; dies konnte durch den analytischen Nachweis der gasförmigen Produkte **H₂S** und **CH₄** belegt werden (vgl. Kapitel 7.3). Die visuell beobachtete Schwarzfärbung des gesamten Sedimentkörpers (Kapitel 7.2.1) ist an sich schon ein starkes Indiz für die Bildung von Fe(II)sulfiden; dies wurde analytisch bestätigt, indem **Fe²⁺** und leicht säurezersetzbare **Sulfide** (gemessen als AVS) in signifikant erhöhten Konzentrationen gegenüber den aeroben Versuchen nachgewiesen wurden. Der direkte Nachweis der Eisen(II)sulfide durch Röntgen-diffraktometrie konnte nicht erbracht werden: ihr Anteil an der Sedimentmatrix ist wahrscheinlich zu gering war (≈ 300 mg/kg entspr. (0,03 %). Dies deckt sich auch mit Literaturergebnissen [MORSE *et al.*, 1987]. Aufgrund von Untersuchungen an matrixfreien Eisen/Schwefel-Systemen ist in natürlichen Sedimenten die Bildung folgender Spezies zu erwarten: "Amorphes FeS" ⁴³, *Mackinawit* (FeS_{1-x}), *Greigit* (Fe₃S₄) und *Pyrit* (FeS₂) [z.B.: BERNER, 1964, 1967; MORSE *et al.*, 1987].

Die reduzierenden Bedingungen führen ferner dazu, daß innerhalb des Sedimentkörpers vorhandene Eisen- und Mangan-Verbindungen zu den zweiwertigen Spezies der Metalle reduziert werden. Diese gelangen über das Porenwasser in die überstehende Phase des

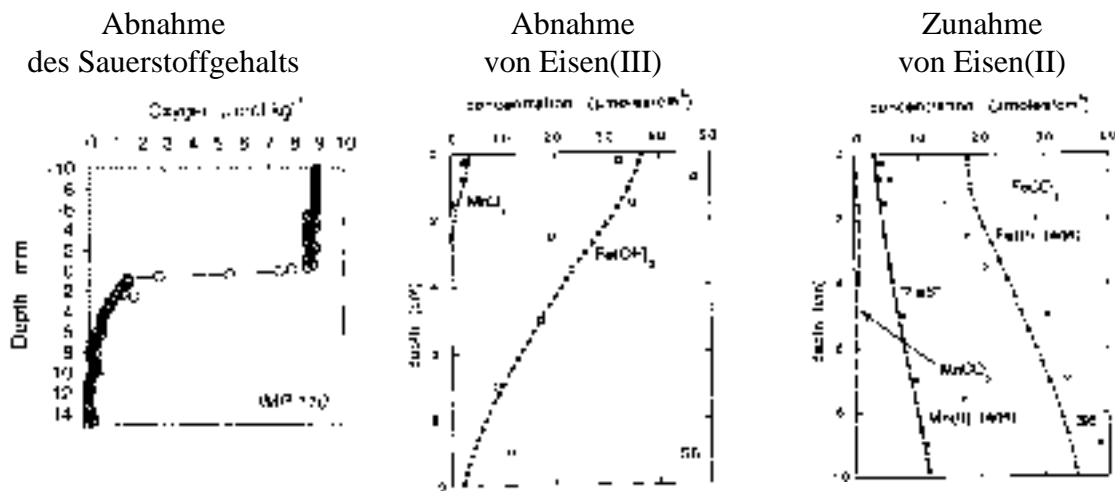
⁴³ Siehe hierzu Fußnote auf Seite 101

Freiwassers, in der stark erhöhte Konzentrationen von Fe und Mn - relativ zu den aeroben Versuchen - nachgewiesen wurden (vgl. Kapitel 5 und 6).

Bei den Sedimenten der aeroben Versuchsreihe konnte eindeutig belegt werden, daß selbst durch eine konstant aerobe Wasserphase nur in der obersten Schicht der untersuchten Sedimente (1-2 mm) oxische Bedingungen erreicht wurden; im Großteil des eingesetzten Sedimentkörpers herrschten weiterhin anaerobe Bedingungen vor. Dies zeigt sich deutlich an den starken Unterschieden der Eisen- und Schwefel-Speziation der beiden Proben, die bei unterschiedlichen Tiefen aus dem Sediment des aeroben Versuches entnommen worden sind (Kapitel 7.2.2). Obwohl aber offensichtlich der Großteil der eingesetzten Sedimentmasse anoxischen Bedingungen unterlag, genügte die Existenz dieser doch relativ dünnen oxischen Zone, um bei Anwesenheit von Komplexbildnern die resultierenden Konzentrationen in der Wasserphase der meisten untersuchten Elemente drastisch gegenüber denen der anaeroben Versuche zu verändern (z.B.: {Zn, Pb, Cu, Cd, Ni} = ↑; {Fe, Mn, P} = ↓; s. Kapitel 5 und 6).

Die Ausbildung einer oxischen Deckschicht steht im Einklang mit den Erwartungen (Kapitel 1.3.3). Deren Existenz und Einfluß auf die chemischen Prozesse findet in der Literatur seit den achtziger Jahren verstärkt Beachtung. Viele dieser Arbeiten stammen aus dem Bereich der Untersuchung der Nährstoff-Kreisläufe in Seen und Talsperren, da dort diese oxische Schicht entscheidend für die Fixierung, Umsetzung und Freisetzung von Phosphor und Stickstoff ist [z.B.: SCHREINER, 1982, 1984]. Das völlige Verschwinden von O₂ unterhalb der oxischen Schicht wird bei einer Tiefe von 2 mm angegeben [LUTHER III *et al.*, 1995], in marinen Sedimenten wurden 1-5 mm gemessen [THAMDRUP *et al.*, 1994]; hierbei ist anzumerken, daß marine Sedimente aufgrund der Bewegungsaktivität größerer Bodentiere ('Bioturbation' → Erzeugung von Makroporen) tiefer von Sauerstoff durchdrungen werden können.

Die dargestellten Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit Untersuchungen anderer Autoren [FROELICH *et al.*, 1979; SAKATA, 1985; THAMDRUP *et al.*, 1994; WANG/VAN CAPPELEN, 1996; REIMERS *et al.*, 1996; POSTMA/JAKOBSEN, 1996]; neueste Arbeiten ermöglichen mittlerweile sowohl örtlich sehr hoch aufgelöste Tiefenprofile als auch deren Modellierung und Berechnung. Die folgende **Abbildung 7-10** zeigt - detaillierter als die eigenen Untersuchungen - mit zunehmender Tiefe (li) den drastischen Abfall der Sauerstoff-Konzentration, (mi) den abnehmenden Fe(III)-Gehalt und (re) den zunehmenden Fe(II)-Gehalt im Feststoff (vgl. hierzu auch **Abbildung 7-3** oder auch **Abbildung 7-1**).



aus: [Reimers et al., 1996]

Punkte = Messung ; Linien = Rechnung
aus: [WANG/VAN CAPPELEN, 1996]

Abbildung 7-10:

Typische Tiefenprofile in Sedimenten : Mit zunehmender Tiefe unterhalb der Sedimentoberfläche erfolgt (li) ein drastischer Abfall der Sauerstoff-Konzentration, (mi) eine Abnahme des Fe(III)-Gehalts und (re) eine Zunahme des Fe(II)-Gehalts im Feststoff

Vorhandenes Fe(III) und Mn(IV) wirken in Sedimenten - sowohl durch Bildung schwerlöslicher, oberflächenreicher Niederschläge (z.B. Eisen- und Mangan-Oxidhydrate) als auch durch ihre oxidierenden Eigenschaften (z.B. Oxidation von H_2S oder NH_4^+) - für eine Vielzahl von Stoffen als Barriere und fungieren daher als "Stoffreservoir". Da diese oxische Schicht von großem Einfluß auf die Mobilität von Schwermetallen und Nährstoffen ist (vgl. Kapitel 5 und 6), können derartige Untersuchungen in der Literatur in zunehmendem Ausmaß verfolgt werden. Da allerdings im oxischen Milieu einerseits zwar durch die gebildeten Eisen- und Mangan-Oxidhydrate große Sorptionsflächen für Schwermetalle gebildet werden, andererseits aber auch sulfidische Verbindungen gelöst werden können, sind generelle Aussagen über das Verhalten von Schwermetallen in dieser Schicht schwierig zu treffen [z.B.: FÖRSTNER, 1989].

8 Einfluß von Sauerstoff auf die Stabilität biologisch-aktiver, anaerober Sulfid-Systeme

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, daß in natürlichen Sedimenten die Remobilisierung von Schwermetallen durch Sulfidbildung anscheinend effektiv verhindert wird (vgl. Kapitel 5 und 6), bei künstlichen Sedimenten jedoch eine Oxidation der Sulfide zu einer Remobilisierung der Schwermetalle führt (vgl. Kapitel 3 und 4). Es war daher davon auszugehen, daß natürliche sulfidische Systeme wesentlich unempfindlicher gegenüber Oxidationsprozessen sind als abiotische Modellsysteme. Es wurden daher ein Experiment mit dem Ziel durchgeführt, die Stabilität eines sulfatreduzierenden, biologisch-aktiven Sulfid-Systems gegenüber dem Zutritt von Sauerstoff detaillierter als bisher zu untersuchen.

8.1 Experimentelles

8.1.1 Versuchsaufbau

Bei der Konzeption des Versuchs war folgendes zu beachten: Die Sulfat-Reduktion unter reduzierenden Bedingungen im Sedimentkörper kann dort nur schwer analytisch erfaßt werden: Sowohl Feststoffe als auch Porenwasser sind in-situ schlecht zugänglich, eine hohe örtliche Auflösung (Tiefenprofil) ist nur mit großen experimentellen Aufwand möglich. Voruntersuchungen zeigten, daß durch das Entfernen einzelner Sedimentabschnitte aus dem Sedimentkörper die Ergebnisse aufgrund von Austrocknung und Oxidationsempfindlichkeit der Produkte stark beeinflusst werden und daher unter Schutzgasatmosphäre gearbeitet werden muß (vgl. das vorige Kapitel 7.2 sowie SUTTERER, 1995). Eine Handschuh-Box, in der sauerstoffreies Arbeiten möglich gewesen wäre, stand aber nicht zur Verfügung.

Um die gewünschten anaeroben Bedingungen (d.h. geringe O_2 -Konzentrationen) zu realisieren, wurde daher - nicht wie bisher - mit überströmten Sedimentschichten gearbeitet, sondern das Sediment in einem N_2 -gespülten Batchreaktor suspendiert, welcher in der folgenden **Abbildung 8-1** dargestellt ist.

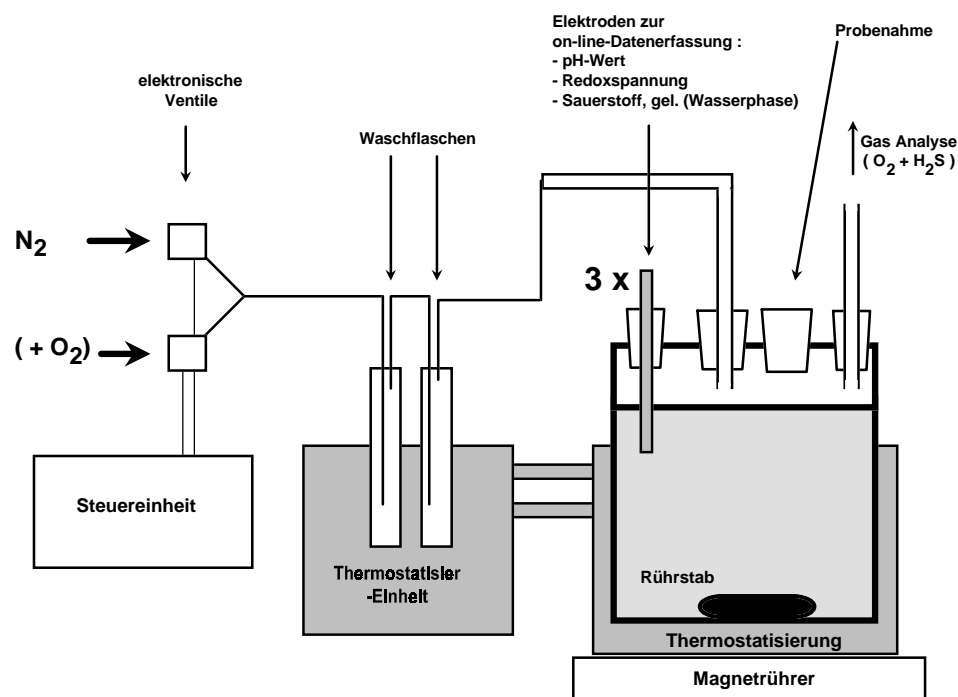


Abbildung 8-1 :

Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus bei der Untersuchung von anaeroben Sediment-Suspensionen [Reaktor Typ B]

In einer derartigen Versuchsanordnung können die üblicherweise in einem Sedimentkörper gleichzeitig - aber in verschiedenen Tiefezonen - ablaufenden Reaktionen zeitlich nacheinander untersucht werden ⁴⁴. Da bei einer idealen Durchmischung das gesamte Reaktorvolumen als repräsentatives Probevolumen gelten kann, werden hierdurch auch die bisherigen Probleme (z.B.: geringe Probevolumina, örtliche Unterschiede im mm-Bereich) vermieden.

Ferner ergab sich durch die Verwendung einer geschlossenen Apparatur die Möglichkeit, H₂S im Abgasstrom zu bestimmen und somit den zeitlichen Verlauf der Sulfid-Konzentration im Reaktor zu beschreiben (bei Annahme eines Löslichkeitsgleichgewichts zwischen Lösung und Gasphase), über den bisher keine näheren Angaben gemacht werden konnten.

8.1.2 H₂S-Bestimmung

Da für diesen länger dauernden Versuch eine kontinuierliche Beobachtung des H₂S-Verlaufs erwünscht war, wurde nach einem geeigneten Verfahren gesucht:

- **Kontinuierliche Bestimmung mit on-line-Sensoren**

Erste Kontakte mit Anbietern von MAK-Wert-Überwachungsgeräte-Herstellern schienen erfolgversprechend, da diese Geräte teilweise den gewünschten Meßbereich (unterhalb bzw. im Bereich der Geruchsschwelle) erreichen. Allerdings zeigte eine nähere Betrachtung, daß keines dieser Geräte für einen Dauerbetrieb unter sauerstofffreien, H₂S-haltigen Bedingungen konzipiert ist (da hieraus i.a. eine Zerstörung oder zumindest eine nicht tolerierbare Drift des elektrochemischen Sensors resultiert). Daher war eine kontinuierlich H₂S-Gas-Messung auf diese Weise nicht möglich.

- **Diskontinuierliche Bestimmung durch jodometrische Analyse**

Anschließend wurde versucht, H₂S jodometrisch zu bestimmen: Die quantitative H₂S-Bestimmung ist möglich, indem H₂S-Gas in eine vorgelegte KJ-Lösung eingeleitet und danach das oxidierte Jod mit Natriumthiosulfat zurücktitriert wird [MÜLLER, 1987]. Voruntersuchungen mit geringen Einwaagen an Na₂S zeigten aber, daß dieses Verfahren hier nicht geeignet ist, da keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten werden konnten. Die Ursache hierfür liegt in den geringen H₂S-Konzentrationen in der Gasphase begründet, wodurch es erforderlich war, sehr große Gasvolumina durch die Jod-Vorlage zu leiten, so daß - abhängig vom Volumenstrom - das vorgelegte Jod teilweise ausgetrieben wird (*strippen*) und nicht mehr durch die Titration erfaßt werden kann. Es wurde daher auf eine Anwendung dieses Verfahrens verzichtet.

- **Diskontinuierliche Bestimmung mit GC/MS**

Nach ersten positiven, qualitativen H₂S-Nachweisen wurde ein einfaches, halb-quantitatives Verfahren entwickelt: Hierzu wurde das Abgas des Reaktors zunächst durch eine Kapillare in ein GC-*Headspace*-Fläschchen eingeleitet, das durch Wasser als Sperrflüssigkeit gegen Zutritt von atmosphärischem Gas geschützt war. Das GC-Fläschchen wurde nach dem Füllen sofort verschlossen. Da der Massendetektor eines GC über mehrere Tage hinweg keine konstante Empfindlichkeit gewährleistet, wurden alle Proben tiefgefroren (um eine mögliche Oxidation zu verhindern) und in einem einzigen Meßzyklus analysiert ⁴⁵. Mittels einer gasdichten Spritze wurden jeweils 20 µL

⁴⁴ Dies bedeutet, daß die Reaktionen bisher *ortsabhängig* und *zeitunabhängig* waren, jetzt aber die Raumkoordinate der Tiefe sich zu einer *ortsunabhängigen* Zeitkoordinate gewandelt hat. Dies entspricht dem verfahrenstechnischen Übergang von einem stationären, idealen Rohrreaktor zu einem ideal durchmischten Rührreaktor.

⁴⁵ Zur exakten Quantifizierung wäre die Einspeisung einer zusätzlichen Gaskomponente als "internem Standard" und die Anschaffung einer speziellen Trennsäule notwendig gewesen. Da hier lediglich eine qualitative Aussage getroffen werden sollte, wurde das dargestellte Verfahren als ausreichend erachtet.

Teilprobe in den GC injiziert, die Quantifizierung erfolgte durch Messung der Masse $M = 34$ (H_2S+) im Single-Ion-Modus (SIM) und anschließender Integration des gesamten Gas-Peaks (vgl. hierzu auch Kapitel 7.3).

8.1.3 Versuchsdurchführung

Der Reaktor wurde mit 1,8 L eines sulfathaltigen Nährmediums befüllt (Tabelle 8-1), um optimale Bedingungen für eine bakterielle Sulfat-Reduktion zu gewährleisten. Zu dieser Vorlage wurden 4 g feuchtes Sediment (*Weißer Elster*) gegeben, um den Reaktorinhalt mit einem sedimenttypischen Bakterienspektrum anzupflanzen.

Tabelle 8-1 : Zusammensetzung des Nährmediums [nach: POSTGATE, 1994; *]

Verbindung	Einwaage		Verbindung	Einwaage	
	[g/L]	[mmol/L]		[g/L]	[mmol/L]
Na-Lactat	4,5	40,2	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	0,5	1,8
NH ₄ Cl	1	18,7	Na ₂ S · 9 H ₂ O *	0,25	1,0
MgSO ₄ · 7 H ₂ O	2	8,1	Ascorbinsäure	0,1	0,6
CaSO ₄	1	7,3	Hefeextrakt	1	-
KH ₂ PO ₄	0,5	3,7			

* anstelle von Thioglykolsäure wurde hier das alternativ angegebene Na₂S als Starter verwendet

Zur Erzeugung bzw. Aufrechterhaltung eines anaeroben Zustandes wurde der Gasraum im Reaktor mit 0,25 L/min N₂ (Reinheit 4.0) gespült. Dem ständigen Absinken des pH-Wertes, vermutlich verursacht durch biogene Produktion von CO₂ und organischen Säuren, wurde zunächst durch diskontinuierliche Zugabe von 1 M NaOH bzw. HCl-Lösung entgegengewirkt. Da sich hierdurch aber immer wieder unerwünschte scharfe Sprünge in der Redox-Spannung ergaben, erschien es sinnvoller, das System kontinuierlich zu puffern. Daher erfolgte am 4. Tag eine einmalige Zugabe von 10 g CaCO₃, um für die folgende Versuchsdauer eine stabile Carbonat-Pufferung des Systems zu gewährleisten.

Als Meßwerte wurden der pH-Wert, die Redox-Spannung, der Sauerstoffgehalt der Lösung und zusätzlich der im Gasraum des Reaktors verbleibende Rest-Sauerstoffgehalt der Gasphase erfaßt. Die Meßgeräte waren an eine Meßdatenerfassung (Fa. Hewlett-Packard, HP 85) angeschlossen, die eine kontinuierliche Aufzeichnung dieser Parameter ermöglichte. Zur Bestimmung der Sulfat-Konzentration wurde aus dem Reaktor zu bestimmten Zeitpunkten mit einer Spritze 2 mL Suspension entnommen, diese durch 0,45 µm filtriert und der Sulfatgehalt per IC bestimmt. Die halbquantitative Bestimmung der H₂S-Konzentration erfolgte ebenfalls im Abstand von einem bis mehreren Tagen.

8.2 Zeitlicher Verlauf von pH, rH und O₂, gelöst

Der Versuch läßt sich insgesamt in drei unterschiedliche Zeitabschnitte einteilen:

- **Phase I:** Betrieb **ohne Sauerstoff** im Begasungsstrom ("Einfahren" des Reaktors, Einsetzen der mikrobiellen Sulfat-Reduktion)
- **Phase II:** Betrieb mit **stufenweiser Erhöhung** der Sauerstoff-Konzentration, um zu untersuchen, welchen Einfluß geringe Sauerstoffgehalte auf die Redox-Spannung, die Sulfat-Reduktion und die H₂S-Produktion ausüben
- **Phase III:** Betrieb mit **alternierendem Sauerstoffgehalt** im Begasungsstrom, um zu untersuchen, ob stabile aerobe und anaerobe „Betriebszustände“ des Reaktors auch zyklisch durchlaufen werden können

Die zeitlichen Verläufe von pH-Wert, Redox-Spannung E_H , Sauerstoff-Partialdruck und gelöstem Sauerstoff aus diesen drei Versuchsabschnitten sind in Abbildung 8-2 in ihrer Gesamtheit dargestellt; im Anschluß daran werden die drei Phasen des Versuches zum besseren Verständnis jedoch (zunächst) separat diskutiert.

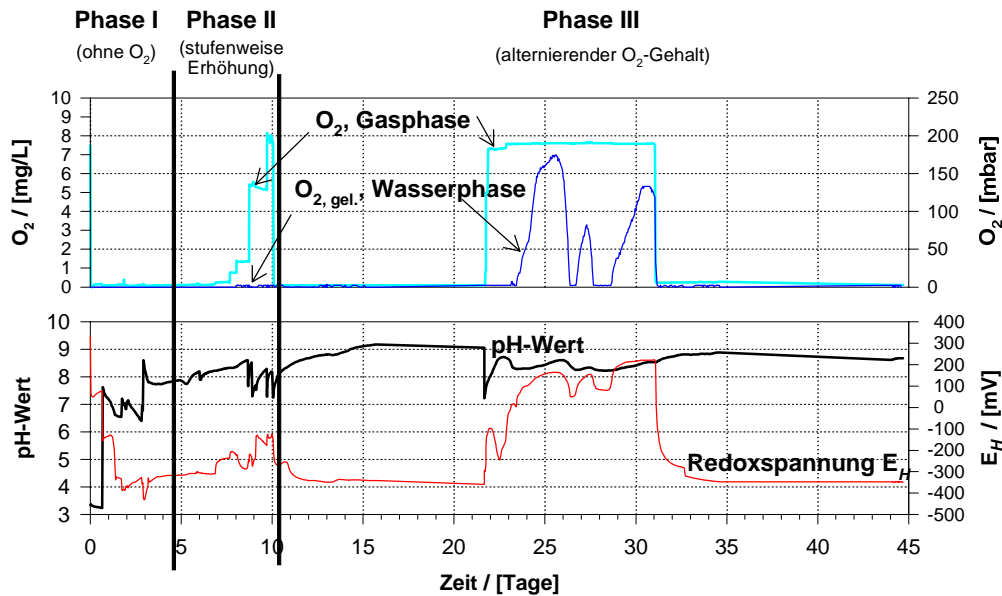


Abbildung 8-2:

Zeitlicher Verlauf von pH-Wert, Redox-Spannung E_H , Sauerstoff-Partialdruck und gelöstem Sauerstoff beim Versuch zum Einfluß von Sauerstoff auf anaerobe Sulfid-Systeme [Batch-Versuch BIO3; anaerobe und aerobe Gasphase, $T = 25^\circ\text{C}$]

Es ist deutlich zu erkennen, daß die Redox-Spannung eine starke, inverse pH-Abhängigkeit zeigt (Anstieg/Abfall des pH-Wertes sind mit einem deutlichen Absinken/Ansteigen der Redox-Spannung E_H korreliert). Zur Beurteilung des vorliegenden Redox-Zustandes war es daher vorteilhafter, den **rH-Wert** zu verwenden, welcher quasi eine pH-korrigierte Darstellung der Redox-Spannung ermöglicht (s. hierzu Kapitel 1.3.3.-c). Inwieweit hierdurch tatsächlich eine verbesserte Interpretation ermöglicht wird, wird im folgenden dargestellt.

8.2.1 Phase I (Erzeugung anaerober Bedingungen)

Der Sauerstoffgehalt in der Wasserphase lag während der gesamten Phase I unter der Nachweisgrenze von 0.1 mg/L (kontinuierliches Spülen mit N_2); der Sauerstoff-Restgehalt in der Gasphase betrug ≤ 3 mbar. Eine genauere Betrachtung des Verlaufs von pH-Wert, Redox-

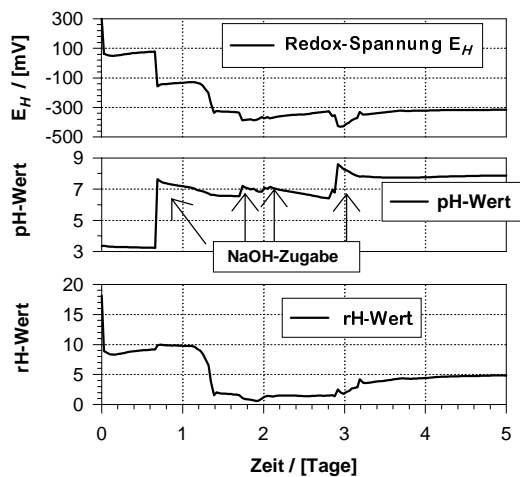


Abbildung 8-3:

Verlauf von pH-Wert und Redox-Spannung E_H bei anaerober Gasphase [Phase I des Batch-Versuchs BIO3]

Spannung E_H und rH-Wert dieser Versuchsphase (Abbildung 8-3) bestätigt die Erwartung, daß der rH-Wert einer geringeren Beeinflussung durch pH-Wert-Schwankungen unterliegt als die

Redox-Spannung selbst (dies ist besonders gut am Verschwinden der Unstetigkeitsstellen bei $t = 0.7$ und $t = 3$ Tage zu erkennen). Um Fehlinterpretationen vorzubeugen, wird daher im folgenden bevorzugt der rH-Wert verwendet.

Abbildung 8-3 zeigt ferner, daß bereits unmittelbar nach Versuchsbeginn (≈ 10 min) der rH-Wert auf ≈ 10 (bzw. $E_H \approx +50$ mV) abgesunken ist. Ein weiterer Rückgang auf ein - auch über einen langen Zeitraum stabiles - Niveau von $rH \leq 5$ (bzw. $E_H \approx -300$ mV) tritt aber erst nach 1,5 Tagen - ohne Änderung der äußeren Versuchsbedingungen - ein. Dies wird folgendermaßen interpretiert: Nachdem im Reaktor die geeigneten Bedingungen für eine mikrobielle Sulfat-Reduktion eingetreten sind ($pH \approx 7$; $E_H \approx -100$ mV), setzt diese nach einer Inkubationszeit von 1,5 Tagen ein (typisch für mikrobielle Reaktionen). Offensichtlich laufen von da an zusätzliche, potentialbestimmende Reaktionen ab, da ein weiteres Absinken des rH-Wertes zu beobachten war. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit bisherigen Ergebnissen [BERG, 1994; SUTTERER, 1995]; die schließlich erreichte Redox-Spannung entspricht den thermodynamisch erwarteten Werten (vgl. Kapitel 1). Das weitere Absinken des Redox-Zustandes kann aber auch mit dem zusätzlichen Einsetzen einer mikrobiellen methanogenen Fermentation interpretiert werden, die ebenfalls bei stark reduzierenden Bedingung zu beobachten ist (Kapitel 7) und bei einem ähnlich tiefen Potential abläuft (Kapitel 1.3).

Der Reaktorinhalt färbte sich mit fortschreitender Versuchsdauer zunehmend schwärzer, was als ein Hinweis auf die Bildung von Eisen(II)sulfiden zu interpretieren war.

8.2.2 Phase II (stufenweise Erhöhung der Sauerstoff-Konzentration)

Nachdem sich im Reaktor ein stabiler, sulfatreduzierender Zustand gebildet hatte, wurde der Sauerstoff-Partialdruck im Zugasstrom, der den Gasraum des Reaktors spülte, stufenweise von nahezu null (N_2 pur) bis auf 0,21 bar (entspr. dem natürlichen atmosphärischen Wert) erhöht.

Die aus dieser Versuchsphase erhaltenen Verläufe von pH-Wert, Redox-Spannung E_H , rH-Wert und den Sauerstoffgehalten in Gasphase und Wasserphase sind in **Abbildung 8-4** dargestellt. Daraus ist zu erkennen: Der pH-Wert schwankte um einen mittleren Wert von 8 (starkes Abfallen kann auf HCl-Zugabe zurückzuführen sein, s. Kapitel 8.1.3); der rH-Wert stieg ebenfalls diskontinuierlich von $rH = 5$ auf fast 12 an (entspr. E_H von -320 auf -120 mV).

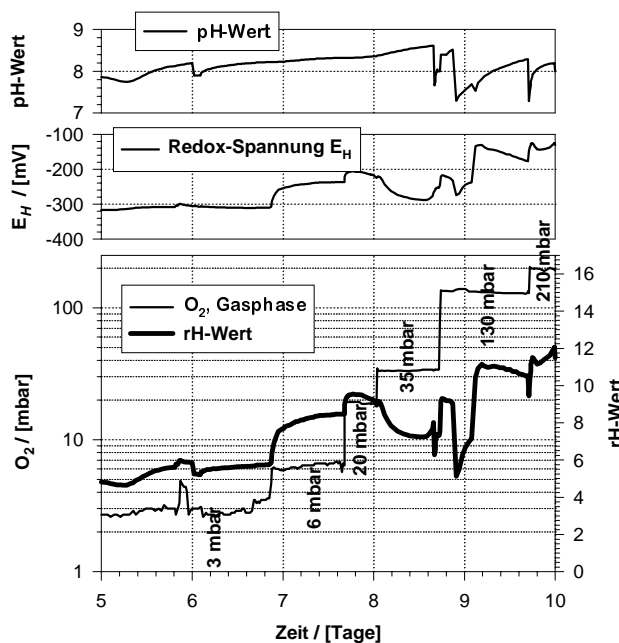


Abbildung 8-4:
Verlauf von pH-Wert,
Redox-Spannung E_H und
rH-Wert bei
verschiedenen
Sauerstoffgehalten der
Gasphase

[Phase II; Wechsel von
anaerober zu aerober
Gasatmosphäre mit
stufenweiser Erhöhung des
Sauerstoff-Partialdruckes;
Versuch BIO3]

Ein Vergleich mit dem Sauerstoffgehalt der Gasphase (s. unterer Teil von Abbildung 8-4) zeigt:

- Noch bis ungefähr zum dritten Wert des Sauerstoffgehalts ($p_{O_2} = 20$ mbar) stieg der rH-Wert synchron zum Sauerstoff-Partialdruck stufenförmig an; es schien, als ob nach relativ kurzer Zeit stationäre Zustände erreicht würden, die durch jeweils höher liegende rH-Werte gekennzeichnet sind.
- Ein deutlich anderes Verhalten zeigten jedoch die nächsten Stufen ($p_{O_2} = 35, 130$ und 210 mbar); sie führten zwar insgesamt noch zu einer Erhöhung bis zu $rH = 12$, zeigten aber nicht mehr den gewohnten exponentiellen Anstieg bis zum Erreichen eines Plateauwertes; einzelne rH-Erniedrigungen fielen zeitlich mit Sprüngen des pH-Wertes zusammen.

Die anfängliche Tendenz, daß aus einer Erhöhung des Sauerstoff-Partialdrucks ein proportionaler Anstieg des rH-Wertes resultierte, setzte sich also nicht fort; die graphische Auftragung der gemessenen Durchschnitts-rH-Werte zeigt keine lineare Korrelation mit dem Sauerstoff-Partialdruck (s. **Abbildung 8-5**). (Die Meßpunkte lassen sich eher durch zwei Geraden unterschiedlicher Steigung oder eine exponentielle Funktion beschreiben.)

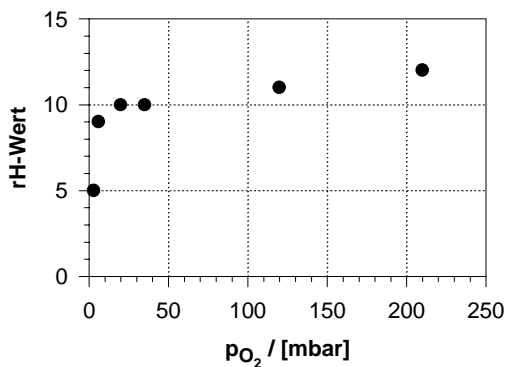


Abbildung 8-5:
Auftragung der durchschnittlich erhaltenen rH-Werte gegen den Sauerstoff-Partialdruck der Gasphase [Phase II des Batch-Versuch, stufenweise Erhöhung des Sauerstoff-Partialdruckes]

Während der gesamten Phase II war in der Wasserphase kein gelöster Sauerstoff nachweisbar; es bestand offensichtlich eine starke Untersättigung der Wasserphase bezüglich gelöstem Sauerstoff (bei $p_{O_2} = 0,21$ bar und 25°C sollten sich im Gleichgewicht $8,3$ mg/L O_2 lösen). Insbesondere die auffällig starke Abnahme des rH-Wertes im Bereich des neunten Tages ($\approx 8,8$ - $9,2$ Tage) ist zeitlich auffällig mit einer - schwach erkennbaren - Senkung im Grundrauschen der Konzentration an gelöstem O_2 korreliert (vgl. hierzu die stark vergrößerte Darstellung in **Abbildung 8-6**).

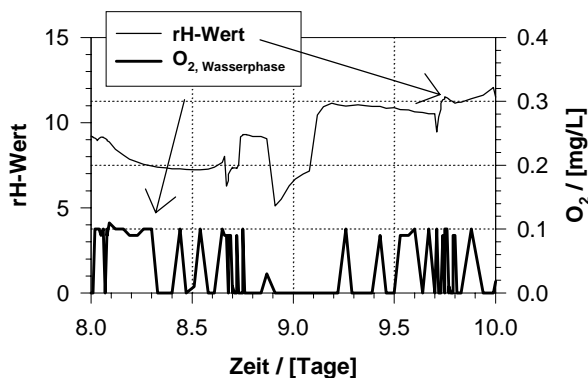


Abbildung 8-6:
Vergrößerte Darstellung des Verlaufs des Sauerstoffgehaltes in der Wasserphase und des rH-Wertes [Phase II des Batch-Versuch, stufenweise Erhöhung des Sauerstoff-Partialdruckes]

Dies wird folgendermaßen interpretiert: Im System erfolgt (mindestens) eine stark sauerstoffzehrende (temporäre) Reaktion, die ab $p_{O_2} \approx 10$ mbar beginnt und so intensiv wird, daß hierdurch sogar eine weitere Erniedrigung des Redox-Zustandes erfolgt. Dieses Absinken

beruht wahrscheinlich darauf, daß die(se) Reaktion(en) schneller verlaufen als die Nachlieferung von Sauerstoff durch die Gasphase erfolgen kann; dies führt dazu, daß selbst geringste Sauerstoffspuren der Wasserphase, die aus dem Sauerstoffrestgehalt der Gasphase resultieren können, vollständig verbraucht werden und hierdurch der rH-Wert bzw. E_H noch weiter abnehmen.

Aufgrund der großen Anzahl möglicher organischer und anorganischer Redoxpartner ist nicht eindeutig zu entscheiden, um welche Reaktion(en) es sich hierbei handelt. Am wahrscheinlichsten erscheint, daß eine in begrenzter Menge - während der Anaerob-Periode - entstandene Verbindung oxidiert wird, wie z.B. eine Sulfidspezies ("FeS"). Aber auch mikrobielle Faktoren (Umstellung der Biozönose) können als Ursache nicht ausgeschlossen werden.

8.2.3 Phase III (mit und ohne Sauerstoff-Zudosierung)

Da die erste Erhöhung des Sauerstoff-Partialdrucks während der Phase II (3 Tage; stufenweise Erhöhung von p_{O_2}) zu keinen nachweisbaren Mengen an gelöstem Sauerstoff in der Wasserphase führte, wurde der Reaktor in der Phase III zunächst wieder anaerob betrieben, um danach einen zweiten Oxidationszyklus (9 Tage; sofortige Erhöhung von p_{O_2} auf 0,2 bar) durchführen zu können.

Nach 6 Tagen (27. Tag) hatte sich der Reaktorinhalt von tiefschwarz nach gelb/hellbraun verfärbt (s. **Abbildung 8-7** und **Abbildung 8-8**) und im Abgasstrom war kein H_2S -Geruch mehr festzustellen (Geruchsschwelle $\approx 0,1$ ppm). Der beobachtete Farbumschlag wird als das sichtbare Kennzeichen einer Oxidation von Eisen(II)sulfiden zu Eisen(III)oxidhydraten angesehen (die beige Farbe resultiert aus dem Gemisch " $Fe(OH)_3$ " (braun) + $CaCO_3$ (weiß)). Durch ergänzende Untersuchungen konnten die hierbei zu erwartenden Reaktionsprodukte - elementarer Schwefel (S^0) und Sulfat (SO_4^{2-}) - analytisch nachgewiesen werden (vgl. hierzu Kapitel 8.3). Diese Indizien belegten, daß eine nachhaltige Oxidation des gesamten Systems erfolgt ist.

Bild von Reaktor mit schwarzer Farbe

Bild von Reaktor mit hellbrauner Farbe

Abbildung 8-7:

Abbildung 8-8:

Nach weiteren 4 Tagen (31. Tag) wurde wieder auf N₂-Begasung (0.1 L/min N₂) gewechselt, wodurch ein erneutes Absinken des Redox-Zustandes bewirkt wurde.

Der aus dieser Versuchsphase erhaltene Verlauf von Redox-Spannung E_H , rH-Wert und den Sauerstoffgehalten in Gas- und Wasserphase wird im folgenden erläutert.

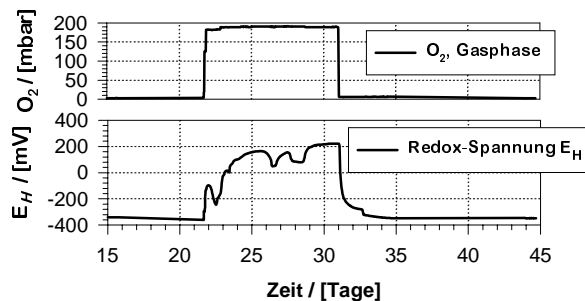


Abbildung 8-9:
Zeitlicher Verlauf des Sauerstoffgehaltes in der Gasphase und der Redox-Spannung E_H
[Phase III; alternierender Wechsel zwischen anaerober und aerober Gasatmosphäre, Versuch BIO3]

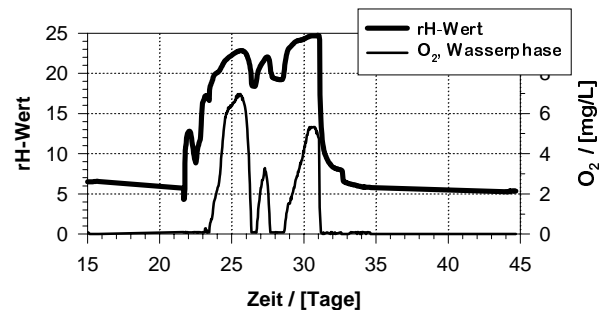


Abbildung 8-10:
Zeitlicher Verlauf des Sauerstoffgehaltes in der Wasserphase und des rH-Wertes
[Phase III; zyklischer Wechsel zwischen anaerober und aerober Gasatmosphäre, Versuch BIO3]

In **Abbildung 8-9** ist zu erkennen, daß die Redox-Spannung E_H von -350 auf +200 mV ansteigt, um danach unter anaeroben Bedingungen wieder auf Werte von -350 mV abzufallen; es fällt auf, daß hierbei mehrere - zunächst unverständliche - Unstetigkeitsstellen auftreten. Die Vermutung, daß diese lediglich aus den beobachteten pH-Schwankungen resultieren, war nicht haltbar, da auch der rH-Wert einen analogen, un stetigen Verlauf zeigt. Ein aussagekräftiges Bild entsteht erst, wenn der rH-Wert-Verlauf nicht mit dem Sauerstoffgehalt der Gasphase, sondern mit dem der Wasserphase (also der Konzentration des gelösten Sauerstoffs) verglichen wird (vgl. **Abbildung 8-10**), denn erst hier ist sehr gut zu erkennen, daß Anstieg und Abfall des rH-Wertes mit der Sauerstoff-Konzentration der Wasserphase korrelieren. Da der Sauerstoff-Partialdruck der Atmosphäre konstant war (vgl. **Abbildung 8-9**, Mitte), ist eine plausible Erklärung für ein derartig starkes Absinken der O_{2, gelöst}-Konzentration, daß zu diesen Zeitpunkten durch Oxidationsprozesse ein so extrem starker Sauerstoffverbrauch in der Lösung geherrscht haben muß, daß die Verbrauchsrate die Nachlieferungsrate drastisch überstieg. Da drei Maxima der O_{2, gelöst}-Konzentration zu erkennen sind, könnte es sich hierbei um drei unterschiedliche Oxidationsprozesse handeln. Hierbei wurde zunächst bis zum Erreichen des vollständigen Umsatzes aller Sauerstoff in der Lösung verbraucht, anschließend wurde wieder ein Ansteigen der Konzentration des gelösten Sauerstoffs gemessen bevor die nächste Reaktion einsetzte. Andererseits wären auch biozönotische Fluktuationen denkbar, die dadurch hervorgerufen werden, daß eine auf Anaerobität basierende Mikrobiologie sich auf die neuen äußeren Umstände einstellen muß. Es erscheint plausibel, daß durch die Sauerstoffzufuhr de facto eine *Redox-Titration* eines *mehrfach gepufferten Redoxsystems* durchgeführt worden ist. Im folgenden wird versucht, das Durchlaufen der 3-4 separaten Stufen zu differenzieren und näher zu charakterisieren (siehe hierzu **Abbildung 8-11**):

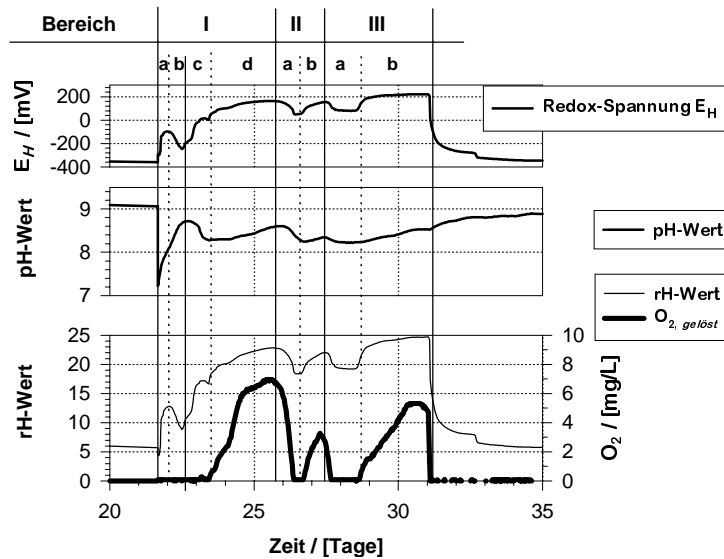


Abbildung 8-11:

Aufstellung der aufeinanderfolgenden Reaktionsstufen bei vollständiger Oxidation des reduzierten, sulfidischen Reaktorinhaltes

Der Beginn einer Redoxreaktion, der in einem Verbrauch von $O_{2, \text{gelöst}}$ resultiert, ist in den Bereichen II-a und III-a am Abfall der $O_{2, \text{gelöst}}$ -Konzentration zu erkennen. Die Bereiche II-b und III-b sind als die Endbereiche der jeweiligen Oxidationsstufe zu interpretieren, in denen die Wasserphase sich wieder mit $O_{2, \text{gelöst}}$ zu sättigen beginnt. Der Bereich I bildet eine Ausnahme, da ein Abfallen der $O_{2, \text{gelöst}}$ -Konzentration - aufgrund des extrem geringen Sauerstoffgehalts der Wasserphase - nicht beobachtet wurde, der Verlaufs des rH-Wertes und der Redox-Spannung aber mehrere Wechsel des Redox-Zustandes anzeigen. Es fällt auf, daß eine strenge zeitliche Synchronität zwischen dem Beginn/Ende der Oxidationen und dem pH-Wert-Verlauf besteht. Es lassen (mit Abweichungen im Bereich I) sich folgende Zusammenhänge erkennen:

Bereich	vermutete Reaktion	rH	E_H	pH	$O_{2, \text{gel}}$
a (c)	Einsetzen einer Oxidationsreaktion (Verbrauch von O_2)	fällt	fällt	fällt	fällt
b (d)	Ende einer Oxidationsreaktion (Sättigung der Wasserphase mit O_2)	steigt	steigt	steigt	steigt

Die Kopplung von pH-Wert und Redox-Zustand ist verständlich, da bei den meisten Redoxreaktionen Protonen entweder verbraucht oder freigesetzt werden. Auch CALMANO berichtet bei der Untersuchung von Schlicksuspensionen über eine pH-Absenkung in Oxidationszyklen und einen pH-Anstieg in Reduktionszyklen: Erklärt wird dies durch die Freisetzung von Protonen bei den Oxidationsreaktionen (z.B.: $FeS + 9/4 O_2 + 3/2 H_2O \rightarrow FeOOH + SO_4^{2-} + 2 H^+$). Eine genauere Betrachtung der dort dargestellten Ergebnisse zeigt ebenfalls, daß sich dort einzelne Stufen beim Anstieg der Redox-Spannung erkennen lassen, jedoch werden diese von den Autoren nicht näher erläutert [CALMANO *et al.*, 1992].

Eine klare Zuordnung bestimmter Einzelreaktionen zu den beobachteten Reaktionsstufen kann allerdings nicht ohne Vorbehalte erfolgen, da die Stabilitätsfelder von Redoxpaaren in natürlichen Systemen nicht exakt mit den Erwartungen auf der Basis rein thermodynamischer Daten übereinstimmen müssen [z.B.: BÖTTCHER/STREBEL, 1985]. Insbesondere ist durch die Anwesenheit mikrobieller Aktivität (und damit hochreaktiver Enzyme) zu erwarten, daß das Gesamtsystem - aufgrund katalytisch-beschleunigender oder auch hemmender Prozesse - stark

beeinflusst ist ⁴⁶ (vgl. Kapitel 1.3). Dennoch können folgende plausible Überlegungen angeführt werden:

- Das stärkste im System vorhandene Reduktionsmittel müßte Sulfid sein, welches als erstes oxidiert werden sollte. Zu vermuten ist, daß dies im Bereich I a-d erfolgt, wobei im Bereich I-a zuerst freies Sulfid (S^{2-} , HS^- und H_2S) und im Bereich I c gleich darauf sulfidisch-gebundenes Sulfid (aus amorphen Eisen(II)sulfiden) oxidiert wird. Die gemessenen Redox-Spannungen von -350 bzw. -250 mV stimmen in diesen Fällen sehr gut mit Literaturwerten überein, aufgrund derer für diese Reaktionen bei pH = 8,5 Redox-Spannungen von -355 bzw. -290 mV zu erwarten sind [SIGG/STUMM, 1994].
- Der Bereich II sollte dann die Oxidation des gelösten Fe(II) zu Fe(III) repräsentieren; gemessen wurde hier aber eine Redox-Spannung von +160 mV, die um ca. 300 mV über dem von SIGG/STUMM angegebenen Wert von -180 mV liegt. Andererseits wird die Stabilität eines Stoffes auch durch seine Speziation beeinflusst [SIGG/STUMM, 1994] und es ist daher möglich, daß durch eine Komplexierung des Fe(II) dessen Oxidation zum Fe(III) erschwert worden ist.
- Über die Reaktion(en) im Bereich III können nur Mutmaßungen angestellt werden:
 - möglich wäre eine Weiteroxidation von Schwefel-Spezies aus einer vorhergehenden, unvollständigen Sulfid-Oxidation (z.B.: S^0 oder $S_2O_3^{2-}$) zu Sulfat. Der Anstieg des rH-Wertes von 20 auf 25 stünde in guter Übereinstimmung mit dem in Kapitel 4 beobachteten rH-Anstieg, bei dem eine S^0 -Oxidation zu Sulfat anzunehmen ist.
 - allerdings ist auch eine Ammonium-Oxidation zu Nitrat in Betracht zu ziehen; die gemessene Redox-Spannung von +150 mV stimmt gut mit Literaturwerten überein, aus denen für diese Reaktionen bei pH = 8,5 eine Redox-Spannung von $\approx +180$ mV extrapoliert wurde [SIGG/STUMM, 1994].

Als weitere Komplikation ist zu erwähnen, daß Sauerstoff nicht das einzige in Betracht zu ziehende Oxidationsmittel sein muß, sondern daß - im fortgeschrittenen Stadium - auch eine Oxidation über (mittlerweile gebildetes) Fe(III) erfolgen kann, das in aquatischen Systemen als stark oxidierendes Agens bekannt ist (so erfolgt z.B. die Pyritoxidation nicht direkt über O_2 , sondern über Fe(III), welches durch eine kontinuierliche Oxidation von gelöstem Fe(II) gebildet wird [SINGER/STUMM, 1970]).

8.3 Auswirkungen auf die mikrobielle Sulfat-Reduktion

Im Abstand von einzelnen bis mehreren Tagen wurde zu relevanten Zeitpunkten 2 mL Suspension aus dem Reaktor entnommen, diese durch 0,45 μ m filtriert und umgehend die Sulfat-Konzentration durch IC-Messung ermittelt; deren zeitlicher Verlauf ist in der folgenden **Abbildung 8-12** dargestellt. Seit Versuchsbeginn war H_2S -Geruch im Abgas festzustellen; die interessante Frage war, ob sich mit Beginn des ersten Oxidationszyklus (7.-10. Tag) eine Veränderung bemerken lassen würde. Daher wurde in diesem Bereich der Verlauf der H_2S -Emission aus dem Reaktor durch halbquantitative GC-MS-Messungen detaillierter verfolgt (vgl. Kapitel 8.1.2). Die Meßwerte (relative Peakflächen) werden in **Abbildung 8-13** dem Sauerstoff-Partialdruck und dem rH-Wert gegenübergestellt.

⁴⁶ Beispielsweise erfolgt in einem nichtbiotischen Systemen die Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) um den Faktor 10^6 langsamer, als wenn diese Reaktion durch bakterielle Enzyme "katalysiert" wird [SINGER/STUMM, 1970]. (Streng genommen wäre hier ebenfalls von "mediert" zu sprechen, vgl. Fußnote 4 Kapitel 1.3.3 a)

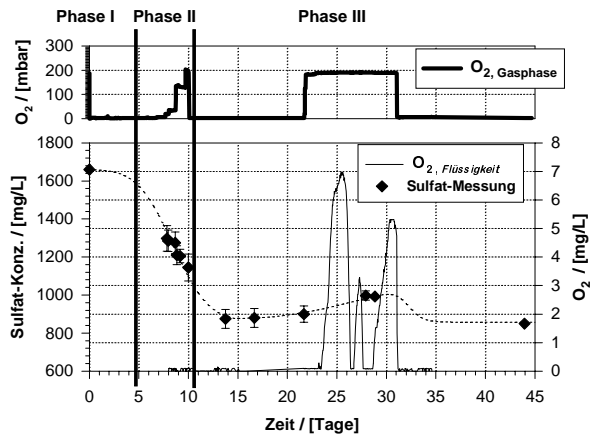


Abbildung 8-12:
Verlauf von Sauerstoffgehalt in Gas- und Wasserphase und Sulfat-Konzentration [gesamte Versuchsdauer, Versuch BIO 3]

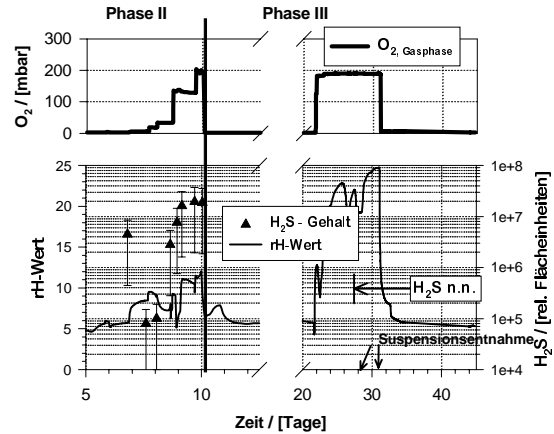


Abbildung 8-13:
Verlauf von Sauerstoffgehalt in der Gasphase, rH-Wert und relativem H₂S-Gehalt [signifikante Versuchszeiträume, Versuch BIO3]

In **Abbildung 8-12** ist zu erkennen, daß die Sulfat-Konzentration nach kurzer Zeit (Adaption der Biozönose) stetig abnimmt. Der erwartete Rückgang der Sulfat-Reduktion durch die stufenweise Erhöhung des Sauerstoff-Partialdrucks in der Phase II konnte nicht beobachtet werden, da die Abnahme der Sulfat-Konzentration während des gesamten ersten Oxidationszyklus (7.-10. Tag) nicht unterbrochen wird. Die Kontinuität der Sulfat-Reduktion wird auch bestätigt durch die in diesem Zeitraum durchgehend positiven und nicht signifikant abnehmenden Werte der H₂S-Messungen im Abgasstrom (s. **Abbildung 8-13**). Lediglich die ersten beiden Sauerstoffgehalts-Stufen von 3 und 6 mbar O₂ (7.-8. Tag) verursachten einen leichten Rückgang der emittierten H₂S-Konzentration. Erst ab ≈ 15. Tag ist eine Stockung bzw. Verlangsamung der Sulfat-Reduktion erkennbar. Diese Stagnation, die in der Literatur ebenfalls oft nach 14-16 Tagen beobachtet wurde, ist wahrscheinlich auf ein Nachlassen der mikrobiellen Aktivität zurückzuführen (Substratmangel, Produktvergiftung) ⁴⁷ [z.B.: BERG, 1994, SUTTERER, 1995].

Im zweiten Oxidationszyklus (22.-31. Tag) ist schließlich ein Anstieg der Sulfat-Konzentration um etwa 150 mg/L zu erkennen. Da dem System von außen kein Sulfat zugeführt worden war, kann dies nur durch eine oxidative Bildung von Sulfat aus Schwefel-Spezies niedrigerer Wertigkeitsstufen erklärt werden. Es könnte sich hierbei insbesondere um die Oxidation von Eisen(II)sulfiden handeln. Eine Ende der Sulfat-Reduktion trat somit offensichtlich erst nach mehrtägigem Sauerstoffeintrag ein, als nämlich ab dem 27. Tag im Abgasstrom kein H₂S-Geruch mehr festzustellen war. Verständlich wird dies, wenn beachtet wird, daß zu diesem Zeitpunkt der rH-Wert ≈ 20 betrug, während er selbst zum Ende des ersten Oxidationszyklus (10. Tag) den Bereich von rH ≈ 10-12 nicht überschritten hatte. Nach dem erneuten Erreichen eines stabilen reduzierenden Zustandes kann in der dritten anaeroben Phase (ab 31. Tag) offensichtlich wieder eine Sulfat-Reduktion einsetzen, da die Sulfat-Konzentration erneut abnimmt.

Am 28. und am 31. Tag (s. **Abbildung 8-13**, entspr. Mitte und Ende des zweiten Oxidationszyklus) wurden 20 mL Suspension aus dem Reaktor entnommen, um diese auf einen

⁴⁷ Die Begriffe "Substrat" und "Produkt" umfassen in diesem Zusammenhang nicht nur die Spezies SO₄²⁻ und H₂S, sondern die Gesamtheit aller Stoffe, die für die Vielzahl der in der gesamten Bakterienpopulation ablaufenden Prozesse benötigt werden. Hieraus resultiert u.a. auch die Schwierigkeit, Bakterienkulturen in Batchreaktoren über längere Zeiträume stabil zu halten. Man verwendet deshalb in der Mikrobiologie deshalb im Idealfall einen sogenannten *Chemostaten*, der einen kontinuierlichen Flüssigkeitsdurchsatz ermöglicht [SCHLEGEL, 1985].

möglichen Gehalt an elementarem Schwefel hin zu untersuchen. In beiden Proben konnte S^0 in einer Konzentration von 57 bzw. 68 mg/L nachgewiesen werden. Dies entspricht einer Menge von ca. 2 mmol/L S^0 bzw. einem Fünftel (!) des zu diesem Zeitpunkt in der Lösung vorhandenen Sulfat-Schwefels (ca. 1000 mg/L bzw. 10 mmol/L). Da zu Versuchsbeginn Sulfat- und Sulfid-Schwefel die einzig vorhandenen Schwefelspezies waren, ist dies ein eindeutiger analytischer Beweis dafür, daß bei Redoxumwandlungen dieser Spezies unter gewässertypischen Bedingungen als Zwischen- und/oder Endprodukt biologischer Prozesse beträchtliche Mengen an elementarem Schwefel gebildet werden. Dies deckt sich auch mit Angaben von [PYZIK/SOMMER, 1981].

8.4 Untersuchung des Feststoffs bei Versuchsende

Direkt vor dem Abruch des Versuchs (42. Tag) wurde erneut eine Probe entnommen (20 mL Suspension). Diese wurde direkt (d.h. ohne Trocknung des Feststoffs !) einer umgehenden, naßchemischen Untersuchung zur Spezifikation der gebildeten Eisen- und Schwefel-Spezies unterworfen (vgl. Kapitel 7.2.2, S. 99). Diese ergab, daß sich der Feststoff zum überwiegenden Anteil (> 95%) aus den vorgelegten Stoffen ($CaCO_3$ und Sediment) zusammensetzte; lediglich 1,4 % der Gesamtmasse bestand aus Eisen- und Schwefel-Spezies, die sich wie folgt aufteilen:

- es lagen 4,2 mg/g Schwefel als AVS (d.h. sulfidischer Schwefel) vor
- elementarer und pyritischer Schwefel konnten nicht nachgewiesen werden (aufgrund der für die Analysen eingesetzten Feststoffmengen kann die Nachweisgrenze für beide Verbindungen mit 1 $\mu\text{mol/g}$ angegeben werden)
- von der Gesamtmenge an 9,7 mg/g Eisen lagen 87 % als Fe(II) und 13 % als Fe(III) vor

Bilanziert man diese Zahlen (s. **Abbildung 8-14**), so ergibt sich, daß bei Versuchsende (3. anaerobe Phase, 42. Tag) ca. 85 Mol-% des gesamten Schwefel- und Eisen-Inventars des Feststoffes in Form von Eisen(II)sulfiden gebunden waren; der verbleibende Eisenüberschuss liegt wahrscheinlich in Form von $Fe(II)CO_3$ (*Siderit*) und $Fe(III)$ oxidhydraten (*Ferrihydrit*) vor.

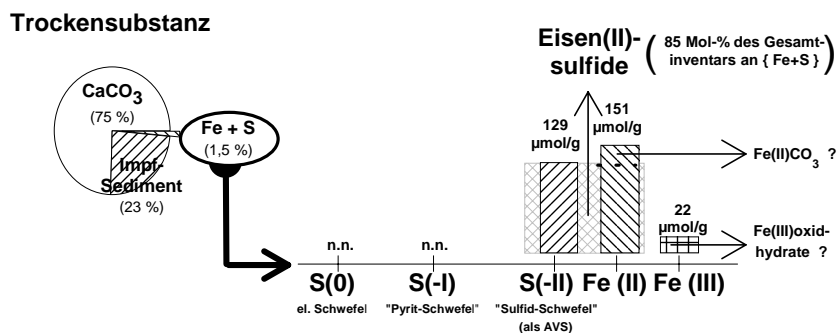


Abbildung 8-14:

Zusammensetzung des festen Rückstandes nach Beendigung des Versuches BIO3

Dies zeigt, daß der zwischenzeitlich gebildete S^0 (2. Oxidationszyklus, 28.-31. Tag) unter anaeroben Bedingungen wieder zum überwiegenden Teil zu sulfidischen Schwefel reduziert worden ist und folglich S^0 nur unter aeroben Bedingungen bzw. im Übergangsbereich nachgewiesen werden kann bzw. stabil ist.

8.5 Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse

Es zeigte sich, daß der rH-Wert sich gut zur Beschreibung derartiger Systeme eignet; durch dessen Verwendung konnte nachgewiesen werden, daß die Schwankungen der Redox-Spannung lediglich zu Anfang des Versuchs (0.-3. Tag) auf Änderungen des pH-Wertes zurückzuführen waren. Im weiteren Gang des Versuchs verliefen rH und E_H nahezu analog; die Schwankungen waren daher eindeutig auf tatsächliche Änderungen des Redox-Zustandes des untersuchten Systems zurückzuführen.

Die Einfahrzeit des Reaktors (Phase I; 0.-3.Tag) zeigte, daß das schnelle Erreichen eines reduzierenden Zustandes (innerhalb ≤ 10 min wird $rH \approx 9$ erreicht) vor allem auf die Verwendung von Na_2S im Nährmedium zurückzuführen ist, da Vorversuche gezeigt hatten, daß die Entgasung der Lösung mit N_2 (und der hieraus resultierende Entzug des gelösten Sauerstoffs) üblicherweise $\frac{1}{2}$ - 1 Stunde benötigt. Das Absinken des Redox-Zustandes intensivierte sich nach 1,5 Tagen noch weiter ($rH \approx 2-4$, bzw. $E_H \approx -350$ mV), was durch das Einsetzen der mikrobiellen Sulfat-Reduktion erklärt werden kann. Beachtenswert ist hierbei, daß diese Absenkung erfolgte, ohne daß von außen eine neue Spezies in das System eingebracht wurde (da Sulfid - als stark potentialbeeinflussende Spezies - schon zu Anfang im System vorhanden war). Dies legt nahe, daß entweder ein starker Anstieg der H_2S -Konzentration erfolgt sein mußte (der allerdings durch dessen Wasserlöslichkeit prinzipiell begrenzt ist) oder aber, daß durch die Bakterien zusätzliche Stoffe (Metabolite) produziert werden, welche die weitere Absenkung des Redox-Zustandes bewirkt haben (inwieweit diese Metabolite lediglich Stoffwechselprodukte oder aber milieustabilisierende Verbindungen darstellen, ist schwer zu differenzieren [MUTH, 1996]). Wahrscheinlich ist aber davon auszugehen, daß das zusätzliche Einsetzen einer mikrobiellen CH_4 -Fermentation diese weitere Absenkung hervorgerufen hat.

Wie die Messungen der SO_4^{2-} -Konzentration als auch des H_2S -Gehaltes belegen, bewirkte die stufenweise Erhöhung des Sauerstoff-Partialdrucks (1. Oxidationszyklus, Phase II, 6.-10. Tag) kein Ende der mikrobiellen Sulfat-Reduktion. Festzustellen war lediglich ein diskontinuierlicher Anstieg des Redox-Zustandes des Gesamtsystems. Der vermutete lineare Zusammenhang zwischen Sauerstoff-Partialdruck und vorliegender Redox-Spannung (bzw. rH -Wert) konnte nicht bestätigt werden (vgl. **Abbildung 8-5**). Es ist hingegen vielmehr davon auszugehen, daß in diesem Zeitraum eine Umstellung des biologischen Systems erfolgt ist: Der Eintrag von Sauerstoff in die Wasserphase war so gering, daß dieser zu Anfang noch vollständig durch eine Reaktion mit vorhandenem Sulfid (H_2S oder Eisen(II)sulfiden) "abgefangen" wurde, so daß die $\text{O}_{2, \text{gelöst}}$ -Konzentration faktisch nahezu null blieb und die Biozönose in der Wasserphase durch den Sauerstoffeintrag nicht wesentlich beeinflusst wurde. Ein analoges Phänomen ist aus der Klärwerktechnik bekannt: Dort wurde festgestellt, daß durch Zugabe geringer Sauerstoffmengen (≤ 1 Vol.-%) der H_2S -Gehalt des Faulgases aus anaeroben Faultürmen erheblich gesenkt wird ("Lahrer Verfahren") [MUNDING *et al.*, 1987]. Weitere Untersuchungen hierzu ergaben, daß die Reduktion des H_2S -Gehalts im wesentlichen durch *Thiobacilli* erfolgt, die eine mikrobielle Oxidation von H_2S zu S^0 und H_2SO_4 bewirken [VINKE/SHELCHSHORN, 1989].

Die kurzzeitige Veränderung des Gesamtsystems im Bereich des 9. Tages (erkennbar im Verlauf von rH , E_H , $\text{O}_{2, \text{gelöst}}$, und H_2S -Gehalt) war wahrscheinlich identisch mit dem Übergangsbereich I-b/I-c der Phase III, da in beiden Fällen der $rH \approx 10$ betrug und ein ähnlicher Verlauf zu beobachten war. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um das Einsetzen der Sulfid-Oxidation und eine damit einher gehende Umstellung der Biozönose auf einen höher liegenden Redox-Zustand.

Durch den massiven Eintrag von Sauerstoff (22.-31. Tag, Phase III) in ein (wieder) sulfatreduzierendes System wurde der oben geschilderte Bereich erneut rasch durchlaufen. Im Anschluß daran wurde jedoch stufenweise die gesamte Redox-Pufferungskapazität des Systems aufgebraucht, so daß nach 9 Tagen eine erschöpfende Oxidation des Reaktorinhalts zu beobachten war. Diese führte folglich zu einem Zusammenbruch des anaeroben Systems.

Trägt man den gemessenen Redox-Zustand (als rH -Wert) gegen die $\text{O}_{2, \text{gelöst}}$ -Konzentration auf, so erhält man eine Punkteschar, die eine S-förmige Gestalt aufweist (**Abbildung 8-15**). Diese entspricht der bekannten Form der Titrationkurve einer starken Säure mit einer starken Base. Analog kann **Abbildung 8-15** als die resultierende Redox-Titrationskurve des starken

Reduktionsmittels *Sulfid* mit dem starken Oxidationsmittel *Sauerstoff* interpretiert werden. Da beide Spezies - thermodynamisch gesehen - nicht nebeneinander existieren können, ist der Übergangsbereich (bei $[O_{2, \text{gelöst}}] \approx 0,1 \text{ mg/L}$) sehr schmal und durch einen drastischen Sprung des Redox-Zustandes gekennzeichnet.

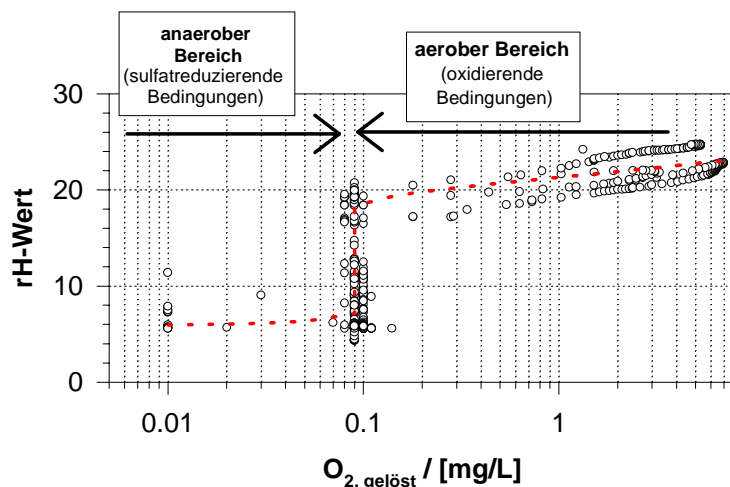


Abbildung 8-15:

Auftragung der gemessenen rH-Werte gegen die Konzentration des in der Wasserphase gelösten Sauerstoffs

[alle Wertepaare des Versuchs BIO 3]

Neben dem Übergangsbereich sind in **Abbildung 8-15** noch die beiden Bereiche *anaerob* und *aerob* zu unterscheiden:

- im anaeroben Bereich liegt eine sehr niedere - praktisch nur sehr schwer meßbare - Sauerstoff-Konzentration vor und es werden sehr stark reduzierende Bedingungen erreicht. Die geringe Meßpunktdichte in diesem Bereich resultiert aus der logarithmischen Darstellung⁴⁸.
- im aeroben Bereich können 2 (3) auf parallelen Geraden liegende Punktgruppen erkannt werden; diese scheinen den in Kapitel 8.2.3 (S.115) dargestellten Oxidationsstufen zu entsprechen. Sie repräsentieren anscheinend die - auf unterschiedlichem Redox-Niveau liegenden - stationären Zustände des Gesamtsystems bzw. der aktuell aktiven Biozönose (z.B.: Sulfid-Oxidation, Fe(II)-Oxidation, NH_4^+ -Oxidation).

Anzumerken ist, daß **Abbildung 8-15** den schon in **Abbildung 8-5** dargestellten vermuteten Zusammenhang zwischen Redox-Spannung und Sauerstoffgehalt prinzipiell bestätigt (wobei dort nur der aerobe Bereich wiedergegeben wurde). Entscheidend ist hierbei, daß die Auftragung nicht gegen den Partialdruck des Sauerstoffs erfolgen darf, sondern die effektiv in der Wasserphase vorliegende Konzentration des gelösten Sauerstoffs die relevante Größe darstellt: Die Versuche ergaben eindeutig, daß sich die $O_{2, \text{gelöst}}$ -Konzentration nicht über ein Gleichgewicht mittels der HENRY-Konstante beschreiben läßt. Dieses "Nicht-Gleichgewicht" wird auch in den Untersuchungen von [MUNDING *et al.*, 1987; VINKE/SHELCHSHORN, 1989]

⁴⁸ Da das Meßgerät zur Sauerstoff-Messung eine maximale Auflösung von 0,1 mg/L besitzt, werden im unteren Konzentrationsbereich überwiegend die Werte 0,0 oder 0,1 mg/L O_2 ausgegeben (die Werte zwischen 0,0 und 0,1 mg/L resultieren aus den direkten Werten der Spannungsmessung der Meßdatenerfassung). Die Werte bei 0,0 mg/L sind zwar im logarithmischen Maßstab nicht darstellbar, jedoch hätte eine nicht-logarithmische Darstellung den Nachteil gehabt, daß das Erreichen eines tiefen Redox-Zustandes im anaeroben Bereich nicht mehr zu erkennen gewesen wäre (senkrechter Abfall wie schon in **Abbildung 8-5**).

beschrieben und ist offensichtlich durch einen relativ langsamen Stoffübergang des Sauerstoffs von der Gas- in die Wasserphase bedingt.

9 Abschließende Betrachtung der Ergebnisse

Allgemeine Aspekte

Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit lassen sich in zwei experimentelle Blöcke einteilen: Der erste umfaßt die Arbeiten mit vereinfachten abiotischen Systemen, hierzu gehören die Versuche mit künstlichen Sedimenten (Kapitel 3) und die Experimente zur Pb-Remobilisierung durch EDTA aus PbS (Kapitel 4). Der zweite Block der Versuche beinhaltet alle Experimente, die mit biologisch aktiven natürlichem Sedimentmaterial durchgeführt wurden (Kapitel 5 bis 8). Diese Verbindung von zwei unterschiedlichen versuchstechnischen Ansätzen diente vor allem der Verbesserung des Verständnisses der beobachteten Phänomene.

In dieser Arbeit erfolgte die Steuerung des pH-Wertes über das Puffersystem der Kohlensäure, wodurch sowohl die Vorgabe eines bestimmten, gewünschten pH-Wertes als auch dessen zeitlichen Konstanthaltung erfolgte. Das Verfahren, das im Prinzip der natürlichen pH-Regelung in Gewässern entspricht, besteht in dem Überleiten einer Gasphase, die einen definierten CO₂-Partialdruck aufweist mit dem sich die Wasserphase ins Gleichgewicht setzt. Die praktische Erfahrung zeigte, daß sich mit diesem Verfahren pH-Werte im gewässertypischen Bereich von 7 bis 8 gut einstellen und regeln lassen. Die erreichte Stabilität des pH-Wertes war selbst über Zeiträume von bis zu 6 Wochen kleiner als 0.05 pH-Einheiten (sowohl für abiotische als auch für biologisch aktive Systeme). Bei der (einmaligen) Verwendung eines unregulierten, CO₂-freien Systems traten hingegen starke pH-Schwankungen von bis zu 1 pH-Einheit auf (Kapitel 8).

Ergebnisse der Untersuchungen an Modellsystemen

Als allgemeingültige Erkenntnis ist festzustellen, daß die Untersuchungen an "*reinen Systemen*" (bestehend aus chemisch reinen Komponenten ohne biologischen Einfluß) zwar aufschlußreiche Ergebnisse lieferten, welche aber nur eingeschränkt auf natürliche Systeme übertragbar sind. Es erwies sich als sehr schwierig, alle relevanten Parameter - sofern sie überhaupt als solche erkannt sind - in abiotischen Modellsystemen zu simulieren.

Die Experimente ergaben, daß unter nicht-sulfidischen Bedingungen die bei der Remobilisierung auftretenden Konzentrationen von Pb, Cu und Zn in der Wasserphase durch Bodenkörper **carbonatischer Phasen** bestimmt werden (Ausnahme: CuO, vgl. Kapitel 3). Damit erweist sich der Carbonat-Gehalt der Wasserphase als ein entscheidender Faktor für die Mobilität von Schwermetallen in aquatischen Systemen. Die Bindung von Pb, Cu und Zn (und wahrscheinlich auch weiterer Schwermetalle) in carbonatischen Phasen ist - neben der Bindung an organische Komponenten, an Tonminerale und Fe/Mn-Oxidhydrate - eine wichtige Senke in aquatischen Systemen. Dieser Sachverhalt ist vor allem deshalb hervorzuheben, da nach wie vor viele wasserchemischer Modell-Untersuchungen in carbonatfreien Systemen (wie z.B. reiner NaCl-Lösung) durchgeführt werden und hierdurch ein wesentlicher Sachverhalt - carbonatische Spezies sind in allen natürlichen Wässern enthalten - nicht zum Tragen kommt.

Schwerer zu beherrschende Probleme ergaben sich bei den Untersuchungen der Remobilisierung aus **Schwermetallsulfiden**: (a) In oxidierenden Medien (hierzu genügt schon die Anwesenheit des gelösten Sauerstoffs aufgrund des Kontakts der Wasserphase mit der Raumluft) erfolgt selbst in abiotischen Systemen (d.h. ohne mikrobielle "Katalyse/Mediation"⁴⁹) eine Oxidation des Sulfids (d.h. von S²⁻_{gelöst} und/oder MeS_{ungelöst}).

⁴⁹ Zum Begriff "mediieren" siehe Fußnote 4, Kapitel 1.3.3

Wenn das System gegen die Atmosphäre offen ist, kann dadurch bei langen Versuchszeiten praktisch das gesamte Sulfid oxidiert werden. Die meßbare Schwermetall-Konzentration wird dann nicht mehr von der eingesetzten Verbindung, sondern von den Oxidationsprodukten bestimmt. (b) In absolut O₂-freien Lösungen würde sich im abiotischen System eine dem Löslichkeitsprodukt entsprechende Schwermetall-Konzentration einstellen; bei der geringen Löslichkeit der Sulfide genügen jedoch geringste O₂-Spuren, um die Ergebnisse zu verfälschen. (c) In O₂-freien, biotischen Systemen wird die Oxidationsgefahr zwar verringert (mikrobielle O₂-Veratmung), es darf aber keinerlei Sulfat zugegen sein, da die mikrobielle Sulfat-Reduktion (mit hieraus resultierendem steigenden H₂S-Gehalt) eine praktisch immer auftretende Reaktion ist.

Trotz umfangreicher Maßnahmen (vgl. Kapitel 4) zur Verhinderung der oben dargestellten Oxidation, waren die eigenen Untersuchungen hierdurch stark beeinflusst (zu hohe Löslichkeiten der Schwermetallsulfide). Allerdings bestätigen detaillierte Untersuchungen von [BUTLER *et al.*, 1994], daß alle konventionell angewandten Verfahren zur Erzeugung O₂-freier Lösungen bei weitem unzureichend für die Untersuchung von Sulfiden sind.

Die unerwartet starke Beeinflussung der Ergebnisse resultierte aus dem ungünstigen Zusammentreffen mehrerer experimenteller Parameter: Untersuchung in wäßrigem Medium; geringe Komplexbildner-Konzentration; Versuch, den nicht-oxidierten Zustand über mehrere Tage stabil zu halten; große Menge an eingesetztem Schwermetallsulfid im Überschuß und fehlende apparative Möglichkeiten zur konsequenten Anwendung ultra-reiner, sauerstofffreier Bedingungen. In Arbeiten anderer Autoren wird üblicherweise entweder (a) an trockener Atmosphäre (oder Schutzgas) gearbeitet (da Feuchtigkeit die Oxidation beschleunigt) [LAAJALEHTO *et al.*, 1993; BECKER/HOCHELLA, 1996], (b) gezielt der Oxidationsprozeß als solcher untersucht [SUN *et al.*, 1991, FORNASIERO *et al.*, 1994 a + b] oder (c) mit einem Überschuß an freiem Sulfid gearbeitet [UHLER, 1983]. Bei anaeroben Experimenten mit natürlichen Proben (z.B.: Sedimente) wird diese Problematik ebenfalls umgangen, da dann durch die üblicherweise vorhandene Mikrobiologie eine Sulfat-Reduktion einsetzt, wodurch freies Sulfid kontinuierlich erzeugt und hierdurch eventuell eindringender Sauerstoff sofort umgesetzt wird (vgl. Kapitel 8).

Die aus der Oxidation von Sulfiden resultierende Bildung von elementarer Schwefel (S⁰) und Sulfat (SO₄²⁻) konnte in den eigenen Experimenten analytisch nachgewiesen werden (vgl. Kapitel 4 und 8). Dieser Befund (Bildung von S⁰ und SO₄²⁻) wird auch von anderen Autoren als typische Reaktion bei der Oxidation von Sulfiden und sulfidischen Sedimenten angegeben [CHEN/MORRIS, 1972; WILLIAMSON/TODD, 1976; CANFIELD *et al.*, 1986; CORNWELL /MORSE, 1987; SÖRENSEN /JÖRGENSEN, 1987; THAMDRUP *et al.*, 1994]. Im Prinzip lassen sich die beobachteten Zusammenhänge auch völlig analog in geologischen Systemen beobachten: Die Oxidation sulfidischer Erzlagerstätten durch Eindringen von sauerstoffhaltigem Oberflächenwasser in die Tiefe der erzhaltigen Schichten führt zu identischen Reaktionen und Produkten [z.B.: MATTHES, 1983; SATO, 1992].

Durch diese Versuche zeigte sich schon bei der Untersuchung abiotischer Modellsysteme, von welchem dominierendem Einfluß die Parameter Sauerstoffgehalt und Sulfidionen-Konzentration auf die Schwermetall-Remobilisierung sind, als auch, wie schwierig es sein kann, natürliche Systeme anhand von vereinfachten Modellen zu simulieren.

Ergebnisse der Untersuchungen an natürlichen Sedimenten

Für die Experimente mit natürlichen Sedimenten wurden insgesamt 8 verschiedene Sedimentproben aus dem Gebiet der BRD eingesetzt; an vier von diesen wurde die Schwermetall-Remobilisierung mit ruhenden Sedimenten in Langzeitversuchen näher untersucht. Durch **Spülung der Reaktoren** mit *synthetischer Luft* bzw. N₂ wurden in der Wasserphase entweder

aerobe ($c_{\text{O}_2, \text{gel.}} \approx 8 \text{ mg/L}$) oder anaerobe ($c_{\text{O}_2, \text{gel.}} \approx 0 \text{ mg/L}$) Bedingungen erzeugt. Bezüglich des Sediments lassen sich zwei unterschiedliche Zustände unterscheiden: (1) Oxidierende Bedingungen, die durch O_2 oder aber auch oxidierende Verbindungen (wie z.B.: Fe(III) , NO_3^- , etc. ; sog. *anoxischer Zustand*) erzeugt werden oder (2) reduzierende Bedingungen, die - wie im vorliegenden Fall - durch die Tätigkeit von Bakterien erzeugt werden, welche sowohl organisches Substrat (C_{org}) aber auch anorganische Verbindungen (z.B.: SO_4^{2-}) reduzieren können. Da Sedimente im allgemeinen sowohl reduzierbare Verbindungen als auch Biozönosen enthalten, wird hierdurch - wie die vorliegenden Ergebnisse anschaulich belegen - der Konzentrationsverlauf aller untersuchten Elemente stark beeinflusst.

Ein Zusatz der **Komplexbildner EDTA** und **NTA** wirkt sich am stärksten auf den Konzentrationsverlauf von Zn aus, in abgeschwächterer Form war auch der Verlauf von Cu und Cd durch Komplexbildner beeinflusst. Im Fall des Sediments *Mulde 2*, das einen sehr hohen Pb-Gehalt im Feststoff aufwies, war auch eine signifikante Erhöhung der Pb-Remobilisierung zu verzeichnen (auf dessen vorübergehenden Konzentrationsanstieg und -abfall wird im folgenden noch näher eingegangen). Auch bei Fe ist ein Einfluß des Komplexbildners EDTA zu erkennen, jedoch wird dieser überschattet durch sehr starke mikrobielle Fe-Remobilisierungen, die unabhängig von der vorliegenden Komplexbildner-Konzentration erfolgen. In noch stärkerem Ausmaß ist dies bei Mn der Fall, wo sich in keinem der untersuchten Fälle ein signifikanter Komplexbildnereinfluß auf die starke mikrobielle Remobilisierung erkennen ließ.

Der in den Versuchen mit natürlichen Sedimenten zusätzlich auftauchende Aspekt der **biologischen Aktivität** zeigte seinen größten Einfluß beim Konzentrationsverlauf der redoxsensitiven Elemente Fe, Mn, S und P, welche durch mikrobielle Redox-Prozesse in hohem Maße umgesetzt werden. Die Elemente Fe, Mn und P wurden unter aeroben Bedingungen gering bis mäßig, unter anaeroben Bedingungen dagegen stark remobilisiert. Die Sulfat-Konzentration - gemessen als Gesamt-S - fiel insbesondere unter anaeroben Bedingungen stark ab, da SO_4^{2-} durch eine mikrobielle Sulfat-Reduktion zu H_2S reduziert worden ist.

Insbesondere bei Fe und Mn war unter anaeroben Bedingungen der Konzentrationsverlauf derart, daß über lange Zeiträume hinweg in den Experimenten transiente Zustände herrschten. Diese resultieren aus dem Versuchsaufbau (Batch-Reaktor), welcher zwar bezüglich der Gasphase eine offenes System repräsentierte (und somit die natürlichen Bedingungen gut wiedergibt), bezüglich der Wasserphase lag aber ein geschlossenes und vollständig durchmischtes System vor. Hierdurch wurden die natürlichen Bedingungen dahingehend nur unzureichend wiedergegeben, daß weder Reaktionsedukte noch -produkte (insbesondere die der mikrobiellen Umsetzungen) zu- bzw. abgeführt werden; ferner konnte die Schichtung natürlicher Gewässer, welche die beobachteten Reaktionen durch Stofftransportprozesse beeinflussen würde, nicht simuliert werden. Dennoch lassen die erhaltenen Ergebnisse viele Parallelen zu natürlichen Gewässern erkennen und stehen, wie im folgenden ausgeführt, in guter Übereinstimmung mit Arbeiten anderer Autoren:

Die Experimente unter anaeroben Bedingungen repräsentieren Zustände, die in tiefen Wasserschichten (Hypolimnion) stehender Gewässer, in flachen Altwasserarmen oder im Porenwasser von Sedimenten (im Übergangsbereich anoxisch \leftrightarrow oxisch) vorliegen: Durch die anaerobe Wasserphase (N_2 -Spülung) und die Abwesenheit von Nitrat in den Modellwässern wurden ideale Voraussetzungen für das schnelle Einsetzen mikrobieller Reduktionsreaktionen geschaffen (Eisen-, Mangan-, Sulfat-Reduktion, Methanogenese). Der nahezu nicht zu verhindernde Zutritt von geringen Konzentrationen an Sauerstoff (vgl. Kapitel 4 und 6) führte zwar nicht zu einer Aufhebung der genannten Prozesse (da die produzierende Biozönose in der Tiefe des Sedimentkörpers von dem eindringenden Sauerstoff nicht erreicht wird), aber zur Beobachtung einer Oxidation der durch diese Reaktionen erzeugten Produkte ($\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$, $\text{Mn(II)} \rightarrow \text{Mn(III/IV)}$, $\text{S(-II)} \rightarrow \text{S(0/+VI)}$; vgl. Kapitel 4, 6-8). Aufgrund des

konstanten atmosphärischen Sauerstoff-Partialdrucks - und einer unter Umständen vorliegenden stabilen Schichtung der Wasserphase - bilden sich in realen Systemen üblicherweise zeitlich stabile Konzentrationsgradienten aus. Das bedeutet auch, daß in Sedimenten auch ein entsprechendes Tiefenprofil der chemischen Speziation vorliegt. Dieses wird nicht ausschließlich über die Diffusion von Sauerstoff, sondern auch aller übrigen beteiligten Spezies beeinflusst. Der Bereich großer Gradienten ist in den meisten Sedimenten auf max. 10-20 cm begrenzt (Ausnahme: marine Sedimente, wo *Bioturbation* zu einem tieferen Eindringen von Sauerstoff führt) [z.B.: FROELICH *et al.*, 1979; SAKATA, 1985; WANG/VAN CAPPELEN, 1996; REIMERS *et al.*, 1996]. Die Ausbildung tiefenabhängiger Speziationsmuster konnte auch in den eigenen Experimenten nachgewiesen werden (vgl. Kapitel 7), die erhaltenen Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit den Angaben der genannten Autoren: Die Remobilisierung von Fe und P unter anaeroben Bedingungen läßt sich durch eine mikrobielle Reduktion dreiwertiger, phosphorhaltiger Eisen-Verbindungen⁵⁰ verstehen ("EINSELE/MORTIMER-Modell") und auch die Mangan- und die Sulfat-Reduktion werden bei Sedimentuntersuchungen anderer Autoren beobachtet [EINSELE, 1936; MORTIMER, 1941; FROELICH *et al.*, 1979; SAKATA, 1985; WALLMANN, 1992; THAMDRUP *et al.*, 1994; WALLMANN *et al.*, 1995]. Die Methanogenese ist zwar in der Klärschlammbehandlung (→ Biogas) und auch in Theorie der anaeroben Sedimente [BERNER, 1981; FURRER/WEHRLI, 1996] ein bekanntes Phänomen, jedoch werden nur in einer einzigen aller im Rahmen dieser Arbeit ausgewerteten Literaturstellen auch experimentelle CH₄-Messungen angegeben [CHAPELLE *et al.*, 1996]. Bei den Experimenten der vorliegenden Arbeit konnte die CH₄-Bildung in ruhenden Sedimentschichten sowohl visuell bemerkt als auch durch GC-MS-Messungen analytisch belegt werden (vgl. Kapitel 7). Da die Methanogenese nur bei einer tiefen Redox-Spannung möglich ist, belegt dies, daß in den Experimenten sehr stark reduzierende Bedingungen vorlagen.

Nicht eindeutig zu interpretieren war zunächst der Verlauf der **Eisen**-Konzentration (steiler Anstieg und starker Abfall nach ca. 5 Tagen), da eine Fällung des remobilisierten Fe(II) sowohl in Form von Fe(III)oxidhydraten, Eisen(II)sulfiden oder Fe(II)carbonat (*Siderit*) in Betracht zu ziehen ist⁵¹. Ein analoger Fe-Konzentrationsverlauf findet sich auch bei [SALOMONS /FÖRSTNER, 1984], als Erklärung wird dort die Bildung "sulfidischer Minerale" angenommen. Die Arbeit von [THAMDRUP *et al.*, 1994] zur Speziation fester Fe-Phasen weist dagegen neben FeS und FeS₂ auch einen großen Anteil (5-10 % von tFe) als "*non-FeS bound Fe(II)*" aus, von dem dort angenommen wird, er könne "*adsorbed or loosely bound in the sediment or precipitated in compounds such as carconates or mixed layer silicates*" sein. Eigene nähere Untersuchungen hierzu ergaben, daß unter anaeroben Bedingungen sowohl Eisen(II)sulfide als auch Fe(II)carbonat gebildet werden [BERG, 1994; SUTTERER, 1995]. Dies steht auch in Übereinstimmung mit neuesten Literaturstellen, in denen auch unter sulfidischen Bedingungen - aufgrund von der Ausbildung lokaler Gradienten ("*microenvironments*") - die Bildung von *Siderit* (Fe(II)CO₃) neben *Pyrit* und freiem Sulfid nachgewiesen wurde (Mößbauer-Spektroskopie) - auch wenn rein thermodynamisch betrachtet unter diesen Bedingungen nur die Sulfide stabil sein sollten [HAESE *et al.*, 1997]. Es ist folglich davon auszugehen, daß die Refixierung des gelösten Fe(II) faktisch durch alle drei genannten Bindungsformen erfolgt: In Bereichen, in denen noch Sauerstoff vorhanden ist (z.B.: Gefäßwand, Sedimentoberfläche; vgl. Kapitel 7 und 8), erfolgt eine Oxidation zu Fe(III)oxidhydraten. In den tieferen, sauerstofffreien Sedimentschichten erfolgt dagegen die Bindung in

⁵⁰ Hiermit ist nicht nur Fe(III)PO₄ (das aufgrund seiner geringen Löslichkeit nur schlecht biologisch umsetzbar ist) gemeint, sondern auch insbesondere amorphe, leicht "bioverfügbare" Fe(III)oxidhydrate, an deren Oberfläche Phosphat sorbiert ist.

⁵¹ Schon von [EINSELE, 1936] wurde die alternative Bindung des Eisens als Sulfid oder Carbonat diskutiert.

Form von Fe(II)carbonat und Eisen(II)sulfiden. Dies bestätigt somit exakt die erhaltenen eigenen Ergebnisse (s. Abbildung 8-14).

Ein zum Eisen ähnliches Verhalten zeigt auch das **Mangan**: Die Konzentration des durch mikrobielle Mangan-Reduktion aus dem Sediment in die Wasserphase remobilisierten Mn(II) steigt ebenfalls kontinuierlich an, allerdings war hier - im Gegensatz zum Eisen - in drei von vier Fällen ein nur schwaches Absinken des erreichten Konzentrationsniveaus zu beobachten (Ausnahme *Mulde 2*-Sediment). Eine Refixierung des Mn im Sediment kann - analog zu Fe - entweder durch Mn(IV)oxidhydrate, Mn(II)carbonat oder Mn(II)sulfid erklärt werden. Im Unterschied zu Fe erfolgt hierbei aber die Oxidation des Mn(II) offensichtlich sehr viel langsamer, was durch den komplexen Vorgang der autokatalysierten Mn-Oxidation erklärt werden kann [HOFFMANN, 1990]. Die über lange Zeit relativ stabilen hohen Mn-Konzentrationen wurden - bei experimentell ähnlichen Randbedingungen (Glockenexperiment) - auch von [BALZER, 1982] beobachtet. Dieser zeigte auch, dass dieser Zustand nicht thermodynamisch, sondern kinetisch bedingt ist, da Mangan(II) aufgrund einer langsamen Oxidationsreaktion - selbst unter oxidischen Bedingungen - metastabil ist und daher (aufgrund der relativ hohen Löslichkeit von MnS) als löslichkeitsbestimmende Phase $MnCO_3$ (und nicht Mn(IV)oxidhydrate) vorliegt. Auch [GERRINGA, 1991] zeigt analoge Befunde und ermittelt ebenfalls $MnCO_3$ als löslichkeitsbestimmende Phase. Die raschere Abnahme der Mn-Konzentration und das starke Ausmaß der Sulfat-Reduktion beim Sediment *Mulde 2* (vgl. Kapitel 6) geben allerdings Anlaß zu der Vermutung, daß bei hohen Sulfid-Konzentrationen im Porenwasser des Sediments auch eine zusätzliche sulfidische Refixierung erfolgen kann.

Die Experimente unter aeroben Bedingungen zeigen, daß sich aus dem Angrenzen sauerstoffhaltigen Wassers an die Sedimentoberfläche drastische Veränderungen für die Wechselwirkung zwischen Wasserphase und Sedimentkörper ergeben (solche Zustände finden sich üblicherweise in Fließgewässern). Durch eindiffundierenden Sauerstoff bildet sich auf dem Sediment eine dünne ($d \approx 2$ mm) oxische Grenzschicht aus, während der gesamte tiefer liegende Sedimentkörper weiterhin anaerob verbleibt. In dieser Grenzschicht findet keine Sulfat-Reduktion statt, eventuell vorhandene Sulfide werden unter diesen Bedingungen oxidiert und Eisen liegt überwiegend in dreiwertiger Form vor (vgl. Kapitel 7). Die oben dargestellten reduzierenden Prozesse laufen zwar auch bei aerober Wasserphase ab (da die Deckschicht⁵² als Sauerstoff-Barriere fungiert), aber die effektiven Stoffumsätze der **redoxsensitiven Elemente (Fe, Mn, S, P)** sind um den Faktor ≈ 5 geringer (vgl. Kapitel 5 und 6). Beim Sediment *Baldeney-See* ist sogar davon auszugehen, daß die Oxidation von Sulfiden die Sulfat-Reduktion in ihrem Ausmaß übertrifft, da in diesem (einzigem) Fall unter aeroben Bedingungen mit fortschreitender Versuchsdauer eine Zunahme der Gesamt-Schwefel-Konzentration in der Wasserphase zu verzeichnen war (tS entspricht unter diesen Bedingungen faktisch SO_4^{2-}).

Von immensem Einfluß ist diese oxische Deckschicht offensichtlich für die Remobilisierung der untersuchten **zweiwertigen Schwermetalle (Zn, Pb, Cu, Cd, Ni)**. Hier erfolgt bei Anwesenheit der eingesetzten Komplexbildner EDTA und NTA eine starke Remobilisierung, die im Falle des Zn bei allen vier Sedimenten in der Größenordnung der Reaktionsstöchiometrie liegt (50-100 %-iger Umsatz bezüglich des Komplexbildners). Die anderen Metalle (Pb, Cu, Cd, Ni) werden, abhängig vom Schwermetallgehalt des Sedimentes, entweder gar nicht oder deutlich schwächer (\approx eine Größenordnung weniger) remobilisiert. Die stark bevorzugte Remobilisierung von Zn steht zwar im Gegensatz zu den

⁵² Unter natürlichen Bedingungen unterliegt diese Deckschicht, in der Sulfat-Reduktion und Sulfid-Oxidation örtlich nah beieinander liegen, im allgemeinen einer zeitlichen Fluktuation, die durch mehrere Faktoren (wie z.B.: Temperatur, Strömungsverhältnisse) beeinflusst wird.

thermodynamischen Erwartungen (da aufgrund der Bildung stabilerer Komplexe von Pb, Cu, Ni eben gerade diese Schwermetalle bevorzugt remobilisiert werden sollten), deckt sich aber mit den Ergebnisse anderer Autoren [DIETZ, 1982; DEHNAD *et al.*, 1984; GLEISBERG/MÜLLER, 1991]. Unerwartet zeigte sich für Pb ein temporäres Maximum (Sediment *Mulde 2*, aerob), bei dem offensichtlich anfänglich remobilisiertes Pb wieder im Sediment refixiert wird und statt dessen stöchiometrische Mengen an Cu und Cd remobilisiert werden (Kapitel 6). Dieser Befund, der in dieser Art in der vorliegenden Literatur nicht beschrieben wird, zeigt, daß eine hohe Komplexbildungs-Konstante ($\log K_{[\text{PbEDTA}]_2} = 18,0$) - in Verbindung mit hohen Belastungen im Sediment - zwar zu einer kurzzeitigen Remobilisierung (10-20 Tage) führt, die langfristige Gleichgewichtseinstellung (> 20 Tage) aber durch Prozesse bestimmt wird, die sich erst nach längerer Versuchsdauer auswirken. Vermutlich wird Blei durch die Komplexbildner zunächst aus der oxischen Sedimentschicht remobilisiert (aufwärts gerichteter Netto-Massenfluß von Blei). Durch die kontinuierliche Sulfat-Reduktion wird aber fortlaufend Blei sulfidisch gebunden und diesem Gleichgewicht entzogen, so daß sich mit fortschreitender Versuchsdauer mehr Blei immobilisiert als remobilisiert wird (abwärts gerichteter Netto-Massenfluß von Blei). Eine weitere Erklärungsmöglichkeit wäre eine langsame Einlagerung von Blei in Tonminerale, die durch Einbau in Zwischenschichten ebenfalls zu einer starken Bindung von Blei führt und von [SPALLEK, 1987] beschrieben wird; allerdings bleibt hierbei die Frage ungeklärt, warum sich dieser Zustand nicht schon im langen Zeitraum vor der Probenahme im Sediment eingestellt hat. Beide Möglichkeiten stehen in Übereinstimmung mit Ergebnissen anderer Autoren, die ebenfalls zeigen, daß Pb tendenziell nur in geringem Umfang remobilisiert wird [z.B.: DEHNAD *et al.*, 1987; RUNKEL, 1992; WALLMANN, 1990, 1992].

Daraus folgt, daß das Ausmaß der Remobilisierung durch Komplexbildner im wesentlichen nicht durch die Bildungskonstanten der betreffenden Schwermetall-Komplexe, sondern im viel stärkerem Umfang durch den Gehalt und vor allem durch die Bindungsform der Schwermetalle im Sediment bestimmt wird.

Die Ergebnisse mit natürlichen Sedimenten stellen darüber hinaus eine sehr gute Bestätigung dar für die Befunde, die durch die Experimente mit künstlichen Sedimenten gewonnen worden waren:

- Sulfidisch gebundene Schwermetalle werden selbst durch EDTA nicht signifikant remobilisiert (berechnet in Kapitel 3, am natürlichen Sediment gezeigt in Kapitel 6)
- durch Zutritt von Sauerstoff werden jedoch schwerlösliche Sulfide unerwartet rasch oxidiert und können dadurch remobilisiert werden (explizit nachgewiesen für PbS in Kapitel 4, am natürlichen Sediment gezeigt in Kapitel 6)

Einfluß der ruhenden Sedimentschicht

Ein besonderer Aspekt der vorliegenden Arbeit war, daß das Sediment nicht in der Wasserphase suspendiert war, sondern durch einen ungestörten Sedimentkörper weitgehend natürliche Bedingungen simuliert wurden. Das Gelingen dieses Versuchsansatzes zeigt sich an der guten Übereinstimmung der beobachteten Tiefenprofile (vgl. Kapitel 7) mit Felddaten [z.B.: FROELICH *et al.*, 1979; SAKATA, 1985; THAMDRUP *et al.*, 1994]. Die hieraus resultierende Ausbildung sulfatreduzierender (und methanbildender) Zustände gewährleistete, daß auch bei aerober Wasserphase im Großteil des eingebrachten Sedimentmaterials streng anaerobe Zustände vorlagen. Hierdurch gelang es, die bei Suspensions-Untersuchungen unvermeidliche Verstärkung der Remobilisierung (durch Oxidation sulfidischer Schwermetall-Spezies [z.B.: CALMANO, 1992]) in einen kontrollierten Bereich zurückzufahren (Experimente unter aeroben Bedingungen) bzw. diese quasi zu eliminieren (Experimente unter anaeroben Bedingungen).

Ein Vergleich mit der Arbeit von [HORST *et al.*, 1991], in der die Verlangsamung des Stofftransportes durch eine ruhende Sedimentschicht an Modell-Sedimenten detailliert untersucht wurde, zeigt, daß mit höheren Schwermetallgehalten ($c_{SM} = 10.000 \text{ mg/kg}$) die Bedeutung der Matrix als zeitlich limitierender Faktor abnimmt und eine stöchiometrische Remobilisierung bereits nach 2-8 Tagen erreicht wurde (vgl. Kapitel 3). Bei Verwendung natürlicher Sedimente ergab sich, daß zwar unter aeroben Bedingungen vergleichbare Zeiträume bis zum Erreichen eines stationärer Zustand benötigt werden (mehrere Wochen), dagegen werden unter anaeroben Bedingungen selbst hohe Schwermetallgehalte (Sediment *Mulde 2*) auch über Wochen hinweg nicht remobilisiert, da eine sulfidische Bindung vorliegt. Dies zeigt, daß biologische Prozesse die Vorgänge in Gewässern massiv beeinflussen und abiotische Modellexperimente, selbst unter Berücksichtigung des diffusiven Stofftransportes, die Zustände in realen Aquiferen nur unzureichend beschreiben.

Stabilität von Sulfiden und sulfidischen Zuständen

Auf natürliche Gewässer übertragen folgt aus den vorliegenden Ergebnissen, daß die stärkste Bindung von Schwermetallen durch Sulfide erfolgt (sofern keine Oxidation eintritt); wobei davon auszugehen ist, daß die Schwermetallsulfide sehr wahrscheinlich nicht in reiner Form vorliegen, sondern mit **Eisen(II)sulfiden** (wahrscheinlich *Mackinawit*) "assoziiert" sind⁵³. Hierbei ist sowohl die Möglichkeit (a) einer Adsorption, (b) einer festen Lösung⁵⁴ oder (c) einer Lösungsaggregation gegeben [PANKOW /MORGAN, 1979]. Die Assoziation von Schwermetallen mit *Pyrit* konnte ebenfalls nachgewiesen und detailliert analysiert werden [HUERTA-DIAZ/MORSE, 1992]. Von [WALLMANN, 1992] konnte explizit gezeigt werden, daß die Metalle Cd, Cu, Pb und Zn unter sulfatreduzierenden Bedingungen sulfidisch gebunden werden; sein Postulat, daß bei ungestörten, anoxischen Sedimenten keine Freisetzung dieser Metalle in die Wasserphase erfolgen sollte, konnte durch die eigenen Experimente (vgl. Kapitel 6) eindeutig bestätigt werden.

Alle betrachteten Sulfide sind aber mehr oder weniger stark oxidationsempfindlich. Die Stabilität dieser Sulfide - und folglich die Mobilität der hierin gebundenen Schwermetalle - ist de facto direkt abhängig von vorhandenem überschüssigem H_2S bzw. - bei Zutritt oxidierender Spezies (z.B.: O_2 , Fe(III)) - der Geschwindigkeit einer möglichen Oxidationsreaktion, die wiederum durch die Redox-Pufferkapazität des Gesamt-Systems bestimmt wird (vgl. Kapitel 8). Hierbei spielt die Auflösung der Eisen(II)sulfide eine zentrale Rolle. Am besten untersucht ist die Oxidation von *Pyrit* [z.B.: LUTHER III, 1990; PEIFFER, 1997]; diese erfolgt von allen betrachteten Eisensulfiden am langsamsten (Re-Oxidation von Fe(II) zum eigentlich oxidierende Agens Fe(III)) [SINGER/STUMM, 1970; PEIFFER, 1997]. Die Oxidation der übrigen Eisensulfide (z.B.: *Mackinawit* und *Pyrrhotit*) ist dagegen weit weniger verstanden [NICHOLSON/SCHARER, 1994]:

Untersuchungen von [WILLIAMSON/TODD, 1976] ergaben, daß bei der Oxidation von Sedimenten Eisen(III)oxidhydrate und elementarer Schwefel (S^0) entstehen. Die Oxidation von "FeS" führt mit und ohne Zusatz von Bakterien zu S^0 , Zugabe von *Thiobacillus*

⁵³ Angemerkt werden kann hierbei, daß das sehr komplexe Spezies-System Fe-S eine genaue Differenzierung der Anteile der einzelnen Spezies bis heute erschwert und nach wie vor Unklarheit auch über die Bildung und die Reihenfolge der Umwandlung der einzelnen Eisensulfide ineinander besteht; es wird hierzu auf den vergleichenden, aktuellen Artikel von [BRENNAN/LINDSAY, 1996] und auf die Ausführungen in Kapitel 7 verwiesen. Wichtige Größen sind in diesem Zusammenhang die Gehalte von CO_2 (!) und H_2S [FURUKAWA /BARNES, 1996], da diese die Bildung des Zwischenproduktes *Siderit* sowie den pH-Wert und die Übersättigung der einzelnen Phase beeinflussen.

⁵⁴ Ein Beispiel für die Bildung einer festen Lösung ist die Entstehung von CuFeS_2 (*Chalkopyrit*), die nicht direkt möglich ist, sondern in einer diffusionskontrollierten Reaktion durch existierendes Eisensulfid (hexagonaler *Pyrrhotit*, $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$) und gelöstes Kupfer erfolgt [COWPER/RICKARD, 1989].

thiooxidans beschleunigt die (abiotisch sehr langsame) Oxidation von S^0 zu SO_4^{2-} [SOROKIN, 1970]. Die alleinige Zugabe von *Thiobacillus ferrooxidans* zu "natürlichen Eisensulfidmineralen (FeS_2 , Fe_9S_{10})" zeigt keinen Einfluß auf das S^0/SO_4^{2-} -Verhältnis, welches demgegenüber stark durch pH, E_H und mineralogische Eigenschaften bestimmt wird [KANDEMIR, 1985]. Die Anwesenheit von *Thiobacillus ferrooxidans* führt aber zu einer Beschleunigung der Oxidationsreaktion um einen Faktor 9, wobei für die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten gilt *Markasit* » *Pyrit*_{framboidal} > *Pyrit*_{massiv} [PUGH *et al.*, 1984]. In einem rein chemischen, abiotischen System verläuft die Oxidation von "Pyrrhotit" ca. 100-mal schneller als die von *Pyrit* [NICHOLSON/SCHARER, 1994]. Auch insbesondere bezüglich der Kinetik der jeweiligen Oxidationsreaktionen der unterschiedlichen Schwefel-Spezies (S^{2-} , S^0 , $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, etc.), die sowohl ohne Katalysatoren (z.B.: Fe^{3+}) als auch abiotisch katalysiert oder mikrobiell "mediert" (z.B.: *Thiobacilli*) unterschiedlich schnell oxidiert werden können, bestehen nach wie vor Unklarheiten ("far from sufficiently known", POURBAIX/POURBAIX, 1992; s. auch: CHEN/MORRIS, 1972; BOULEGUE/GOURMELON, 1977; GOURMELON *et al.*, 1977; PEIFFER, 1997]

In den eigenen Versuchen (vgl. Kapitel 8) wurden unter anaeroben, mikrobiell sulfat-reduzierenden Bedingungen zunächst Eisen(II)sulfide (wahrscheinlich *Mackinawit*) erzeugt und der Verlauf der Oxidation durch O_2 anhand der Redox-Spannung E_H und der Sulfat-Konzentration verfolgt. Mikrobielle Aktivität war während der gesamten Versuchsdauer vorhanden (10^5 - 10^6 Keime /mL), eine Überprüfung auf *Thiobacilli* war mit den vorhandenen Mitteln nicht möglich. Die Bildung der Oxidationsprodukte S^0 und SO_4^{2-} wurde analytisch nachgewiesen, die mögliche Bildung von *Pyrit* konnte - zumindest zu Ende des Versuchs - nicht bestätigt werden. Der interessanteste Aspekt hierbei ergab sich aber aus dem Verlauf der $O_{2, \text{gelöst}}$ -Konzentration und von E_H : Geringe Sauerstoffgehalte führen - selbst über Tage hinweg - nicht zu einem Abbruch der Sulfat-Reduktion, wobei sich die Oxidation des Gesamtsystems über mehrere Stufen vollzog.

Daraus ist zu schließen, daß anaerobe Biozönosen (in Verbindung mit großen sulfidischen Stoffmengen) ein enormes Redox-Pufferpotential aufweisen und wesentlich unempfindlicher gegenüber Sauerstoffzutritt sind als abiotische sulfidische Systeme. Ein Vergleich mit Literaturdaten ist bezüglich dieser Effekte nicht möglich, da in der gesamten vorliegenden Literatur keine Messung der $O_{2, \text{gelöst}}$ -Konzentration angegeben ist. Die sichtbar schnellere Oxidation anaerober Sedimente bei Lufttrocknung (innerhalb von 1-2 Tagen völliges Verschwinden der schwarzen Farbe der Eisen(II)sulfide) ist verständlich durch die großen Kontaktflächen, die hierbei gebildet werden und dem hieraus resultierenden massiven Eintrag von O_2 .

10 Anhang A: Meß- und Analysemethoden

10.1 Kationen-Analytik

10.1.1 Bestimmung mit AAS

Bestimmung von: Cu, Pb, Zn (nur bei Einzelement-Bestimmungen)

Meßgerät: Atomic Absorption Spectrometer SpectrAA-300 (Fa. Varian)

Verfahren:

Die Probelösung wird in eine Luft/Acetylen-Flamme eingedüst, die durch thermische Anregung die Probe atomisiert. Die Absorption eines durch eine Hohlkathodenlampe emittierten Lichtstrahls wird detektiert und ist proportional zur Konzentration des betreffenden Elements.

Durchführung:

Alle Probelösungen wurden vor der Messung durch 0,45 µm Membranen filtriert und durch Zugabe von 1 Vol.-% ultrareiner, konzentrierter HNO₃ stabilisiert, um mögliche Adsorptionseffekte zu verhindern.

10.1.2 Photometrische Bestimmung von Eisen [Fe(II)/Fe(III)]

Meßgerät: Spectrophotometer UVIKON 810 (Fa. Kontron)

Verfahren:

Das angewandte Verfahren entspricht dem Deutschen Einheits-Verfahren DIN 38406-E1-1: Der Farbstoff 1,10-Phenanthrolin bildet mit Eisen(II)-Ionen einen orangeroten Komplex, der im pH-Bereich zwischen 2,5 und 9 stabil ist. Als Eisen(III)-Ionen vorliegendes Eisen wird (falls gewünscht) zuvor mit Hydroxylamin-Lösung zu Eisen(II) reduziert. Die Messung erfolgt bei Gehalten < 1 mg/L in 5-cm-Küvetten und bis 5 mg/L in 1-cm-Küvetten.

Durchführung:

Zu 2 mL Ammoniumacetat-Puffer (40 g CH₃COONH₄ lösen in 50 mL Eisessig, dann mit Wasser auffüllen auf 100 mL; pH = 4,5) werden 0,5 mL der filtrierten Probelösung gegeben sowie 200 µl 1,10-Phenanthrolin-Lösung gegeben. Nach Auffüllen des Meßkolbens auf 10 mL wird nach 15 Minuten die Absorption bei 510 nm gemessen.

Zur Vermeidung einer Luftoxidation der Probelösung wurden die Proben umgehend nach der Entnahme analysiert, alle Probengefäße möglichst randvoll gefüllt und vor Tageslicht geschützt.

Zur Bestimmung des gesamten gelösten Eisen [tFe; Fe(II) + Fe(III)] werden zusätzlich noch 200 µl NH₂OH · HCl-Lösung zugegeben.

Kalibrierung:

Die Kalibrierung erfolgte mittels eines selbst hergestellten Eisenstandards (Auflösen von 100 mg Eisenpulver und entsprechende Verdünnung).

Auswertung: $c_{\text{Fe}}/[\text{mg/L}] = (\text{Abs.}_{1\text{cm}} - 0,0006) \cdot 10,09 \quad (r^2 = 0,9990)$

$c_{\text{Fe}}/[\mu\text{g/L}] = (\text{Abs.}_{5\text{cm}} - 0,0097) \cdot 2128 \quad (r^2 = 0,9987)$

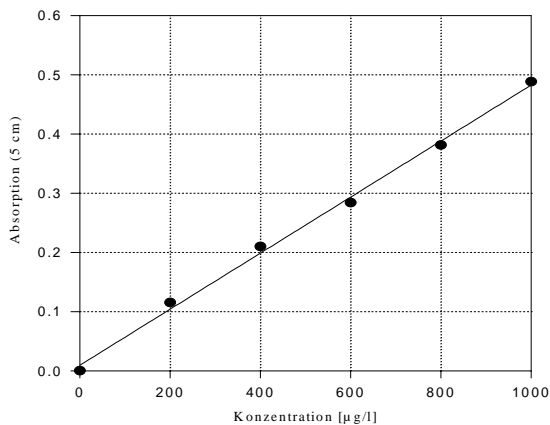


Abbildung 10-16 :
Kalibrierung zur photometrischen Eisen-Bestimmung im Bereich < 1 mg/L

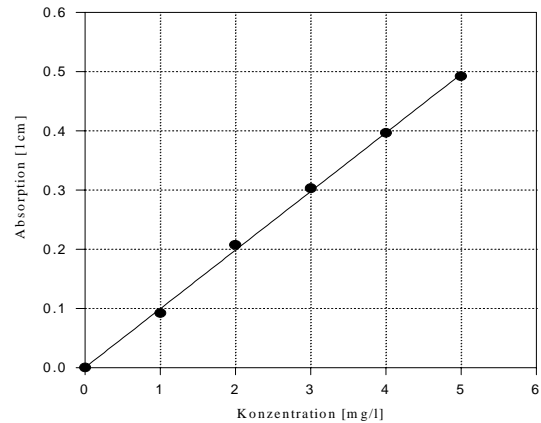


Abbildung 10-17 :
Kalibrierung zur photometrischen Eisen-Bestimmung im Bereich < 5 mg/L

10.1.3 ICP-OES

Bestimmung von: Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, P, Pb, S, Zn (bei Multielement-Bestimmungen)

Meßgerät: Typ JY 38 S (Sequenzgerät, Fa. Jobin Yvon)

Verfahren:

Die Abkürzung ICP-OES steht für *inductiv coupled plasma - optical emission spectroscopy*. Bei dem hier angewandten Analyseverfahren wird die Probelösung durch einen Zerstäuber als Aerosol in ein Argon-Plasma eingespeist. Dessen Temperaturen betragen je nach Beobachtungspunkt zwischen 5 000 - 10 000 K. Durch Verdampfung, Dissoziation, Anregung und Ionisation des eingebrachten Probenmaterials entsteht so ein sehr linienreiches Spektrum von Atom- und Ionenlinien. In einer einzigen Messung werden die Konzentrationen mehrerer Elemente bestimmt; die Geräteparameter waren wie folgt:

Spektrometer:	Czerny-Turner-Monochromator; Brennweite 1m; Argon gespült
Gitter:	doppelseitig 4320 / 1800 Striche / mm; Auflösung: 165-400 nm < 7 pm; 400 - 680 nm < 16 pm
Spaltbreiten	Eingang: 20µm; Ausgang: 25µm
ICP-Anregung:	Hochfrequenzgenerator; 40,68 MHz; Leistung 1000 W
Zerstäuber:	Cross-Flow
Zerstäuberkammer:	Scott
Probenansaugrate:	1 mL/min
Argonfluß, Kühlgas:	12,0 L/min
Argonfluß, Hifsgas:	0,2 L/min
Argonfluß, Zerstäubergas:	0,73 L/min

Nachweisgrenze :

Als Geräte-Nachweisgrenze wird in der Analytik üblicherweise ein 2σ - oder 3σ -Wert verwendet (σ = mittlere Standardabweichung des Blindwertes). Wenn die Analyse von einer sehr hohen quantitativen Genauigkeit sein soll, kann die (strengere) Bestimmungsgrenze dann noch einmal um ein vielfaches über diesem Wert liegen (abh. von der geforderten Genauigkeit z.B.: 10σ oder 3-fache Nachweisgrenze). Da bei den Remobilisierungs-Experimenten dieser Arbeit aber vor allem die qualitativen Unterschiede von Interesse waren, wurde ein Wert von 2σ als Nachweisgrenze für vertretbar erachtet, da in diesem Bereich durchaus - bei der Vielzahl der vorliegenden Messungen - noch halbquantitative Aussagen getroffen werden können. Im Tabellen-Anhang werden die erhaltenen Meßwerte mit drei signifikanten Stellen

dokumentiert, auch wenn einige davon in einem Bereich $< 2\sigma$ liegen und somit strenggenommen als "**nicht nachweisbar**" (n. n.) zu klassifizieren wären. Nicht gemessene Werte (Probenverlust, o.ä.) werden mit "**nicht gemessen**" (n. g.) gekennzeichnet. Folgende Nachweisgrenzen wurden ermittelt:

Tabelle 10-1 : Ermittelte Nachweisgrenzen (2 σ -Werte) der ICP-OES-Messung [2-fache mittlere Standardabweichung des Blindwertes]

	mittlere Standardabweichung σ des Blindwertes (dest. Wasser)		2 σ [$\mu\text{mol/L}$]
	[$\mu\text{g/L}$]	[$\mu\text{mol/L}$]	
Cd	0.3	0.003	0.005
Cr	1.0	0.019	0.038
Cu	1.0	0.016	0.031
Fe	0.5	0.009	0.018
Mn	0.2	0.004	0.007
Ni	0.9	0.015	0.031
P	26.0	0.840	1.679
Pb	5.0	0.024	0.048
S	22.0	0.686	1.372
Zn	2.0	0.031	0.061

10.2 Anionen-Analytik

10.2.1 Ionenchromatographie (IC)

Bestimmung von: Chlorid, Sulfat, Phosphat, Nitrat

Meßgerät:

IC 2000 i (Fa. Dionex) bestückt mit Vorsäule HPIC - AG 4 und Hauptsäule HPIC - AS 4 A; Suppressorsäule ASRS-I (4mm); Injektionschleife 50 μL ; Fluß 2mL/min; Eluent Na_2CO_3 (1,8 mmol/L) und NaHCO_3 (1,7 mmol/L); Auswertung der Meßsignale mittels Datenprozessor C-R4A Chromatopac (Fa. Shimadzu)

Verfahren:

Die Probelösung wird auf eine Ionentauschersäule aufgegeben und mit einer Na_2CO_3 / NaHCO_3 -Lösung eluiert. Nach diesem Trennprozeß erfolgt die Detektion der Ionen, welche die Säule in definierten Zeitabständen verlassen, anhand einer Leitfähigkeitsdetektion.

Eine Besonderheit dieses Gerätetyps ist, daß die Empfindlichkeit des Nachweises durch eine zusätzliche Suppressorsäule, welche die Untergrundleitfähigkeit des Eluenten unterdrückt, erhöht wird.

Kalibrierung:

Die Kalibrierung erfolgte täglich mit den jeweiligen kommerziellen Anionen-Standardlösungen.

10.2.2 Phosphat-Bestimmung

Meßgerät:

Spectrophotometer UVIKON 810 (Fa. Kontron)

Verfahren:

Diese Bestimmung erfolgte nach der von ROBERTSON im Kernforschungszentrum Karlsruhe entwickelten photometrischen Schnellmethode auf der Basis der Molybdänblau-Reaktion.

Herstellung der benötigten Lösungen:

Säure-Molybdat-Reagenz: Zur Herstellung werden 9,15 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ mit etwa 700 mL bidestilliertem Wasser gelöst. Danach löst man 1,5 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 191 mL konzentrierter HNO_3 , gibt es langsam unter ständigem Rühren zu der Molybdat-Lösung und füllt mit Wasser auf 1000 mL auf.

Reduzierendes Reagenz: Zur Herstellung werden 0,375 g 1-Amino-2-Naphtol-4-Sulfonsäure (ANS), 20,96 g Na_2SO_3 und 34,925 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ eingewogen. Die ANS wird mit etwas $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ zerrieben. Danach löst man die restlichen Substanzen in ca. 400 mL Wasser, gibt das ANS/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Gemisch hinzu und füllt mit Wasser zu 500 mL auf.

Die Reagenzien müssen in braunen Glasstopfenflaschen im Kühlschrank aufbewahrt werden; die Haltbarkeit beträgt nur wenige Monate.

Durchführung:

Zu 5 mL Probelösung wurden 5 mL Säure-Molybdat-Reagenz und 1 mL reduzierendes Reagenz zugegeben, mit destilliertem Wasser auf 50 mL aufgefüllt und nach 30 Minuten die spektrale Absorption bei 700 nm gemessen.

10.3 Schwefelspezies-Analytik

10.3.1 AVS-Bestimmung ("sulfidischer Schwefel")

Meßgerät: Spectrophotometer UVIKON 810 (Fa. Kontron)

Verfahren:

Grundlage des Verfahrens ist die photometrische Bestimmung von Sulfid nach dem Deutschen Einheitsverfahren DIN 38405 D 26. Das in Lösung enthaltene Sulfid wird durch Ausblasen mit Stickstoff in eine mit Zinkacetat-Lösung gefüllte Vorlage überführt⁵⁵. Durch Zugabe einer sauren Dimethyl-p-phenyl-endiamin-Lösung wird in der Vorlage Leukomethylenblau gebildet, welches durch Zugabe von Eisen(III)-Ionen zu Methylenblau oxidiert wird; die Extinktion wird bei 665 nm gemessen.

Die Eisenmenge, die bei der Reaktion des Sedimentes mit der Salzsäure in Lösung ging, kann anschließend photometrisch bestimmt werden (vgl. Kapitel 10.1.2). Mit der Apparatur können Lösungen und Feststoff(suspensionen) untersucht werden; der Wassergehalt der Proben wird an gesonderten Teilproben durch Trocknen bei 105°C bestimmt [THAMDRUP *et al.*, 1994].

Durchführung:

In den Tropftrichter der Analyse-Apparatur (s. DIN 38405 D 26, erweitert um einen Magnetrührer und einen Tropftrichter mit Druckausgleich und Hahn → HCl-Entgasung) werden 40 mL 2,5 mol/L HCl gegeben. Bei geöffnetem Druckausgleich werden 40 L/h N_2 durch eine Fritte im Tropftrichter geleitet, um Sauerstoff aus der Salzsäure zu vertreiben. Danach wird die Vorlage mit 20 mL 20g/L Zinkacetat-Lösung angeschlossen und weitere 10 min mit Stickstoff entgast. Dabei wird der Gasstrom über die Salzsäure geleitet. Nach dem

⁵⁵ Das gebildete Zinksulfid ist gegen Sauerstoff relativ stabil; gegebenenfalls kann die Lösung im Kühlschrank aufbewahrt werden. Da die Zinkacetat-Lösung mit Essigsäure auf pH 5 eingestellt wird, wird kein CO_2 absorbiert.

Abschalten des N₂-Stroms wird die Probe in den Rundkolben gegeben, der Gasstrom wieder auf 40 L/h eingestellt und HCl zugetropft.

Ist alle Säure in den Kolben getropft wird der Druckausgleich am Tropftrichter geschlossen, damit das Gas durch die Lösung strömt. Das freigesetzte H₂S wird mit dem N₂-Strom in das Absorptionsgefäß getrieben und dort als ZnS gefällt. Nach 30 min wird das Absorptionsgefäß mit destilliertem Wasser $\frac{3}{4}$ gefüllt, und mit 10 mL Farbreagenz (200 mL H₂SO_{4, konz.} und 2 g N,N-Dimethyl-1,4-phenylendiammoniumchlorid auf 1 L Wasser) und 1 mL Eisen(III)-Lösung (50g NH₄Fe(SO₄)₂ · 12 H₂O und 10 mL H₂SO_{4, konz.} auf 500 mL Wasser) versetzt. Die Lösung wird im Meßkolben auf 100 mL verdünnt und in einer 1-cm-Küvette gemessen.

Die Eichung erfolgte mit unterschiedlichen Verdünnungen einer Na₂S-Standardlösung, deren Gehalt iodometrisch bestimmt wurde.

Auswertung: $c_{\text{Sulfid}}/[\mu\text{g/L}] = (\text{Abs.}_{1\text{cm}} - 0,004) \cdot 96,15 \quad (r^2 = 0,9987)$

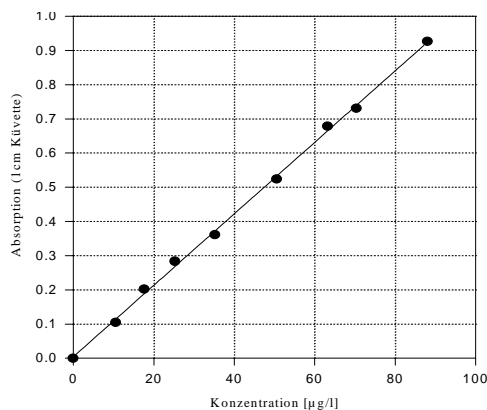


Abbildung 10-18:
Eichgerade der Sulfid-
Bestimmung nach der
Methylenblau-Methode

10.3.2 CRS-Bestimmung ("pyritischer Schwefel")

Meßgerät: Spectrophotometer UVIKON 810 (Fa. Kontron)

Verfahren:

Dieses Verfahren basiert ebenfalls auf der photometrischen Bestimmung von Sulfid (vgl. Kapitel 10.3.1) und verwendet die dort beschriebene Apparatur. Für die Bestimmung des Chrom(II)-reduzierbaren Schwefels (CRS) wird eine kalte, salzsaure Chrom(II)-Lösung auf das Sediment getropft, so daß neben dem Schwefel der leicht säurelöslichen Eisen(II)sulfide auch der Schwefel aus Pyrit als Schwefelwasserstoff freigesetzt wird.

Zur Ermittlung des reinen CRS wird der AVS zuvor separat bestimmt: Durch die Zugabe von 2 mol/L HCl wird zunächst AVS der Probe bestimmt. Danach wird das Absorptionsgefäß mit der ZnAc-Lösung durch ein frisches Absorptionsgefäß ersetzt und zu der Suspension wird die Chrom(II)-Lösung gegeben. (Da danach kein Verhältnis mehr von Fe(III)/Fe(II) im Extrakt bestimmt werden kann, muß die Fe-Speziation separat erfolgen.) Die salzsaure Chrom(II)-Lösung muß dabei jedoch nicht entgast werden, da vorhandener Sauerstoff sofort mit Cr(II) zu Cr(III) reagiert und damit reduziert wird [FOSSING/JÖRGENSEN, 1989; CANFIELD *et al.*, 1986].

Herstellung der Chrom(II)-Lösung:

Eine Glassäule (Länge 20 cm, Innendurchmesser 1,5 cm) mit Filterboden und Ablaufhahn wird mit Zinkgranulat gefüllt. Das Zink wird dreimal mit 1 mol/L HCl und danach zweimal mit dest. Wasser gewaschen. Mit einer 0,1 mol/l Hg(NO₃)₂-Lsg wird das Zink 15 min amalgamiert. Nach Waschen mit Wasser ist die Säule einsatzbereit. Die Säule wird mit der zu reduzierenden CrCl₃ Lösung (1 mol/L in 0,5 mol/L HCl) gefüllt. Die Vollständigkeit der Reduktion ist an der hellblauen Farbe der Lösung nach ca. 30 min zu erkennen; 40 mL dieser Lösung werden mit 10 mL HCl_{konz} versetzt und als Reagenz auf Pyrit benutzt.

10.3.3 Bestimmung des elementaren Schwefels (S⁰)

Meßgerät:

Spectrophotometer UVIKON 810 der Firma Kontron

Verfahren:

Grundlage des Verfahrens ist die Bestimmung von Schwefel nach BARLETT und SKOOD. Dieses Verfahren wurden von TROELSEN und JÖRGENSEN für die Bestimmung von Schwefel in Sedimenten umgearbeitet. Thiocyanat, welches aus Schwefel und Cyanid entsteht, bildet mit Eisen(III)- Ionen einen roten Komplex. Die Adsorption wird in der 1 cm Küvette bei einer Wellenlänge von 465 nm bestimmt.

Durchführung:

1 g Sediment wird mit 2 mL 20% Zinkacetat-Lösung versetzt. Diese Mischung wird mit 5 mL CS₂ versetzt und über Nacht im 10 mL Meßkolben gerührt. Danach werden 0,5 mL dieses CS₂-Extrakts abgenommen und bei Raumtemperatur zur Trockene eingedampft. Der Schwefel wird mit 5 mL NaCN-Lösung (0,5 g NaCN in 1 L 95% wäßrigem Aceton) aufgenommen. Nach 4 Stunden werden 1,5 mL dieser Lösung mit 1,5 mL einer FeCl₃-Lösung (5 g FeCl₃ · 6 H₂O in 1 L 95% wäßrigem Aceton, den Niederschlag nach einem Tag abfiltrieren) gemischt und die Absorption sofort bei 465 nm gemessen.

Kalibrierung:

Zur Kalibrierung wurde elementarer Schwefel in CS₂ aufgelöst. Verschiedene Volumina dieser Lösung (5 - 50 µg S) wurden eingedampft und - wie oben beschrieben - weiter behandelt. Als Blindwert wurden eine analoge Reagenzienmischung ohne Schwefelzusatz verwendet.

Auswertung: $c_{\text{Schwefel, elem.}} / [\mu\text{g S}^0] = (\text{Abs.}_{1\text{cm}} - 0,0172) \cdot 49,26 \quad (r^2 = 0,9961)$

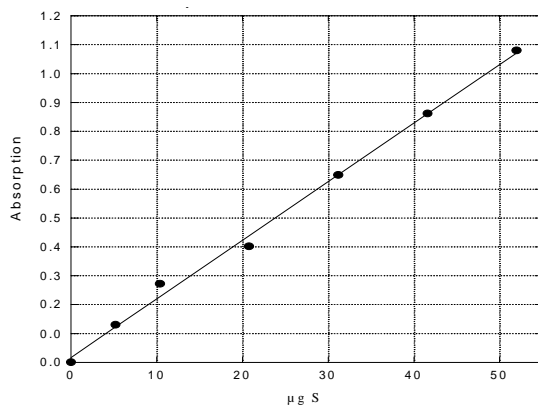


Abbildung 10-19:
Kalibrierung zur
photometrischen S⁰-Bestimmung
im Bereich < 50 µg

10.4 Komplexbildner-Analytik

10.4.1 Bestimmung der BiCA (Bismut-Complexing-Activity)

Geräte: Spectrophotometer UVIKON 810 (Fa. Kontron), pH-Meter 765 (Fa. Knick), Glaselektrode GK 2401 (Fa. Radiometer)

Verfahren:

Grundlage des Verfahrens ist der rot gefärbte Bismut-Brenzkatechinviolett-Komplex, der durch starke Komplexbildner umgesetzt wird. Die Farbschwächung, die der Komplexbildner-Konzentration der Probe proportional ist, wird bei 580 nm in 5-cm-Küvetten gemessen. Schwache Komplexbildner werden zuvor durch Yttrium maskiert [WANKE, 1993]. In Abände-

rung des Originalverfahrens wurde auf eine zusätzliche Anreicherung der Komplexbildner durch eine Anionen-Austauschersäule verzichtet.

Herstellung der benötigten Lösungen:

Die Yttrium-Stammlösung ($c = 48,7 \text{ g/L}$) erhält man durch Auflösen von $20 \text{ g Y(NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 100 mL dest. H_2O . Zur Herstellung der Brenzkatechinviolett-Stammlösung ($c = 110,8 \text{ mg/L}$) werden $55,4 \text{ mg}$ Brenzkatechinviolett (Brenzkatechinsulfonphthalein, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{S}$) in einen 500 mL -Meßkolben geben und mit dest. Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt (Lösung ca. 3 Monate haltbar !). Die Brenzkatechinviolett-Standardlösung ($c = 22,16 \text{ mg/L}$) wird durch Verdünnen dieser Lösung erhalten (100 mL Brenzkatechinviolett-Stammlösung in einen 500 mL -Meßkolben geben und mit dest. Wasser bis zur Eichmarke auffüllen). Die saure Bismut-Standardlösung ($c = 4 \text{ mg/L}$) wird aus 4 mL Bismut-Stammlösung ($c_{\text{Bismut}} = 1 \text{ g/L}$) und 3 mL HNO_3 ($\rho = 1,40 \text{ g/mL}$) und auffüllen mit dest. Wasser bis zur Eichmarke in einen 1 L -Meßkolben erhalten.

Durchführung:

Es werden 5 mL Probelösung in 25 mL Bechergläser pipettiert und auf einem Sandbad zur Trockne eingedampft (Temperatur des Sandbads: $100\text{-}110 \text{ }^\circ\text{C}$). Der Trockenrückstand wird mit 2 mL dest. Wasser aufgenommen. Anschließend werden 2 mL Brenzkatechinviolett-Standardlösung und 5 mL Bismut-Standardlösung (in der angegebenen Reihenfolge !) zugegeben. Mit NaOH (1 mol/L) und HNO_3 (1 mol/L) wird ein pH-Wert von $\text{pH} = 2,20 \pm 0,01$ eingestellt. Danach wird 1 mL Yttrium-Stammlösung zugegeben. Frühestens nach 15 min , spätestens nach 30 min wird die Extinktion bei 580 nm in 5-cm -Küvetten gegen dest. Wasser als Vergleich gemessen. Analog wird ein Blindwert bestimmt, indem statt Probelösung dest. Wasser verwendet wird.

Kalibrierung:

Zur Erstellung der Kalibriergeraden wurden Komplexbildner-Stammlösungen so verdünnt, daß 5 mL Probelösung die gewünschte Konzentration des Komplexbildner enthält. Als Blindwert wurde 1 mL destilliertes Wasser eingedampft. Die Kalibrierreihen wurden jeweils zweimal in gleicher Weise angesetzt, und die Messungen wie oben beschrieben durchgeführt. Die Kalibriergeraden wurden über die Extinktionsabnahme ausgewertet [Differenz der Extinktion (Probe minus Blindwert)]. Die Ausgleichsgeraden wurden über die Mittelwerte der Extinktionsdifferenzen berechnet.

10.4.2 Bestimmung mittels HPLC

Geräte: HP 1090 Liquid Chromatograph (Fa. Hewlett-Packard) mit integriertem Diodenarray-detektor, LiChroCart $250 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ HPLC-Kartusche (RP-18 endcapped, $5 \mu\text{m}$) (Fa. Merck)

Verfahren:

Grundlage des Verfahrens ist die Bildung eines Eisen(III)komplexes hoher Stabilität, der auf einer RP-Säule mit Ionenpaar-Chromatographie getrennt und mit einem UV-Detektor detektiert werden kann [RANDT *et al.*, 1994]. In Abänderung des Originalverfahrens wurde ohne zusätzlichen Mikromembransuppressor und mit einem Injektionsvolumen von $25 \mu\text{L}$ (statt $150 \mu\text{L}$) gearbeitet.

Herstellung der benötigten Lösungen:

Eine Eisen(III)sulfat-Pentahydrat-Stammlösung ($c = 37 \text{ mmol/L}$) erhält man durch eine Einwaage von $4,532 \text{ g Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{MG} = 489,96 \text{ g/mol}$) in einen 250 mL -Meßkolben und auffüllen mit dest. Wasser bis zur Eichmarke. Der Eluent A besteht aus $7,5 \text{ mmol/L}$ Tetrabutylammoniumhydrogensulfat ($\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{NO}_4\text{S}$, $\text{MG} = 339,54 \text{ g/mol}$; entspr. $2,546 \text{ g}$ für 1 L Lösung), $2,5 \text{ mmol/L}$ Tetrabutylammoniumhydroxid ($\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{NO}$, 20% ige Lösung in Wasser,

MG = 259,48 g/mol; entspr. 1,629 mL 40%-ige-Lösung für 1L Lösung) und 0,5 mmol/L Salpetersäure (entspr. 0,173 mL 65%-ige Säure für 1L Lösung). Als Eluent B wird reiner Methanol (p.a., Fa. Merck) verwendet.

Durchführung:

1 mL der zu analysierenden Probelösung wird mit 10 µL Eisen(III)-sulfatlösung versetzt und im Wasserbad 20 Minuten bei 60°C inkubiert. Nach Abkühlen der Proben kann unmittelbar darauf die Messung am HPLC gestartet werden. Vor Start der Messungen wurden alle Lösungsmittel mit He entgast und die Trennsäule mit ca. 200 mL CH₃OH konditioniert. Die Analyse-Parameter waren wie folgt:

Geräte-Einstellungen		Gradientenprogramm		
		Zeit /[min]	Eluent A [%]	Eluent B [%]
Injektionsvolumen	25 µL	0,01	100	0
Flußrate	1 mL/min	4,00	100	0
Laufzeit	8 Minuten	4,50	0	100
Ofentemperatur	40°C	7,00	0	100
Wellenlänge	λ = 260 nm	7,50	100	0

Kalibrierung:

Zur Erstellung der Kalibriergeraden wurden durch Zugabe von Komplexbildner-Stammlösung die gewünschten Konzentrationen in dem jeweiligen Wassermatrix eingestellt. Zur Erstellung der Kalibriergeraden wurden die Messungen jeweils dreimal hintereinander wie oben beschrieben durchgeführt. Die Auswertung erfolgte über die Peakflächen, die direkt vom Integrator der Software geliefert wurden. Die Ausgleichsgeraden wurden aus den Mittelwerten der Peakflächen berechnet.

10.5 pH-Messung

Meßgeräte: pH-Meter 647 und pH-Meter 765 (Fa. Knick), TORPHIL 406 (Fa. remember)

Elektroden: Kombi-Glaselektrode GK 2403 C (Fa. Radiometer), pH-Einstabmeßkette N-6580 (Fa. Schott), für Suspensionsexperimente: Einstabmeßkette 405-60-88TE-S7/120 (Fa. Ingold)

Kalibrierung:

Die Kalibrierung erfolgte direkt vor jeder Messung (max. 1-mal täglich) durch kommerzielle Puffer-Lösungen:

pH = 4,66 ± 0,02 bei 20°C (Acetatpuffer, Fa. Merck)

pH = 6,88 ± 0,02 bei 20°C (Phosphatpuffer, Fa. Merck)

10.6 Redox-Spannung

(Die Redox-Spannung wurde früher auch als "Redox-Potential" bezeichnet, jedoch soll diese Bezeichnung nicht mehr verwendet werden; vgl. DIN 38 404 *Bestimmung der Redox-Spannung* sowie DIN 1323 *Gesetz über Einheiten im Meßwesen*)

Meßgeräte: pH-Meter 647 und pH-Meter 765 (Fa. Knick), TORPHIL 406 (Fa. remember)

Elektroden: Redox-Einstabmeßkette PT-4805-S7/120 (Fa. Ingold), Metall-Einstabmeßkette PT-6880 und PT-6580 (Fa. Schott)

Kalibrierung:

Eine Kalibrierung von Redox-Elektroden ist nicht möglich, da diese direkt die gemessene Spannung angeben. Eine Überprüfung der ermittelten Redox-Spannung erfolgte mit

kommerziellem Redox-Puffer ($E = +220$ mV, Fa. Ingold). Die Redox-Spannung relativ zur Normalwasserstoffelektrode (E_H) wird durch Addition von +207 mV (Differenz zur Ag/AgCl-Referenzelektrode bei 25°C) zur gemessenen Spannung erhalten.

10.7 Gelöster Sauerstoff

Meßgerät: OXI-Meter 196 mit Sauerstoffelektrode OXI-91 (Fa. WTW) mit Rührzusatz RZ90

Verfahren:

Die Messung erfolgt nach dem Prinzip der CLARK-Elektrode, bei welcher durch eine Membran in die Meßzelle eindiffundierender Sauerstoff an einer Arbeitselektrode (Kathode) reduziert wird. Der hierbei verbrauchte Strom wird amperometrisch erfaßt. Die Luftdruck-Korrektur erfolgt automatisch durch einen eingebauten Sensor. Der Meßbereich beträgt 0,0 - 60,0 mg/L Sauerstoff.

Kalibrierung:

Die Kalibrierung erfolgte mit wassergesättigter Luft im speziellen Eichgefäß OXICAL-S® (Fa. WTW).

10.8 Sauerstoff-Partialdruck

Gerät: Sauerstoff-Sensor POS 1.0 (Fa. Ionic Systems)

Verfahren:

Der Sensor arbeitet nach dem Prinzip einer Sauerstoffkonzentrationszelle unter Verwendung eines festen Sauerstoff-Ionenleiters (stabilisiertes ZrO_2) bei erhöhter Temperatur, um eine hinreichende Leitfähigkeit sicherzustellen. Als Referenz wird Sauerstoff der Umgebungsluft verwendet ($p_{O_2} = 0,21$ atm).

Kalibrierung:

Die Kalibrierung erfolgte werkseitig und wird aufgrund der ausschließlichen Verwendung fester Hochtemperaturwerkstoffe für 2 Jahre als stabil ausgewiesen.

10.9 DOC-Bestimmung

Geräte: Dünnfilm-UV-TOC (Fa. Grätzel), Gasanalysator Ultramat 3 (Fa. Siemens)

Verfahren:

Zunächst wird die Probe durch DOC-frei gespülte Membranfilter von 0,45 µm filtriert (Abtrennung des ungelösten OC). Durch Ansäuern mit Schwefelsäure wird anorganischer Kohlenstoff (DIC) im Stickstoffstrom ausgetrieben. Danach wird die Probelösung mit UV-Licht bestrahlt. Hierdurch wird der Kohlenstoff durch Radikalreaktionen oxidiert, als Kohlendioxid im Stickstoffstrom ausgetragen und IR-spektroskopisch online detektiert.

Kalibrierung:

Durch Messung von $Na_2C_2O_4$ -Lösungen unterschiedlicher Konzentration; das hierzu verwendete Wasser wird als Blindprobe mit gemessen.

10.10 Mikrowellen-Aufschluß

Gerät: MLS-1200 mit Hochdruckrotor 1000/6 und HPS-110/110 Behältern (Fa. MLS)

Verfahren:

Das angewandte Verfahren orientiert sich weitestgehend am Deutschen Einheitsverfahren (DIN 38 414 Teil 7) *Aufschluß mit Königswasser zur nachfolgenden Bestimmung des säurelöslichen Anteils von Metallen.*

Durchführung:

Eine Probenmenge von 1,5 g Feststoff (im Achatmörser auf $\leq 0,1$ mm gemahlen) wurde unter folgenden Bedingungen im Mikrowellenofen aufgeschlossen.

Leistung / [W]	Zeit / [min]	Aufschluß-Reagenzien
250	5	9 mL HCl 3 mL HNO ₃
0	0,5	
250	10	
450	2	

Die erhaltenen Lösungen wurden quantitativ in einen Meßkolben überführt, ungelöste Anteile setzten sich ab. Die Analyse der Elementgehalte erfolgte durch ICP-OES.

10.11 Gesamtgehalte von C und S

Meßgerät: CS-MAT 500 (Fa. Ströhlein)

Verfahren:

10 bis 100 mg der Feststoffprobe werden auf einem Keramikscheffchen eingewogen. Dieses wird in ein auf 1400°C beheiztes Ofenrohr aus Crusilit® eingebracht. Die Probe wird dort mit Sauerstoff (Reinheit 4.6) überströmt und verbrannt. Entstehendes CO₂ und SO₂ werden IR-spektroskopisch simultan bei fester Wellenlänge detektiert. Die integrierte Software wertet die Signale on-line aus. Eine Differenzierung zwischen C_{org} und C_{anorg} wird durch eine zusätzliche Verbrennung im N₂-Strom ermöglicht.

Kalibrierung :

Die Kalibrierung erfolgte für Kohlenstoff durch definierte Einwaagen von CaCO₃ und für Schwefel durch Ag₂SO₄.

10.12 Röntgendiffraktometrie

Gerät: Röntgendiffraktometer PM 1390/PM 8203 (Fa. Philips)

Geräteeinstellung:

Spannung:	45 kV
Stromstärke:	25 mA
Kathode:	Cu-K _α
Wellenlänge:	1,541 nm
Winkelgeschwindigkeit:	0,5 Grad/min
Verfahren:	Pulver-Diffraktometrie
Qualitative Bestimmung:	ASTM-Kartei
Halbquantitative Bestimmung:	Verwendung von Eichproben ähnlicher Zusammensetzung und Vergleich der Peakflächen

10.13 Keimzahl-Bestimmung

Verfahren:

Die Bestimmung der Keimzahlen (exakterweise: *Bestimmung der Anzahl der vermehrungsfähigen Keime*) erfolgte immer aus unfiltrierten und nicht angesäuerten Proben, die so verdünnt wurden (i.a. 1:10 oder 1:100), daß nach Aufbringen von 10 bzw. 100 µL auf der zuvor gegossenen Agarplatte die auszählenden Kolonienzahl möglichst im Bereich zwischen 10-200 lag. Die Zählung erfolgte nach 2 Tagen Keimdauer (Raumtemperatur). Alle Arbeiten erfolgten unter halbsterilen Bedingungen.

Zur Kontrolle wurde je eine Blindwert-Bestimmung mit destilliertem Wasser durchgeführt; deren Wert (< 8 Keime/Platte) war gegenüber den Meßwerten (» 100 Keime/Platte) zu vernachlässigen.

Materialien:

Plate Count Agar, Fa. OXOID

(5,0 g/L Trypton; 1,0 g/L Dextrose; 2,5 g/L Hefeextrakt; 9,0 g/L Agar; pH = 7)

11 Anhang B: Dokumentation der Meßwerte

11.1 Werte zu Kapitel 2 (Experimentelles)

Tabelle 11-1 : Korngrößenanalyse durch Naßsiebung (Abbildung 2-1)

Korngröße / [mm]	GL	ML	M 1	M 2	WE	PI	WB	BA
< 0,020	4,3	41,1	4,7	16,4	43,9	8,7	49,8	31,9
0,020 - 0,063	1,4	32,3	3,2	13,6	18,6	5,1	18,5	23,6
0,063 - 0,200	2,0	20,6	13,3	39,2	20,8	23,8	20,8	22,0
0,200 - 0,630	75,5	5,9	37,4	21,3	14,5	53,0	6,8	21,3
0,630 - 2,0	15,4	0,1	36,1	6,9	1,6	7,1	0,8	1,2
> 2,0	1,4	0,0	5,3	2,6	0,7	2,4	3,3	0,0

alle Angaben in Gew.-%

Tabelle 11-2 : Relative Mineralogische Zusammensetzung der Sedimente (Abbildungen 2-2)

	Quarz	Feldspat	Calcit	Dolomit	Kaolinit	Illit	weitere Tone
GL	82	18	0	0	0	0	0
ML	53	16	14	3	4	5	5
M1	45	21	8	2	0	16	8
M2	43	17	6	0	9	16	9
WE	50	11	0	8	8	12	11
PI	64	14	0	0	4	13	5
WB	47	15	9	3	0	11	15
BA	49	12	6	0	10	15	8

alle Angaben in Gew.-%

Tabelle 11-3 : Gehalte an C und S der Sedimente (Abbildungen 2-3, 2-4 und 2-5)

	S _{ges} / [Gew.-%]	C _{ges} / [Gew.-%]	rel. Zusammensetzung von C _{ges} / [%]	
			C _{org}	C _{anorg}
GL	0,06	0,7	99	1
ML	0,45	3,7	48	52
M1	0,23	2,9	62	38
M2	0,75	4,7	87	13
WE	0,69	9,4	90	10
PI	0,12	1,6	99	1
WB	0,34	7,2	84	16
BA	0,40	6,7	83	17

Tabelle 11-4 : Meßwerte zu NTA-Kalibrierung durch BiCA-Bestimmung (Abbildung 2-9)

Konzentration; C _{NTA}		Extinktion E		Extinktionsdifferenz Δ			
Messung der BiCA in destilliertem Wasser (NTA)							
[mg/L]	[µmol/L]	Ansatz A	Ansatz B	Ansatz A	Ansatz B	Mittelwert	rel. Fehler
0,0	0,00	0,592	0,594	0,000	0,000	0,000	----
0,5	2,13	0,551	0,546	0,041	0,048	0,045	± 7,9%
1,0	4,25	0,504	0,502	0,088	0,092	0,090	± 2,2%
1,5	6,38	0,450	0,456	0,142	0,138	0,140	± 1,4%
2,0	8,51	0,399	0,404	0,193	0,190	0,192	± 0,8%
3,0	12,76	0,291	0,294	0,301	0,300	0,301	± 0,2%
Messung der BiCA in anorganischer Matrix (künstlichem Rheinwasser, NTA)							
[mg/L]	[µmol/L]	Ansatz A	Ansatz B	Ansatz A	Ansatz B	Mittelwert	rel. Fehler
0,0	0,00	0,583	0,577	0,000	0,000	0,000	----
0,5	2,13	0,531	0,526	0,052	0,051	0,052	± 1,0%
1,0	4,25	0,483	0,486	0,100	0,091	0,096	± 4,7%
1,5	6,38	0,404	0,432	0,179	0,145	0,162	± 10,5%
2,0	8,51	0,388	0,384	0,195	0,193	0,194	± 0,5%
3,0	12,76	0,284	0,279	0,299	0,298	0,299	± 0,2%
Messung der BiCA in Originalwasser (Probe Weiße Elster, NTA)							
[mg/L]	[µmol/L]	Ansatz A	Ansatz B	Ansatz A	Ansatz B	Mittelwert	rel. Fehler
0,0	0,00	0,406	0,418	0,000	0,000	0,000	----
0,5	2,13	0,300	0,336	0,106	0,082	0,094	± 12,8%
1,0	4,25	0,295	0,303	0,111	0,115	0,113	± 1,8%
2,0	8,51	0,258	0,268	0,148	0,150	0,149	± 0,7%
3,0	12,76	0,206	0,229	0,200	0,189	0,195	± 2,8%

Tabelle 11-5 : Meßwerte zu EDTA-Kalibrierung durch BiCA-Bestimmung (Abbildung 2-9)

Konzentration; C_{EDTA}		Extinktion E		Extinktionsdifferenz Δ			
Messung der BiCA in destilliertem Wasser (EDTA)							
[mg/L]	[μ mol/L]	Ansatz A	Ansatz B	Ansatz A	Ansatz B	Mittelwert	rel. Fehler
0,0	0,00	0,579	0,579	0,000	0,000	0,000	----
0,5	1,34	0,559	0,551	0,020	0,028	0,024	\pm 16,7%
1,0	2,69	0,528	0,523	0,051	0,056	0,054	\pm 4,7%
1,5	4,03	0,497	0,491	0,082	0,088	0,085	\pm 3,5%
2,0	5,37	0,457	0,459	0,122	0,120	0,121	\pm 0,8%
3,0	8,06	0,385	0,388	0,194	0,191	0,193	\pm 0,8%
Messung der BiCA in anorganischer Matrix (künstlichem Rheinwasser, EDTA)							
[mg/L]	[μ mol/L]	Ansatz A	Ansatz B	Ansatz A	Ansatz B	Mittelwert	rel. Fehler
0,0	0,00	0,583	0,581	0,000	0,000	0,000	----
0,5	1,34	0,540	0,539	0,043	0,042	0,043	\pm 1,2%
1,0	2,69	0,518	0,517	0,065	0,064	0,065	\pm 0,8%
1,5	4,03	0,482	0,466	0,101	0,115	0,108	\pm 6,5%
2,0	5,37	0,446	0,448	0,137	0,133	0,135	\pm 1,5%
3,0	8,06	-----	0,376	-----	0,205	0,205	----
Messung der BiCA in Originalwasser (Probe Weiße Elster, EDTA)							
[mg/L]	[μ mol/L]	Ansatz A	Ansatz B	Ansatz A	Ansatz B	Mittelwert	rel. Fehler
0,0	0,00	0,418	0,423	0,000	0,000	0,000	----
0,5	1,34	0,347	0,349	0,071	0,074	0,073	\pm 2,1%
1,0	2,69	0,371	0,345	(0,047) *)	0,078	0,078	----
2,0	5,37	0,335	0,338	0,083	0,085	0,084	\pm 1,2%
3,0	8,06	0,323	0,324	0,095	0,099	0,097	\pm 2,1%

*) nicht berücksichtigt

Tabelle 11-6 : Meßwerte zur NTA-Kalibrierung mittels HPLC

Konzentration; C_{NTA}		Peakfläche A				
Messungen mittels HPLC in destilliertem Wasser (NTA)						
[mg/L]	[μ mol/L]	1. Messung	2. Messung	3. Messung	Mittelwert	rel. Fehler
0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	----
0,5	2,13	6,66	7,82	6,73	7,07	\pm 7,5%
1,0	4,25	27,51	26,89	26,80	27,07	\pm 1,2%
1,5	6,38	21,22	21,56	21,65	21,48	\pm 0,9%
2,0	8,51	27,17	26,15	27,14	26,82	\pm 1,8%
3,0	12,76	39,05	39,35	39,15	39,18	\pm 0,3%
Messungen mittels HPLC in anorganischer Matrix (künstliches Rheinwasser, NTA)						
[mg/L]	[μ mol/L]	1. Messung	2. Messung	3. Messung	Mittelwert	rel. Fehler
0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	----
1,0	4,25	7,61	11,83	-----	9,72	\pm 21,7%
2,0	8,51	17,23	20,63	20,53	19,46	\pm 8,1%
Messungen mittels HPLC in Originalwasser (Probe Weiße Elster, NTA)						
[mg/L]	[μ mol/L]	1. Messung	2. Messung	3. Messung	Mittelwert	rel. Fehler
0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	----
0,5	2,13	11,15	12,09	11,47	11,57	\pm 3,4%
1,0	4,25	19,77	19,29	18,81	19,29	\pm 2,0%
1,5	6,38	33,21	32,56	33,04	32,94	\pm 0,8%
2,0	8,51	34,76	34,58	34,29	34,54	\pm 0,6%
3,0	12,76	49,50	50,52	49,69	49,90	\pm 0,9%

Tabelle 11-7 : Meßwerte zur EDTA-Kalibrierung mittels HPLC

Konzentration: C_{EDTA}		Peakfläche A				
Messungen mittels HPLC in destilliertem Wasser (EDTA)						
[mg/L]	[μ mol/L]	1. Messung	2. Messung	3. Messung	Mittelwert	rel. Fehler
0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	----
0,5	1,34	19,59	19,62	19,23	19,48	+ 0,9%
1,0	2,69	23,21	23,15	25,09	23,82	+ 3,8%
1,5	4,03	34,81	34,98	34,63	34,81	+ 0,4%
2,0	5,37	44,94	44,18	45,17	44,76	+ 1,0%
3,0	8,06	69,06	65,58	65,36	66,67	+ 2,5%
Messungen mittels HPLC in anorganischer Matrix (künstliches Rheinwasser, EDTA)						
[mg/L]	[μ mol/L]	1. Messung	2. Messung	3. Messung	Mittelwert	rel. Fehler
0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	----
1,0	2,69	23,73	23,25	21,80	22,93	+ 3,6%
2,0	5,37	48,81	45,38	43,46	45,88	+ 4,8%
Messungen mittels HPLC in Originalwasser (Probe Weiße Elster, EDTA)						
[mg/L]	[μ mol/L]	1. Messung	2. Messung	3. Messung	Mittelwert	rel. Fehler
0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	----
0,5	1,34	6,14	5,64	5,93	5,90	+ 3,5%
1,0	2,69	(7,18) *)	11,06	12,01	11,53	+ 4,1%
1,5	4,03	24,37	26,72	24,15	25,08	+ 4,6%
2,0	5,37	31,68	35,15	35,16	34,00	+ 4,8%
3,0	8,06	51,21	51,36	51,13	51,23	+ 0,2%

*) nicht berücksichtigt

11.2 Werte zu Kapitel 3 (künstliche Sedimente)

Tabelle 11-8 : Bestimmung des EDTA-extrahierbaren Schwermetallgehaltes der untersuchten Quarzmehle [5-tägige Laugung unter Rühren mit 1 M EDTA-Lösung; Doppelversuche; Netzmittel: Na-Phosphat; Analyse mittels ICP-OES]

Konz. / [μ g/L]	Kontrollversuch	TQ 10		W 6		Merck	
		(a) *	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
Al	60	(7.658)	3.130	619	640	47	71
Cd	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
Co	19	(10.990)	9	49	8	n. n.	5
Cr	4	(46)	30	5	5	5	5
Cu	n. n.	(1.437)	15	5	n. n.	n. n.	1
Fe	31	(28.306)	5.660	506	500	33	32
Mn	n. n.	(306)	270	18	20	n. n.	n. n.
Mo	7	(12)	13	6	7	6	7
Ni	2	(6.260)	31	27	4	n. n.	n. n.
Pb	n. n.	n. n.	n. n.	21	26	n. n.	14
Ti	2	(34)1	199	45	45	2	1
Zn	9	(61)	43	7	9	12	14

* die erhöhten Gehalte in TQ 10 (a) sind auf ein (sichtbares) Durchscheuern des verwendeten Magnetrührstabes zurückzuführen und repräsentieren somit nicht den Schwermetallgehalt des Quarzmehls
n. n. = unter der Nachweisgrenze (s. Tabelle 10-1)

Tabelle 11-9 : Charakterisierung der eingesetzten Verbindungen

Name	Summenformel	M / [g/mol]	CAS-Nr.	Reinheitsangabe	Hersteller
Blei(II)oxid, gelb	PbO	223,21	1317-36-8	p.a.	Merck
Blei(II)sulfid	PbS	239,26	1314-87-0	LAB	Merck
Blei(II)carbonat, basisch	Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	775,67	1319-46-6	purum	Fluka AG
Kupfer(II)oxid	CuO	79,55	1317-38-0	p.a.	Merck
Kupfer(II)sulfid	CuS	95,60	1317-40-4	99 + %	Aldrich
Kupfer(II)carbonat, basisch	Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂	≈ 221,10	12069-69-1	reinst	Merck
Zinkoxid	ZnO	81,38	1314-13-2	p.a.	Merck
Zinksulfid	ZnS	97,44	1314-98-3	purum	Fluka AG
Zinkcarbonat, basisch	Zn ₅ (OH) ₆ (CO ₃) ₂	≈ 548,91	5263-02-5	rein	Merck

Tabelle 11-10 : Meßwerte zu Blei-Remobilisierung aus künstlichem Sediment (Abbildung 3-1 und 3-2) [Ruhendes Sediment; EDTA = 5,37 µmol/L; Beladung = 10.000 mg Pb / kg Quarz]

Zeit		Bleioxid	Bleisulfid	bas. Bleicarbonat
[Stunden]	[Tage]	gemessene Konzentrationen		
		[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
0	0.00	0.01	0.02	0.03
2	0.08	0.03	0.07	0.27
24	1.00	0.09	0.16	0.74
48	2.00	0.15	0.24	0.90
72	3.00	0.16	0.29	1.01
144	6.00	0.43	0.50	1.25
168	7.00	0.44	0.53	1.24
192	8.00	0.45	0.55	1.26
216	9.00	0.47	0.60	1.33
240	10.00	0.49	0.61	1.33
		[µmol/L]	[µmol/L]	[µmol/L]
0	0.00	0.05	0.10	0.14
2	0.08	0.15	0.34	1.30
24	1.00	0.43	0.77	3.57
48	2.00	0.72	1.16	4.34
72	3.00	0.77	1.40	4.87
144	6.00	2.08	2.41	6.03
168	7.00	2.12	2.56	5.98
192	8.00	2.17	2.65	6.08
216	9.00	2.27	2.90	6.42
240	10.00	2.37	2.94	6.47
	[Tage]	gemessene pH-Werte		
	0	7.69	7.66	7.70
	1	7.70	7.72	7.73
	3	7.67	7.67	7.68
	4	7.68	7.65	7.73
	7	7.69	7.71	7.70
	8	7.68	7.68	7.75
	9	7.69	7.69	7.69
	10	7.70	7.71	7.71
Mittel (einzel)		7.69	7.69	7.70
Std.-Abbw (einzel)		0.010	0.026	0.029

Tabelle 11-11 : Meßwerte zur Kupfer-Remobilisierung aus künstlichem Sediment (Abbildung 3-1 und 3-2) [Ruhendes Sediment; EDTA = 5,37 µmol/L; Beladung = 10.000 mg Pb / kg Quarz]

		Oxid		Sulfid		bas Carbonat	
Zeit		(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
		gemessene Konzentrationen					
[Stunden]	[Tage]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
0.0	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00
0.1	0.00	0.03	0.01	0.21	0.16	0.02	0.02
0.3	0.01	0.04	0.02	0.25	0.19	0.03	0.02
0.5	0.02	0.07	0.03	0.31	0.21	0.04	0.03
1.0	0.04	0.12	0.04	0.34	0.24	0.05	0.04
2.0	0.08	0.25	0.08	0.37	0.26	0.10	0.08
4.0	0.17	0.34	0.13	0.40	0.29	0.17	0.12
24.0	1.00	0.36	0.36	0.49	0.43	0.35	0.35
48.0	2.00	0.37	0.36	0.53	0.49	0.37	0.39
144.0	6.00	0.37	0.38	0.65	0.61	0.37	0.39
192.0	8.00	0.38	0.37	0.67	0.60	0.37	0.39
240.0	10.00	0.39	0.36	0.67	0.61	0.36	0.40
		[µmol/L]	[µmol/L]	[µmol/L]	[µmol/L]	[µmol/L]	[µmol/L]
0.0	0.00	0.16	0.16	0.22	0.00	0.16	0.00
0.1	0.00	0.47	0.16	3.31	2.52	0.32	0.32
0.3	0.01	0.63	0.32	3.94	2.99	0.47	0.32
0.5	0.02	1.10	0.47	4.88	3.31	0.63	0.47
1.0	0.04	1.89	0.63	5.35	3.78	0.79	0.63
2.0	0.08	3.94	1.26	5.82	4.09	1.57	1.26
4.0	0.17	5.35	2.05	6.30	4.56	2.68	1.89
24.0	1.00	5.67	5.67	7.71	6.77	5.51	5.51
48.0	2.00	5.82	5.67	8.34	7.71	5.82	6.14
144.0	6.00	5.82	5.98	10.23	9.60	5.82	6.14
192.0	8.00	5.98	5.82	10.55	9.44	5.82	6.14
240.0	10.00	6.14	5.67	10.55	9.60	5.67	6.30
Zeit		gemessene pH-Werte					
0	0	7.68	7.69	7.63	7.68	7.68	7.65
24	1	7.67	7.65	7.63	7.66	7.67	7.63
144	6	7.62	7.63	7.61	7.61	7.65	7.67
264	10	7.62	7.63	7.61	7.61	7.65	7.67
Mittel		7.65	7.65	7.62	7.64	7.66	7.66
Std.-Abw.		0.032	0.028	0.012	0.036	0.015	0.019

Tabelle 11-12 : Meßwerte zur Zink-Remobilisierung aus künstlichem Sediment (Abbildung 3-1 und 3-2) [Ruhendes Sediment; EDTA = 5,37 µmol/L; Beladung = 10.000 mg Zn / kg Quarz]

Zeit		Oxid		Sulfid		bas Carbonat	
		(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
Zeit		gemessene Konzentration					
[Stunden]	[Tage]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
0	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02
1	0.04	0.48	-	0.17	0.07	-	-
2	0.08	0.57	-	0.18	0.09	-	-
4	0.17	0.64	-	0.19	0.10	-	-
24	1.00	1.40	2.00	0.22	0.11	0.88	1.13
48	2.00	1.90	2.00	0.27	0.20	1.00	1.26
72	3.00	-	-	-	-	1.01	1.27
120	5.00	3.00	3.10	0.27	0.16	-	-
144	6.00	3.00	3.40	0.27	0.16	1.20	1.33
168	7.00	3.50	3.60	0.29	0.20	1.16	1.32
192	8.00	3.50	3.70	0.30	0.28	1.22	1.41
216	9.00	3.50	3.70	0.30	0.18	-	-
240	10.00	-	-	-	-	1.29	1.33
		[µmol/L]	[µmol/L]	[µmol/L]	[µmol/L]	[µmol/L]	[µmol/L]
0	0.00	0.15	0.15	0.15	0.15	0.31	0.31
1	0.04	7.34	-	2.60	1.07	-	-
2	0.08	8.72	-	2.75	1.38	-	-
4	0.17	9.79	-	2.91	1.53	-	-
24	1.00	21.41	-	3.37	1.68	13.46	17.28
48	2.00	29.06	30.59	4.13	3.06	15.30	19.27
72	3.00	-	-	-	-	15.45	19.43
120	5.00	45.89	47.42	4.13	2.45	-	-
144	6.00	45.89	52.00	4.13	2.45	18.35	20.34
168	7.00	53.53	55.06	4.44	3.06	17.74	20.19
192	8.00	53.53	56.59	4.59	4.28	18.66	21.57
216	9.00	53.53	56.59	4.59	2.75	-	-
240	10.00	-	-	-	-	19.73	20.34
	[Tage]	gemessene pH-Werte					
	0	7.68	7.74	7.66	7.70	7.84	7.71
	1	7.69	7.68	7.67	7.71	7.71	7.68
	2	7.67	7.69	7.71	7.73	7.71	7.67
	5	7.70	7.69	7.74	7.73	7.69	7.69
	6	7.69	7.70	7.70	7.71	7.71	7.72
	7	7.69	7.70	7.77	7.76	7.69	7.69
	8	7.71	7.69	7.70	7.68	7.70	7.67
	9	7.69	7.69	7.74	7.72	7.70	7.68
	10	7.67	7.69	7.70	7.72	7.68	7.69
Mittel		7.69	7.70	7.71	7.72	7.71	7.69
Std.-Abbw		0.013	0.017	0.035	0.022	0.048	0.017

Tabelle 11-13: Berechnung der gelösten Spezies von Pb, Cu und Zn bei den unterschiedlichen Ausgangsverbindungen (Abbildung 3-4) [$C_{EDTA} = 5,37 \mu\text{mol/L}$; Programm AWASANT4; künstliches Sediment]

	Oxid	Sulfid	bas. Carbonat
Spezie	Konz. / [$\mu\text{mol/L}$]	Konz. / [$\mu\text{mol/L}$]	Konz. / [$\mu\text{mol/L}$]
Blei			
PbEDTA (-2)	2.50E-06	3.00E-06	5.35E-06
PbCO ₃ AQ	0	0	9.30E-07
Pb(2+)	0	0	2.61E-08
PbOH + (+1)	0	0	1.93E-08
PbHCO ₃ + (+1)	0	0	2.75E-08
Pb(CO ₃) ₂ -2 (-2)	0	0	9.48E-09
PbCl + (+1)	0	0	2.76E-09
PbSO ₄ AQ	0	0	1.06E-09
Kupfer			
Cu EDTA (-2)	5.37E-06	5.37E-06	5.37E-06
CuCO ₃ AQ	4.35E-07	4.63E-06	4.35E-07
CuCl + (+1)	4.39E-08	4.64E-07	4.39E-08
Cu(2+)	3.17E-08	3.35E-07	3.17E-08
CuOH + (+1)	1.09E-08	1.16E-07	1.09E-08
CuHCO ₃ + (+1)	4.87E-09	5.15E-08	4.87E-09
CuSO ₄ AQ	1.13E-09	1.20E-08	1.13E-09
Cu(OH) ₂ AQ	2.34E-10	2.51E-09	2.34E-10
Cu ₂ (OH) ₂ (+2)	4.10E-11	4.64E-09	4.10E-11
Cu(OH) ₃ (-1)	3.49E-13	3.76E-09	3.49E-13
Cu ₃ (OH) ₄ (+2)	7.09E-14	8.60E-11	7.09E-14
Zink			
Zn EDTA (-2)	5.37E-06	3.50E-06	5.37E-06
Zn(2+)	3.38E-05	0	1.02E-05
ZnCO ₃ AQ	1.10E-05	0	2.97E-06
ZnOH + (+1)	1.42E-06	0	4.33E-07
ZnSO ₄ AQ	1.35E-06	0	4.12E-07
ZnHCO ₃ + (+1)	1.24E-06	0	3.67E-07
Zn(OH) ₂ AQ	7.52E-07	0	2.29E-07
Zn(OH) ₃ (-1)	1.38E-10	0	4.02E-11

11.3 Werte zu Kapitel 4 (Bleisulfid-Remobilisierung)

Tabelle 11-14: Pb-Konzentration bei Suspension von PbS (Abbildung 4-1) [Reaktor A]

Zeit / [h]	0 $\mu\text{mol/L}$ EDTA		5,37 $\mu\text{mol/L}$ EDTA		53,7 $\mu\text{mol/L}$ EDTA	
	C_{Pb} / [mg/L]	C_{Pb} / [$\mu\text{mol/L}$]	C_{Pb} / [mg/L]	C_{Pb} / [$\mu\text{mol/L}$]	C_{Pb} / [mg/L]	C_{Pb} / [$\mu\text{mol/L}$]
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	0,37	1,79	1,45	7,00	8,19	39,53
2	0,53	2,56	1,67	8,06	10,17	49,08
4	0,80	3,86	1,96	9,46	11,51	55,55
28	0,80	3,86	2,02	9,75	12,26	59,17
48	0,80	3,86	1,89	9,12	12,19	58,83
$\bar{\varnothing}$ (4, 28, 48 h)		3,86 \pm 0,00		9,4 \pm 0,3		57,8 \pm 2

Tabelle 11-15 : Sulfat- und Pb-Konzentrationen bei Suspension von PbS (Abbildung 4-4)
[Reaktor C; MB = Meßbereich der AAS]

Zeit /[Tage]	EDTA-Konz. /[$\mu\text{mol/L}$]	SO ₄ ²⁻ -Konzentration			Pb-Konzentration			
		/[mg/L]	/[mmol/L]	5%-Fehler /[mmol/L]	[mg/L]		[$\mu\text{mol/L}$]	
					MB 1	MB 2	MB 1	MB 2
0.00	0.0	42.4	0.441	0.022	0.00	0.0	0.00	0.0
0.05	0.0	-	-	-	0.18	0.1	0.87	0.5
0.20	0.0	52.8	0.550	0.028	0.16	0.1	0.77	0.5
1.01	0.0	50.8	0.529	0.026	0.15	0.1	0.72	0.5
2.09	0.0	-	-	-	0.14	0.1	0.68	0.5
2.12	0.0	51.3	0.534	0.027	1.22	1.2	5.89	5.8
2.15	5.37	51.4	0.535	0.027	1.24	1.2	5.98	5.8
2.26	5.37	-	-	-	1.26	1.2	6.08	5.8
3.11	5.37	-	-	-	1.25	1.2	6.03	5.8
3.13	53.7	50.7	0.528	0.026	over	8.4	over	40.5
3.15	53.7	-	-	-	over	10.2	over	49.2
3.30	53.7	50.1	0.521	0.026	over	11.5	over	55.5
6.19	53.7	50.2	0.523	0.026	over	11.6	over	56.0
7.38	53.7	55.4	0.578	0.029	over	11.6	over	56.0
8.25	53.7	55.6	0.579	0.029	over	11.5	over	55.5
9.19	53.7	56.7	0.590	0.030	over	11.4	over	55.0
10.11	53.7	57.2	0.596	0.030	over	11.5	over	55.5
10.90	53.7	61.1	0.636	0.032	-	-	-	-

Tabelle 11-16 : Zuordnung der 20 stärksten Reflexe des eingesetzten Feststoffes
(Abbildung 4-5) [Literaturdaten von JCPDS-ICDD]

d /[Å]	Feststoff vorher rel. Int.	Feststoff nachher rel. Int.	PbS gemäß JCPDS-ICDD (PDF 5-592)		PbCO ₃ gemäß JCPDS-ICDD (PDF 5-417)	
			d/[Å]	rel. Int.	d/[Å]	rel. Int.
1.362	1	3	1,362	10	-	-
1.484	8	7	1,484	10	-	-
1.712	1	6	1,714	16	-	-
1.790	4	14	1,790	35	-	-
1.794	-	8	-	-	1,796	4
1.932	-	4	-	-	1,933	19
2.007	-	3	-	-	2,009	11
2.081	-	7	-	-	2,081	27
2.099	6	24	2,099	57	-	-
2.212	-	2	-	-	2,213	7
2.485	-	8	-	-	2,487	32
2.523	-	3	-	-	2,522	20
2.591	-	4	-	-	2,589	11
2.969	100	100	2,969	100	-	-
3.072	-	3	-	-	3,074	24
3.428	7	36	3,429	84	-	-
3.494	-	10	-	-	3,498	43
3.590	-	18	-	-	3,593	100
4.250	-	3	-	-	4,255	7
4.424	-	4	-	-	4,427	17

Tabelle 11-17 : Auszug aus der kontinuierlichen Datenerfassung bei der Suspension von PbS
 (Abbildungen 4-3 und 4-4) [von den insgesamt 2750 Datenreihen ist hier jeder 50.-ste Wert wiedergegeben]

Zeit		pH-Wert	Redox-Spannung E_H / [mV]	rH-Wert	O_2 , gelöst / [mg/L]	O_2 , Gasphase / [mbar]
/ [h]	/ [Tage]					
0.0	0.0	6.91	393	27.4	0.0	2.3
0.8	0.0	6.87	266	22.9	0.0	1.8
1.7	0.1	6.87	230	21.7	0.0	1.8
2.5	0.1	6.88	183	20.1	0.0	1.8
3.3	0.1	6.88	184	20.1	0.0	1.8
4.2	0.2	6.88	155	19.1	0.0	1.9
5.0	0.2	6.88	139	18.6	0.0	1.9
5.8	0.2	6.89	126	18.1	0.0	1.9
9.2	0.4	6.89	104	17.4	0.0	2.0
13.3	0.6	6.89	83	16.6	0.0	2.0
17.5	0.7	6.88	84	16.7	0.0	1.9
21.7	0.9	6.88	99	17.2	0.0	2.0
25.8	1.1	6.88	93	17.0	0.0	2.0
30.0	1.3	6.87	106	17.4	0.0	2.1
34.2	1.4	6.88	101	17.3	0.0	2.1
38.3	1.6	6.88	104	17.3	0.0	2.1
42.5	1.8	6.88	108	17.5	0.0	2.1
46.7	1.9	6.87	107	17.4	0.0	2.1
50.3	2.1	6.91	114	17.7	0.0	2.6
51.2	2.1	6.87	115	17.7	0.0	2.5
52.0	2.2	6.87	116	17.7	0.0	2.5
52.8	2.2	6.87	113	17.6	0.0	2.5
53.7	2.2	6.88	112	17.6	0.0	2.2
54.5	2.3	6.88	113	17.6	0.0	3.5
55.8	2.3	6.87	112	17.6	0.0	2.1
64.1	2.7	6.87	114	17.7	0.0	2.1
72.5	3.0	6.87	113	17.6	0.0	2.1
75.2	3.1	6.95	103	17.5	0.0	2.2
76.0	3.2	6.88	99	17.2	0.0	2.2
76.8	3.2	6.86	103	17.3	0.0	2.1
77.7	3.2	6.86	104	17.3	0.0	2.1
78.5	3.3	6.86	104	17.3	0.0	2.2
79.3	3.3	6.86	114	17.7	0.0	2.1
89.8	3.7	6.85	88	16.7	0.0	2.1
102.3	4.3	6.85	95	17.0	0.0	2.3
114.8	4.8	6.84	97	17.0	0.0	2.5
127.3	5.3	6.84	99	17.1	0.0	2.6
139.8	5.8	6.84	98	17.1	0.0	2.2
151.6	6.3	6.84	110	17.5	0.0	2.5
151.8	6.3	6.85	182	20.0	0.1	2.3
153.3	6.4	6.84	292	23.8	40.3	1 013.0
155.8	6.5	6.84	306	24.2	40.4	1 013.0
158.4	6.6	6.83	307	24.3	40.5	1 013.0
160.9	6.7	6.83	307	24.2	40.5	1 013.0
163.3	6.8	6.83	308	24.3	40.5	1 013.0
165.9	6.9	6.82	310	24.3	40.4	1 013.0
168.4	7.0	6.82	312	24.4	40.4	1 013.0
170.8	7.1	6.82	314	24.5	40.3	1 013.0
173.3	7.2	6.82	316	24.5	40.2	1 013.0
175.9	7.3	6.82	318	24.6	40.0	1 013.0
178.3	7.4	6.83	319	24.7	40.1	1 013.0
198.0	8.3	6.76	331	24.9	40.1	1 013.0
210.5	8.8	6.80	335	25.2	40.3	1 013.0
227.7	9.5	6.79	339	25.3	40.0	1 013.0
262.7	11.0	6.79	345	25.4	40.1	1 013.0

11.4 Werte zu Kapitel 5 (schwach belastete Sedimente)

Tabelle 11-18 : Meßwerte zur Remobilisierung beim Sediment Glüsing, anaerobe Bedingungen
[n. n. = < Nachweisgrenze, vgl. Kapitel 10.1.3]

		Kontrolle (0 mg/L KB)		0,5 mg/L NTA		2,0 mg/L NTA		0,5 mg/L EDTA		2,0 mg/L EDTA	
Dauer		Konzentration		Konzentration		Konzentration		Konzentration		Konzentration	
[Tage]	[h]	[µg/L]	[µmol/L]	[µg/L]	[µmol/L]	[µg/L]	[µmol/L]	[µg/L]	[µmol/L]	[µg/L]	[µmol/L]
Fe, anaerob											
0.0	0.0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
0.0	0.1	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
0.1	3.0	0	0.00	0	0.00	7	0.13	14	0.25	6	0.11
1.0	24.0	57	1.02	32	0.57	127	2.27	82	1.47	107	1.92
3.0	72.0	251	4.49	257	4.60	225	4.03	123	2.20	433	7.75
6.0	144.0	49	0.88	66	1.18	188	3.37	107	1.92	317	5.68
8.0	192.0	31	0.56	64	1.15	171	3.06	95	1.70	318	5.69
10.0	240.0	16	0.29	18	0.32	108	1.93	78	1.40	296	5.30
13.0	312.0	14	0.25	40	0.72	27	0.48	71	1.27	230	4.12
15.0	360.0	27	0.48	2	0.04	14	0.25	61	1.09	254	4.55
17.0	408.0	15	0.27	13	0.23	15	0.27	71	1.27	262	4.69
20.0	480.0	1	0.02	13	0.23	11	0.20	54	0.97	257	4.60
23.0	552.0	7	0.13	4	0.07	3	0.05	54	0.97	239	4.28
24.0	576.0	15	0.27	16	0.29	11	0.20	62	1.11	270	4.84
27.0	648.0	8	0.14	84	1.50	7	0.13	67	1.20	261	4.67
31.0	744.0	8	0.14	1	0.02	0	0.00	41	0.73	224	4.01
34.0	816.0	3	0.05	3	0.05	3	0.05	39	0.70	213	3.81
50.0	1200.0	19	0.34	11	0.20	0	0.00	0	0.00	235	4.21
Mn, anaerob											
0.0	0.0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
0.0	0.1	5	0.09	4	0.07	7	0.13	7	0.13	5	0.09
0.1	3.0	11	0.20	10	0.18	15	0.27	14	0.26	14	0.26
1.0	24.0	34	0.62	32	0.58	43	0.78	37	0.67	38	0.69
3.0	72.0	64	1.17	64	1.17	78	1.42	66	1.20	69	1.26
6.0	144.0	94	1.71	93	1.69	110	2.00	95	1.73	99	1.80
8.0	192.0	108	1.97	109	1.98	124	2.26	108	1.97	112	2.04
10.0	240.0	122	2.22	122	2.22	134	2.44	117	2.13	125	2.28
13.0	312.0	140	2.55	139	2.53	150	2.73	135	2.46	104	1.89
15.0	360.0	145	2.64	148	2.69	156	2.84	141	2.57	150	2.73
17.0	408.0	154	2.80	154	2.80	163	2.97	150	2.73	160	2.91
20.0	480.0	164	2.99	166	3.02	164	2.99	162	2.95	169	3.08
23.0	552.0	174	3.17	174	3.17	173	3.15	171	3.11	184	3.35
24.0	576.0	181	3.30	188	3.42	191	3.48	188	3.42	206	3.75
27.0	648.0	199	3.62	208	3.79	206	3.75	202	3.68	215	3.91
31.0	744.0	192	3.50	187	3.40	151	2.75	186	3.39	201	3.66
34.0	816.0	21	0.38	198	3.60	134	2.44	178	3.24	153	2.79
50.0	1200.0	214	3.90	230	4.19	71	1.29	159	2.89	243	4.42
Zn, anaerob											
0.0	0.0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
0.0	0.1	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
0.1	3.0	11	0.17	8	0.12	13	0.20	15	0.23	8	0.12
1.0	24.0	5	0.08	3	0.05	1	0.02	1	0.02	5	0.08
3.0	72.0	6	0.09	8	0.12	13	0.20	9	0.14	7	0.11
6.0	144.0	10	0.15	8	0.12	19	0.29	15	0.23	15	0.23
8.0	192.0	7	0.11	11	0.17	20	0.31	28	0.43	13	0.20
10.0	240.0	3	0.05	4	0.06	16	0.25	14	0.21	12	0.18
13.0	312.0	30	0.46	3	0.05	9	0.14	15	0.23	8	0.12
15.0	360.0	3	0.05	5	0.08	6	0.09	17	0.26	13	0.20
17.0	408.0	5	0.08	4	0.06	6	0.09	21	0.32	14	0.21
20.0	480.0	7	0.11	8	0.12	9	0.14	34	0.52	25	0.38
23.0	552.0	38	0.58	20	0.31	21	0.32	33	0.51	22	0.34
24.0	576.0	12	0.18	16	0.25	14	0.21	31	0.47	24	0.37
27.0	648.0	8	0.12	11	0.17	12	0.18	30	0.46	24	0.37
31.0	744.0	12	0.18	12	0.18	11	0.17	31	0.47	26	0.40
34.0	816.0	7	0.11	10	0.15	6	0.09	42	0.64	32	0.49
50.0	1200.0	24	0.37	15	0.23	29	0.44	56	0.86	32	0.49

Tabelle 11-19 : Meßwerte zur Remobilisierung beim Sediment Mühlenberger Loch, anaerobe Bedingungen [n. n. = < Nachweisgrenze, vgl. Kapitel 10.1.3]

		Kontrolle (0 mg/L KB)		0,5 mg/L NTA		2,0 mg/L NTA		0,5 mg/L EDTA		2,0 mg/L EDTA	
Dauer		Konzentration		Konzentration		Konzentration		Konzentration		Konzentration	
[Tage]	[h]	[µg/L]	[µmol/L]	[µg/L]	[µmol/L]	[µg/L]	[µmol/L]	[µg/L]	[µmol/L]	[µg/L]	[µmol/L]
Fe, anaerob											
0.0	0.0	n. n.	n. n.	7	0.13	n. n.	n. n.	8660	155.07	1	0.02
0.0	0.1	5	0.09	7	0.13	8	0.14	10	0.18	12	0.22
0.1	3.0	2	0.04	7	0.13	16	0.29	11	0.20	34	0.61
1.0	24.0	238	4.26	173	3.10	186	3.33	247	4.42	335	6.00
3.0	72.0	968	17.33	861	15.42	n. g.	n. g.	827	14.81	1240	22.20
6.0	144.0	83	1.49	101	1.81	214	3.83	199	3.56	308	5.52
8.0	192.0	95	1.70	58	1.04	136	2.44	116	2.08	280	5.01
10.0	240.0	89	1.59	52	0.93	59	1.06	99	1.77	228	4.08
13.0	312.0	98	1.76	51	0.91	40	0.72	110	1.97	244	4.37
15.0	360.0	71	1.27	30	0.54	113	2.02	91	1.63	233	4.17
17.0	408.0	84	1.50	31	0.56	41	0.73	104	1.86	226	4.05
20.0	480.0	69	1.24	35	0.63	43	0.77	121	2.17	212	3.80
23.0	552.0	50	0.90	19	0.34	27	0.48	114	2.04	179	3.21
24.0	576.0	67	1.20	31	0.56	39	0.70	135	2.42	210	3.76
27.0	648.0	59	1.06	26	0.47	35	0.63	167	2.99	195	3.49
31.0	744.0	39	0.70	10	0.18	18	0.32	127	2.27	170	3.04
34.0	816.0	10	0.18	5	0.09	6	0.11	47	0.84	137	2.45
50.0	1200.0	28	0.50	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00
Mn, anaerob											
0.0	0.0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	28	0.51	n. n.	n. n.
0.0	0.1	38	0.69	39	0.71	42	0.76	37	0.67	38	0.69
0.1	3.0	142	2.59	137	2.49	138	2.51	133	2.42	133	2.42
1.0	24.0	389	7.08	382	6.95	379	6.90	306	5.57	366	6.66
3.0	72.0	664	12.09	665	12.11	673	12.25	540	9.83	653	11.89
6.0	144.0	884	16.09	883	16.07	875	15.93	732	13.32	859	15.64
8.0	192.0	979	17.82	994	18.09	985	17.93	819	14.91	952	17.33
10.0	240.0	1050	19.11	1050	19.11	1070	19.48	912	16.60	964	17.55
13.0	312.0	1150	20.93	1170	21.30	1180	21.48	1000	18.20	1130	20.57
15.0	360.0	1220	22.21	1210	22.03	1240	22.57	1040	18.93	1180	21.48
17.0	408.0	1300	23.66	1270	23.12	1310	23.85	1050	19.11	1250	22.75
20.0	480.0	1350	24.57	1350	24.57	1360	24.76	1080	19.66	1130	20.57
23.0	552.0	1420	25.85	1410	25.67	1420	25.85	1130	20.57	1400	25.48
24.0	576.0	1640	29.85	1610	29.31	1620	29.49	1330	24.21	1580	28.76
27.0	648.0	1690	30.76	1690	30.76	1670	30.40	1330	24.21	1600	29.12
31.0	744.0	1500	27.30	1520	27.67	1530	27.85	1220	22.21	1470	26.76
34.0	816.0	1510	27.49	1630	29.67	1630	29.67	1330	24.21	1490	27.12
50.0	1200.0	1810	32.95	1790	32.58	971	17.67	1430	26.03	3	0.06
Zn, anaerob											
0.0	0.0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
0.0	0.1	4	0.06	4	0.06	18	0.28	6	0.09	38	0.58
0.1	3.0	2	0.03	12	0.18	27	0.41	9	0.14	8	0.12
1.0	24.0	3	0.05	5	0.08	15	0.23	5	0.08	7	0.11
3.0	72.0	4	0.06	7	0.11	17	0.26	7	0.11	11	0.17
6.0	144.0	10	0.15	8	0.12	16	0.24	10	0.15	12	0.18
8.0	192.0	7	0.11	8	0.12	12	0.18	9	0.14	13	0.20
10.0	240.0	5	0.08	7	0.11	11	0.17	8	0.12	13	0.20
13.0	312.0	6	0.09	8	0.12	8	0.12	11	0.17	9	0.14
15.0	360.0	1	0.02	2	0.03	3	0.05	22	0.34	14	0.21
17.0	408.0	2	0.03	1	0.02	3	0.05	5	0.08	10	0.15
20.0	480.0	5	0.08	6	0.09	8	0.12	9	0.14	8	0.12
23.0	552.0	16	0.24	9	0.14	13	0.20	12	0.18	17	0.26
24.0	576.0	7	0.11	8	0.12	9	0.14	12	0.18	18	0.28
27.0	648.0	7	0.11	5	0.08	7	0.11	13	0.20	14	0.21
31.0	744.0	6	0.09	5	0.08	9	0.14	23	0.35	17	0.26
34.0	816.0	6	0.09	6	0.09	8	0.12	3	0.05	23	0.35
50.0	1200.0	22	0.34	35	0.54	26	0.40	15	0.23	20	0.31

Tabelle 11-20 : Meßwerte zur Remobilisierung beim Sediment Glüsing, aerobe Bedingungen
 [n. n. = < Nachweisgrenze, vgl. Kapitel 10.1.3]

	Kontrolle (0 mg/L KB)		0,5 mg/L NTA		2,0 mg/L NTA		0,5 mg/L EDTA		2,0 mg/L EDTA	
Dauer [Tage]	Konzentration		Konzentration		Konzentration		Konzentration		Konzentration	
	[mg/L]	[µmol/L]	[mg/L]	[µmol/L]	[mg/L]	[µmol/L]	[mg/L]	[µmol/L]	[mg/L]	[µmol/L]
Fe, aerob										
0.0	0.006	0.107	0.001	0.018	0.005	0.090	0.001	0.018	0.001	0.018
0.1	0.004	0.072	0.027	0.483	0.011	0.197	0.005	0.090	0.014	0.251
1.0	0.006	0.107	0.044	0.788	0.043	0.770	0.014	0.251	0.037	0.663
2.0	0.019	0.340	0.043	0.770	0.055	0.985	0.017	0.304	0.047	0.842
3.0	0.006	0.107	0.035	0.627	0.062	1.110	0.022	0.394	0.057	1.021
4.0	0.007	0.125	0.033	0.591	0.068	1.218	0.022	0.394	0.058	1.039
7.0	0.003	0.054	0.006	0.107	0.058	1.039	0.019	0.340	0.059	1.056
9.0	0.010	0.179	0.005	0.090	0.010	0.179	0.022	0.394	0.062	1.110
11.0	0.049	0.200	0.018	0.322	0.016	0.286	0.026	0.466	0.083	1.486
15.0	0.010	0.179	0.005	0.090	0.009	0.161	0.018	0.322	0.083	1.486
18.0	0.003	0.054	0.004	0.072	0.005	0.090	0.014	0.251	0.078	1.397
23.0	0.009	0.161	0.002	0.036	0.006	0.107	0.010	0.179	0.079	1.415
28.0	0.008	0.143	0.004	0.072	0.003	0.054	0.009	0.161	0.088	1.576
Mn, aerob										
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.018
0.1	0.006	0.109	0.013	0.237	0.010	0.182	0.011	0.200	0.015	0.273
1.0	0.022	0.400	0.031	0.564	0.028	0.510	0.031	0.564	0.038	0.692
2.0	0.035	0.637	0.045	0.819	0.039	0.710	0.037	0.673	0.050	0.910
3.0	0.045	0.819	0.054	0.983	0.042	0.764	0.036	0.655	0.057	1.038
4.0	0.051	0.928	0.060	1.092	0.045	0.819	0.037	0.673	0.065	1.183
7.0	0.060	1.092	0.066	1.201	0.047	0.856	0.042	0.764	0.077	1.402
9.0	0.069	1.256	0.071	1.292	0.049	0.892	0.044	0.801	0.085	1.547
11.0	0.073	1.329	0.084	1.529	0.056	1.019	0.042	0.764	0.099	1.802
15.0	0.066	1.201	0.067	1.220	0.048	0.874	0.034	0.619	0.085	1.547
18.0	0.056	1.019	0.064	1.165	0.040	0.728	0.026	0.473	0.071	1.292
23.0	0.055	1.001	0.071	1.292	0.040	0.728	0.028	0.510	0.064	1.165
28.0	0.053	0.965	0.069	1.256	0.042	0.764	0.029	0.528	0.063	1.147
Zn, aerob										
0.0	0.015	0.227	0.013	0.194	0.012	0.187	0.012	0.185	0.002	0.032
0.1	0.018	0.277	0.029	0.437	0.033	0.501	0.017	0.265	0.006	0.088
1.0	0.016	0.251	0.036	0.544	0.035	0.542	0.025	0.378	0.024	0.362
2.0	-	-	0.047	0.722	0.049	0.746	0.030	0.452	0.030	0.457
3.0	0.032	0.493	0.070	1.070	0.062	0.946	0.045	0.683	0.044	0.674
4.0	0.030	0.461	0.066	1.003	0.075	1.140	0.048	0.731	0.054	0.822
7.0	0.033	0.497	0.063	0.967	0.094	1.430	0.078	1.187	0.076	1.167
9.0	0.039	0.590	0.054	0.821	0.067	1.029	0.084	1.280	0.089	1.358
11.0	0.062	0.945	0.075	1.144	0.078	1.196	0.112	1.718	0.129	1.975
15.0	0.048	0.727	0.059	0.896	0.077	1.173	0.115	1.757	0.137	2.089
18.0	0.036	0.556	0.047	0.718	0.044	0.671	0.101	1.547	0.126	1.920
23.0	0.044	0.668	0.044	0.680	0.043	0.658	0.110	1.684	0.143	2.188
28.0	0.045	0.682	0.051	0.775	0.051	0.774	0.117	1.791	0.158	2.417

Tabelle 11-21 : Meßwerte zur Remobilisierung beim Sediment Mühlenberger Loch, aerobe Bedingungen [n. n. = < Nachweisgrenze, vgl. Kapitel 10.1.3]

	Kontrolle (0 mg/L KB)		0,5 mg/L NTA		2,0 mg/L NTA		0,5 mg/L EDTA		2,0 mg/L EDTA	
Dauer [Tage]	Konzentration		Konzentration		Konzentration		Konzentration		Konzentration	
	[mg/L]	[µmol/L]	[mg/L]	[µmol/L]	[mg/L]	[µmol/L]	[mg/L]	[µmol/L]	[mg/L]	[µmol/L]
Fe, aerob										
0.0	0.002	0.036	0.001	0.018	0.016	0.286	0.001	0.018	0.001	0.018
0.1	0.003	0.054	0.052	0.931	0.012	0.215	0.004	0.072	0.005	0.090
1.0	0.001	0.018	0.059	1.056	0.042	0.752	0.008	0.143	0.012	0.215
2.0	0.005	0.090	0.019	0.340	0.059	1.056	0.020	0.358	0.015	0.269
3.0	0.006	0.107	0.020	0.358	0.065	1.164	0.012	0.215	0.020	0.358
4.0	0.004	0.072	0.017	0.304	0.074	1.325	0.016	0.286	0.023	0.412
7.0	n. g.	n. g.	0.006	0.107	0.053	0.949	0.015	0.269	0.032	0.573
9.0	0.002	0.036	0.006	0.107	0.030	0.537	0.015	0.269	n. g.	n. g.
11.0	0.006	0.107	0.008	0.143	0.007	0.125	0.018	0.322	0.048	0.859
15.0	0.002	0.036	0.005	0.090	0.004	0.072	0.041	0.197	0.011	0.734
18.0	0.003	0.054	0.005	0.090	0.003	0.054	0.010	0.179	0.037	0.663
23.0	0.003	0.054	0.006	0.107	0.002	0.036	0.011	0.197	0.032	0.573
28.0	0.004	0.072	0.004	0.072	0.005	0.090	0.010	0.179	0.034	0.609
Mn, aerob										
0.0	0.001	0.012	0.000	0.008	0.000	0.004	0.000	0.003	0.001	0.012
0.1	0.059	1.067	0.118	2.156	0.072	1.311	0.058	1.048	0.062	1.125
1.0	0.295	5.367	0.773	14.071	0.338	6.148	0.314	5.722	0.333	6.066
2.0	0.438	7.980	0.920	16.742	0.521	9.489	0.485	8.825	0.510	9.280
3.0	0.523	9.519	0.984	17.904	0.634	11.548	0.626	11.393	0.633	11.530
4.0	0.621	11.312	1.030	18.747	0.732	13.320	0.719	13.086	0.719	13.093
7.0	n. g.	n. g.	1.065	19.389	0.861	15.667	0.891	16.216	0.917	16.689
9.0	0.477	8.686	1.102	20.059	0.817	14.869	0.989	18.004	0.971	17.671
11.0	0.495	9.017	1.198	21.806	0.855	15.558	1.146	20.860	1.131	20.587
15.0	0.469	8.531	1.124	20.459	0.664	12.085	1.182	21.515	1.213	22.079
18.0	0.464	8.453	1.002	18.240	0.576	10.489	1.139	20.723	1.068	19.440
23.0	0.496	9.023	0.973	17.710	0.550	10.002	1.189	21.640	1.140	20.747
28.0	0.521	9.485	0.945	17.197	0.506	9.208	1.233	22.451	1.253	22.813
Zn, aerob										
0.0	0.016	0.245	0.024	0.367	0.022	0.337	0.009	0.138	0.001	0.015
0.1	0.015	0.229	0.026	0.398	0.027	0.413	0.014	0.214	0.005	0.077
1.0	0.009	0.138	0.033	0.505	0.028	0.428	0.012	0.184	0.009	0.138
2.0	0.015	0.229	0.054	0.826	0.040	0.612	0.043	0.658	0.021	0.321
3.0	0.024	0.367	0.059	0.902	0.055	0.841	0.020	0.306	0.035	0.535
4.0	0.012	0.184	0.066	1.010	0.056	0.857	0.019	0.291	0.038	0.581
7.0	n. g.	n. g.	0.028	0.428	0.094	1.438	0.029	0.444	0.061	0.933
9.0	0.016	0.245	0.031	0.474	0.086	1.315	0.038	0.581	0.070	1.071
11.0	0.030	0.459	0.042	0.642	0.080	1.224	0.055	0.841	0.105	1.606
15.0	0.027	0.413	0.033	0.505	0.044	0.673	0.066	1.010	n. g.	n. g.
18.0	0.014	0.214	0.026	0.398	0.028	0.428	0.055	0.841	0.112	1.713
23.0	0.015	0.229	0.026	0.398	0.027	0.413	0.061	0.933	0.139	2.126
28.0	0.016	0.245	0.027	0.413	0.028	0.428	0.071	1.086	0.155	2.371

11.5 Werte zu Kapitel 6 (stark belastete Sedimente)

Tabelle 11-22 : Dokumentation der Meßwerte zum Versuch mit Baldeney-See-Sediment (Abbildungen in Kapitel 6) [Es werden die durch ICP-OES-Messung erhaltenen Konzentrationen mit den relativen Standardabweichung (RSD) der dreifachen Messung der Einzelprobe dargestellt. Es ist dabei zu beachten, daß die Werte in vielen Fällen die Nachweisgrenze des jeweiligen Elementes unterschreiten (was in der Auswertung auch entsprechend berücksichtigt wurde, s. Kapitel 6.2.1 und 10.1.3).

		Anaerob 0 µmol/L KB			Anaerob 5,37 µmol/L EDTA			Aerob 0 µmol/L KB			Aerob 5,37 µmol/L EDTA		
Zeit		Konzentration		RSD	Konzentration		RSD	Konzentration		RSD	Konzentration		RSD
[Tage]	[h]	[mg/L]	[µmol/L]	[%]	[mg/L]	[µmol/L]	[%]	[mg/L]	[µmol/L]	[%]	[mg/L]	[µmol/L]	[%]
Cd (Baldeney-See)													
0	0	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.003	84	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-
0	1	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.003	111	<0.001	0.001	513	<0.001	0.008	105
0	4	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.002	229	<0.001	0.003	121	<0.001	<0.001	-
1	24	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.004	123	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.002	271
2	47	<0.001	0.006	62	<0.001	0.006	84	<0.001	0.007	61	<0.001	<0.001	-
5	115	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.007	114
7	161	<0.001	0.004	89	<0.001	0.003	38	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.006	101
8	185	<0.001	0.004	126	<0.001	0.004	97	<0.001	0.002	289	<0.001	0.002	407
9	211	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.005	104	<0.001	0.005	93
12	283	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.001	330	<0.001	0.007	160	0.002	0.018	51
15	358	<0.001	0.006	59	<0.001	<0.001	-	0.001	0.010	66	0.002	0.016	60
19	452	<0.001	0.001	502	<0.001	0.004	14	0.002	0.013	12	0.003	0.023	7
21	503	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.007	59	<0.001	0.005	53	0.004	0.034	7
26	619	<0.001	0.002	359	<0.001	<0.001	-	0.001	0.011	46	0.003	0.025	11
Cu (Baldeney-See)													
0	0	<0.001	0.018	59	<0.001	0.015	176	0.001	0.016	182	<0.001	0.011	299
0	1	<0.001	0.014	46	<0.001	0.012	46	0.007	0.101	3	0.004	0.059	23
0	4	<0.001	0.019	119	<0.001	0.012	180	0.003	0.039	61	0.004	0.065	22
1	24	<0.001	0.027	126	<0.001	0.023	81	0.001	0.020	79	0.003	0.041	34
2	47	<0.001	0.028	26	<0.001	0.040	36	<0.001	<0.001	-	0.003	0.043	48
5	115	<0.001	0.035	39	<0.001	0.027	42	0.001	0.021	61	0.005	0.076	36
7	161	<0.001	0.019	96	<0.001	0.025	45	0.002	0.023	109	0.005	0.074	29
8	185	<0.001	0.010	149	<0.001	0.021	48	0.003	0.043	29	0.007	0.112	15
9	211	<0.001	0.026	46	<0.001	0.024	61	0.004	0.055	4	0.010	0.150	4
12	283	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.016	103	0.004	0.065	24	0.011	0.164	8
15	358	0.001	0.016	206	0.001	0.019	76	0.004	0.065	35	0.015	0.231	9
19	452	<0.001	0.006	178	0.002	0.024	79	0.004	0.065	14	0.018	0.268	8
21	503	0.002	0.027	164	0.002	0.032	22	0.010	0.065	4	0.038	0.280	2
26	619	0.002	0.031	48	0.002	0.036	52	0.005	0.079	47	0.019	0.296	3
Fe (Baldeney-See)													
0	0	0.006	0.115	11	0.001	0.020	41	0.005	0.095	6	0.001	0.025	39
0	1	0.004	0.073	27	0.010	0.173	14	0.006	0.103	23	0.010	0.184	11
0	4	0.005	0.097	11	0.035	0.629	2	0.006	0.116	9	0.010	0.176	9
1	24	0.139	2.495	2	0.238	4.254	2	0.006	0.105	11	0.015	0.262	11
2	47	0.314	5.618	2	0.428	7.665	2	0.005	0.088	16	0.025	0.449	5
5	115	0.042	0.749	2	0.215	3.842	1	0.005	0.080	9	0.034	0.611	2
7	161	0.014	0.254	7	0.035	2.500	4	0.006	0.108	4	0.015	0.271	7
8	185	0.028	0.504	5	0.083	2.000	5	0.009	0.163	3	0.018	0.316	2
9	211	0.042	0.754	7	0.131	2.340	2	0.006	0.102	18	0.020	0.362	4
12	283	0.042	0.756	1	0.161	2.877	2	0.008	0.145	1	0.030	0.532	6
15	358	0.019	0.335	5	0.487	8.711	1	0.011	0.187	6	0.038	0.685	3
19	452	0.017	0.305	5	0.124	2.226	2	0.020	0.362	5	0.025	0.444	6
21	503	0.020	0.356	6	0.355	2.000	2	0.016	0.279	12	0.028	0.508	3
26	619	0.022	0.391	1	0.104	1.855	3	0.044	0.794	2	0.026	0.471	2
Mn (Baldeney-See)													
0	0	0.001	0.025	6	0.001	0.022	7	0.001	0.021	16	0.003	0.056	4
0	1	0.011	0.203	3	0.013	0.235	4	0.010	0.174	1	0.014	0.248	3
0	4	0.025	0.455	3	0.030	0.553	1	0.020	0.362	4	0.025	0.459	2
1	24	0.077	1.404	1	0.084	1.530	2	0.043	0.790	1	0.058	1.063	1
2	47	0.122	2.223	2	0.118	2.143	2	0.063	1.142	1	0.083	1.509	1
5	115	0.189	3.442	1	0.193	3.507	1	0.092	1.665	1	0.113	2.062	2
7	161	0.178	3.238	2	0.205	3.737	1	0.085	1.550	1	0.104	1.890	2
8	185	0.209	3.800	2	0.234	4.265	2	0.093	1.690	3	0.108	1.963	1
9	211	0.229	4.173	1	0.249	4.525	1	0.096	1.737	1	0.104	1.892	2
12	283	0.242	4.412	1	0.255	4.637	1	0.104	1.889	2	0.097	1.761	1
15	358	0.259	4.707	1	0.293	5.327	1	0.104	1.896	2	0.074	1.345	1
19	452	0.261	4.752	2	0.301	5.486	0	0.088	1.596	1	0.053	0.967	1
21	503	0.260	4.733	2	0.313	5.697	1	0.089	1.611	2	0.048	0.870	1
26	619	0.287	5.223	1	0.318	5.781	1	0.101	1.845	1	0.036	0.650	3

Anhang B: Dokumentation der Meßwerte

Fortsetzung von Tabelle 11-22

		Anaerob			Anaerob			Aerob			Aerob		
		0 µmol/L KB			5,37 µmol/L EDTA			0 µmol/L KB			5,37 µmol/L EDTA		
Zeit		Konzentration		RSD	Konzentration		RSD	Konzentration		RSD	Konzentration		RSD
[Tage]	[h]	[mg/L]	[µmol/L]	[%]	[mg/L]	[µmol/L]	[%]	[mg/L]	[µmol/L]	[%]	[mg/L]	[µmol/L]	[%]
Ni (Baldeney-See)													
0	0	0.003	0.048	26	0.001	0.024	83	0.002	0.038	45	0.003	0.050	27
0	1	<0.001	0.008	154	0.001	0.021	35	0.003	0.053	29	0.003	0.054	13
0	4	<0.001	0.009	131	0.002	0.032	78	0.006	0.096	26	0.004	0.070	10
1	24	0.002	0.031	15	0.002	0.040	22	0.006	0.103	23	0.004	0.062	31
2	47	0.002	0.039	41	0.003	0.056	44	0.006	0.109	5	0.005	0.080	23
5	115	0.003	0.054	27	0.003	0.047	86	0.006	0.106	22	0.010	0.175	14
7	161	0.002	0.036	110	0.004	0.059	37	0.008	0.136	7	0.011	0.184	15
8	185	0.003	0.043	39	0.003	0.054	6	0.011	0.189	9	0.012	0.202	13
9	211	0.001	0.017	77	0.003	0.057	39	0.007	0.126	17	0.012	0.201	7
12	283	0.002	0.031	120	0.004	0.061	42	0.012	0.200	9	0.015	0.250	5
15	358	0.003	0.043	59	0.005	0.076	12	0.012	0.208	12	0.018	0.298	9
19	452	0.003	0.057	18	0.006	0.095	37	0.007	0.127	16	0.017	0.289	3
21	503	0.003	0.042	34	0.007	0.110	17	0.010	0.170	4	0.020	0.334	12
26	619	0.005	0.086	9	0.009	0.159	11	0.013	0.216	10	0.020	0.341	16
P (Baldeney-See)													
0	0	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	0.006	0.208	113
0	1	0.013	0.421	47	0.014	0.438	173	0.004	0.118	198	<0.001	<0.001	-
0	4	0.037	1.180	78	0.033	1.068	74	<0.001	<0.001	-	0.005	0.162	267
1	24	0.059	1.908	6	0.148	4.790	13	0.018	0.594	218	0.044	1.413	52
2	47	0.220	7.111	15	0.291	9.379	11	0.037	1.193	30	0.049	1.592	26
5	115	0.415	13.411	5	0.467	15.060	8	0.109	3.515	28	0.135	4.371	31
7	161	0.647	20.893	13	0.589	19.021	4	0.135	4.364	8	0.140	4.504	13
8	185	0.698	22.543	9	0.610	19.694	4	0.139	4.501	32	0.187	6.051	14
9	211	0.739	23.862	8	0.792	25.565	10	0.164	5.306	10	0.225	7.251	10
12	283	0.914	29.495	4	0.852	27.494	4	0.206	6.663	10	0.262	8.450	12
15	358	1.200	38.732	9	1.330	42.928	8	0.265	8.546	8	0.340	10.991	13
19	452	1.285	41.488	7	1.307	42.210	9	0.367	11.846	7	0.348	11.220	1
21	503	1.444	46.605	4	1.440	46.487	4	0.358	11.544	3	0.403	13.015	10
26	619	1.167	42.000	9	1.151	43.000	5	0.400	12.922	4	0.397	12.805	5
Pb (Baldeney-See)													
0	0	0.008	0.039	129	0.006	0.028	34	0.007	0.034	33	<0.001	<0.001	-
0	1	0.003	0.014	96	0.003	0.013	145	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-
0	4	0.002	0.012	234	0.008	0.038	54	0.006	0.030	65	<0.001	<0.001	-
1	24	<0.001	<0.001	-	0.008	0.039	64	0.005	0.023	90	0.013	0.061	11
2	47	0.003	0.013	352	0.007	0.032	39	0.005	0.022	118	0.002	0.009	513
5	115	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	0.002	0.009	189
7	161	0.009	0.045	70	0.002	0.011	287	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-
8	185	0.002	0.010	152	<0.001	<0.001	-	0.003	0.014	272	0.001	0.006	413
9	211	0.007	0.034	106	0.011	0.053	72	0.003	0.012	165	0.005	0.024	21
12	283	0.014	0.069	45	0.003	0.014	28	0.001	0.005	636	<0.001	0.002	2 672
15	358	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	0.004	0.019	129	0.012	0.058	28
19	452	0.004	0.020	51	0.007	0.034	31	0.010	0.046	90	<0.001	<0.001	-
21	503	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	0.005	0.022	38	0.010	0.050	107
26	619	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	0.002	0.009	258	0.008	0.038	80

Fortsetzung von Tabelle 11-22

		Anaerob 0 µmol/L KB			Anaerob 5,37 µmol/L EDTA			Aerob 0 µmol/L KB			Aerob 5,37 µmol/L EDTA		
Zeit		Konzentration		RSD	Konzentration		RSD	Konzentration		RSD	Konzentration		RSD
[Tage]	[h]	[mg/L]	[µmol/L]	[%]	[mg/L]	[µmol/L]	[%]	[mg/L]	[µmol/L]	[%]	[mg/L]	[µmol/L]	[%]
Zn (Baldeney-See)													
0	0	0.024	0.359	4	0.021	0.313	8	0.006	0.089	7	0.009	0.139	11
0	1	0.019	0.296	6	0.030	0.455	4	0.012	0.184	3	0.011	0.168	8
0	4	0.013	0.198	6	0.025	0.388	1	0.009	0.136	10	0.012	0.190	2
1	24	0.008	0.120	14	0.023	0.354	9	0.010	0.147	9	0.019	0.284	7
2	47	0.007	0.105	6	0.023	0.344	1	0.013	0.203	6	0.031	0.479	2
5	115	0.003	0.050	33	0.022	0.332	3	0.031	0.467	7	0.101	1.544	1
7	161	0.004	0.062	15	0.020	0.299	4	0.015	0.221	13	0.125	1.911	2
8	185	0.005	0.074	17	0.020	0.313	6	0.033	0.499	3	0.157	2.406	1
9	211	0.018	0.274	8	0.022	0.329	2	0.041	0.630	4	0.176	2.694	1
12	283	0.005	0.078	4	0.019	0.291	7	0.071	1.085	2	0.253	3.876	1
15	358	0.003	0.053	31	0.021	0.328	1	0.091	1.385	2	0.292	4.458	1
19	452	<0.001	0.013	129	0.017	0.266	4	0.068	1.040	2	0.317	4.854	2
21	503	0.005	0.077	22	0.020	0.305	4	0.071	1.089	2	0.361	5.518	1
26	619	0.008	0.120	7	0.043	0.650	1	0.093	1.417	0	0.324	5.200	1
Zeit		Konzentration		RSD	Konzentration		RSD	Konzentration		RSD	Konzentration		RSD
[Tage]	[h]	[mg/L]	[mmol/L]	[%]	[mg/L]	[mmol/L]	[%]	[mg/L]	[mmol/L]	[%]	[mg/L]	[mmol/L]	[%]
S (Baldeney-See)													
0	0	21.466	0.670	2	20.296	0.633	4	19.307	0.602	2	21.043	0.656	2
0	1	20.913	0.652	2	20.236	0.631	1	19.640	0.613	2	20.294	0.633	3
0	4	21.180	0.661	2	20.266	0.632	0	21.380	0.667	2	20.495	0.639	1
1	24	21.063	0.657	1	19.746	0.616	4	20.674	0.645	2	21.422	0.668	1
2	47	21.173	0.660	2	19.731	0.615	1	21.238	0.662	3	21.686	0.676	1
5	115	20.789	0.648	1	19.810	0.618	2	22.615	0.705	1	21.493	0.670	1
7	161	21.084	0.658	1	19.933	0.622	0	21.637	0.675	1	22.504	0.702	0
8	185	20.122	0.628	2	19.010	0.593	2	21.694	0.677	1	22.732	0.709	1
9	211	20.051	0.625	1	19.402	0.605	1	21.121	0.659	2	21.882	0.683	3
12	283	18.924	0.590	1	17.176	0.536	0	21.709	0.677	1	22.298	0.696	1
15	358	18.184	0.567	2	18.347	0.572	3	23.877	0.745	1	23.849	0.744	4
19	452	16.722	0.522	1	17.055	0.532	2	23.960	0.747	2	23.684	0.739	3
21	503	16.781	0.523	2	17.024	0.531	1	24.794	0.773	1	24.313	0.758	3
26	619	16.424	0.512	1	17.550	0.547	1	23.903	0.746	0	24.106	0.752	2

Tabelle 11-23 : Dokumentation der Meßwerte zum Versuch mit Mulde 2-Sediment (Abbildungen in Kapitel 6) [Es werden die durch ICP-OES-Messung erhaltenen Konzentrationen mit den relativen Standardabweichung (RSD) der dreifachen Messung der Einzelprobe dargestellt. Es ist hierbei zu beachten, daß die Werte in vielen Fällen die Nachweisgrenze des jeweiligen Elementes unterschreiten (was in der Auswertung auch entsprechend berücksichtigt wurde, s. Kapitel 6.2.1 und 10.1.3).

	Kontrolle (0 mg/L KB)			2,13 µmol/L NTA			8,51 µmol/L NTA			1,34 µmol/L EDTA			5,37 µmol/L EDTA			
Zeit [Tage]	Konzentration [mg/L]	RSD [%]	Konzentration [µmol/L]	RSD [%]	Konzentration [mg/L]	RSD [%]	Konzentration [µmol/L]	RSD [%]	Konzentration [mg/L]	RSD [%]	Konzentration [µmol/L]	RSD [%]	Konzentration [mg/L]	RSD [%]	Konzentration [µmol/L]	RSD [%]
Cd, anaerob, (Mulde 2)																
0.00	<0.001	0.002	94	<0.001	0.006	60	<0.001	0.002	76	<0.001	0.005	63	<0.001	0.003	156	
0.01	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.002	270	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.003	108	<0.001	0.004	103	
0.06	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.003	86	<0.001	0.005	35	
0.67	<0.001	0.001	249	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.003	73	<0.001	0.005	42	
1.13	<0.001	0.003	32	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.002	91	<0.001	0.004	155	
2.04	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.001	209	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.001	67	<0.001	<0.001	-	
3.08	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.002	156	
3.96	<0.001	0.003	33	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	
5.83	<0.001	0.004	45	<0.001	0.006	126	<0.001	0.003	41	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.001	62	
7.75	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.001	90	
11.75	<0.001	0.007	27	<0.001	0.003	179	<0.001	0.005	42	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	
12.92	0.001	0.012	61	<0.001	0.003	98	<0.001	0.003	186	<0.001	0.002	243	<0.001	<0.001	-	
14.67	0.002	0.014	13	<0.001	0.005	101	<0.001	0.003	113	<0.001	0.002	172	<0.001	<0.001	-	
17.96	<0.001	0.004	156	<0.001	0.001	674	<0.001	0.006	101	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	
20.71	0.001	0.010	18	<0.001	0.004	114	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.002	274	
26.96	<0.001	0.002	134	<0.001	0.002	160	<0.001	0.007	48	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	
36.00	<0.001	0.008	41	<0.001	0.006	84	<0.001	0.005	143	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	
42.00	<0.001	0.005	73	<0.001	0.004	79	<0.001	0.002	175	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.002	34	
Cd, aerob, (Mulde 2)																
0.00	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.003	28	
0.01	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.004	44	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.004	194	
0.06	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.005	45	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.003	39	
0.67	<0.001	0.002	198	<0.001	0.006	38	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.003	21	
1.13	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.003	77	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	
2.04	<0.001	0.004	19	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.003	127	
3.08	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.003	189	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.004	122	
3.96	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.005	49	<0.001	0.003	74	<0.001	<0.001	-	0.001	0.010	26	
5.83	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.004	169	<0.001	0.002	164	<0.001	0.001	498	0.001	0.011	34	
7.75	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.007	24	<0.001	0.006	110	0.001	0.013	45	0.002	0.015	12	
11.75	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.001	217	<0.001	0.004	95	<0.001	0.005	48	0.004	0.038	13	
12.92	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.004	12	<0.001	0.009	54	0.002	0.020	15	0.006	0.053	9	
14.67	<0.001	0.004	88	<0.001	0.003	149	0.003	0.023	7	<0.001	0.008	10	0.006	0.053	18	
17.96	<0.001	0.002	357	<0.001	0.002	27	<0.001	0.007	42	0.003	0.023	36	0.007	0.060	3	
20.71	<0.001	0.006	52	<0.001	0.002	136	<0.001	0.008	39	0.003	0.027	14	0.007	0.060	5	
26.96	<0.001	0.004	62	<0.001	0.011	55	<0.001	0.007	69	0.004	0.038	6	0.008	0.068	14	
36.00	<0.001	0.002	122	<0.001	0.006	31	<0.001	0.006	87	0.006	0.051	14	0.012	0.108	8	
42.00	<0.001	0.002	231	<0.001	0.006	60	<0.001	0.003	98	0.006	0.052	18	0.012	0.107	7	
Cu, anaerob, (Mulde 2)																
0.00	0.011	0.171	7	0.002	0.029	2	0.002	0.032	70	0.008	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	
0.01	0.003	0.048	63	0.002	0.037	71	<0.001	0.003	420	0.009	<0.001	-	0.004	0.066	47	
0.06	0.005	0.075	43	0.002	0.031	97	<0.001	0.008	180	0.006	0.089	41	0.004	0.054	17	
0.67	0.004	0.056	47	0.003	0.046	23	<0.001	0.007	295	0.008	<0.001	-	0.001	0.016	191	
1.13	0.003	0.052	16	0.002	0.030	67	<0.001	<0.001	-	0.004	0.063	32	<0.001	0.007	481	
2.04	0.002	0.028	46	<0.001	0.008	106	<0.001	<0.001	-	0.003	0.048	36	<0.001	<0.001	-	
3.08	0.002	0.035	57	0.002	0.024	56	<0.001	0.008	150	<0.001	0.003	629	<0.001	<0.001	-	
3.96	0.002	0.034	19	0.002	0.026	29	0.001	0.021	39	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	
5.83	0.003	0.045	57	<0.001	0.002	837	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	
7.75	<0.001	0.007	168	<0.001	0.006	745	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	
11.75	<0.001	0.010	85	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.002	1 422	<0.001	0.011	62	
12.92	0.004	0.053	22	0.002	0.027	113	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	
14.67	0.004	0.062	20	0.010	<0.001	-	0.002	0.031	73	<0.001	<0.001	-	0.001	0.019	155	
17.96	0.002	0.024	87	0.002	0.030	69	0.002	0.037	64	0.001	0.017	183	<0.001	<0.001	-	
20.71	0.003	0.042	17	<0.001	0.011	197	0.001	0.020	102	<0.001	<0.001	-	0.001	0.017	55	
26.96	0.001	0.018	35	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.013	183	<0.001	0.007	433	<0.001	<0.001	-	
36.00	0.001	0.015	140	<0.001	<0.001	-	0.002	0.029	75	0.002	0.033	50	<0.001	<0.001	-	
42.00	<0.001	0.012	220	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.003	443	<0.001	<0.001	-	

	Kontrolle (0 mg/L KB)			2,13 µmol/L NTA			8,51 µmol/L NTA			1,34 µmol/L EDTA			5,37 µmol/L EDTA		
Zeit [Tage]	Konzentration		RSD	Konzentration		RSD	Konzentration		RSD	Konzentration		RSD	Konzentration		RSD
	[mg/L]	[µmol/L]	[%]	[mg/L]	[µmol/L]	[%]	[mg/L]	[µmol/L]	[%]	[mg/L]	[µmol/L]	[%]	[mg/L]	[µmol/L]	[%]
Cu, aerob, (Mulde 2)															
0.00	<0.001	<0.001	-	0.001	0.021	90	0.002	0.030	58	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-
0.01	<0.001	<0.001	-	0.003	0.044	18	<0.001	0.005	268	<0.001	0.006	212	<0.001	<0.001	-
0.06	<0.001	<0.001	-	0.002	0.029	97	<0.001	<0.001	-	0.002	0.027	84	<0.001	<0.001	-
0.67	<0.001	<0.001	-	0.002	0.032	169	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.011	100	<0.001	<0.001	-
1.13	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-
2.04	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.014	74	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-
3.08	<0.001	<0.001	-	0.002	0.029	8	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.001	1453	<0.001	<0.001	-
3.96	<0.001	<0.001	-	0.001	0.021	92	<0.001	0.007	182	<0.001	0.012	182	<0.001	0.009	123
5.83	<0.001	<0.001	-	0.001	0.017	104	0.002	0.032	44	<0.001	0.003	832	<0.001	<0.001	-
7.75	<0.001	<0.001	-	0.002	0.036	77	0.003	0.047	21	0.001	0.020	92	<0.001	0.002	315
11.75	0.001	0.017	21	0.001	0.018	159	0.002	0.035	68	0.001	0.016	117	0.004	0.053	27
12.92	0.002	0.030	60	0.002	0.024	103	<0.001	0.004	381	0.003	0.051	50	0.007	0.112	28
14.67	0.001	0.020	79	0.006	0.092	28	0.009	0.139	13	0.002	0.034	59	0.006	0.093	16
17.96	0.002	0.034	126	0.002	0.023	194	<0.001	<0.001	-	0.002	0.033	57	0.006	0.097	4
20.71	0.003	0.043	28	0.003	0.039	22	0.002	0.030	152	0.002	0.036	58	0.005	0.069	46
26.96	0.003	0.040	17	0.004	0.057	31	0.001	0.018	144	0.004	0.057	32	0.009	0.133	4
36.00	0.004	0.053	53	0.005	0.078	5	<0.001	0.010	121	0.005	0.076	18	0.011	0.162	9
42.00	0.009	0.051	17	0.007	0.107	29	0.001	0.020	83	0.011	0.082	27	0.013	0.196	12
Fe, anaerob, (Mulde 2)															
0.00	0.004	0.080	16	0.002	0.035	48	0.002	0.043	16	0.003	0.059	8	0.002	0.041	37
0.01	0.011	0.203	8	0.007	0.131	3	0.008	0.135	15	0.006	0.101	12	0.012	0.217	3
0.06	0.013	0.232	10	0.015	0.274	12	0.019	0.339	6	0.012	0.214	2	0.022	0.402	7
0.67	0.157	2.805	0	0.132	2.364	2	0.265	4.739	3	0.245	4.386	1	0.192	3.432	2
1.13	0.389	6.972	1	0.289	5.168	1	0.528	9.455	1	0.468	8.379	1	0.456	8.166	0
2.04	0.806	14.428	2	0.654	10.299	3	1.067	19.111	2	0.922	16.515	1	0.902	16.142	2
3.08	1.166	20.885	1	0.575	14.493	1	1.459	26.117	0	1.279	22.906	1	0.890	15.943	1
3.96	1.243	22.252	1	0.251	20.563	1	0.992	<0.001	-	1.509	27.015	1	0.517	25.532	2
5.83	1.274	22.806	1	0.422	18.704	1	0.500	24.138	1	1.658	<0.001	-	0.463	20.373	1
7.75	1.063	19.037	1	0.305	15.291	1	0.493	22.067	1	1.582	18.331	0	0.332	17.508	2
11.75	0.653	10.692	1	0.527	9.431	1	1.232	11.842	1	1.579	8.274	1	0.577	10.335	3
12.92	1.527	10.335	2	0.487	8.713	1	0.941	8.951	2	1.523	6.340	1	1.138	<0.001	-
14.67	1.547	9.698	2	0.955	7.091	2	1.348	8.821	1	1.012	4.281	1	1.426	8.292	2
17.96	0.482	8.622	1	0.575	5.456	2	2.106	7.708	1	0.217	3.881	3	0.363	5.947	2
20.71	0.761	5.632	2	0.430	5.692	2	0.703	<0.001	-	1.537	<0.001	-	0.978	6.495	2
26.96	0.240	4.291	2	0.377	6.743	3	0.333	5.971	0	0.762	3.642	1	0.390	6.981	1
36.00	0.168	3.010	3	0.229	4.099	2	0.178	3.185	3	0.201	3.607	2	0.263	4.702	2
42.00	0.119	2.125	2	0.149	2.665	2	0.081	1.453	3	0.108	1.939	1	0.243	4.342	2
Fe, aerob, (Mulde 2)															
0.00	<0.001	0.013	92	0.003	0.054	47	0.007	0.123	22	0.002	0.039	54	0.003	0.057	9
0.01	0.006	0.105	12	0.011	0.199	14	0.021	0.375	5	0.008	0.136	9	0.010	0.180	8
0.06	0.009	0.155	8	0.015	0.259	7	0.037	0.654	3	0.008	0.135	11	0.015	0.273	7
0.67	0.017	0.297	8	0.026	0.471	5	0.090	1.602	2	0.024	0.426	5	0.077	1.373	2
1.13	0.024	0.423	6	0.040	0.720	2	0.131	2.348	1	0.030	0.530	3	0.105	1.885	4
2.04	0.028	0.497	6	0.035	0.618	3	0.116	2.082	1	0.052	0.934	3	0.190	3.399	2
3.08	0.032	0.575	4	0.032	0.578	4	0.099	1.771	2	0.060	1.066	4	0.231	4.134	2
3.96	0.029	0.522	8	0.031	0.557	4	0.085	1.520	2	0.062	1.109	1	0.235	4.201	2
5.83	0.019	0.346	2	0.017	0.304	4	0.063	1.127	2	0.050	0.888	1	0.215	3.852	1
7.75	0.011	0.194	18	0.011	0.188	9	0.021	0.384	5	0.037	0.670	0	0.185	3.310	4
11.75	0.004	0.078	31	0.004	0.074	13	0.006	0.104	15	0.095	1.700	2	0.156	2.786	1
12.92	0.014	0.259	12	0.031	0.562	1	0.009	0.165	6	0.055	0.985	3	0.196	3.512	2
14.67	0.028	0.495	5	0.345	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	0.051	0.906	3	0.232	4.159	2
17.96	0.050	0.897	3	0.092	1.649	2	0.140	<0.001	-	0.092	1.655	1	0.223	3.989	1
20.71	0.053	0.955	2	0.065	1.162	2	0.093	1.664	3	0.076	1.362	5	0.251	4.488	1
26.96	0.032	0.565	5	0.052	0.924	2	0.197	<0.001	-	0.080	1.436	3	0.212	3.792	1
36.00	0.007	0.126	5	0.032	0.574	2	0.064	1.137	3	0.052	0.938	3	0.158	2.836	2
42.00	0.008	0.138	23	0.030	0.540	0	0.033	0.598	5	0.037	0.660	3	0.144	2.579	1

Anhang B: Dokumentation der Meßwerte

Fortsetzung von Tabelle 11-23

	Kontrolle (0 mg/L KB)			2,13 µmol/L NTA			8,51 µmol/L NTA			1,34 µmol/L EDTA			5,37 µmol/L EDTA		
Zeit [Tage]	Konzentration [mg/L] [µmol/L]		RSD [%]	Konzentration [mg/L] [µmol/L]		RSD [%]	Konzentration [mg/L] [µmol/L]		RSD [%]	Konzentration [mg/L] [µmol/L]		RSD [%]	Konzentration [mg/L] [µmol/L]		RSD [%]
Mn, anaerob, (Mulde 2)															
0.00	<0.001	0.011	10	<0.001	0.007	73	<0.001	0.008	36	<0.001	0.012	26	0.002	0.041	8
0.01	0.050	0.912	1	0.051	0.935	1	0.039	0.704	1	0.031	0.561	2	0.038	0.689	1
0.06	0.083	1.514	2	0.103	1.870	1	0.080	1.459	2	0.068	1.242	2	0.083	1.509	0
0.67	0.270	4.919	1	0.312	5.685	2	0.297	5.409	1	0.258	4.701	0	0.290	5.280	1
1.13	0.369	6.717	1	0.410	7.471	1	0.383	6.972	1	0.333	6.057	1	0.394	7.173	1
2.04	0.495	9.016	1	0.540	9.829	1	0.546	9.940	1	0.482	8.774	1	0.531	9.670	2
3.08	0.622	11.322	1	0.654	11.904	1	0.636	11.573	1	0.585	10.644	1	0.632	11.497	1
3.96	0.689	12.543	1	0.694	12.639	2	0.710	12.931	0	0.660	12.021	1	0.721	13.121	0
5.83	0.787	14.329	1	0.792	14.412	2	0.814	14.811	1	0.775	14.102	1	0.813	14.793	0
7.75	0.877	15.971	1	0.851	15.481	2	0.860	15.645	2	0.856	15.580	1	0.892	16.238	1
11.75	1.083	19.721	1	1.151	20.957	1	1.194	21.737	1	1.014	18.453	1	1.091	19.849	1
12.92	1.082	19.693	1	1.268	23.089	1	1.190	21.666	2	1.133	20.617	2	1.235	22.481	2
14.67	1.093	19.895	1	1.395	25.385	1	1.298	23.629	1	1.145	20.845	2	1.261	22.943	1
17.96	1.111	20.230	2	1.367	24.874	1	1.345	24.478	1	1.200	21.850	1	1.337	24.335	1
20.71	0.940	17.114	1	1.300	23.660	1	1.207	21.967	2	1.251	22.772	1	1.151	20.948	1
26.96	0.857	15.604	1	1.122	20.422	1	1.071	19.486	1	1.023	18.625	1	0.967	17.601	1
36.00	0.853	15.528	1	0.903	16.442	1	0.861	15.665	0	0.760	13.830	1	0.783	14.254	1
42.00	0.861	15.676	1	0.841	15.304	2	0.768	13.981	1	0.708	12.879	2	0.729	13.266	0
Mn, aerob, (Mulde 2)															
0.00	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.016	22	<0.001	0.013	27	<0.001	0.016	10
0.01	0.037	0.664	1	0.052	0.947	2	0.050	0.916	2	0.040	0.730	1	0.049	0.895	2
0.06	0.085	1.550	1	0.088	1.600	3	0.108	1.957	1	0.117	2.136	1	0.107	1.948	2
0.67	0.280	5.094	1	0.268	4.879	1	0.315	5.739	2	0.338	6.158	0	0.359	6.527	3
1.13	0.355	6.456	1	0.338	6.144	0	0.387	7.040	1	0.399	7.259	0	0.441	8.034	1
2.04	0.439	7.991	1	0.399	7.263	1	0.400	7.277	1	0.354	6.437	1	0.516	9.400	1
3.08	0.488	8.876	2	0.402	7.313	1	0.393	7.156	1	0.217	8.943	1	0.552	10.051	2
3.96	0.515	9.367	1	0.398	7.246	1	0.374	6.800	1	0.132	<0.001	-	0.539	9.806	1
5.83	0.521	9.492	1	0.322	5.861	1	0.298	5.430	1	0.010	<0.001	-	0.522	9.505	0
7.75	0.470	8.550	1	0.149	2.711	2	0.218	3.962	1	0.004	<0.001	-	0.421	7.658	1
11.75	0.359	6.535	1	0.058	1.049	1	0.167	3.041	2	0.359	6.540	1	0.342	6.225	3
12.92	0.279	5.085	1	0.071	1.299	1	0.154	2.801	1	0.210	3.829	1	0.308	5.612	0
14.67	0.256	4.653	1	0.128	2.331	1	0.244	4.444	0	0.212	3.854	2	0.305	5.542	0
17.96	0.144	2.628	1	0.107	1.940	1	0.338	6.155	2	0.129	2.343	1	0.220	4.002	1
20.71	0.090	1.630	1	0.043	0.789	2	0.222	4.033	0	0.121	2.209	2	0.222	4.036	1
26.96	0.020	0.367	3	0.019	0.338	1	0.176	3.199	4	0.050	0.911	2	0.091	1.661	1
36.00	0.006	0.101	9	0.015	0.263	3	0.074	1.351	1	0.019	0.343	1	0.024	0.438	1
42.00	0.002	0.032	6	0.010	0.188	1	0.025	0.445	1	0.010	0.186	3	0.011	0.192	4
Ni, anaerob, (Mulde 2)															
0.00	<0.001	0.004	175	0.002	0.038	88	<0.001	0.005	467	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-
0.01	0.002	0.041	39	0.002	0.036	32	<0.001	0.016	17	<0.001	0.011	67	0.010	0.162	8
0.06	0.002	0.026	33	0.002	0.032	62	<0.001	0.019	63	<0.001	<0.001	-	0.010	0.166	22
0.67	<0.001	0.014	65	0.003	0.047	23	0.003	0.046	27	<0.001	0.003	247	0.010	0.174	27
1.13	0.001	0.024	100	0.003	0.046	48	0.003	0.049	38	0.001	0.017	210	0.008	0.130	13
2.04	<0.001	0.014	119	0.003	0.054	37	0.002	0.031	28	0.001	0.017	58	0.004	0.063	27
3.08	0.002	0.030	56	0.002	0.036	34	0.004	0.064	28	0.001	0.022	23	0.005	0.089	13
3.96	0.031	0.520	10	0.006	0.094	37	0.006	0.098	28	<0.001	0.004	331	0.005	0.092	18
5.83	0.002	0.038	48	0.004	0.060	25	0.008	0.127	13	<0.001	0.008	122	0.003	0.049	30
7.75	0.002	0.026	119	0.005	0.076	25	0.007	0.116	4	<0.001	<0.001	-	0.006	0.106	27
11.75	0.002	0.038	60	0.007	0.126	14	0.008	0.142	12	0.001	0.023	147	0.004	0.065	20
12.92	0.002	0.032	42	0.003	0.049	36	0.009	0.151	12	0.002	0.033	75	0.005	0.081	10
14.67	0.002	0.028	63	0.003	0.051	42	0.018	0.311	3	0.001	0.025	82	0.003	0.046	19
17.96	0.010	0.176	7	0.009	0.152	39	0.019	0.319	3	0.007	0.126	16	0.003	0.043	40
20.71	0.010	0.164	25	0.010	0.174	20	0.014	<0.001	-	0.005	0.087	26	0.009	0.158	9
26.96	0.010	0.169	18	0.010	0.175	9	0.010	0.170	24	0.006	0.110	24	0.011	0.185	24
36.00	<0.001	0.012	112	0.003	0.058	24	0.009	0.152	16	0.005	0.078	28	0.007	0.122	5
42.00	0.003	0.054	75	0.003	0.055	35	0.002	0.040	29	0.001	0.019	73	0.006	0.104	27

	Kontrolle (0 mg/L KB)			2,13 µmol/L NTA			8,51 µmol/L NTA			1,34 µmol/L EDTA			5,37 µmol/L EDTA		
Zeit [Tage]	Konzentration [mg/L]	RSD [%]	Konzentration [µmol/L]	Konzentration [mg/L]	RSD [%]	Konzentration [µmol/L]	Konzentration [mg/L]	RSD [%]	Konzentration [µmol/L]	Konzentration [mg/L]	RSD [%]	Konzentration [µmol/L]	Konzentration [mg/L]	RSD [%]	
Ni, aerob, (Mulde 2)															
0.00	<0.001	0.012	103	0.002	0.026	54	0.001	0.018	112	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.005	557
0.01	<0.001	<0.001	-	0.002	0.041	35	<0.001	0.008	299	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.003	1 340
0.06	<0.001	0.014	39	0.001	0.020	105	<0.001	<0.001	-	0.001	0.023	100	0.001	0.018	146
0.67	<0.001	0.007	123	0.002	0.032	64	0.002	0.033	38	<0.001	<0.001	-	0.002	0.029	64
1.13	0.002	0.032	51	0.003	0.051	15	0.003	0.045	42	<0.001	0.008	251	0.002	0.025	50
2.04	0.001	0.022	81	0.003	0.055	26	0.004	0.059	50	<0.001	<0.001	-	0.003	0.045	42
3.08	0.001	0.016	129	0.005	0.083	35	0.005	0.090	5	0.002	0.026	48	0.003	0.046	29
3.96	0.002	0.028	90	0.004	0.071	29	0.005	0.085	13	<0.001	0.006	326	0.003	0.050	40
5.83	<0.001	0.012	165	0.007	0.119	10	0.008	0.130	34	<0.001	0.010	54	0.004	0.062	22
7.75	<0.001	0.016	122	0.007	0.121	12	0.006	0.100	8	<0.001	0.011	122	0.002	0.033	35
11.75	<0.001	<0.001	-	0.001	0.020	25	0.004	0.072	17	<0.001	0.016	66	0.002	0.033	122
12.92	0.001	0.023	13	0.002	0.029	92	0.006	0.097	12	0.002	0.033	87	0.005	0.088	28
14.67	<0.001	0.014	99	0.048	0.816	4	0.615	10.475	2	0.002	0.036	27	0.003	0.054	13
17.96	0.006	0.094	20	0.009	0.145	14	0.010	0.176	7	0.008	0.128	3	0.007	0.124	18
20.71	0.008	0.128	23	0.004	0.074	46	0.007	0.120	29	0.007	0.119	21	0.008	0.139	14
26.96	0.007	0.112	10	0.006	0.102	22	0.007	0.120	3	0.005	0.084	27	0.009	0.149	13
36.00	<0.001	0.006	359	<0.001	0.005	380	<0.001	<0.001	-	0.002	0.034	90	0.002	0.036	36
42.00	0.001	0.023	91	<0.001	0.007	213	<0.001	0.008	165	0.002	0.034	44	0.001	0.022	82
P, anaerob, (Mulde 2)															
0.00	0.214	6.921	14	0.171	5.505	26	0.188	6.072	17	0.214	6.924	4	0.212	6.840	8
0.01	0.146	4.704	9	0.154	4.983	24	0.180	5.824	19	0.177	5.718	17	0.206	6.638	15
0.06	0.212	6.836	3	0.179	5.781	18	0.168	5.433	2	0.180	5.807	17	0.186	5.993	10
0.67	0.126	4.054	21	0.114	3.683	33	0.077	2.479	19	0.169	5.459	28	0.155	5.015	8
1.13	0.109	3.533	20	0.050	1.599	73	0.087	2.815	16	0.097	3.118	49	0.105	3.380	47
2.04	0.038	1.216	59	0.046	1.485	24	0.098	3.175	29	0.111	3.570	44	0.062	1.987	4
3.08	0.049	1.583	24	0.024	0.758	51	0.033	1.079	60	0.076	2.456	25	0.034	1.083	35
3.96	0.095	3.072	72	0.018	0.567	38	<0.001	<0.001	-	0.098	3.154	23	0.057	1.823	56
5.83	0.046	1.478	16	0.030	0.961	92	0.016	0.513	143	0.104	3.354	50	0.093	2.999	30
7.75	0.082	2.654	32	0.053	1.707	17	0.039	1.259	83	0.113	3.659	12	0.092	2.961	21
11.75	0.080	2.577	26	0.118	3.803	11	0.156	5.033	14	0.134	4.319	18	0.128	4.137	21
12.92	0.233	7.537	21	0.055	1.776	35	0.071	2.282	14	0.135	4.372	43	0.121	3.902	15
14.67	0.319	10.304	16	0.168	5.413	25	0.147	4.731	16	0.091	2.951	11	0.154	4.958	16
17.96	0.111	3.568	27	0.095	3.062	16	0.237	7.636	14	0.039	1.269	55	0.037	1.199	88
20.71	0.218	7.040	24	0.164	5.290	32	0.184	5.953	25	0.149	4.822	22	0.163	5.252	9
26.96	0.152	4.917	42	0.174	5.630	4	0.214	6.909	30	0.155	5.011	10	0.226	7.286	3
36.00	0.189	6.093	13	0.293	9.453	18	0.293	9.461	8	0.196	6.316	13	0.250	8.068	19
42.00	0.256	8.248	19	0.314	10.127	9	0.308	9.929	3	0.233	7.518	2	0.274	8.857	17
P, aerob, (Mulde 2)															
0.00	0.038	1.234	53	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	0.033	1.071	37	0.056	1.802	11
0.01	0.060	1.927	4	0.008	0.247	316	0.012	0.393	317	0.027	0.870	54	0.030	0.969	13
0.06	0.048	1.550	32	0.010	0.311	190	0.038	1.227	71	0.058	1.855	33	0.063	2.045	22
0.67	0.029	0.931	76	0.013	0.422	150	0.002	0.066	822	0.021	0.679	70	0.039	1.241	59
1.13	0.081	2.626	31	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	0.013	0.419	28	0.074	2.385	33
2.04	0.034	1.093	25	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	0.001	0.044	1 113	0.054	1.754	47
3.08	0.064	2.079	28	0.063	2.035	9	0.001	0.042	672	0.022	0.705	131	0.035	1.140	92
3.96	0.034	1.100	36	0.010	0.336	134	0.005	0.159	153	0.047	1.524	30	0.058	1.860	27
5.83	0.027	0.865	51	0.023	0.745	127	0.023	0.747	61	0.051	1.631	61	0.058	1.876	26
7.75	0.067	2.154	23	0.032	1.045	32	0.020	0.655	48	0.074	2.380	10	0.043	1.387	4
11.75	0.070	2.243	41	0.040	1.292	30	0.040	1.286	39	0.030	0.966	54	0.046	1.483	49
12.92	0.025	0.820	135	0.018	0.583	102	0.036	1.165	45	0.035	1.113	10	0.014	0.439	163
14.67	0.063	2.017	51	0.060	1.932	37	0.050	1.623	51	0.028	0.901	125	0.068	2.190	21
17.96	0.045	1.458	32	0.024	0.787	103	0.019	0.616	65	0.056	1.822	42	0.030	0.970	45
20.71	0.051	1.631	55	0.029	0.950	101	0.040	1.290	40	0.045	1.458	11	0.039	1.264	21
26.96	0.014	0.459	83	0.056	1.815	41	0.022	0.718	35	0.030	0.958	36	0.043	1.394	58
36.00	0.057	1.826	32	0.040	1.305	7	0.076	2.461	22	0.034	1.112	74	0.032	1.027	107
42.00	0.048	1.535	53	0.075	2.409	5	0.070	2.249	46	0.062	1.990	28	0.068	2.194	38

Anhang B: Dokumentation der Meßwerte

Fortsetzung von Tabelle 11-23

	Kontrolle (0 mg/L KB)			2,13 µmol/L NTA			8,51 µmol/L NTA			1,34 µmol/L EDTA			5,37 µmol/L EDTA		
Zeit [Tage]	Konzentration [mg/L] [µmol/L]		RSD [%]	Konzentration [mg/L] [µmol/L]		RSD [%]	Konzentration [mg/L] [µmol/L]		RSD [%]	Konzentration [mg/L] [µmol/L]		RSD [%]	Konzentration [mg/L] [µmol/L]		RSD [%]
Pb, anaerob, (Mulde 2)															
0.00	0.001	0.006	389	0.003	0.014	173	<0.001	<0.001	-	0.004	0.017	206	0.003	0.012	220
0.01	0.002	0.007	406	<0.001	0.001	3 632	0.007	0.034	23	0.014	0.068	13	0.009	0.041	112
0.06	0.003	0.016	193	0.007	0.036	64	<0.001	0.004	643	0.008	0.039	56	0.007	0.034	28
0.67	0.006	0.027	79	0.005	0.022	49	0.007	0.036	21	0.006	0.027	86	0.007	0.035	86
1.13	0.004	0.019	76	0.002	0.011	325	0.003	0.013	90	0.004	0.018	185	0.010	0.049	13
2.04	0.002	0.008	169	0.003	0.013	290	0.005	0.023	61	0.005	0.026	48	0.007	0.033	58
3.08	0.006	0.029	90	0.001	0.006	129	0.002	0.008	240	0.004	0.018	156	0.007	0.035	45
3.96	0.005	0.024	122	<0.001	<0.001	-	0.010	0.049	32	0.008	0.039	52	0.004	0.019	92
5.83	0.002	0.010	260	<0.001	<0.001	-	0.002	0.010	237	<0.001	<0.001	-	0.007	0.033	108
7.75	0.003	0.015	228	0.005	0.022	117	0.003	0.015	197	0.005	0.023	134	0.003	0.016	123
11.75	<0.001	<0.001	-	0.002	0.010	345	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-
12.92	0.003	0.013	27	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-
14.67	0.003	0.014	39	0.001	0.005	300	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-
17.96	<0.001	<0.001	-	0.007	0.035	98	0.078	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	0.009	0.043	48
20.71	0.003	0.013	28	<0.001	<0.001	-	0.005	0.022	150	0.002	0.011	621	0.022	0.104	17
26.96	<0.001	0.004	527	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-
36.00	0.004	0.019	250	<0.001	<0.001	-	0.002	0.009	391	0.001	0.006	381	<0.001	<0.001	-
42.00	0.005	0.022	194	<0.001	0.004	483	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.004	422
Pb, aerob, (Mulde 2)															
0.00	0.004	0.018	40	0.002	0.010	238	0.003	0.015	117	0.006	0.027	107	0.003	0.013	80
0.01	0.004	0.018	133	0.004	0.020	51	0.004	0.020	172	0.003	0.012	178	0.012	0.056	7
0.06	<0.001	<0.001	-	0.004	0.018	114	<0.001	<0.001	-	0.005	0.025	77	0.008	0.039	80
0.67	0.010	0.050	34	0.016	0.076	19	0.046	0.222	11	0.013	0.063	20	0.037	0.176	12
1.13	0.008	0.037	106	0.032	0.153	14	0.066	0.319	11	0.026	0.125	15	0.044	0.211	24
2.04	0.007	0.032	99	0.020	0.098	16	0.065	0.314	10	0.028	0.136	11	0.059	0.282	14
3.08	<0.001	<0.001	-	0.009	0.041	46	0.047	0.228	20	0.014	0.070	32	0.063	0.304	5
3.96	0.013	0.063	29	0.009	0.043	25	0.022	0.105	41	0.012	0.058	22	0.058	0.281	8
5.83	<0.001	<0.001	-	0.002	0.011	666	0.008	0.038	18	0.015	0.074	12	0.054	0.259	39
7.75	0.003	0.016	274	0.006	0.028	36	0.002	0.007	89	0.028	0.133	19	0.055	0.263	19
11.75	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	0.006	0.030	66	0.052	0.251	6
12.92	<0.001	<0.001	-	0.006	0.027	22	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	0.044	0.213	12
14.67	<0.001	<0.001	-	0.004	0.021	49	0.006	0.028	31	<0.001	<0.001	-	0.038	0.185	28
17.96	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	0.008	0.037	90	0.032	0.156	12
20.71	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	0.003	0.013	114	<0.001	<0.001	-	0.018	0.087	43
26.96	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	0.002	0.008	361	<0.001	<0.001	-	0.021	0.103	18
36.00	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	0.003	0.017	66	0.010	0.048	39
42.00	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	<0.001	<0.001	-	0.006	0.027	115	0.015	0.074	22
Zn, anaerob, (Mulde 2)															
0.00	0.041	0.624	1	0.015	0.232	8	0.021	0.324	8	0.020	0.305	9	0.053	0.803	2
0.01	0.037	0.562	5	0.012	0.189	7	0.023	0.350	1	0.018	0.278	2	0.092	1.402	4
0.06	0.037	0.558	1	0.014	0.208	2	0.024	0.360	3	0.020	0.308	5	0.094	1.430	3
0.67	0.038	0.578	3	0.020	0.312	2	0.031	0.469	2	0.040	0.611	3	0.103	1.576	1
1.13	0.040	0.618	7	0.016	0.241	3	0.035	0.531	2	0.021	0.313	5	0.094	1.432	4
2.04	0.025	0.389	1	0.012	0.181	7	0.026	0.396	4	0.017	0.261	2	0.085	1.298	2
3.08	0.016	0.244	4	0.008	0.122	8	0.020	0.300	3	0.016	0.243	6	0.064	0.979	2
3.96	0.018	0.274	2	0.016	0.251	12	0.019	0.283	4	0.012	0.189	11	0.058	0.893	2
5.83	0.021	0.319	6	0.007	0.106	12	0.017	0.255	3	0.009	0.143	6	0.043	0.660	2
7.75	0.005	0.082	7	0.004	0.066	18	0.009	0.136	15	0.011	0.172	1	0.034	0.524	3
11.75	0.004	0.066	16	0.002	0.032	35	0.014	0.209	7	0.011	0.168	4	0.021	0.318	6
12.92	0.015	0.227	10	0.004	0.057	14	0.009	0.138	11	0.001	0.019	63	0.009	0.132	16
14.67	0.020	0.306	6	0.007	0.104	12	0.009	0.138	13	0.004	0.061	8	0.008	0.118	9
17.96	0.022	0.329	4	0.019	0.290	2	0.042	0.635	2	0.007	0.113	2	0.010	0.160	5
20.71	0.018	0.279	2	0.014	0.221	2	0.023	0.349	2	0.008	0.119	5	0.016	0.246	3
26.96	0.020	0.302	4	0.017	0.254	1	0.017	0.258	3	0.013	0.194	1	0.010	0.155	1
36.00	0.010	0.147	12	0.005	0.083	5	0.004	0.063	23	0.008	0.118	20	0.005	0.075	8
42.00	0.010	0.155	6	0.006	0.084	25	0.003	0.038	2	0.005	0.072	16	0.006	0.094	4

	Kontrolle (0 mg/L KB)			2,13 µmol/L NTA			8,51 µmol/L NTA			1,34 µmol/L EDTA			5,37 µmol/L EDTA		
Zeit [Tage]	Konzentration [mg/L]	RSD [%]		Konzentration [mg/L]	RSD [%]		Konzentration [mg/L]	RSD [%]		Konzentration [mg/L]	RSD [%]		Konzentration [mg/L]	RSD [%]	
Zn, aerob, (Mulde 2)															
0.00	0.032	0.486	4	0.026	0.395	3	0.015	0.229	9	0.016	0.248	1	0.015	0.235	6
0.01	0.030	0.451	7	0.020	0.309	6	0.016	0.246	6	0.018	0.282	5	0.015	0.234	4
0.06	0.026	0.404	2	0.022	0.334	3	0.018	0.281	2	0.020	0.301	7	0.017	0.259	4
0.67	0.018	0.275	6	0.032	0.490	2	0.041	0.631	4	0.029	0.441	4	0.034	0.520	3
1.13	0.014	0.215	10	0.044	0.677	3	0.049	0.741	5	0.030	0.451	5	0.044	0.668	3
2.04	0.016	0.240	4	0.037	0.564	2	0.058	0.892	3	0.031	0.469	3	0.055	0.839	3
3.08	0.013	0.202	7	0.041	0.632	3	0.066	1.011	6	0.032	0.495	6	0.064	0.978	1
3.96	0.014	0.211	5	0.045	0.695	3	0.079	1.204	3	0.037	0.570	4	0.071	1.079	2
5.83	0.019	0.288	3	0.047	0.718	4	0.094	1.443	4	0.043	0.661	0	0.083	1.266	3
7.75	0.020	0.305	7	0.044	0.665	3	0.079	1.210	2	0.045	0.691	3	0.088	1.348	3
11.75	0.016	0.244	3	0.016	0.251	7	0.020	0.301	6	0.041	0.626	3	0.111	1.696	2
12.92	0.017	0.264	6	0.014	0.210	1	0.019	0.282	3	0.038	0.585	2	0.114	1.747	3
14.67	0.014	0.215	6	0.353	5.401	3	4.768	72.933	2	0.040	0.614	4	0.120	1.829	1
17.96	0.045	0.283	2	0.059	0.306	6	0.054	0.319	6	0.084	0.984	1	0.152	2.322	2
20.71	0.046	0.305	0	0.043	0.243	1	0.044	0.274	5	0.070	1.071	2	0.151	2.307	2
26.96	0.044	0.273	2	0.052	0.287	4	0.047	0.321	6	0.072	1.106	2	0.157	2.402	2
36.00	0.013	0.194	6	0.021	0.327	8	0.010	0.158	1	0.050	0.765	3	0.153	2.338	3
42.00	0.012	0.177	1	0.020	0.298	3	0.010	0.152	8	0.054	0.819	2	0.158	2.415	2
Zeit [Tage]	Konzentration [mg/L]	RSD [%]		Konzentration [mg/L]	RSD [%]		Konzentration [mg/L]	RSD [%]		Konzentration [mg/L]	RSD [%]		Konzentration [mg/L]	RSD [%]	
S, anaerob, (Mulde 2)															
0.00	32.190	1.004	0	32.687	1.020	1	31.720	0.989	3	31.361	0.978	1	31.937	0.996	2
0.01	31.863	0.994	2	33.308	1.039	1	30.794	0.961	3	31.629	0.987	2	32.029	0.999	5
0.06	32.024	0.999	3	32.899	1.026	3	32.064	1.000	2	31.557	0.984	1	32.376	1.010	1
0.67	30.244	0.943	2	31.901	0.995	2	31.763	0.991	2	31.805	0.992	2	32.256	1.006	4
1.13	30.384	0.948	1	33.221	1.036	2	31.071	0.969	1	31.382	0.979	3	33.729	1.052	3
2.04	30.488	0.951	2	32.061	1.000	3	32.020	0.999	3	31.488	0.982	1	33.227	1.036	2
3.08	29.869	0.932	3	31.676	0.988	2	30.449	0.950	2	30.899	0.964	2	31.259	0.975	0
3.96	30.201	0.942	2	32.400	1.011	2	30.644	0.956	3	31.163	0.972	2	32.125	1.002	1
5.83	29.495	0.920	2	29.991	0.936	4	29.796	0.929	1	30.107	0.939	1	30.591	0.954	2
7.75	28.269	0.882	2	29.598	0.923	2	29.133	0.909	0	29.480	0.920	3	29.776	0.929	1
11.75	29.010	0.905	1	32.899	1.026	3	33.394	1.042	2	29.123	0.908	1	28.288	0.882	2
12.92	28.891	0.901	4	29.979	0.935	2	31.227	0.974	5	27.445	0.856	1	26.753	0.835	4
14.67	29.516	0.921	0	31.095	0.970	2	30.515	0.952	2	25.804	0.805	3	24.360	0.760	1
17.96	28.036	0.875	4	28.792	0.898	2	27.271	0.851	5	25.280	0.789	1	24.120	0.752	1
20.71	26.030	0.812	1	25.802	0.805	2	24.515	0.765	5	23.070	0.720	2	20.695	0.646	2
26.96	20.124	0.628	3	18.917	0.590	1	19.893	0.621	2	18.505	0.577	2	16.293	0.508	1
36.00	16.393	0.511	3	12.504	0.390	3	13.555	0.423	3	13.065	0.408	1	9.888	0.308	4
42.00	13.838	0.432	3	8.507	0.265	2	9.809	0.306	2	10.193	0.318	6	5.939	0.185	4
S, aerob, (Mulde 2)															
0.00	31.471	0.982	4	31.293	0.976	1	32.216	1.005	5	31.527	0.983	2	31.644	0.987	3
0.01	32.657	1.019	0	31.809	0.992	3	33.128	1.033	4	33.579	1.047	1	30.541	0.953	3
0.06	32.572	1.016	1	31.530	0.984	3	32.600	1.017	2	33.536	1.046	1	31.221	0.974	3
0.67	31.535	0.984	2	31.840	0.993	3	33.160	1.034	1	33.287	1.038	5	32.463	1.013	3
1.13	32.191	1.004	2	30.819	0.961	2	33.159	1.034	3	33.071	1.032	2	33.215	1.036	3
2.04	32.466	1.013	5	30.262	0.944	5	32.728	1.021	2	32.494	1.014	3	32.234	1.005	4
3.08	31.852	0.994	1	30.483	0.951	3	33.058	1.031	2	33.066	1.031	4	31.624	0.986	1
3.96	32.632	1.018	4	30.920	0.964	3	32.666	1.019	2	34.039	1.062	4	33.634	1.049	1
5.83	31.326	0.977	1	30.440	0.950	4	31.780	0.991	4	30.954	0.966	1	30.749	0.959	3
7.75	30.439	0.949	2	28.759	0.897	5	30.778	0.960	3	31.473	0.982	4	29.488	0.920	2
11.75	29.678	0.926	1	29.904	0.933	2	29.835	0.931	4	29.750	0.928	2	29.398	0.917	2
12.92	29.228	0.912	2	29.146	0.909	1	29.017	0.905	5	30.156	0.941	5	29.318	0.915	3
14.67	29.660	0.925	4	28.698	0.895	3	28.255	0.881	5	28.398	0.886	1	28.923	0.902	3
17.96	28.580	0.891	3	28.310	0.883	1	26.831	0.837	4	28.815	0.899	3	27.384	0.854	2
20.71	27.085	0.845	2	28.233	0.881	3	26.885	0.839	4	27.962	0.872	3	27.874	0.869	1
26.96	24.660	0.769	1	25.905	0.808	1	26.284	0.820	1	26.509	0.827	2	26.801	0.836	1
36.00	23.980	0.748	4	23.940	0.747	4	23.190	0.723	3	25.082	0.782	3	24.112	0.752	5
42.00	20.996	0.655	1	21.257	0.663	4	22.668	0.707	2	23.079	0.720	2	22.035	0.687	5

Tabelle 11-24 : Zeitliche Abnahme der Konzentrationen von EDTA und NTA (Abbildungen 6-2, 6-3 und 6-4) [Sediment *Mulde 2*; Bestimmung mittels HPLC]

Zeit [Tage]	EDTA Konzentration		Zeit [Tage]	NTA Konzentration	
	anaerob [µmol/L]	aerob [µmol/L]		anaerob [µmol/L]	aerob [µmol/L]
0.00	5.84	5.97	0.00	8.48	9.40
0.01	6.41	6.26	0.01	7.63	8.40
0.06	6.03	5.29	0.06	9.53	-
0.67	5.65	5.36	0.67	7.30	8.20
1.13	4.28	3.82	1.13	7.10	9.00
2.04	4.73	4.82	2.04	9.60	9.30
3.08	5.41	5.26	3.08	10.60	-
3.96	4.93	5.01	3.96	7.40	5.08
5.83	3.62	-	5.83	7.60	4.20
7.75	-	4.81	7.75	7.59	3.40
11.75	4.37	4.63	11.75	9.29	0.91
12.92	4.73	4.84	12.92	8.59	0.99
14.67	-	4.82	14.67	8.48	0.84
17.96	-	4.28	17.96	6.80	1.20
20.71	3.98	4.10	20.71	3.79	1.33
26.96	3.84	4.25	26.96	1.15	0.53
36.00	3.09	4.66	36.00	0.50	1.08
42.00	4.28	2.93	42.00	0.50	0.00

11.6 Werte zu Kapitel 8 (Sulfid-Suspension)

Tabelle 11-25 : Auszug aus der kontinuierlichen Datenerfassung bei der Oxidation der sulfidischen Eisen(II)sulfid-Suspension (mehrere Abbildungen in Kapitel 8) [von den insgesamt 4900 Datenreihen ist hier jeder 50.-ste Wert dargestellt]

Zeit / [Tage]	pH-Wert	Redox-Spannung E_H / [mV]	rH-Wert	O_2 , Gasphase / [mbar]	O_2 , gelöst / [mg/L]
0.00	3.35	331	18.1	187.3	0.0
0.35	3.27	65	8.8	3.3	0.0
0.69	7.63	-156	9.9	1.6	0.0
1.04	7.15	-131	9.8	2.3	0.0
1.39	6.62	-338	1.6	2.6	0.0
1.74	7.21	-387	1.1	2.0	0.0
2.08	7.15	-375	1.4	1.5	0.0
2.43	6.75	-349	1.5	1.7	0.0
2.78	6.42	-329	1.5	1.8	0.0
3.13	7.90	-377	2.8	1.7	0.0
3.47	7.74	-335	3.9	2.1	0.0
3.82	7.73	-324	4.3	2.2	0.0
4.17	7.79	-319	4.6	2.4	0.0
4.51	7.84	-317	4.8	2.4	0.0
4.86	7.87	-316	4.8	2.7	0.0
5.21	7.76	-315	4.7	2.6	0.0
5.56	7.99	-308	5.4	3.0	0.0
5.86	8.14	-299	6.0	3.3	0.0
6.03	7.90	-306	5.3	3.0	0.0
6.21	8.06	-308	5.5	2.7	0.0
6.38	8.13	-310	5.6	2.7	0.0
6.55	8.18	-310	5.7	3.0	0.0
6.73	8.21	-310	5.7	3.4	0.0
6.90	8.22	-277	6.9	6.2	0.0
7.07	8.24	-250	7.9	6.0	0.0
7.25	8.28	-242	8.2	6.4	0.0
7.42	8.30	-238	8.4	6.6	0.0
7.60	8.32	-237	8.5	6.8	0.0
7.71	8.32	-210	9.4	19.3	0.0
7.91	8.34	-211	9.4	18.7	0.0
8.03	8.36	-223	9.0	19.9	0.1
8.12	8.41	-243	8.4	33.3	0.1
8.47	8.56	-286	7.3	33.5	0.0
8.69	7.98	-254	7.2	34.0	0.1
8.76	8.40	-218	9.3	134.1	0.0
9.01	7.56	-244	6.7	138.5	0.0
9.36	8.04	-147	11.0	129.9	0.1
9.70	8.29	-176	10.5	129.9	0.0
9.77	7.97	-132	11.4	198.5	0.0
9.94	8.18	-138	11.6	200.6	0.0
10.46	8.17	-266	7.2	2.5	0.0
10.98	8.42	-297	6.6	2.5	0.0
11.50	8.59	-332	5.7	2.5	0.0
12.02	8.68	-341	5.6	2.5	0.0
12.54	8.77	-344	5.7	2.5	0.0
12.93	8.80	-348	5.6	2.5	0.1
12.99	8.80	-348	5.6	2.5	0.1
12.99	8.80	-348	5.6	2.5	0.1
13.00	8.80	-348	5.6	2.5	0.1
13.00	8.80	-348	5.6	2.5	0.1
13.01	8.80	-348	5.6	2.5	0.1
13.02	8.81	-348	5.6	2.5	0.0
13.48	8.81	-342	5.8	2.5	0.1
14.52	9.05	-339	6.4	2.5	0.1
15.56	9.16	-341	6.6	2.5	0.0
21.72	7.45	-294	4.8	18.0	0.1
21.82	7.77	-129	11.1	124.6	0.1
22.11	8.18	-105	12.8	182.4	0.1
22.46	8.65	-237	9.1	182.4	0.1
22.81	8.71	-164	11.8	183.3	0.0
23.16	8.43	9	17.2	189.2	0.3
23.50	8.29	54	18.4	189.2	0.5
23.85	8.30	96	19.9	189.2	1.8
24.20	8.31	113	20.5	189.2	3.0
24.54	8.38	140	21.6	190.2	5.8
24.89	8.42	153	22.1	189.2	6.4
25.24	8.50	162	22.6	190.2	6.7

Fortsetzung von Tabelle 11-25

Zeit / [Tage]	pH-Wert	Redox-Spannung E_H / [mV]	rH-Wert	O_2 , Gasphase / [mbar]	O_2 , gelöst / [mg/L]
25.59	8.58	164	22.8	190.2	7.0
25.93	8.60	157	22.6	190.2	6.3
26.28	8.49	106	20.7	190.2	1.8
26.63	8.27	54	18.4	190.2	0.1
26.97	8.27	125	20.9	190.2	2.0
27.32	8.33	151	21.9	190.2	3.1
27.67	8.29	121	20.7	190.2	0.1
28.02	8.23	84	19.3	190.2	0.1
28.37	8.23	80	19.2	190.2	0.1
28.71	8.23	147	21.5	190.2	0.6
29.06	8.29	195	23.3	189.2	1.6
29.41	8.34	210	23.9	189.2	2.6
29.76	8.38	214	24.1	189.2	3.6
30.10	8.43	217	24.4	189.2	4.6
30.45	8.51	221	24.6	189.2	5.3
30.80	8.53	221	24.7	189.2	5.2
31.15	8.54	-54	15.2	5.7	0.0
31.49	8.66	-217	9.8	5.7	0.0
31.84	8.72	-254	8.7	5.8	0.0
32.19	8.77	-271	8.2	5.9	0.0
32.53	8.81	-279	8.0	6.1	0.1
32.88	8.81	-324	6.5	6.3	0.0
33.23	8.81	-331	6.2	6.4	0.0
33.58	8.84	-336	6.1	6.8	0.0
33.92	8.84	-341	5.9	6.5	0.0
34.27	8.86	-344	5.8	6.2	0.1
34.62	8.89	-347	5.8	6.8	0.0
44.12	8.63	-348	5.3	2.6	0.0
44.29	8.66	-349	5.3	2.6	0.1
44.47	8.67	-347	5.4	2.7	0.1

Tabelle 11-26 : Gemessene Sulfat-Konzentration (Abbildung 8-12) [Versuch BIO 3]

Zeit / [Tage]	Sulfat / [mg/L] (Mittelwert aus Doppelbestimmung)	Standardabweichung / [mg/L]
0.0	1 660	50
7.8	1 298	67
8.0	1 285	57
8.7	1 275	57
8.8	1 210	50
9.2	1 205	35
10.0	1 145	71
13.8	875	50
16.7	880	50
21.7	900	42
27.9	998	25
28.8	993	4
44.0	850	10

Tabelle 11-27 : H_2S -Konzentration in der Gasphase durch GC-MS-Bestimmung (Abbildung 8-13) [Versuch BIO 3]

Zeit / [Tage]	H_2S -Konzentration in der Gasphase / [Flächeneinheiten]	geschätzte Standardabweichung ($\pm 90\%$) / [Flächeneinheiten]
6.8	4.46 E+06	4.02 E+06
7.6	7.95 E+04	7.15 E+04
8.1	1.00 E+05	9.04 E+04
8.7	2.82 E+06	2.54 E+06
8.9	7.57 E+06	6.82 E+06
9.2	1.61 E+07	1.45 E+07
9.7	1.95 E+07	1.76 E+07
10.0	1.86 E+07	1.68 E+07

12 Anhang C: Verwendete Konstanten

In der nachfolgenden Tabelle werden die im Programm AWASANT4 verwendeten Bildungskonstanten und Löslichkeitsprodukt dokumentiert. Diese Bildungskonstanten gelten für die Bildung der jeweiligen Spezies aus den Konstituenten aus denen diese besteht (als *Konstituenten* werden alle Spezies bezeichnet, die in einer wäßrigen Lösung unter den betrachteten Umständen nicht mehr weiter dissoziieren, wie z.B.: SO_4^{2-} , OH^- , S^{2-} , Fe^{3+} , etc.). Die Werte gelten für 25°C und sind bereits auf Ionenstärke $I = \text{null}$ umgerechnet.

Spezies (L = Löslichkeitsprodukt; B = Bildungskonstante)	Konstante	Quelle
Feste Me/Sulfat-Phasen		
log L (Anglesit = PbSO_4)	-7.78	GIORDANO, (1989)
MeSO₄-Komplexe		
log B (PbSO_4)	2,391	GIORDANO, (1989)
log B (CuSO_4)	2.33	SMITH/MARTELL, (1976)
log B (ZnSO_4)	2.382	NAIR/NANCOLLAS, (1958)
Me(SO₄)₂-Komplexe		
log B ($\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^-$)	3.55	GIORDANO, (1989)
Feste Me-OxidPhasen		
log L (Lithargit = PbO_{rot} ; tetrag.)	-15.297	TAYLOR/LOPATA, (1984)
log L (Massicot = PbO_{gelb} ; orthor.)	-15.08	TAYLOR/LOPATA, (1984)
log L (Tenorit = CuO)	-20.35	SMITH/MARTELL, (1976)
log L (Zinkit = ZnO)	-16.82	SCHINDLER <i>et al.</i> , (1969)
Feste Me/OH-Phasen		
log L ($\text{Pb}(\text{OH})_2$)	-14.90	FEITKNECHT/SCHINDLER, (1963)
log L ($\text{Cu}(\text{OH})_2$)	-19.32	SMITH/MARTELL, (1976)
log L ($\text{Zn}(\text{OH})_2$)	-16.24	SCHINDLER <i>et al.</i> , (1969)
log L ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) _{am}	-15.52	SCHINDLER <i>et al.</i> , (1969)
Hydroxo-Komplexe		
log B ($\text{Pb}_2\text{OH}^{+++}$)	7,6	TAYLOR/LOPATA, (1984)
log B ($\text{Pb}(\text{OH})^+$)	6.515	OLIN, (1960)
log B ($\text{Cu}(\text{OH})^+$)	6.0	SCHINDLER <i>et al.</i> , (1968)
log B ($\text{Zn}(\text{OH})^+$)	5.04	BILINSKI <i>et al.</i> , (1976)
Me(OH)₂-Komplexe		
log B ($\text{Pb}(\text{OH})_2$)	10.24	TAYLOR/LOPATA, (1984)
log B ($\text{Cu}(\text{OH})_2$)	14.2	BILINSKI <i>et al.</i> , (1976)
log B ($\text{Zn}(\text{OH})_2$)	11.1	BILINSKI <i>et al.</i> , (1976)
Me(OH)₃-Komplexe		
log B ($\text{Pb}(\text{OH})_3^-$)	13.90	TAYLOR/LOPATA, (1984)
log B ($\text{Cu}(\text{OH})_3^-$)	14.2	SCHINDLER <i>et al.</i> , (1968)
log B ($\text{Zn}(\text{OH})_3^-$)	13.6	BILINSKI <i>et al.</i> , (1976)
Me_x(OH)_v-Komplexe		
log B ($\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{++}$)	32.09	TAYLOR/LOPATA, (1984)
log B ($\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{++++}$)	35.09	TAYLOR/LOPATA, (1984)
log B ($\text{Pb}_4(\text{OH})_5^+$)		TAYLOR/LOPATA, (1984)
log B ($\text{Pb}_6(\text{OH})_8^{++++}$)	68.38	TAYLOR/LOPATA, (1984)

Spezies (L = Löslichkeitsprodukt; B = Bildungskonstante)	Konstante	Quelle
Feste MeCO₃-Phasen		
log L (Cerussit = PbCO ₃)	-13.20	TAYLOR/LOPATA, (1984)
log L (CuCO ₃)	-9.63	SMITH/MARTELL, (1976)
log L (ZnCO ₃)	-10.792	SCHINDLER <i>et al.</i> , (1969)
Feste Me_x(OH)_y(CO₃)_z-Phasen		
log L (Hydrocerussit=Pb ₃ (OH) ₂ (CO ₃) ₂)	-45.63	TAYLOR/LOPATA, (1984)
log L (Plumbonacrit=1/2*10Pb ⁺⁺ +8OH ⁻ +6CO ₃ ⁻)	-55.811	TAYLOR/LOPATA, (1984)
log L (Malachit)	-33.17	SCHINDLER <i>et al.</i> , (1968)
log L (Azurit)	-33.17	SCHINDLER <i>et al.</i> , (1968)
log L (Hydrozinkit=Zn ₅ (OH) ₆ (CO ₃) ₂)	-74.295	SCHINDLER <i>et al.</i> , (1969)
MeHCO₃-Komplexe		
log B (PbHCO ₃ ⁺)	12.23	FOUILLAC/CRIAUD, (1984)
log B (CuHCO ₃ ⁺)	12.39	BALL <i>et al.</i> , (1980)
log B (ZnHCO ₃ ⁺)	11.753	BALL <i>et al.</i> , (1980)
MeCO₃-Komplexe		
log B (PbCO ₃)	7.14	TAYLOR/LOPATA, (1984)
log B (CuCO ₃)	6.73	BALL <i>et al.</i> , (1980)
log B (ZnCO ₃)	5.0	SMITH/MARTELL, (1976)
Me(CO₃)₂-Carbonatkomplexe		
log B (Pb(CO ₃) ₂ ⁻)	10.72	TAYLOR/LOPATA, (1984)
Feste MeS-Phasen		
log L (Galenit = PbS)	-28.60	CLEVER/JOHNSTON, (1980)
log L (CuS)	-36.1	SMITH/MARTELL, (1976)
log L (Sphalerit = ZnS)	-25.52	BALL <i>et al.</i> , (1980)
log L (ZnS _{amorph})	-22.95	BALL <i>et al.</i> , (1980)
Anorganische Säuren		
Schwefelwasserstoff = H ₂ S		
log B1: S ⁻ + H ⁺ = HS ⁻	13.9	SMITH/MARTELL, (1976)
log B2: S ⁻ + 2H ⁺ = H ₂ S	20.92	SMITH/MARTELL, (1976)

13 Literaturverzeichnis

- ALDER, A.C.; SIEGRIST, H.; GUJER, W.; GIGER, W. (1990) *Behaviour of NTA and EDTA in biological wastewater treatment*, Water Res., **24**, S. 733
- ARW (1992) *Arbeitsgemeinschaft der Rheinwasserwerke - Jahresbericht 1992*; S. 43-54
- BAES, CHARLES F. JR.; MESMER, ROBERT, E. (1976) *The hydrolysis of cations*, John Wiley & Sons, New York; ISBN 0-471-03985-3
- BALL, J. W.; NORDSTROM, D. K.; JENNE, E. A. (1980) *Additional and Revised Thermochemical Data and Computer Code for WATEQ2*; PB80-224140; Nat. Technical Information Service Dept. of Commerce
- BALZER, WOLFGANG (1982) *On the distribution of iron and manganese at the Sediment/water interface: thermodynamic versus kinetic control*, Geochim. Cosmochim. Acta, **57**, S. 1153-1161
- BANAT, K.; FÖRSTNER, U.; MÜLLER, G. (1972) *Schwermetalle in Sedimenten von Donau, Rhein, Ems, Weser und Elbe im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland*, Naturwissenschaften 59, Nr. 12, S. 525-528
- PAULSON, A. J.; KESTER, D. R. (1980) *Copper(II) Ion Hydrolysis in Aqueous Solution*, J. Sol. Chem., **9**, S. 269-277
- BARTLETT, J. K.; SKOOG, D. A. (1954) *Colorimetric Determination of Elemental Sulfur in Hydrocarbones*, Analytical Chemistry, **26**, S. 1008 - 1011
- BECKER, UDO; HOCELLA, MICHAEL F. JR. (1996) *The calculation of STM images, STS spectra, and XPS peak shifts for galena: New tools for understanding mineral surface chemistry*, Geochim. Cosmochim. Acta, **60**, 13, S. 2413-2426
- BENRATH, A.; ESSERS, H. (1926) Z. anorg. Ch., 151, 31/40, 39
- BERG, HELGE (1994) *Untersuchungen über die Bildung schwerlöslicher Eisen-Phasen in anaeroben Sedimenten*, Diplomarbeit; Institut für Radiochemie / Abtl. Wassertechnologie der Universität und des Kernforschungszentrums Karlsruhe
- BERMOND, ALAIN P. (1992) *Thermodynamics applied to the study of the limits of sequential extraktion procedures used for speciation of trace metalls in sediments and soils*, Environmental Technology, **13**, S. 1175-1179
- BERNER, ROBERT A. (1964) *Iron sulfides formed from aqueous solution at low temperatures and atmospheric pressure*, Journal of Geology, **72**, S. 293-306
- BERNER, ROBERT A. (1967) *Thermodynamic stability of sedimentary iron sulfides*, American Journal of Science, **265**, S. 773-785
- BERNER, ROBERT A. (1981) *A new geochemical classification of sedimentary environments*, Journal of Sedimentary Petrology, **51**, 2, S. 359-365
- BERNHARDT, H. (1984) *NTA - Studie über die aquatische Umweltverträglichkeit von Nitritotriacetat (NTA)*, Verlag Hans Richarz, St. Augustin; ISBN 3-88345-376-5
- BERZELLIUS, J. J. (1826) Pogg. Ann., **7**, 394
- BILINSKI, H.; HUSTON, R.; STUMM, W. (1976) *Determination of the Stability Constants of some Hydroxo and Carbonato Complexes of Pb(II), Cu(II), Cd(II) and Zn(II) in Dilute Solutions by Anaodic Stripping Voltammetry and Differential Pulse Polarography*, Anal. Chim. Acta, **84**, S. 157-165
- BJERRUM, J.; SCHWARZENBACH, G.; SILLAN, L. G. (1957) *Stability constants of metal ion complexes with solubility products of inorganic substances. Part II. Inorganic Ligands*, Spec. Pub. No. 7; Chem. Soc., London
- BLESA, MIGUEL A.; MORANDO, PEDRO J.; REGAZZONI, ALBERTO E. (1994) *Chemical dissolution of metal oxides*, CRC Press, Boca Raton, London, Tokyo; ISBN 0-8493-5943-0
- BÖTTCHER, JÜRGEN; STREBEL, OTTO (1985) *Redoxpotential und E_H /pH-Diagramme von Stoffumsetzungen in reduzierendem Grundwasser (Beispiel Fuhrberger Feld)*, in: Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (Hrsg.) Geologisches Jahrbuch Reihe C; Stuttgart; ISBN ISSN 0341-6410
- BOULEGUE, JACQUES; GOURMELON, CLAUDE (1977) *Formation and stability of polysulfide ions in thermal water from Enghien*, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. D, **284** (7), S. 507-510

- BRENNAN, E. W.; LINDSAY, W. L. (1996) *The role of pyrite in controlling metal ion activities in highly reduced soils*, Geochim. Cosmochim. Acta, **60**, 19, S. 3609-3618
- BROOKINS, DOUGLAS G. (1988) *E_H-pH diagrams for geochemistry*, Springer, Berlin-Heidelberg-New York; ISBN 3-540-18485-6
- BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT, (1991 a) *Der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit; 6. EDTA-Gespräch am 30.9.1992 im Bundesumweltministerium*, zitiert nach: [WANKE, 1993]
- BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT, (1991 b) *Erklärung zur Reduzierung der Gewässerbelastung durch EDTA*; Bekanntmachung des BMU vom 31.7.1991 - WAI3-23011/15
- BUTLER, IAN B.; SCHOONEN, MARTIN A. A.; RICKARD, DAVID T. (1994) *Removal of dissolved oxygen from water: A comparison of four common techniques*, Talanta, **41**, 2, S. 211-215
- CALMANO, WOLFGANG; HONG, JIHUA; FÖRSTNER, ULRICH (1992) *Einfluß von pH-Wert und Redoxpotential auf die Bindung und Mobilisierung von Schwermetallen in kontaminierten Sedimenten*, Vom Wasser, **78**, S. 245-257
- CANFIELD, D.E.; RAISWELL, R.; WESTRICH, J.T.; REAVES, C.M.; BERNER, R.A. (1986) *The use of Chromium Reduction in the Analysis of Reduced Inorganic Sulfur in Sediments and Shales*, Chemical Geology, **54**, S. 149 - 155
- CHAPELLE, FRANCIS H.; HAACK, SHERIDAN K.; ADRIANS, PETER; HENRY, MARK A.; BRADLEY, PAUL M. (1996) *Comparison of E_H and H₂ measurements for delineating redox processes in a contaminated aquifer*, Environ. Sci. Technol., **30**, 12, S. 3565-3569
- CHEN, KENNETH Y.; MORRIS, J. CARRELL (1972) *Kinetics of Oxidation of Aqueous Sulfide by O₂*, Environ. Sci. Technol., **6**, 6, S. 529-537
- CLEVER, H. L.; JOHNSTON, F. J. (1980) *The solubility of some sparingly soluble lead salts: An evaluation of the solubility in water and aqueous electrolyte solutions*, J. Phys. Chem. Ref. Data, **9**, 3, S. 751-784
- CLEVER, H. LAWRENCE; DERRICK, ELIZABETH M.; JOHNSON, SUSAN A. (1992) *The solubility of some sparingly soluble salts of zinc and cadmium in water and in aqueous electrolyte solutions*, J. Phys. Chem. Ref. Data, **21**, 5, S. 941-1004
- CODATA, Committee on Data for Science and Technology; *CODATA Bulletin*, sowie mehrere Bände der *CODATA-Konferenzen* (z.B.: 10th International CODATA Conference, 14.-17. July 1986, Ottawa; Pergamon Press, Oxford; **61** (1986))
- CORNWELL, J.C.; MORSE, J.W. (1987) *The characterization of iron sulfid minerals in anoxic marine sediments*, Mar. Chem. **22**, S. 193-206
- COWPER, MARK; RICKARD, DAVID (1989) *Mechanism of chalcopyrite formation from iron monosulfides in aqueous solutions (>100°C, pH 2-4.5)*, Chem. Geol., **78**, 3-4, S. 325-341
- CRISCENTI, L. J.; LANIAK, G. F.; ERIKSON, R. L. (1996) *Propagation of uncertainty through geochemical code calculations*, Geochim. Cosmochim. Acta, **60**, 19, S. 3551-3568
- CROCKETT, J. H.; WINCHSTER, J. W. (1966) *Co-precipitation of zinc with calcium carbonate*, Geochim. Cosmochim. Acta, **30**, S. 1093-1109
- DE CARLI (1928) Atti Linc. [6], 7, 1033-6
- DEHNAD, F.; SALECKER, M.; EBERLE, S.H (1984) *Remobilisierung von Schwermetallen aus Feststoffen von Oberflächengewässern durch NTA*, in: Bernhardt, H. (Hrsg.), NTA - Studie über die aquatische Umweltverträglichkeit von Nitrilotriacetat (NTA); Hans Richarz, St. Augustin; ISBN 3-88345-376-5; S. 306-384
- DEHNAD, FASHAD; WISSER, KARL; RIECK, MARTINA (1987) *Zur Remobilisierung von Schwermetallen aus Flußsedimenten durch organische Komplexbildner 2. Mitt.: Remobilisierung von Cu, Pb, Cd, Ni, Zn und Mn durch Versauerung des Gewässers und durch NTA*, Z. Wasser- Abwasser-Forsch., **20**, S. 114-117
- DEHNAD, F.; FÖRSTNER, U. (1988) *Einfluß ausgewählter organischer Komplexbildner auf die Sorption von Schwermetallen an Gewässersedimente*, Z. Wasser- Abwasser-Forsch., **21**, S. 46-50
- DIETZ, FRIEDRICH (1974) *Bestimmung einzelner Komplexbildner in Wässern, speziell der synthetischen Komplexbildner Nitrilotriessigsäure (NTA) und Äthylendiamintetraessigsäure (AeDTA)*, Z. Wasser- und Abwasserforsch., **7**, S. 74-80

- DIETZ, FRIEDRICH (1982) *Zur Frage der Remobilisierung von Schwermetallen durch Nitritotriessigsäure (NTA)*, Korrespondenz Abwasser, **10**, S. 692-693
- DIETZ, FRIEDRICH (1985) *Gewässerbelastung durch EDTA - eine neue Herausforderung an den Gewässerschutz*, Korrespondenz Abwasser, **11**, S. 988-989
- DIN 38 405 NORMENAUSSCHUß WASSERWESEN, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung *Photometrische Bestimmung des gelösten Sulfids (D 26)*,
- DIN 38 406 NORMENAUSSCHUß WASSERWESEN Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung *Bestimmung von leicht freisetzbarem Sulfid (D 27)*,
- DIN 38 413 NORMENAUSSCHUß WASSERWESEN Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung *Bestimmung von Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und Nitritotriessigsäure (NTA) mittels Polarographie (P5)*
- DIRSKE, T.P. et. al. (Vol.-Ed.) (1986) *Copper, silver, gold and zinc, cadmium, mercury oxides and hydroxides*, in: (Series-Ed.: A. S. Kertes, IUPAC), Solubility Data Series; Pergamon Press
- DKRR (1990) *Zahlentafeln der physikalisch-chemischen Untersuchungen*, in: Deutsche Kommission zur Reinhaltung des Rheins (Hrsg.); ISBN ISSN 0173 - 1653; S. 163-
- DÖBELE, T. (1991) *Untersuchungen zum Einfluß des Mischungsverhältnisses Ton/Sand auf den Stoffübergang von Zink aus einer ruhenden Schicht dieser Materialien in eine stationäre Wasserphase*; Diplomarbeit; Institut für Radiochemie / Abtl. Wassertechnologie der Universität und des Kernforschungszentrums Karlsruhe
- DZOMBAK, DAVID A.; MOREL, FRANCOIS M. M. (1990) *Surface complexation modeling - Hydrous ferric oxide*, John Wiley & Sons, New York
- EBERLE, S. H. (1986) *Die wasserchemische Berechnung der Kohlensäure-Gleichgewichte unter Berücksichtigung der Komplexbildung von Calcium und Magnesium sowie der Anwesenheit von Phosphat, Ammonium und Borsäure*; Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 3930 U F
- EBERLE, S. H. (1989) *A Correctness Test of the Computation of the Chemical Speziation for the Main Constituents of Natural Waters*; Water. Res. 23, 1373-1382
- EBERLE, S. H. (1992) persönliche Mitteilung
- EBERLE, S.H. (1996) Vorlesungsskript *Weitergehende Abwasserreinigung*; Universität Karlsruhe, WS 1995/96
- EBERLE, S. H.; DONNERT, D. (1991) *Die Berechnung des pH-Wertes der Calcitsättigung eines Trinkwassers unter Berücksichtigung der Komplexbildung*, Z. Wasser- Abwasser-Forsch., **24**, S. 258-268
- EBERLE, S.H.; HENNES, E.C.; DEHNAD, F. (1982) *Berechnung und experimentelle Prüfung eines komplexchemischen Modells der Hauptkonstituenten des Rheinwassers*; Z. Wasser- Abwasser-Forsch., 15, S. 217-229
- EBERLE, S. H.; PALMER, W. (1986) *Über die Partikelgrößenverteilung und die Löslichkeit des Eisens(III) im Rheinwasser*, Z. Wasser- Abwasser-Forsch., **19**, S. 213-218
- EINSELE, W. (1936) *Über die Beziehung des Eisenkreislaufs zum Phosphatkreislauf im eutrophen See*, Arch. Hydrobiol., **29**, S. 664
- FACHGRUPPE WASSERCHEMIE DER GDCh (1997) *Chemie und Biologie der Altlasten*, Verlag Chemie, Weinheim; ISBN 3-527-28802-3
- FEITKNECHT, W.; OSWALD, H. R. (1966) *Über die Hydroxidcarbonate des Zinks*, Helv. Chim. Acta, **49**, S. 334-344
- FEITKNECHT, W.; SCHINDLER, PAUL (1963) *Löslichkeitskonstanten von Metalloxiden, -hydroxiden und hydroxidsalzen in wässrigen Lösungen*, J. Pure Appl. Chem., **6**, S. 130-199
- FORNASIERO, DANIEL; LI, FENGSHENG; RALSTON, JOHN (1994) *Oxidation of galena II. Electrokinetic study*, J. Colloid Interface Sci., **164**, S. 344-354
- FORNASIERO, DANIEL; LI, FENGSHENG; RALSTON, JOHN; SMART, ROGER ST. C. (1994) *Oxidation of galena - I. X-ray photoelectron spectroscopic and dissolution kinetics studies*, J. Colloid Interface Sci., **164**, S. 333-344
- FÖRSTNER, ULRICH (1989) *Contaminated sediments* in: Bhattacharji, S. et.al. (Ser.-Ed.), Lecture notes in earth sciences; Springer Verlag, Berlin; ISBN 3-540-51076-1

- FÖRSTNER, U.; FRIMMEL, F.; HELLMANN, H.; HENNES, E.-CHR.; OPGENOETH, H.J.; DE OUDE, N.T.; SCHÖTTLER, U.; WAGNER, G. (1984) *Einflußnahme von NTA auf die Wechselwirkung im Gewässer mit Sedimenten, Schwebstoffen und dem Untergrund*, in: BERNHARDT, H. (Hrsg.), NTA - Studie über die aquatische Umweltverträglichkeit von Nitriilotriacetat (NTA), Verlag Hans Richarz, St. Augustin, 1984
- FÖRSTNER, U.; SALOMONS, W. (1984) *Mobilisierung von Schwermetallen bei Wechselwirkungen mit Sedimenten* in: E. Merian (Hrsg.), *Metalle in der Umwelt*, S. 171-179
- FÖRSTNER, ULRICH; MÜLLER, GERMAN (1974) *Schwermetalle in Flüssen und Seen*; Springer Verlag, Berlin
- FÖRSTNER, ULRICH; MÜLLER, GERMAN; STOFFERS, PETER (1978) Heavy metal contamination in estuarine and coastal sediments : sources, chemical association and diagenetic effects; Proc. Unesco/SCOR Workshop, Meeting Date 1976, Biogeochem. Estuarine Sediments, Paris, Fr.: UNESCO, 1978, S. 49-69
- FOSSING, H.; JÖRGENSEN, B.B. (1989) *Measurement of bacterial sulfate reduction in sediments: Evaluation of a single step chromium reducing method*, Biogeochemistry, **8**, S. 205-222
- FOUILLAC, C.; CRIAUD, A. (1984) *Carbonate and bicarbonate trace metal complexes: Critical reevaluation of stability constants*, Geochem. J., **18**, S. 297-303
- FRANCIS, A.J.; DODGE, C.J. (1990) *Anaerobic microbial remobilization of toxic metals coprecipitated with iron oxide*, Environ. Sci. Technol., **24**, S. 373-378
- FRIMMEL, F. H. *et al.* (1993) *Wasserchemie für Ingenieure*, (DVGW Lehr- und Handbuch der Wasserversorgung Band 5), Verlag R. Oldenburg, München
- FRIMMEL, F. H.; GRENZ, R.; KORDIK, E.; DIETZ, F. (1989) *Nitriilotriacetat (NTA) und Ethylen-dianitriilotetraacetat (EDTA) in Fließgewässern der Bundesrepublik Deutschland*, Vom Wasser, **72**, S. 175-184
- FROELICH, P.N.; KLINGHAMMER, M.L.; BENDER, M.L.; LUEDTKE, N.A.; HEATH, G.R.; CULLEN, DOUG; DAUPHIN, PAUL; HAMMOND, DOUG; HARTMAN, BLAYNE; MAYNARD, VAL (1979) *Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis*, Geochim. Cosmochim. Acta, **43**, S. 1075-1090
- FURRER, GERHARD; WEHRLI, BERNHARD (1996) *Microbial reactions, chemical speciation and multicomponent diffusion in porewaters of a eutrophic lake*, Geochim. Cosmochim. Acta, **60**, **13**, S. 2333-2346
- GAGNON, CHRISTIAN; MUCCI, ALFONSO; PELLETIER, EMILIEN (1995) *Anomalous accumulation of acid volatile sulphides (AVS) in a coastal marine Sediment, Saguenay Fjord, Canada*; Geochim. Cosmochim. Acta, **59**, Nr. 13, S. 2663-2675
- GAMES, L.; STAUBACH, J. A.; KAPPELER, T. U. (1981) *Analysis of nitriilotriacetic acid in environmental waters*, Tenside Detergents, **18** (1981) 262-265
- GARRET, A. B.; VELLENGA, S.; FONTANA, C. M. (1939) *The solubility of red , yellow and black Lead Oxides (2) and Hydrated Lead Oxide in Alkaline Solution. The Character of Lead - Bearing Ion*, J. Am. Chem. Soc., **61**, S. 367-373
- GEDEL, L. (1905) Dissertation, TH Karlsruhe; sowie in : J. Gasbel., **48**, 400
- GELLERT, G.; STOMMEL, A.; KLINKE, G.; KIRCH, H. (1992) *Rücklösung von Schwermetallen aus stark belasteten Sedimenten eines Stausees und ihre biologisch akute schädigende Wirkung*, Wasser und Boden, **3**, S. 131-136
- GERRINGA, L. J. A. (1991) *Mobility of Cu, Cd, Ni, Pb, Zn, Fe and Mn in marine sediment slurries under anaerobic conditions and at 20% air saturation*, Netherlands Journal of sea research, **27**, **2**, S. 145-156
- GIORDANO, TH. H. (1989) *Anglesit (PbSO₄) solubility in acetate solutions: The determination of stability constants for lead acetate to 85 °C*, Geochim. Cosmochim. Acta, **53**, S. 359-366
- GLEISBERG, D.; MÜLLER, G. (1991) *Der Einfluß von Nitriilotriacetat (NTA) auf die Phosphat-elimination mit Eisenchlorid (FeCl₃) und die Remobilisierung von Schwermetallen*, GWF Wasser Abwasser, **132**, Nr.7, S. 383-392
- GMELIN (1956) Handbuch der anorganischen Chemie; Syst.-Nr. 32, Zink, Ergänzungsband; Verlag Chemie, Weinheim 1956, 8. Auflage
- GMELIN (1958) Handbuch der anorganischen Chemie; Syst.-Nr. 60, Kupfer, Teil B1; Verlag Chemie, Weinheim 1958, 8. Auflage

- GMELIN (1961) Handbuch der anorganischen Chemie; Syst.-Nr. 60, *Kupfer*, Teil B2; Verlag Chemie, Weinheim 1961, 8. Auflage
- GORBATOV, V. S. (1988) *Stability and transformation of heavy metal oxides (zinc, lead, cadmium) in soils*, Pochvovedenie, 1, S. 35-43
- GOURMELON, CLAUDE; BOULEGUE, JACQUES; MICHARD, GIL (1977) *Partial oxidation of hydrogen sulfide in aqueous solution*, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C, **284**, 6, S. 269-72
- HAESE, R. R.; WALLMANN, K.; DAHMKE, A.; KRETZMANN, U.; MÜLLER, P. J.; SCHULZ, H. D. (1997) *Iron species determination to investigate early diagenetic reactivity in marine sediments*, Geochim. Cosmochim. Acta, **61**, 1, S. 63-72
- HAHN, STEFAN (1996) *Untersuchungen über die Oxidation von Eisen(II)-hydroxid zu Magnetit in wäßriger Lösung bei 25°C*, Diplomarbeit; Institut für Technische Chemie / Abtl. Wasser- und Geotechnologie der Universität und des Forschungszentrums Karlsruhe
- HEM, J. D.; DURUM, W. H. (1973) *Solubility and occurrence of lead in surface water*, J. Am. Wat. Works Assoc., S. 562-568
- HENNES, E.-C.; EBERLE, S. H. (1984) *Berechnung der Komplexierung von Schwermetallen im Rheinwasser durch Nitritotriessigsäure*; in: BERNHARDT, H. (Hrsg.) NTA - Studie über die aquatische Umweltverträglichkeit von Nitritotriacetat (NTA), Verlag Hans Richarz, St. Augustin, S. 293-305
- HERON, GORM; CROUZET, CATHERINE; BOURG, ALAIN C. M.; CHRISTENSENT, THOMAS H. (1994) *Speciation of Fe(II) and Fe(III) in Contaminated Aquifer Sediments Using Chemical Extraction Techniques*, Environ. Sci. Technol., 28, S. 1698-1705
- HIGGINS, STEVEN R.; HAMERS, ROBERT J. (1996) *Chemical dissolution of the galena (001) surface observed using electrochemical scanning tunneling microscopy*, Geochim. Cosmochim. Acta, **60**, 16, S. 3067-3073
- HIRNER, A. V. (1992) *Trace element speciation in soils and sediments using sequential extraction methods*, Intern. J. Environ. Anal. Chem., **46**, S. 77-85
- HOLLEMANN-WIBERG (1985) *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; 91.-100. Auflage, Verlag Walter-de-Gruyter, Berlin
- HOLLEMANN-WIBERG (1995) *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; 101. Auflage, Verlag Walter-de-Gruyter, Berlin
- HORST, J.; DONNERT, D.; EBERLE, S. H. (1991) *Untersuchungen über den Stoffaustausch von Schwermetallen zwischen Sediment und Wasserphase unter dem Einfluß von Nitritotriessigsäure*; KfK-Bericht 4852 ; Kernforschungszentrum Karlsruhe
- HUDSON-EDWARDS, KAREN A.; MACKLIN, MARK G.; CURTIS, CHARLES D.; VAUGHAN, DAVID J. (1996) *Processes of Formation and Distribution of Pb, Zn, Cd, and Cu Bearing Minerals in the Tyne Basin, Northeast England: Implications for Metal Contaminated River Systems*, Environ. Sci. Technol., **30**, 1, S. 72-80
- HUERTA-DIAZ, MIGUEL A.; MORSE, JOHN W. (1992) *Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments*, Geochim. Cosmochim. Acta, **56**, S. 2681-2702
- HÜTTIG, G. F.; ZÖRNER, A.; HNEVKOWSKY, O. (1939) *Monatsh.* **72** (1939) 31-41
- JANICKE, W.; FISCHER, W. K.; GUDERNATSCH, H.; GÜNTHER, K.O.; OPGENORTH, H.-J.; DE OUDE, N.T.; WUNDERLICH, M. (1984) *Grundlagen des Abbaus und der Elimination von Nitritotriessigsäure (NTA), NTA-Metall-Komplexen und Folgeprodukten (Mechanismen, Kinetik)*, in: Bernhardt, H. (Hrsg.), NTA - Studie über die aquatische Umweltverträglichkeit von Nitritotriacetat (NTA); Verlag Hans Richarz, St. Augustin; ISBN 3-88345-376-5; S. 139-166
- JOHNSON, N. W.; JOWETT, A.; HEYES, G. W. (1982) *Oxidation-reduction effects in galena flotation: observations on lead-zinc-iron sulfides separation*, Trans. - Inst. Min. Metall., Sect. C, **91**, March, S. C32-C37
- JORDIS, E.; SCHWEIZER, E. (1910) *Z. Ang. Ch.*, **23**, S. 584-586
- KALBASI, M.; RACZ, G. J.; LEWEN-RUDGERS, L. A. (1978) *Reaction products and solubility of applied zinc compounds in some Manitoba soils*, Soil Sci., **125**, 1, S. 55-64
- KANDEMIR, H. *Fate of sulfide sulfur in bacterial oxidation of iron sulfide minerals*, Congr. Int. Mineralurgie, [C. R.], 15th (1985) Volume 2; St. Etienne, Fr; S. 369-77
- KARI, F. G. (1994) Diss. Nr. 10698, ETH Zürich
- KARI, FRANZ G.; GIGER, WALTER (1995) *Modelling the photochemical degradation of ethylenediaminetetraacetate in the river Glatt*, Envir. Sci. Technol., **29**, 11, S. 2814-2827

- KARI, FRANZ G.; HILGER, S.; CANONICA, S. (1995) *Determination of the reaction quantum yield for the photochemical degradation of Fe(III)-EDTA: Implications for the environmental fate of EDTA in surface waters*, *Envir. Sci. Technol.*, **29**, 4, S. 1008-1017
- KERSTEN, M.; FÖRSTNER, U. (1986) *Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments*, *Wat. Sci. Tech.*, **18**, S. 121-130
- KHEBOIAN, C.; BAUER, C.F. (1987) *Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments*, *Anal. Chem.*, **59**, S. 1417-1423
- KHEBOIAN, C.; BAUER, C.F. (1988) *Response to Comments*, *Anal. Chem.*, **60**, S. 1477
- KOPPE, P.; DORAU, W.; GLEISBERG, B.; HUBER, L.; JANICKE, W.; KLEISER, H.H.; MALZ, F.; WEISBRODT, W. (1984) *Verhalten von NTA bei der Abwasserbehandlung*, in: Bernhardt, H. (Hrsg.), *NTA - Studie über die aquatische Umweltverträglichkeit von Nitrilotriacetat (NTA)*; Verlag Hans Richarz, St. Augustin; ISBN 3-88345-376-5; S. 166-181
- LAAJALEHTO, KARI; SMART, ROGER ST.C.; RALSTON, JOHN; SUONINEN, EERO (1993) *STM and XPS investigations of reaction of galena in air*, *Appl. Surf. Sci.*, **64**, S. 29-39
- LARSON R. A., WESTON, J.C., HOWELL, S.M. (1975) *Quantitative gaschromatographic determination of nitrilotriacetic acid in the presence of other carboxylic acids*, *J. Chrom.*, **111**, S. 43-49
- LICHT, STUART (1988) *Aqueous solubilities, solubility products and standard oxidation-reduction potentials of the metal sulfides*, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 12, S. 2971-2975
- LORENZ, J. (1992) *Untersuchungen zur Remobilisierung von Zink durch Nitrilotriacetat aus einer stationären Phase natürlicher Sedimente*, Diplomarbeit; Institut für Radiochemie/ Abtl. Wassertechnologie der Universität und des Kernforschungszentrums Karlsruhe
- LUTHER III, GEORGE W. (1990) *The frontier-molecular-orbital theory approach in geochemical processes*, in: Stumm, Werner (Hrsg.), *Aquatic chemical kinetics*; John Wiley & Sons, New York; ISBN 0-471-51029-7; S. 173-198
- LUTHER III, GEORGE W.; SHELLENBARGER, ANN P.; BRENDL, J. PAUL (1995) *Dissolved organic Fe(III) and Fe(II) complexes in salt marsh porewaters*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 6, S. 951-960
- MALLE, KARL-GEERT; MÜLLER, G. (1982) *Metallgehalt und Schwebstoffgehalt im Rhein*, *Z. Wasser- Abwasser-Forsch.*, **15**, 1, S. 11-15
- MANN, A.W.; DEUTSCHER, R.L. (1980) *Solution geochemistry of lead and zinc in water containing carbonate, sulphate and chloride ions*, *Chem. Geol.*, **29**, S. 293-311
- MARANI, DARIO; MACCHI, GUISEPPE; PAGANO, MICHELE (1995) *Lead precipitation in the presence of sulphate and carbonate: testing of thermodynamic predictions*, *Wat. Res.*, **29**, 4, S. 1085-1092
- MATTHES, SIEGFRIED (1983) *Mineralogie Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg; ISBN 3-540-12458-3
- MEANS, J.L.; CUCAK, T.; CREBAR, D.A. (1980) *Relative Degradation rates of NTA, EDTA and DTPA and environmental implications*, *Environmental Pollution (Series B)*, **1**, S. 45-60
- MERIAN, ERNEST (1984) *Metalle in der Umwelt, Verteilung, Analytik und biologische Relevanz*, Verlag Chemie, Weinheim, ; ISBN 3-527-25817-5
- MOREL, F. F. M.; HERING, J. G. (1993) *Principles and Applications of Aquatic Chemistry*; J. Wiley & Sons, New York
- MORSE, JOHN W.; ARAKAKI, TAKESHI (1993) *Adsorption and coprecipitation of divalent metals with mackinawite (FeS)*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, S. 3635-3640
- MORSE, JOHN W.; MILLERO, FRANK J.; CORNWELL, JEFFREY C.; RICKARD, DAVID (1987) *The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters*, *Earth-Sci. Rev.*, **24**, 1, S. 1-42
- MORTIMER, C.H. (1941) *The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes*, *J. Ecol.*, **29**, S. 280-329
- MÜLLER, G. O. (1987, 6. Aufl.) *Sulfid-Bestimmung; aus: Lehrbuch der angewandten Chemie*; S. Hirzel Verlag, Leipzig ; S. 426 f
- MÜLLER, GERMAN (1992) *Ergebnisse aus der Schadstoffsituation in den Elbe-Nebenflüssen*; Vortrag bei der Jahrestagung der Fachgruppe Wasserchemie in der GdCh, 25. -27. Mai 1992; Dresden

- MÜLLER, GERMAN; FÖRSTNER, ULRICH (1975) *Heavy metals in sediments of the rhine and elbe estuaries. Mobilization or mixing effect*; Environ. Geol., Nr. 1, S. 33-39
- MUNDING, HANSJÖRG; JOURDAN, R.; HARTMANN L. (1987) *Untersuchungen zur Reduzierung der Schwefelwasserstoff-Bildung beim anaeroben Abbau durch Luftzugabe*, in: BMFT - Wassertechnologie und Schlammbehandlung (Hrsg.), Forschungsbericht 02 WS 404 ;
- MUTH, ANDREAS (1996) *persönliche Mitteilung*, Universität Oldenburg, Fachbereich Biologie
- NAIR, V. S. K.; NANCOLLAS, G. H. (1958) *Thermodynamics of Ion Association. Part IV. Magnesium and Zink Sulphates*, J. Chem. Soc., S. 3706-3710
- NICHOLSON, RONALD V.; SCHARER, JENO M. (1994) *Laboatory studies of pyrrhotite oxidation kinetics*, in: Alpers, Charles N.; Blowes, David W. (Hrsg.), Environmental Geochemistry of sulfide oxidation; American Chem. Soc.; S. 14-30
- NIREL, P. M. V.; MOREL, F. M. M. (1990) *Technical note: Pitfalls of sequential extractions*, Wat. Res., **24**, 8, S. 1055-1056
- NRIAGU, JEROME O.; LAWSON, GREG; WONG, HENRY K. T.; CHEAM, VEN (1996) *Dissolved Trace Metals in Lakes Superior, Erie, and Ontario*, Environ. Sci. Technol., **30**, 1, S. 178-187
- OLIN, AKE (1960) *Studies on the hydrolysis of metal ions 25. The hydrolysis of lead(II) in perchlorate medium*, Acta Chem. Scand., **14**, 1, S. 126-150
- OLIN, AKE (1960) *Studies on the hydrolysis of metal ions 28. Application of the self-medium method of the hydrolysis of lead(II) perchlorate solution*, Acta Chem. Scand., **14**, 4, S. 814-822
- PANKOW, JAMES F.; MORGAN, JAMES J. (1979) *Dissolution of tetragonal ferrous sulfide (Mackinawite) in anoxic aqueous systems 1. Dissolution rate as a function of pH, temperature, and ionic strength*, Environ. Sci. Technol., **13**, 10, S. 1248-1255
- PAULSON, ANTHONY J.; BENJAMIN, MARK M.; FERGUSON, JOHN F. (1989) *Zinc solubility in low carbonate solutions*, Water Res., **23**, 12, S. 1563-1569
- PAULSON, A. J.; KESTER, D. R. (1980), *Copper(II) Ion Hydrolysis in Aqueous Solution*, J. Sol. Chem., **9**, S. 269-277
- PEIFFER, STEFAN (1997) *Die Oxidation von Eisensulfiden und ihre Auswirkung auf die Umwelt*, in: Fachgruppe Wasserchemie der GdCh (Hrsg.), Chemie und Biologie der Altlasten; Verlag Chemie, Weinheim; ISBN 3-527-28802-3; S. 131-154
- PEIFFER, STEFAN; DOS SANTOS AFONSO, MARIA; WEHRLI, BERNHARD; GÄCHTER, RENE (1992) *Kinetics and Mechanism of the Reaction of H₂S with Lepidocrocite*, Envir. Sci. Technol., **26**, S. 2408-2413
- PETERSEN, W.; WALLMANN, K.; LI, P.; SCHROEDER, F.; KNAUTH, H.-D. (1995) *Excahange of trace metals at the water-sediment interface during early diagenesis processes*, Mar. Freshwater Res., **46**, S. 19-26
- PLATE, H. (1994), *Schwermetallbelastung von und Schwemetallabtrennung aus Wässern gefluteter Bergbaubetriebe des Erzgebirges*, KfK Nachrichten, **2**, S. 110-116
- POSTGATE (1982) *The Sulfate Reducing Bacteria*, Sec. Edit., Cambridge Univ. Press
- POSTMA, DIEKE (1982) *Pyrite and siderite formation in brackish and freshwater swamp sediments*; American Journal of Science, **282**, 1151-1183
- POSTMA, DIEKE; JAKOBSEN, RASMUS (1996) *Redox zonation: Equilibrium constraints on the Fe(III)/SO₄-reduction interface*, Geochim. Cosmochim. Acta, **60**, 17, S. 3169-3175
- POURBAIX, MARCEL (Hrsg.) (1966) *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*; Pergamon Press, Oxford London
- POURBAIX, MARCEL; POURBAIX; ANTOINE (1992) *Potential-pH equilibrium diagrams for the system S-H₂O from 25 to 150°C: Influence of access of oxygen in sulphide solutions*, Geochim. Cosmochim. Acta, **56**, S. 3157-3178
- PUGH, C. E.; HOSSNER, L. R.; DIXON, J. B. (1984) *Oxidation rate of iron sulfides as affected by surface area, morphology, oxygen concentration, and autotrophic bacteria*, Soil Sci., **137**, 5, S. 309-314
- PYZIK, ALBERT J.; SOMMER, SHELDON E. (1981) *Sedimentary iron monosulfides: kinetics and mechanism of formation*, Geochim. Cosmochim. Acta, **45**, S. 687-698
- RANDALL, M.; SPENCER, H. M. (1928) *Solubility of lead monoxide and basic lead carbonate in alkaline solutions*, J. Am. Chem. Soc., **50**, S. 1572-1583

- RANDT, C.; KLEIN, J.; MERZ, W. (1994) *Analytische Bestimmung von Nitrilotriessigsäure (NTA), Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und Diethylenetriaminpentaessigsäure (DTPA) in im Abwasser*, in: GdCh Badenweiler 1993, Poster bei der Jahrestagung der Fachgruppe "Wasserchemie"; Coburg
- RANDT, C.; WITTLINGER, R.; MERZ, W. (1993) *Analysis of nitrilotriacetic acid (NTA), ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) in water, particularly in waste water*, Fresenius J. Anal. Chem., **346**, S. 728-731
- REIMERS, C. E.; RUTTENBERG, K. C.; CANFIELD, D. E.; CHRISTIANSEN, M. B.; JONATHAN, B. M. (1996), *Porewater pH and authigenic phases formed in the uppermost sediments of the Santa Barbara Basin*, Geochim. Cosmochim. Acta, **60**, 21, S. 4037-4057
- RICKARD, DAVID (1989) *Experimental concentration-time curves for the iron(II) sulfide precipitation process in aqueous solutions and their interpretation*, Chem. Geol., **78**, 3-4, S. 315-324
- RICKARD, DAVID (1995) *Kinetics of FeS precipitation: Part I. Competing reaction mechanisms*, Geochim. Cosmochim. Acta, **59**, 21, S. 4367-4379
- RICKARD, DAVID (1997) *Kinetics of pyrite formation by the H₂S-Oxidation of iron(II)monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125 °C: The rate equation*, Geochim. Cosmochim. Acta, **61**, 1, S. 115-134
- RICKARD, DAVID; LUTHER III, GEORGE W. (1997) *Kinetics of pyrite formation by the H₂S-Oxidation of iron(II)monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125 °C: The mechanism*, Geochim. Cosmochim. Acta, **61**, 1, S. 135-147
- RIMSTIDT, J.D.; CHERMAK, J.A.; GAGEN, P.M. (1994) *Rates of reaction of galena, sphalerite, chalcopyrite, and arsenopyrite with Fe(III) in acidic solutions* aus: Environmental Geochemistry of sulfide oxidation, (Hrsg: Charles N. Alpers, David W. Blowes), American Chem. Soc.; S. 2-13
- ROEMPP (1995) *CD Chemie Lexikon*, Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag
- RÜFFER, H.; SPILLER, K.; SCHNÜLL, D. (1991) *Über Untersuchungen zur Desulfurikation und zur Schwefelwasserstofftoxizität in der anaeroben Abwasserbehandlung*, Korrespondenz Abwasser, **1**, S. 26-33
- RUNKEL, M.; STORK, G. (1993) *Sorption und Desorption von Kupfer(II)- und Blei(II)-Ionen an natürlichen Flußsedimenten unter dem Einfluß von Komplexbildnern*; Vom Wasser, **81** 387-396
- SAGER, M. (1992) *Chemical speciation and environmental mobility of heavy metals in sediments and soils* in: Hazardous metals in the environment (Ed. Stoepler, M.), Elsevier, Amsterdam, S. 133-175
- SAHLI, (1952) Dissertation, Bern
- SAKATA, MASAHIRO (1985) *Diagenetic remobilization of manganese, iron, copper, and lead in anoxic sediment of a freshwater pond*, Water Res., **19**, 8, S. 1033-1038
- SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U. (1984) *Metals in the hydrocycle*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg; ISBN 3-540-12755-0
- SANGAMESHWAR, S.R.; BARNES, H.L. (1983) *Supergene processes in zinc-lead-silver sulfide ores in carbonates*, Econ. Geol., **78**, S. 1379-1397
- SATO, MOTOAKI (1992) *Persistency-field Eh-pH diagrams for sulfides and their application to supergene oxidation and enrichment of sulfide ore bodies*, Geochim. Cosmochim. Acta, **56**, S. 3133-3156
- SCHECHER, W.D.; MCAVOY, D.C. (1992) *MINEQL+: A software environment for chemical equilibrium modelling, computers, environment and urban systems*, 16:1, (in press)
- SCHEFFER, FRITZ; SCHACHTSCHABEL, PAUL (1984) *Lehrbuch der Bodenkunde*, 11. Auflage, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, ISBN 3-432-84771-8
- SCHINDLER, PAUL (1967) *Heterogeneous equilibria involving oxides, hydroxides, carbonates, and hydroxide carbonates*, Adv. Chem. Ser., **No. 67**, S. 196-122
- SCHINDLER, PAUL (1968) *Die Bestimmung der Reaktionsarbeit von Korrosionsreaktionen in wässrigen Medien*, Werkst. Korros. (Weinheim), **19**, 9, S. 761-764
- SCHINDLER, PAUL; REINERT, MANFRED; GAMSJAEGER, H. (1968) *Zur Thermodynamik der Metallcarbonate: II. Löslichkeitskonstanten und Freie Bildungsenthalpien von Malachit, Cu₂(OH)₂CO₃, und Azurit, Cu₃(OH)₂(CO₃)₂, bei 25 °C*, Helv. Chim. Acta, **51**, 8, S. 1845-1856

- SCHINDLER, PAUL; REINERT, MANFRED; GAMSJAEGER, H. (1969) *Zur Thermodynamik der Metallcarbonate: II. Löslichkeitskonstanten und Freie Bildungsenthalpien von $ZnCO_3$ und $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$* , Helv. Chim. Acta, **52**, S. 231-232
- SCHINDLER, PAUL W. (1991) *The regulation of heavy metal concentrations in natural aquatic systems*, in: Vernet, J.-P. (Hrsg.), Trace metals in the environment 1; Elsevier, Amsterdam-London-New York-Tokio; S. 95-123
- SCHREINER, HORST (1982) *Stoffaustausch zwischen Sediment und Wasserkörper in gestauten Fließgewässern*, in: Verein zur Förderung des Instituts für Wasserversorgung (Hrsg.), Abwasserbeseitigung und Raumplanung der TH Darmstadt; Eigenverlag Darmstadt.; ISBN 3-923419-07-4; S. 226-7
- SCHREINER, HORST (1984) *Nitrifikation und Denitrifikation an schlammigen Sedimentoberflächen*, GWF-Wasser/Abwasser, **125**, S. 570-579
- SCHURICHT, J. (1989) *Adsorption und Diffusion von Blei in einer ruhenden Tonmineralschicht*; Diplomarbeit; Institut für Radiochemie/Abt. Wassertechnologie der Universität und des Kernforschungszentrums Karlsruhe
- SIGG, LAURA; STUMM, WERNER (1994) *Aquatische Chemie*, Teubner, Stuttgart; ISBN 3-519-23651-6
- SINGER, PHILIP C.; STUMM, W. (1970) *Acid mine drainage: The rate-determining step*, Science, **167**, S. 1121-1123
- SMITH, HERBERT J. (1918) *On equilibrium in the system: Zinc carbonate, carbon dioxide and water*, J. Am. Chem. Soc., **40**, S. 883-885
- SMITH, R. E.; MARTELL, A. E. (1976) *Critical stability constants, Vol. 4*, Plenum Press
- SÖRENSEN, J.; JÖRGENSEN, BO BAKER (1987) *Early Diagenesis in Sediments from Danish Coastal Waters: Microbial Activity and Mn-Fe-S Geochemistry*, Geochim. Cosmochim. Acta, **51**, S. 1583-1590
- SOROKIN, YU. I. (1970) *Mechanism of the chemical and biological oxidation of sodium, calcium, and iron sulfides*, Mikrobiologiya, **39**, 2, S. 253-258
- SPALLEK, P. (1987) *Untersuchungen über die Freisetzungskinetik von Blei aus Tonmineralen in Gegenwart von Nitritotriacetat*; Dissertation; Institut für Radiochemie/ Abtl. Wassertechnologie der Universität und des Kernforschungszentrums Karlsruhe; KfK-Bericht 4281
- STEIN, M.; WAGNER, R. (1984) *Der Einfluß von NTA auf die Metallrücklösung aus Gewässersedimenten*; Z. Wasser-Abwasser-Forsch., **17**, S. 252-262 (1984)
- STOLYAROV, K. P.; VINOGRADOVA, N. I. (1968) *Solubility of metal oxides and carbonates in sodium ethylenediaminetetraacetate solutions*, Vestn. Leningrad. Univ., Fiz., Khim., **23**, 4, S. 115-120
- STUMM, W.; MORGAN, J. J. (1970) *Aquatic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York
- STUMM, WERNER (Hrsg.) (1990) *Aquatic chemical kinetics*, John Wiley & Sons, New York; ISBN 0-471-51029-7
- SUN, ZHONG-XI; FORSLING, WILLIS; RÖNNGREN, LARS; SJÖBERG, STAFFAN; SCHINDLER, PAUL W. (1991), *Surface reactions in aqueous metal sulfide systems. 3. Ion exchange and acid/base properties of hydrous lead sulfide*, Colloids Surf., **59**, S. 243-254
- SUTTERER, BODO (1995) *Spezifizierung der in anaeroben Gewässersedimenten gebildeten festen Eisen- und Schwefel-Phasen*, Diplomarbeit; Institut für Technische Chemie / Bereich Wasser- und Geotechnologie der Universität und des Forschungszentrums Karlsruhe
- SYLVA, RONALD N.; BROWN, PAUL L. (1980) *The Hydrolysis of Metal Ions - Part 3, Lead(II)*, J. Chem. Soc. Dalton, S. 1577-1581
- SYLVA, RONALD N.; DAVIDSON, MALCOLM R. (1979) *The Hydrolysis of Metal Ions - Part 2, Dioxouranium(VI)*, J. Chem. Soc. Dalton, S. 465-471
- TAYLOR, P.; LOPATA, V. J. (1984) *Stability and Solubility Relationships between some Solids in the System $PbO-CO_2-H_2O$* , Canad. J. Chem., **62**, S. 395-402
- TERADA, K. (1931a) *Abstr. Rikwagaku-kenkyû-jo Ihô 4* (1931) 75-76
- TERADA, K. (1931b) *Sci. Pap. Inst. Tokyo* 16 (1931) 316-324
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C. (1991) *Comment on "Pitfalls of sequential extractions" by P. M. V. NIREL and F. M. M. MOREL*, Wat. Res., **25**, S. 115-117
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. (1979) *Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals*, Anal. Chem., **51**, S. 844-851

- TESSIER, A.; CAMPBELL, PETER G.C. (1988) *Comments on the testing of the accuracy of an extraction procedure for determining the partition of trace metals in sediments*, Anal. Chem., **60**, S. 1475-1476
- THAMDRUP, BO; FOSSING, HENRIK; JØRGENSEN, BO BARKER (1994) *Manganese, iron, and sulfur cycling in a coastal marine sediment, Aarhus Bay, Denmark*, Geochim. Cosmochim. Acta, **58**, 23, S. 5115-5129
- TINGLE, T. N.; BORCH, ROBERT S.; HOHELLA, M. F. JR.; BECKER, C. H.; WALKER, W. J. (1993) *Characterization of lead on mineral surfaces in soils contaminated by mining and smelting*, Appl. Surf. Sci., **72**, S. 301-306
- TROELSEN, HENNING; JØRGENSEN, BO BARKER (1982) *Seasonal dynamics of elemental sulfur in two coastal sediments*; Estuarine, Coastal and Shelf Science, **15**, 255-266
- TRUESDELL, H. ALFRED; JONES, F. BLAIR (1974) *WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters*, Jour. Research U.S. Geol. Survey, **2**, 2, S. 233-248
- TVO (1990) *Verordnung ueber Trinkwasser und Wasser fuer Lebensmittelbetriebe*, Bundesgesetzblatt, S. 2613-2629
- UHLER, DANIEL ALLEN (1983) *Solubility, precipitation and growth of lead sulfide in the presence of the chelating agent ethylene-diamine tetraacetic acid*, Ph. Thesis; University of Maryland
- VAIRAVAMURTHY, MURTHY A. (Hrsg.) (1995) *Geochemical transformations of sedimentary sulfur*, 208th National Meeting of the American Chemical Society, Division of Geochemistry, Washington DC, August 21 - 25, 1994, in: ACS symposium series ; 612 (National Meeting of the American Chemical Society 208); American Chemical Society, Washington DC; ISBN 0-8412-3328-4
- VINKE, A.; SCHELCHSHORN, J. (1989) *Mikrobielles Verfahren zur Entschwefelung von Biogasen*, Bioengineering, **6**, S. 157
- WALKER, R.; STEELE, A. D.; MORGAN, T. D. B. (1988) *Pyrophoric oxidation of iron sulfide*, Surf. Coat. Technol., **34**, 2, S. 163-175
- WALLMANN, K. (1990) *Die Frühdiagenese und ihr Einfluß auf die Mobilität der Spurenelemente As, Cd, Co, Cu, Ni, Pb und Zn in Sediment- und Schwebstoff-Suspensionen*; Dissertation am GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH; GKSS90/E/44
- WALLMANN, KLAUS (1992) *Die Löslichkeit und die Bindungsformen von Spurenmetallen in anaeroben Sedimenten*, Vom Wasser, **78**, S. 1-20
- WALLMANN, K.; KERSTEN, M.; GRUBER, J.; FÖRSTNER, U. (1993) *Artifacts in the determination of trace metal binding forms in anoxic sediments by sequential extraction*, Intern. J. Environ. Anal. Chem., **51**, S. 187-200
- WANG, YIFENG; CAPPELLEN, PHILIPPE VAN (1996) *A multicomponent reactive transport model of early diagenesis: Application to redox cycling in coastal marine sediments*, Geochim. Cosmochim. Acta, **60**, 16, S. 2993-3014
- WANKE, T. (1993) *Bestimmung der Komplexierungsaktivität in Oberflächengewässern mit der Bismut-Brenzcatechinviolett-Methode*, Dissertation; Institut für Radiochemie/ Abtl. Wassertechnologie der Universität und des Kernforschungszentrums Karlsruhe
- WANKE, T.; EBERLE, S. H. (1992) *Die gaschromatographische Bestimmung von Diethylentriaminpentaessigsäure in Oberflächengewässern*, Acta hydrochim. hydrobiol.; **20**, S. 192-196
- WEHRLI, BERNHARD (1990) *Redox reactions of metal ions at mineral surfaces*, in: Stumm, Werner (Hrsg.), Aquatic chemical kinetics; John Wiley & Sons, New York; ISBN 0-471-51029-7; S. 311-336
- WEI, D.; OSSEO-ASARE, K. (1995) *Formation of iron monosulfide: A spectrophotometric study of the reaction between ferrous and sulfide ions in aqueous solutions*, J. Colloid Interface Sci., **174**, S. 273-282
- WESTALL, J.C.; ZACHARY, J.L.; MOREL, F.F.M. (1976) *MINEQL, A computer program for the calculation of the chemical equilibrium composition of aqueous systems*; Tech. Notes 18, Dept. of Civil Eng., Mass. Inst. Technol., Cambridge, MA
- WILKIN, R. T.; BARNES, H. L. (1996) *Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species*, Geochim. Cosmochim. Acta, **60**, 21, S. 4167-4179

- WILKIN, R.T.; BARNES, H.L.; BRANTLEY, S.L. (1996) *The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: An indicator of redox conditions*, Geochim. Cosmochim. Acta, **60**, 20, S. 3897-3912
- WILLIAMSON, KENNETH J.; TODD, ALLEN (1976) *Oxidation of ferrous sulfides in estuarine sediments*, Circ. - Oreg. State Univ., Eng. Exp. Stn., (Proc. Annual Technical Conference on estuaries of the pazific northwest) **51**, Estuaries Pac. Northwest, S. 51-54
- WOLERY, T. J. (1979) EQ3, Lawrence Livermore Laboratory UCRL-52659
- WU, JINGFENG; LUTHER III, GEORGE W. (1996) *Spatial and temporal distribution of iron in the surface water of the northwestern Atlantic ocean*, Geochim. Cosmochim. Acta, **60**, 15, S. 2729-2741
- XU, YONG; SCHOONEN, MARTIN A. A. (1995) *The stability of thiosulfate in the presence of pyrite in low-temperature aqueous solutions*, Geochim. Cosmochim. Acta, **59**, 22, S. 4605-4622
- XU, YONG; SCHOONEN, MARTIN A. A.; STRONGIN, DANIEL R. (1996) *Thiosulfate oxidation: Catalysis of synthetic sphalerite doped with transition metals*, Geochim. Cosmochim. Acta, **60**, 23, S. 4701-4710
- XUE, HANBIN; SIGG, LAURA; KARI, FRANZ GÜNTHER (1995) *Speciation of EDTA in Natural waters: Exchange Kinetics of Fe-EDTA in River Water*, Environ. Sci. Technol., 29, S. 59-68
- YU, JIANZHEN; KLARUP, DOUG (1994) *Extraction kinetics of copper, zinc, iron and manganese from contaminated sedimnet using disodium ethylendiamintetraacetate*, Water, Air and Soil Pollulion, **75**, S. 205-225
- ZACHARA, J. M.; KITTRICK, J. A.; DAKE, L. S.; HARSH, J. B. (1989) *Solubility and surface spectroscopy of zinc precipitates on calcite*, Geochim. Cosmochim. Acta, **53**, 1, S. 9-19
- ZACHARA, J. M.; KITTRICK, J.A.; HARSH, J.B. (1988) *The mechanism of Zn²⁺ adsorption on calcite*, Geochim. Cosmochim. Acta, **52**, 1, S. 2281-2291