

**Untersuchung der Wechselwirkungen zweiwertiger
chemotoxischer Schwermetalle und deren
Huminstoffspezies (Metall-Humatkomplexe) mit
Geomaterialien unter Verwendung von
Radioisotopen**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
vorgelegt der
Naturwissenschaftlichen Fakultät III
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von
Friederike Fellmer
geboren am 26.05.1980
in Karl-Marx-Stadt (Chemnitz)

Gutachter:

1. Prof. Dr. Dr. Herbert Pöllmann / Prof. Dr. Dr. Manfred Frühauf
2. Dr. Alexander Mansel

Tag der Verteidigung Halle (Saale), 15. 07. 2011

Bibliographische Beschreibung

Fellmer, Friederike

Untersuchung der Wechselwirkungen zweiwertiger chemotoxischer Schwermetalle und deren Huminstoffspezies (Metall-Humatkomplexe) mit Geomaterialien unter Verwendung von Radioisotopen

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Dissertation

186 S., 237 Lit., 85 Abb., 34 Tab., 2 Anlagen A1 und A2 (4 Abb., 7 Tab.)

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in der Abteilung Georadiochemie des Institutes für Interdisziplinäre Isotopenforschung e.V. (IIF). Nach der Eingliederung als Forschungsstelle Leipzig in das Forschungszentrum Dresden-Rossendorf e. V. (FZD) zum 1. Januar 2010 wurde die Dissertation in der Abteilung Reaktiver Transport des Institutes für Radiochemie fertiggestellt.

Diese Arbeit erfolgte im Rahmen des vom BMBF (Bundesministerium für Bildung und Forschung) geförderten Projektes „Bestimmung der Änderung des räumlichen und zeitlichen Ausbreitungsverhaltens von chemotoxischen Schwermetallen nach Wechselwirkung mit NOM in geologischen Formationen von Untertagedeponien“ mit dem Förderkennzeichen 02 C 1456. Das Projekt ist dem FuEProgramm: Umweltverträgliche Entsorgung gefährlicher Abfälle (radioaktive und chemotoxische) in tiefen geologischen Formationen: a) Weiterentwicklung von UTD - Migration von chemotoxischen Schadstoffen, b) Verbesserung von Instrumentarien für die Sicherheitsbewertung von UTD, zugeordnet und wurde aus Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) finanziert.

Kurzzusammenfassung:

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mittels Radiotracer-Technik eine Vielzahl von Experimenten zur Metall-Huminstoff-Komplexierung und Metall-Geomatrix-Sorption (Batch und Säule) in Ab- und Anwesenheit von Huminstoffen im Bereich niedriger Metallionen- und Huminstoffkonzentrationen durchgeführt. Für die Studien wurden die Einflussparameter pH-Wert, Metallionen- bzw. Huminstoffkonzentration, Wertigkeit der Metalle, Art und Herkunft der Huminstoffe, sowie die Reaktionszeit variiert. Die Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten und exemplarische Versuche zu Traceraustauschprozessen ergänzten die Versuchsreihen. Alle durchgeführten Studien sind im Überblick als Flussbild dargestellt (Abb. a).

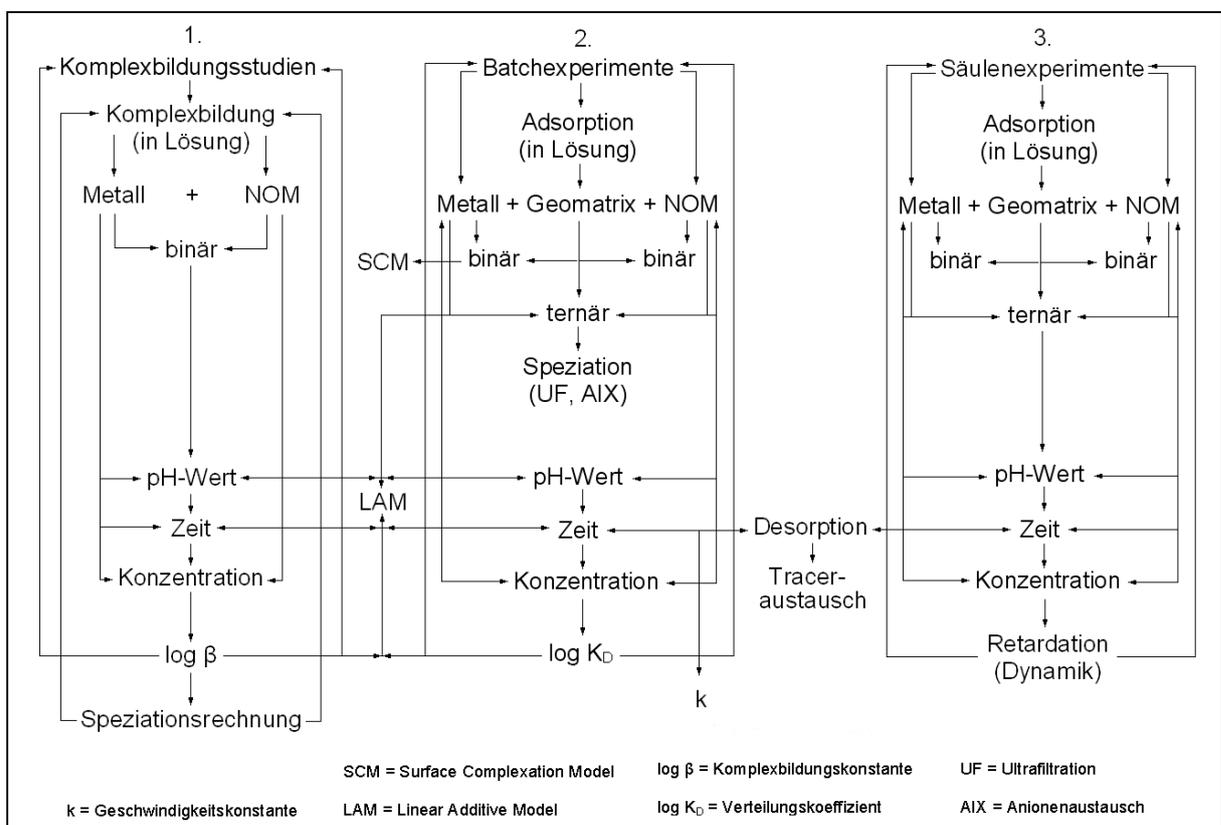


Abb. a): Flussbild der Vorgehensweise und Bewertung aller durchgeführten Studien im Überblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Relevanz dieser Einflussparameter auf Größe und Bandbreite der Komplexbildungskonstanten $\log \beta$, des Verteilungskoeffizienten $\log K_D$ und der Retardation im Bereich der eingesetzten niedrigen Konzentrationen zu bewerten. Mit den Ergebnissen war es möglich, Aussagen zur Mobilisierung und Retardation bei Anwesenheit von Huminstoffen bzw. zur Reversibilität und Irreversibilität einer vorliegenden Adsorption zu treffen. Dabei konnte festgestellt werden, dass der pH-Wert in allen Versuchen den größten

Einfluss auf Größe und Bandbreite von $\log \beta$ und $\log K_D$ hat. Dem nachgeordnet sind die Herkunft der Huminstoffe, die Wertigkeit der Metalle, sowie deren Konzentrationen. Mit zunehmendem pH-Wert bewirkt die Anwesenheit von terrestrischen Huminstoffen eine verstärkte Immobilisierung und Adsorption von Metallen an einer Geomatrix und kann so in einer Untertagedeponie die Bildung einer Schadstoffsinke in Abhängigkeit vom pH-Wert unterstützen. Bei aquatischen Huminstoffen kommt es bei den gleichen Bedingungen dagegen zu einer Mobilisierung von Metallen. Der Einflussparameter Reaktionszeit auf die Größe und Bandbreite von $\log \beta$ und $\log K_D$ spielt in den durchgeführten Experimenten eine vergleichsweise geringe Rolle. Bei der Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten wurden ein schneller und ein langsamer Prozess festgestellt. Dieses Verhalten wird auf eine Umlagerung des adsorbierten Stoffes von der Oberfläche einer Geomatrix auf die Kanten oder umgekehrt zurückgeführt.

Eine exemplarische Betrachtung der Oberflächenkomplexierung im binären System mit dem Surface Complexation Model (SCM) war erfolgreich. Zur Überprüfung der Übertragbarkeit von $\log K_D$ -Werten binärer auf ternäre Systeme wurde das Linear Additive Model (LAM) angewandt. Dieses kombinierte K_D -Modell geht davon aus, dass drei binäre Systeme, z. B. Zn-HS, Zn-Granit und HS-Granit additiv das ternäre System Zn-HS-Granit ergeben. Das Modell beschreibt den kombinierten K_D -Wert im Verlauf beobachteter Reaktionszeiten bei einem festgelegten pH-Wert gut. Es erwies sich hingegen als nicht geeignet, kombinierte K_D -Werte über weite pH-Bereiche adäquat zu beschreiben. In Säulendurchflussexperimenten ist eine Anwendung aufgrund der Nichtgleichgewichtsbedingungen nicht möglich. Die Ergebnisse der Komplexbildungsstudien wurden mittels Speziationsrechnung verifiziert.

Im Vergleich zur Literatur wird festgestellt, dass das allgemein gut untersuchte Wechselwirkungsverhalten von Schwermetallen und Huminstoffen mit Geomatrices in binären und ternären Systemen auch im Bereich niedriger Metallionen- und Huminstoffkonzentrationen Gültigkeit besitzt.

Abstract

Within this work studies of metal-NOM complexation and metall-geomatrix sorption (batch, column) in absence and presence of humic acid were performed with the radiotracer technology in the range of low metal ion- and NOM concentrations. For the experiments the influence of parameters like pH-value, metal-ions and NOM concentrations, the oxidation state of metals, type and origin of humic substances and the time of reaction were varied.

The determination of rate constants and selected experiments of tracer exchange complemented these series of experiments. All performed studies are shown in figure a) (above).

The aim of the present work was, the evaluation of the relevance of referred influence parameters regarding dimension and band width of the complexation constant $\log \beta$, the distribution coefficient $\log K_D$ and the retardation in the range of low concentrations. With these results, it was possible to describe mobilization and retardation in presence of humic substances or rather the reversibility of an existing adsorption. In all experiments the pH-value was the significant parameter for dimension and band width of $\log \beta$ and $\log K_D$. Subordinated are the origin of humic substances, the oxidation state of the metals and their concentrations. With increasing pH-value the presence of terrestrial humic substances caused an added immobilization and adsorption of metals at the geomatrix and thus this can support the formation of a pollutant sink in an subterranean waste deposit depending on the pH-value. With the same conditions, but with aquatic humic substances the mobilization of metals can appear. Comparatively the influence parameter reaction time onto the dimension and band width of $\log \beta$ and $\log K_D$ plays a minor role. At the determination of rate constants a fast and a slow process where detected. This behaviour can be supposed to a conversion of the adsorbent from the surface of a geomatrix on the edges or reverse.

An exemplary consideration of the surface complexation in the binary system with the surface complexation model (SCM) was successful. For the verification of the assignability from $\log K_D$ -values in binary and ternary systems the linear additive model (LAM) was applied. This combined K_D -model assumes that three binary systems, for example Zn-HA, Zn-granite and HA-granite add up to the ternary system Zn-HA-granite. This model describes the combined K_D -values in developing observed reaction times with fixed pH-value. But it proved to be not suitable to describe combined K_D -values over wide pH-ranges appropriately. In the column experiments the application of this model is not possible because of non-equilibrium conditions. The results of the complexation studies where verified by speciation calculation.

Comparing the present results with the literature, it can be found, that the generally well examined behaviour of interactions between heavy metals and humic substances with geomatrices in binary and ternary systems also possesses validity in the range of low concentrations of metal-ions and humic substances.

Inhaltsverzeichnis

1 Motivation und Zielstellung	1
2 Allgemeine geochemische Vorbetrachtungen	4
2.1 Potentielle Geomatrizes von Untertagedeponien	5
2.1.1 Granit (Steinbachtal) als Modellgeomatrix für Kristallingestein	5
2.1.2 Kaolinit (KGa-1b) als Modellgeomatrix für Tongestein	7
2.2 Huminstoffe - Natural Organic Matter (NOM) im Geosystem	9
- Entstehung	9
- Zusammensetzung und Eigenschaften	9
- Verhalten und Wechselwirkungen im Boden	11
2.2.1 Aldrich-Huminsäure (AHS)	12
2.2.2 Fulvinsäure (FS 3)	13
2.3 Schwermetalle im Geosystem	14
2.3.1 Zink (Zn)	15
2.3.2 Kupfer (Cu)	16
2.3.3 Eisen (Fe)	16
2.4 Untersuchte Wechselwirkungen von Metallen (⁶⁵ Zn, ⁶⁴ Cu, ⁵⁹ Fe) mit Geomatrizes und Huminsäure	17
2.4.1 Komplexbildungsverhalten	18
- Bestimmung von β mit dem Ladungsneutralisationsmodell	20
2.4.2 Ad-/Desorption	22
- Oberflächenadsorption	23
- Sorption in dynamischen Systemen	23
2.5 Geochemische Parameter	24
2.5.1 Einfluss des pH-Wertes	24
2.5.2 Einfluss von Huminstoffen	26
2.5.3 Konkurrenzreaktionen	26
2.6 Modellbeschreibung für Systeme im Batch-Experiment	27
2.6.1 Bestimmung des Verteilungskoeffizienten K_D	28
2.6.2 Sorptionskinetik	30
2.6.3 Das Surface Complexation Model (SCM)	32

2.6.4 Das Linear Additive Model (LAM)	34
3 Experimentelle Methoden und Analytik	36
3.1 Probenvorbereitung	36
3.1.1 Reinigung von HS-Aldrich und FS 3 nach IHSS	36
3.1.2 Aufbereitung der Geomatrix Granit	36
- Grob- und Feinzerkleinerung	36
3.1.3 Charakterisierung von HS-Aldrich, FS 3 und Geomatrices	37
- Elementaranalyse (CHNS)	38
- Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	38
- Mikrowellenaufschluss	39
- Optische Atomemissionsspektroskopie (ICP-OES)	41
- Brunauer Emmet Teller Analyse (BET)	43
3.1.4 Radiomarkierung der HS-Aldrich und FS 3 mit ^{14}C	44
3.1.5 Vorbereitung des radioaktiven Tracers $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn(II)}$	45
3.1.6 Herstellung des radioaktiven Tracers $[^{64}\text{Cu}]\text{Cu(II)}$	46
3.1.7 Vorbereitung des radioaktiven Tracers $[^{59}\text{Fe}]\text{Fe(III)}$	46
3.2 Experimentelle Vorgehensweise	47
3.2.1 Komplexbildungsverhalten und Speziationsrechnungen	48
- Komplexbildungsstudien	48
- Speziationsrechnung für Komplexspezies	48
3.2.2 Binäre und ternäre Systeme in Batchexperimenten	49
- Versuchsdurchführung	50
- Speziationsuntersuchungen / Methoden zur Speziestrennung	52
3.2.3 Binäre und ternäre Systeme in Säulendurchflussexperimenten	54
- Apparativer Aufbau und Prinzip: AUCOBRA	55
- Versuchsdurchführung	56
4 Auswertung und Diskussion der Ergebnisse	59
4.1 Komplexbildungsverhalten (Metall-Humat)	59
4.1.1 Zink-Humat-Komplexbildung	60
4.1.2 Kupfer-Humat-Komplexbildung	63
4.1.3 Eisen-Fulvat-Komplexbildung	66

4.1.4 Zink-Fulvat-Komplexierung	68
4.2 Ad-/Desorptionsstudien im Batchexperiment	73
4.2.1 Konzentrationsabhängige Adsorptionsstudien	73
4.2.2 pH-abhängige Adsorptionsstudien	84
4.2.3 Zeitabhängige Adsorptionsstudien	96
4.2.4 Zeitabhängige Desorptionsstudien	108
4.2.5 Zusammenfassung der zeitabhängigen Ad-/ Desorptionsstudien	112
4.2.6 Zeitabhängiger Traceraustausch im binären System [¹⁴ C] AHS / Granit	115
4.3 Korrelation der Messdaten mit Modellen im Batchexperiment	116
4.3.1 Oberflächenkomplexierung - Surface Complexation Modell (SCM) von Zink an Granit (Steinbachtal)	116
4.3.1 Übertragbarkeit binärer auf ternäre Systeme im Batch- Experiment mit dem Linear Additive Model (LAM)	117
4.4 Säulendurchflusseexperimente	121
4.4.1 Experiment mit Natrium-Bromid (NaBr) als konservativem Tracer	122
4.4.2 pH-abhängige Adsorptionsstudien an Granit (Steinbachtal) im Säulen- experiment	123
4.4.3 Übertragbarkeit binärer auf ternäre Systeme im Säulenexperiment	132
4.5 Bewertung der Ergebnisse aus den binären und ternären Systemen mit Metall / Geomatrix / NOM im Hinblick auf Metallmigration und Entsorgungssicherheit	135
5 Zusammenfassung und Ausblick	138
Literaturverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	XV
Tabellenverzeichnis	XXI
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	XXIII
Anhang	IX
A 1 Messdaten, Tabellen und Spektren	X
A 2 Verwendete Geräte und Chemikalien Flussbilder	XV
Selbstständigkeitserklärung	X VII
Danksagung	X VIII
Wissenschaftlicher Werdegang	XX

1 Motivation und Zielstellung

„Aufgabe der Naturwissenschaft ist es nicht nur die Erfahrung zu erweitern, sondern in diese Erfahrung eine Ordnung zu bringen.“

Nils Bohr (1885-1962)

Motivation

Diese Dissertation erfolgte im Rahmen des, vom BMBF (Bundesministerium für Bildung und Forschung) geförderten, Projektes „Bestimmung der Änderung des räumlichen und zeitlichen Ausbreitungsverhaltens von chemotoxischen Schwermetallen nach Wechselwirkung mit NOM in geologischen Formationen von Untertagedeponien“.

In Deutschland werden jährlich etwa 9 Mio. t chemotoxischer Abfälle erzeugt (FZK, 1997). Dabei handelt es sich neben anderen gesundheitsschädlichen Schadstoffen auch um Schwermetalle wie z. B. Zn, Cu, Pb, Hg und Cd. Für einen Großteil der als Sondermüll deklarierten Abfälle ist eine untertägige Entsorgung in tiefen geologischen Gesteinsformationen bereits angedacht. Zu diesem Zweck ist es notwendig, geeignete Standorte zu finden, die als Hauptkriterium den Schutz der Biosphäre gewährleisten.

Für die Bewertung sind mögliche geochemische Reaktionen, die zur Rückhaltung, aber ebenso zur Mobilisierung von Schadstoffen beitragen können, in den potentiellen Wirtsgesteinen zu untersuchen. Ebenso kommt dem sogenannten NOM (Natural Organic Matter) eine Bedeutung als Rückhaltebarriere (Schadstoffsенke bzw. -quelle) in Abhängigkeit der geochemischen Parameter zu.

Es ist notwendig, auf verschiedene Verfahren zurückzugreifen und diese miteinander zu kombinieren. Ebenso ist es wichtig, die Ergebnisse der Analysen kritisch zu betrachten und anhand weiterer Untersuchungen die gewonnenen Erkenntnisse zu konkretisieren, mit dem Stand der Literatur zu vergleichen bzw. neue Perspektiven aufzuzeigen. Dabei müssen die daraus resultierenden Aussagen dem Sicherheitskriterium dieser Untertagedeponien ebenso standhalten, wie auch die Maßnahmen, welche im Falle einer möglichen Havarie („worst case scenario“) eingeleitet werden müssten. Mit den Ergebnissen soll außerdem die bereits bestehende thermodynamische Datenbasis in Form der Datenbanken Thereda und RES³T (Brendler et al., 2003) um neue Sorptions- und Komplexbildungsdaten erweitert werden (FZK, FZD 2004 / 2008).

Zielstellung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung des Komplexbildungs- und Sorptionsverhaltens von zweiwertigen chemotoxischen Schwermetallen in Lösung bei Ab- und Anwesenheit von Huminstoffen an Geomaterialien von möglichen Untertagedeponien. Von den Geomaterialien Granit und Kaolinit werden dafür Modellfraktionen verwendet. In der experimentellen Anwendung bei Batch- und Säulenversuchen kommen sowohl die Radionuklide der zweiwertigen Schwermetalle Zink und Kupfer, als auch radiomarkierte Huminstoffe (z. B. mit ^{14}C) als Indikatoren (Umwelttracer) zum Einsatz. Das dreiwertige Eisen als häufiger Bestandteil im Grundwasser wird bezüglich seiner Bedeutung als Konkurrenz-Komplexbildner untersucht. Mit der hier verwendeten Radiotracer-Technik kann das Verteilungsverhalten von Schwermetallionen an einer Geomatrix bei sehr geringen Konzentrationen (picomol) nachgewiesen und unter naturnahen Bedingungen (pH 4 - 9) untersucht werden (*Kim et al., 2007; Payne et al., 2004; Benes, 2002; Seibert, 2001*).

Ein Schwerpunkt ist die Untersuchung des Einflusses von ubiquitär im Grundwasser vorkommenden Huminstoffen als Hauptbestandteil des NOM auf geochemische Wechselwirkungen. Ebenso ist das räumliche und zeitliche Ausbreitungsverhalten von chemotoxischen Schwermetallionen im noch nicht ausreichend beschriebenen ternären System NOM-Schwermetall-Geomatrix bei sehr niedrigen Metallionenkonzentrationen (Fernfeldbedingungen) von Interesse.

In den hier verwendeten Konzentrationsbereichen fallen vor allem die starken Bindungsstellen ins Gewicht, da diese zuerst gesättigt sind (*Schmitt, 2002; Atkins, 1998; Tipping, 1998*). Huminstoffe selbst können aufgrund ihrer vielen verschiedenen funktionellen Gruppen und der damit verbundenen unterschiedlichen Komplexbildungs- und Adsorptionswirkung einerseits eine Bedeutung als Schadstoffsink, jedoch aufgrund ihrer kolloidalen Eigenschaften ebenfalls eine Schadstoffquelle (Carrier) begünstigen (*Tipping, 1993*). Daher soll die Bedeutung der Huminstoffe für die Schadstoffmigration aufgrund ihrer Komplexbildung in Abhängigkeit der geochemischen Parameter (pH-Wert, Konzentration, Reaktionszeit, etc.) geklärt werden.

Dabei ist es ebenso wichtig herauszufinden, wie empfindlich (Sensitivität) der Konzentrationsbereich bzw. das untersuchte System auf Änderungen von einzelnen geochemischen Parametern reagiert. Es wird davon ausgegangen, dass ein System Stabilität anstrebt und im geochemischen Gleichgewicht bleibt, solange die geochemischen Parameter konstant sind.

Änderungen können durch Verdünnung- oder Konkurrenzsituationen mit anderen Kationen (z. B. Fe^{3+} , Ca^{2+} , Al^{3+}), pH-Schwankungen, Speziesveränderungen durch Redoxprozesse (Multikomponentenadsorption) und anschließender Mobilisierung auftreten. Ebenso denkbar sind biologische Prozesse, wie Biotransformation und Bioakkumulation durch Mikroben bzw. Bakterien, deren Stoffwechsel ebenfalls das Gleichgewicht ändern kann.

Dazu sollen im Rahmen dieser Arbeit die Ergebnisse aus binären und ternären Systemen anhand der folgenden drei Punkte diskutiert und bewertet werden. Wie ausgeprägt ist die Relevanz bestimmter Einflussparameter wie pH-Wert, Reaktionszeit, Konzentration (Metall, Huminsäure), Wertigkeit der Metalle, Art der Geomatrix, Herkunft der Huminstoffe, etc. im Bereich niedriger Konzentrationen auf:

1. die Größe und Bandbreite der Komplexbildungskonstanten $\log \beta$
2. die Größe und Bandbreite des Verteilungskoeffizienten $\log K_D$
3. die Retardation (Verzögerung) in Systemen

2 Allgemeine geochemische Vorbetrachtungen

Bei der Verbringung von Abfällen muss zwischen radioaktivem und chemotoxischem Material unterschieden werden. Bei chemotoxischen Substanzen steht der toxische Aspekt im Vordergrund. Bei radioaktiven Stoffen handelt es sich in den meisten Fällen um Materialien, die chemisch ebenfalls eine Toxizität aufweisen können und zudem wärmeentwickelnd sind. Auch bestehen die Behälter, in denen nukleare Substanzen eingelagert werden aus einer Vielzahl von Legierungsbestandteilen, die im Kontakt mit Radionukliden aktiviert werden können. Ebenso kann es zur Korrosion der Behältnisse kommen und ein möglicher Lösungszutritt von huminstoffhaltigen Grundwässern eine Mobilisierung des Inhaltes bewirken.

Ein Teil des Wissensstandes bezieht sich zum einen auf die Forschung zu Endlagern für radioaktive Abfälle. Zum anderen stützt dieser sich auf die drei im Betrieb befindlichen Untertagedeponien für chemotoxische Abfälle Zielitz, Herfa-Neurode und Heilbronn in Deutschland. Diese befinden sich alle in ehemaligen Kali- und Salzbergwerken. Im Havariefall sollten sich dort bei Lösungszutritt hochkonzentrierte Salzlösungen bilden (*GRS - Herbert et al., 2008*), die innerhalb der untertägigen Deponie verbleiben. Damit könnte einer Freisetzung in die Biosphäre entgegen gewirkt werden.

Die Eignung anderer Wirtsgesteine für Untertagedeponien und Endlager wird in vielen Ländern weltweit in sogenannten Untertagelaboratorien mit in situ-Untersuchungen erforscht. Diese konzentrieren sich auf verschiedene, in dem betreffenden Land ausreichend vorhandene potenzielle Wirtsgesteinsformationen. In Deutschland gibt es derzeit ein Endlager im Tongestein / Eisenerz (Schacht Konrad) für mittel- und schwachradioaktive Abfälle. Aus politischer Sicht ist man zukünftig für hochradioaktive Abfälle auf Steinsalz (z. B. Gorleben) festgelegt, doch sind auch andere Geomatrices (z. B. Granit, Tongestein) im Gespräch. Zur Endlagerung im Tongestein werden derzeit in Ländern wie der Schweiz (*NAGRA, 2002; Hummel et al., 2002*), Belgien (*SCK-CEN*), Spanien (*ENRESA*) und Frankreich (*ANDRA, 2005*) viele Untersuchungen speziell zur Endlagerproblematik von hochradioaktiven Abfällen durchgeführt (*BGR, 2007*).

Beispiele internationaler Zusammenarbeit, in denen eine Eignung von Granit für Untertagedeponien bekannt ist, finden sich in der EU z. B., Finnland und Schweden (*SKB*) sowie der Schweiz). Deutsche Forschungseinrichtungen einschließlich der GRS (*GRS, 2002*) sind maßgeblich an den Experimenten in den Schweizer Felslabors im Grimsel-Granit und im

schwedischen "Aspö Hard Rock Laboratory - (HRL)" beteiligt (*GRS, 2002; Vejmelka et al. 2000*). Im Gegensatz zu den Deponien in Salzbergwerken beschäftigt man sich hier mit der Charakterisierung hydraulischer Wegsamkeiten im Gestein und versucht die Ermittlung von Parametern, welche für die Metallionen-Rückhaltung bzw. Radionuklidenausbreitung bestimmend sind (*GRS, Baltes et al., 2002 / 2003*).

In einer Untertagedeponie spielen neben hohen Metallionen- und Huminstoffkonzentrationen auch niedrige Konzentrationen eine Rolle. Es ist notwendig herauszufinden, wie sensitiv bereits niedrige Konzentrationen auf die Änderung geochemischer Parameter reagieren und wie ausgeprägt sich mögliche starke Bindungsstellen auf die Komplexbildung und Sorption auswirken. Nach *Lewandowski et al. (1997)* überwiegen im Bereich niedriger Konzentrationen die Prozesse der Adsorption. Bei der Verwendung von Radioisotopen im Bezug auf geringe Metallionen- und Huminstoffkonzentrationen ist es mit der Radiotracer-technik möglich, Experimente in einem Konzentrationsbereich von picomol und nanogramm durchzuführen (*Payne et al., 2004; Benes et al., 2002; Seibert et al., 2001; Lassen et al., 1994*). Für die Analysen bei geringen Metallionenkonzentrationen wurde in einem Bereich zwischen nanomol - millimol gearbeitet. Die ^{14}C -markierten Huminstoffe konnten bis zu einem Konzentrationsbereich von 0,01 mg/l eingesetzt werden (*Mansel, 2007; Buckau et al., 2000*).

2.1 Potentielle Geomatrices von Untertagedeponien

Im Folgenden sollen nun die beiden Geomaterialien Granit und Kaolinit (Tongestein), die bisher politisch gesehen neben dem Steinsalz für Untertagedeponien in der Diskussion standen, allgemein charakterisiert und ihre Eignung im Vorfeld betrachtet werden. Für die Experimente wurden zwei geeignete Modellmatrices ausgewählt.

2.1.1 Granit (Steinbachtal) als Modellmatrix für Kristallingestein

Kristalline Strukturen von Granitvorkommen sind oft geprägt von signifikanten Störungen, wie ausgeprägten Kluftsystemen, Spalten, Verwerfungen und Schieferungszonen mit erhöhten Wasserwegsamkeiten. Sie besitzen aber auch weite störungsfreie homogene Streckenbereiche mit einer geringen Permeabilität der Mineraloberflächen und einer hohen mechanischen Stabilität (*BGR, 1994*). Das Sorptionsverhalten wird nach *BGR (2007)* als mittel bis hoch eingestuft.

Referenzobjekte von bereits genutzten Untertagedeponien bzw. Endlagern für wärmeentwickelnde Abfälle sind für Kristallingestein hauptsächlich in den skandinavischen Ländern zu finden, da dort tiefenmagmatische Plutone als hauptsächliche Geomatrix existieren (GRS, 2002). Als ein Referenzobjekt für Untertagedeponien im Granit ist das schwedische In Situ-Labor Äspö zu nennen. Die Hauptphasen sind dort Quarz, Kalium-Aluminium-Silikate (Muskovit-Glimmer, Albite und Sepiolite (Amphibole) (Vejmelka et al., 2000).

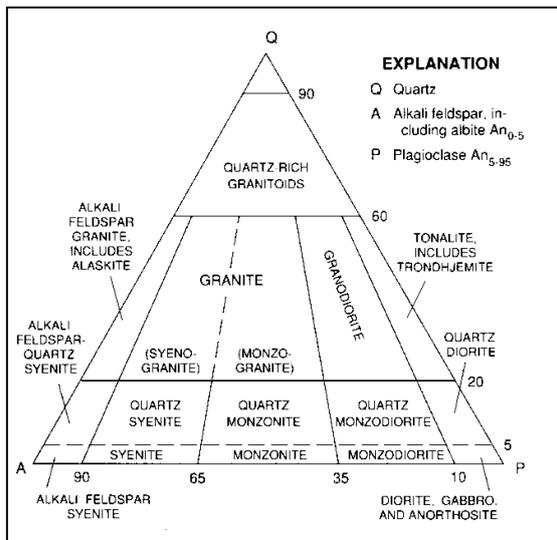


Abb. 1: Granit Streckeisendiagramm nach Le Maitre et al. (2004), Vinx (2005)

Granite sind grobkristalline, magmatische Tiefengesteine (Plutonite). In ihrer chemischen und mineralogischen Zusammensetzung (Abb. 1) sind sie reich an Quarz (15 - 40 %) und Feldspäten (meist 30 - 65 % Alkalifeldspat, neben < 30 % Plagioklasen). Granite besitzen aber auch etwa 20 - 40 % mafische Minerale wie Muskovit und Biotit (Glimmer). Als Nebenbestandteile können sie Zirkon, Apatit, Titanit, Magnetit, Rutil oder Illmenit enthalten. Die Granite weisen durch Spuren von Uran, Rubidium und weiteren radioaktiven Elementen, wie dem in den Feldspäten und Glimmer vorkommenden Kalium, oft

eine natürliche Radioaktivität auf (Okrusch et al., 2005).

Für die Experimente wurde ein Granit aus dem Harz verwendet. Dieses Material kam bereits in vorherigen Projekten zum Einsatz (Mansel, 2007), da der graue Granittyp als geologisch häufig verbreitet eingestuft wurde. Aus Gründen der Vergleichbarkeit der Ergebnisse fand die gleiche Charge Verwendung. Als Probenahmestelle für den verwendeten Granit diente ein Steinbruch im Steinbachtal bei Thale für tiefenmagmatische Gesteine (Granite), welcher geologisch dem Ramberg-Pluton zugeordnet ist.

Die Koordinaten für den Beprobungsbereich liegen bei einer Breite von N 51°43'53,9" und einer Länge von E 11°01'45,8", sowie einer Höhe von 407 m ü. NN. Der modale Mineralbestand ist von Mohr (1993) für den westlichen Massivrand in Tabelle 1 angegeben.

Mineral	Biotit und Chlorit	Muskovit	Plagioklas	Kalifeldspat	Quarz
Gehalt in %	3,1	2,6	21,8	32,3	40,2

Tab. 1: Bestandteile des Steinbachtal-Granits Mohr (1993) nach Benek (1967)

Nach *Benek (1967)* handelt es sich bei dem verwendeten Granit aus dem Nordwesten des Ramberg-Massivs um einen normalkörnigen Granit, bzw. nach *Möbus (1966)* um einen Zweiglimmergranit, wie in *Abbildung 2* zu sehen ist. Die Röntgendiffraktogramme für den Steinbachtal-Granit befinden sich im Anhang (*Abb. 1a und 2a*).



Abb. 2: Microscan von Granit
(Steinbachtal)

Von diesem Granit wurde eine Modellmatrix für die Experimente hergestellt. Die Aufbereitung und Charakterisierung ist in *Kapitel 3.1* beschrieben.

2.1.2 Kaolinit (KGa-1b) als Modellgeomatrix für Tongestein

Tonhaltige geologische Formationen sind bisher aufgrund ihrer abdichtenden Wirkung gegen das Eindringen von Wasser und darin befindlichen gelösten Stoffen sowohl als Untertagedeponien, als auch in der Endlagerforschung im Gespräch (*Kautenburger et al., 2010; BGR, 2007; Van Loon et al., 2005*). Eventuell vorhandene Klüfte oder Risse können jedoch trotzdem für Kontakt mit dem Grundwasser sorgen und so entsprechende Reaktionen mit den eingelagerten Schadstoffen (z. B. Schwermetalle) eingehen. Im Fall einer Havarie käme es zum Abtransport schwermetallführender Lösungen aus der Untertagedeponie. Bei diesen Stofftransferprozessen durch die Tongesteinsschichten sollen sowohl durch die große Oberfläche, als auch durch die negative Oberflächenladung über verschiedene Wechselwirkungen die chemotoxischen Schwermetalle zurückgehalten werden (*BGR, 2007*). Auf diese Weise soll eine Freisetzung in die Bio-Geosphäre ausgeschlossen werden (*Qinyan et al., 2009*).

Tone und Tongesteine gehören zu den Peliten und haben nach *DIN 4022* eine Korngröße $< 63 \mu\text{m}$ und damit durch ihre große spezifische Oberfläche eine gute Adsorptionswirkung (*Markl, 2008*). Sie bestehen vor allem aus Tonmineralen (Kaolinit, Illit und Montmorillonit) mit anorganischen Beimengungen (Karbonate, Sulfate, Phosphate, Oxide etc.) neben nicht-tonigen Mineralbestandteilen wie Quarz, verwitterte Feldspäte und Glimmer. In unterschiedlichen Mengen können Hämatit, Limonit, Calcit, Dolomit, Gips, Sulfide u.a. beigemischt sein (*Strübel, 1986*).

Kaolinit ist definiert mit der chemischen Formel $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ und häufig zu finden als Mineral der Tonfraktion von sauren, verwitterten Böden in humiden Regionen. Er ist ein sogenanntes Zweischichtsilikat, bestehend aus einer silikatischen Tetraeder- und einer Aluminium-Oktaederschicht (Markl, 2008). Die Siliziumionen liegen dabei in der Mitte von Tetraedern, welche aus Sauerstoffionen gebildet werden. Die Aluminiumionen befinden sich in der Mitte von aus Sauerstoff- und Hydroxidionen gebildeten Oktaedern (Abb. 3). Der Abstand zwischen zwei Silikat-Schichten wird mit ca. 7 Å angegeben (Okrusch, 2005).

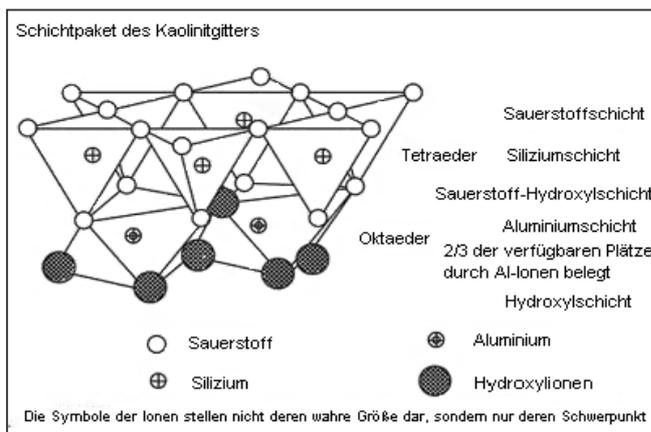


Abb. 3: Theoretischer Aufbau eines Schichtsilikates
(www.giessereilexikon.de)

Für eine Untertagedeponie im Tongestein wurde im Rahmen des Actinidenverbundes BMBF / BMWI stellvertretend das kommerziell erhältliche Tonmineral, der Kaolinit KGa-1b der Clay Minerals Society (CMS) Source Clays Repository - Columbia USA, als Modellgeomatrix ausgewählt. Auch dieses Material wurde bereits in vorherigen Projekten eingesetzt und findet vielfach in der Literatur aus Gründen der Vergleichbarkeit der Ergebnisse Verwendung.

Eine Charakterisierung der Bestandteile ist in Tabelle 1 von Pruett et al. (1993) und der Clay Minerals Society (2003) dargestellt.

Verbindung	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Gehalt in % (Pruett, 1993)	45,2	39,1	1,64	0,21	0,05	0,02	0,04	0,02
Gehalt in % (Clay Minerals Society, 2003)	44,2	39,7	1,39	0,13	0,08	n. d.	0,013	0,05
Glühverlust bei 1025°C = 13,7 %								

Tab. 2: Zusammensetzung des KGa-1b nach Pruett et al. (1993) und der Clay Minerals Society (2003)

Die spezifische Oberfläche des verwendeten KGa-1b wurde mittels Brunauer- Emmet- Teller-Analyse (BET) mit $11,9 \pm 0,2 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt (siehe Kapitel 3.1.3). Bereznitski et al. (1998) geben mit $12,5 \text{ m}^2/\text{g}$ und die Clay Minerals Society (2003) mit $10,1 \text{ m}^2/\text{g}$ entsprechende Vergleichswerte an. Mit dieser Größe sind Aussagen zum Einfluss der Korngröße möglich. Für die Experimente wurde der Kaolinit in unbehandelter Form eingesetzt (FZK - Actinidenverbund).

2.2 Huminstoffe – Natural Organic Matter (NOM) im Geosystem

Die Gesamtheit der Huminstoffe ist Hauptbestandteil des NOM (Natural Organic Matter). Es handelt sich hier um komplexe, makromolekulare organische Substanzen, die sowohl in fester, als auch in gelöster Form in Böden auftreten können. Mit dem Sicker-, Grund- und Oberflächenwasser sind Huminstoffe in der Geosphäre ubiquitär vorhanden (*Buffle, 1990*), oder liegen in fossiler Form als Inkohlungen vor.

Entstehung

Huminstoffe entstehen durch die Umsetzung organischer Ausgangsstoffe (Biomasse) (*Stevenson, 1982*). Durch den raschen Abbau unter Freisetzung von CO₂, wird das C/N-Verhältnis der Huminstoffe immer kleiner (*Scheffer / Schachtschabel, 1998*). Der Humifizierungsgrad des Bodens wird durch sein jeweiliges C / N-Verhältnis charakterisiert. Die Abbauraten nehmen mit zunehmender Verweilzeit im Boden ab, da eine allmähliche Stabilisierung der Abbauprodukte als Huminstoffe zunehmenden Polymerisationsgrades erfolgt. Bei konstanten Vegetations- und Umweltverhältnissen und je nach Aktivität der Mikroorganismen stellt sich im Boden ein Gleichgewicht zwischen Eintrag und Abbau von Biomasse ein. Unter einer Abnahme des C / N-Verhältnisses entstehen nach *Satisha et al. (2005)* zunächst die Fulvin- und Huminsäuren, später nur noch die Huminsäuren.

Nach *Stevenson (1994)* und *Ziechmann (1996)* bilden die Humin- und Fulvinsäuren aufgrund ihres gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) den kolloidalen, reaktiven Hauptbestandteil. Die DOC-Konzentration kann je nach Vorkommen stark variieren (*Abbt-Braun, 2002*). *Franke et al. (2001a)* hatten in Oberflächenwasser 5 bis 15 mg/l DOC gemessen und konnten im Abstrom eines Moores bis zu 100 mg/l DOC nachweisen.

Zusammensetzung und Eigenschaften

Huminstoffe bestehen aus unterschiedlich verknüpften langkettigen, aliphatischen Strukturen, Polysacchariden, Proteinen und C-substituierten Aromaten und verfügen über viele verschiedene funktionelle Gruppen (Polyelektrolyte). Diese sind in *Tabelle 3* aufgeführt. Die polaren Gruppen sind für die reaktiven Eigenschaften von Huminstoffen verantwortlich. Vor allem den Carboxylgruppen, bei pH > 8 auch phenolische OH-Gruppen, mit deren Fähigkeit zu dissoziieren und Protonen oder Kationen komplexieren zu können, kommen nach *Scheffer / Schachtschabel (1998)* eine entscheidende Bedeutung zu.

Gleichzeitig besitzen Huminstoffe auch unpolare, hydrophobe Bereiche. Es sind polyfunktionale, amphiphile Makromoleküle.

Funktionelle Gruppe	Name
-OH	Hydroxylgruppe
-COOH	Carboxylgruppe
>C=O	Carbonylgruppe (meist in Chinonen)
-O-	Etherbrücken
-COH ₃	Methoxylgruppe
-NH ₂	Aminogruppe
>N-	heterocyclischer Stickstoff
-SH	Mercaptogruppe

Tab. 3: Funktionelle Gruppen in Huminstoffen (Ziechmann, 1990; Frimmel et al. 1983; Stevenson, 1982)

Aufgrund ihrer komplexen Verbindungen existiert kein allgemein gültiges Modell eines Huminstoff-Moleküls. Ein Beispiel ist das Strukturmodell in *Abbildung 4* nach *Schulten / Schnitzer (1993)*.

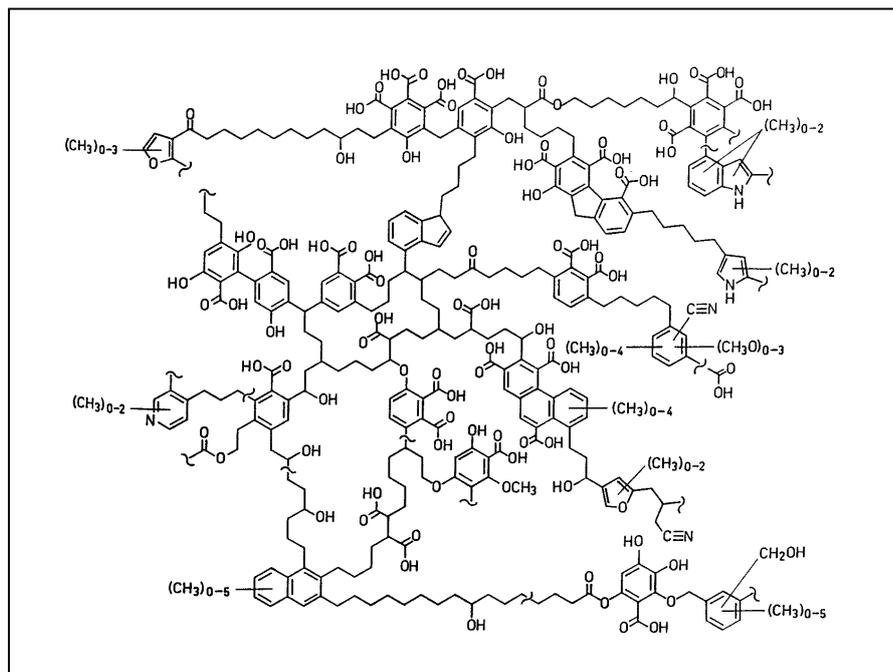


Abb. 4: Strukturvorschlag einer Huminsäure nach *Schulten / Schnitzer (1993)*

Die Huminstoffe werden aufgrund ihres Löslichkeitsverhaltens und ihrer Zusammensetzung in Humin, Huminsäure und Fulvinsäure unterschieden (Tab. 4). Da für Prozesse im Boden vor allem die mobileren Huminstoff-Fractionen von Bedeutung sind, wurden in dieser Arbeit ausschließlich Humin- und Fulvinsäuren eingesetzt.

Huminsäuren (HS) besitzen im Vergleich zu den Fulvinsäuren (FS) einen höheren Anteil an aromatischen Struktureinheiten und wesentlich höhere Molekulargewichte. Huminsäuren sind vorrangig im pH-Bereich > 2 in Wasser löslich und können mit mehrwertigen Kationen (Al, Ca, Fe, Mg) schwerlösliche Metall-Humate bilden (Scheffer / Schachtschabel, 1998).

Merkmal	Huminsäurefraktion	Fulvinsäurefraktion
Molekulargewicht in Dalton	10 000-20 000	800-9000
Molekülbausteine	C-subst. Aromaten, Alkyl-C	überw. Polysacharide
C-Gehalt (g kg^{-1})	500-600	430-520
N-gehalt (g kg^{-1})	30-80	5-20
Gesamtacidität (mmol_e/kg)	560-890	640-1420
COOH-Gruppen (mmol_e/kg)	150-570	520-1120

Tab. 4: Zusammensetzung einzelner Huminstoff-Fractionen, nach Scheffer / Schachtschabel (1998)

Fulvinsäuren weisen einen höheren Gehalt an funktionellen Gruppen auf und besitzen generell niedrigere Molekulargewichte als Huminsäuren. Fulvinsäuren sind durch ihre große Anzahl an Carboxylgruppen reaktiver als Huminsäure und anhand derer in der Lage, Metalle stärker zu komplexieren und zu transportieren. Sie sind bei jedem pH-Wert sehr gut wasserlöslich (Liebezeit, 2003), können aber auch im Boden vorliegend mit Eisen-, Aluminiumoxiden und Tonmineralen wechselwirken (Scheffer / Schachtschabel, 1998).

Verhalten und Wechselwirkungen im Boden

Die Humin- und Fulvinsäuren sind einflussreiche Faktoren für die Metallverteilung. Sie sind aufgrund ihrer polyfunktionalen Eigenschaften in der Lage sowohl mit polaren, hydrophilen Mineraloberflächen und Schwermetallen, als auch mit unpolaren, hydrophoben (Gottschalch, 1997) Substanzen in Wechselwirkung zu treten. Generell können Humin- und Fulvinsäuren als feste organische Substanz immobil an Mineraloberflächen, vor allem Tonminerale und Oxide, adsorbiert werden oder über Metallkationen als Ton-Humus-Komplexe angelagert sein (Stevenson, 1994). Ihre große spezifische Oberfläche und ihre negative Ladung macht es möglich, andere Moleküle, Ionen und Wasser reversibel/irreversibel als stabile Komplexe zu binden. Sie können aber auch gelöst in der mobilen Phase als Kolloide vorliegen (Seffner, 1995) und als Träger (Carrier) für Substanzen agieren. So können Humin- und Fulvinsäuren z. B. in einer Untertagedeponie Schwermetalle mobilisieren und deren Migrationsgeschwindigkeit erhöhen (Schadstoffquelle).

Liegen sie jedoch selbst in einer immobilen Form vor, führt dies auch zur Immobilisierung bzw. Retardierung der von ihnen gebundenen Stoffe. Als wichtigste Sorbenten für Schwermetallkationen (z. B. Zn, Cu, Pb) an Geomatrices in Abhängigkeit der geochemischen Parameter funktionieren sie durch eine Erhöhung der Metallsorption an der Geomatrix als eine Art geochemische Barriere (Schadstoffsenke). Der geochemische Parameter pH spielt jedoch dabei eine entscheidende Rolle, da die Löslichkeit von Huminsäuren mit zunehmendem pH-Wert steigt und eine Immobilisierung und Rückhaltung von Metallen durch Einbindung in Metall-Humat-Komplexe nur im sauren Milieu zu beobachten ist (*Franke et al., 2000 / 2003b; Kupsch et al., 1996*). Kommt es in tiefen geologischen Formationen zu einem Anstieg des pH-Wertes durch CO₂-Entgasung aus dem Wirtsgestein, so ist auch eine Änderung der Mobilität von Huminsäuren möglich (*FZK, 2004*).

Franke et al. (2001b) geben an, dass auch das Migrationsverhalten der Humin- und Fulvinsäuren sehr stark von ihrer Herkunft abhängt. Die aquatische Huminsäure ist demnach wesentlich mobiler, als terrestrische Huminsäuren in wässrigen Lösungen. Nach *Lippold et al. (2001)* verhält sich eine Fulvinsäure aquatischen Ursprungs aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit im Vergleich zur Huminsäure am stärksten hydrophil und damit am mobilsten. Sie hat so eine größere Bedeutung für den Schwermetalltransport. In dem Maße, wie es zur Bildung von Metall-Fulvat-Komplexen kommt, erhöht sich auch die Löslichkeit und damit die Mobilität von Metallionen.

2.2.1 Aldrich-Huminsäure (AHS)

Als eine in der Literatur häufig verwendete und auch bereits in Vorprojekten eingesetzte Huminsäure wurde die kommerziell erhältliche natürliche Standard-Huminsäure der Firma Aldrich (Charge Nr. 01816-054) eingesetzt. Aus Braunkohle isoliert ist sie geogen, terrestrisch. Diese Huminsäuren haben mit ihrer höheren natürlichen Metallbeladung ein geringeres Mobilisierungsvermögen auf Schwermetalle als aquatische. Bei Letzteren ist die Verfügbarkeit an Metallionen aufgrund der geogenen Gegebenheiten verdünnt. (*Gottschalch, 1997*).

Die Aldrich-Huminsäure wurde mit Standardmethoden nach *Thurman et al. (1981)* gereinigt (*siehe Kapitel 3.1.1*). Diese Methoden sind durch die International Humic Substances Society (IHSS) zusammengefasst.

Die Huminsäure enthält als deprotonierbare Gruppen Carbonsäure-, phenolische Hydroxy- und Ammoniumgruppen, die in geringem Teil protoniert und zum größten Teil als Natriumsalz (mit Na^+ bzw. Cl^- als Gegenion) vorliegen. Es wurde eine Bestimmung der Moläquivalente an funktionellen Gruppen mittels Titration nach *Stevenson (1982)* durchgeführt. Die ermittelten Daten sind in *Tabelle 3* dargestellt.

Probe Huminstoff	FS 3 (Moorwasser)	HS Aldrich (gereinigt)
Totalazidität (TA) meq/g (PEC)	8,1	6,0
Std.abw. meq/g	0,3	0,5
Fehler %	3,6	7,4
Carboxylgruppe meq/g	5,5	5,2
Std.abw. meq/g	0,05	0,1
Fehler %	0,9	2,4
phenolische OH- Gruppen (TA - Carboxylgruppe) meq/g	2,6	0,8

Tab. 5: Funktionelle Gruppen von HS Aldrich und FS 3 (*FZD - Forschungsstelle Leipzig, 2009*)

Die Protonenaustauschkapazität (PEC) der Aldrich-Huminsäure nach *Zeit (2003)*; *Marquard et al. (1996)* ist mit 5 ± 1 mmol/g kleiner, als die in *Tabelle 5* selbst ermittelte. Die Huminsäure wurde gereinigt, natriumfrei gewaschen und in protonierter H^+ -Form gefriergetrocknet für die Experimente eingesetzt (*Kapitel 3.1.1*). Für die Versuche wurde sie dafür anschließend mit $[\text{U-}^{14}\text{C}]$ Anilinhydrochlorid über Azokupplung radiomarkiert (*siehe Kapitel 3.1.4*).

2.2.2 Fulvinsäure (FS 3)

Die aquatische Fulvinsäure FS 3 wurde im Referenzgebiet des Kammhochmoores Kleiner Kranichsee bei Johannegeorgenstadt im Westerzgebirge aus Moorproben gewonnen und isoliert (*Kapitel 3.1.1*). Der ausgewählte Probenstandort für diese Fulvinsäure ist ein seit 1300 Jahren weitgehend ungestörtes System (ca. 900 m NN) und hat aufgrund seiner abgelegenen Lage eine geringe anthropogene Belastung. Die Beladung von NOM mit Spurenelementen ist als gering einzustufen, es liegen jedoch durch Verwitterungsprozesse der umgebenden Feldspäte erhöhte Aluminium- und Manganwerte vor (*Gottschalch, 1997*). Die Fulvinsäure FS 3 wurde anhand ihrer ansonsten geringen natürlichen Metallbeladung für die Experimente ausgewählt.

Die Fulvinsäure wurde wie die Aldrich-Huminsäure gereinigt (*Thurman et al., 1981*) und anschließend ebenso mit [U-¹⁴C]Anilinhydrochlorid über Azokupplung radiomarkiert. Die Protonenaustauschkapazität, sowie die mittels Titration nach *Stevenson (1982)* bestimmten funktionellen Gruppen der FS 3 sind in *Tabelle 5* angegeben. Wie in *Kapitel 2.2* bereits erwähnt, liegt die Reaktivität in der hohen Anzahl an Carboxylgruppen begründet (*Tab. 3*).

2.3 Schwermetalle im Geosystem

Schwermetalle in Geosystemen können natürlich vorhanden (geogen), aber auch künstlich (anthropogen) durch Verunreinigungen (oberirdische Deponien, Untertagedeponien, nicht umweltgerechte Entsorgungen, Schlackehalden, Überdüngung etc.) eingebracht vorliegen. Gerade Kupfer und Zink sind in Regionen mit intensiver Landwirtschaft zu finden (*Fiedler et al., 1987*). Als Spurenelemente sind sie für Organismen essentiell. Doch durch ihre Fähigkeit sich in Pflanzen anzureichern, schwerlösliche Komplexe zu bilden und als Ionen im Kontakt mit Grundwasser in Lösung zu gehen, können Schwermetalle für den Menschen auch eine Bedrohung durch Kontamination von Grundwässern darstellen. Nachfolgend sollen die zweiwertigen Schwermetalle Zink, Kupfer, sowie das dreiwertige Eisen beschrieben und auf ihr Vorkommen, sowie ihre Wirkungsweise in der Umwelt eingegangen werden.

Sowohl in einer Untertagedeponie, aber auch als Behälter- bzw. Abfallkomponenten beim Rückbau kerntechnischer Anlagen (Legierungsbestandteile von Leitungen) können Schwermetalle wie Zn, Cu und Fe bei Anwesenheit eines Elektrolyten (z. B. Sulfationen der Schwefelsäure) wie eine galvanische Zelle wirken (*Buchheim et al., 2005*). Auf diese Weise kann es zur Bildung von Wasserstoff und löslichen Metallsalzen kommen.

Die Aktivierung von Schwermetallen durch langlebige Radionuklide bzw. Spaltprodukte, Migration und verminderte Adsorption an der umliegenden Geomatrix durch verschiedene Einflussparameter stellen selbst bei diesen, innerhalb normaler Grenzwerte biologisch notwendigen, Schwermetalle ein Problem dar. Für die Sicherheitsstandards von Analysen können sie als kurzlebige Homologe für langlebige Radionuklide, wie z. B. Uran (VI), Am etc. betrachtet werden, anhand derer ein weiter gefächertes Verständnis auch in der Endlagerforschung möglich wird.

2.3.1 Zink (Zn)

Als Spurenelement spielt Zink eine wichtige Rolle für alle Lebensformen von Bakterien bis zum Menschen. Es ist in geringen Konzentrationen Bestandteil fast aller Minerale der Erdkruste. Zu den wichtigsten Erzen, in denen Zink gebunden vorliegt, zählen neben den Zinksulfiden (ZnS - Sphalerit und Wurzit), auch deren Verwitterungsprodukte Smithsonit (ZnCO_3), Hemimorphit ($\text{Zn}_4(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$) und Franklinit ($\text{Zn, Fe, Mn}(\text{Fe}_2\text{Mn}_2)\text{O}_4$) (*Mineralogieatlas*). In Gewässern ist Zink hauptsächlich in seiner zweiwertigen Form, sowie partikulär gebunden anzutreffen (*Landesanstalt für Umweltschutz B.-W., 1996*). Dieses Element mit der Oxidationszahl +2 besitzt ein großes Reaktionsvermögen mit Säuren, Basen und anorganischen Komponenten. Aufgrund seines amphoteren Charakters bildet es eine Vielzahl von Salzen (*Ohnesorge et al., 1991*). Als Hydroxid ist es in wässriger Lösung schwer löslich mit einem Löslichkeitsprodukt von $K_L = 1,8 \times 10^{-17} \text{ mol/l}$ (*Holleman et al., 2007*). Erst bei einer Erhöhung des pH-Wertes geht Zinkhydroxid als Zinkat $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ wieder in Lösung. Der Grenzwert für Zink in Böden liegt bei 200 mg / kg (*Alloway, 2004*).

In bereits kontaminierten Böden von Halden ist Zink vor allem an die organische Substanz und bei pH-Werten größer 7 an Fe- bzw. Mn- und Fe-Oxide adsorbiert. Entsprechende pH-Werte von unter 6 können dabei auch schon zu Lösung und Mobilisierung des Elementes führen (*Scheffer / Schachtschabel, 1998*). Bei einer Einlagerung in Untertagedeponien muss daher ein Augenmerk auf dem dort herrschenden pH-Wert liegen. Vor allem stark huminstoffhaltige Wässer bewegen sich häufig im sauren Bereich.

Relativ hohe Zinkanteile liegen bei feinkörnigen Böden hauptsächlich in der Tonfraktion fixiert vor und sind bei größeren Korngrößen an organisches Material gebunden (*Knödel et al., 2002*). In unbelasteten Referenzböden werden Gehalte zwischen 10 und 80 mg/kg nicht überschritten (*Knödel et al., 2002*). Bowen (1979) gibt den mittleren Massenanteil an der Zusammensetzung der Erdkruste (planetarer Clarke-Wert) mit 90 mg/kg.

Das zweiwertige $^{65}\text{Zn}[\text{Zn}(\text{II})]$ kann als ein homologes Element für das endlagerrelevante $^{60}\text{Co}(\text{II})$ verwendet werden. Für die Experimente wurde ^{65}Zn Zink(II) als kommerziell erhältlicher Radiotracer von der Isotope Products Europe GmbH Berlin eingesetzt.

2.3.2 Kupfer (Cu)

Kupfer ist ein essentiell wichtiges Spurenelement für den menschlichen Organismus und ebenfalls Bestandteil der Erdkruste. Ein Mensch kann nach *Holleman et al. (2007)* täglich 0,5 mg zu sich nehmen, ohne gesundheitlichen Schaden zu nehmen. Nach der *EU-Trinkwasserrichtlinie (1998)* liegt der wöchentliche Aufnahme-Grenzwert für Kupfer in Wasser bei 2 mg/l.

Neben den Kupfererzen Chalcopyrit (CuFeS_2), Chalcosin (Cu_2S), Bornit (Cu_5FeS_4), Atacamit ($[\text{CuCl}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$) und Malachit ($\text{Cu}_2[(\text{OH})_2\text{CO}_3]$) kann Kupfer in der Natur auch seltener gediegen vorkommen. Kupfer tritt in den verschiedenen Oxidationsstufen 0, +1, +2, +3 und +4 auf. Am häufigsten sind jedoch +1 und +2 vertreten. Dabei ist +2 die stabilste Oxidationsstufe in wässrigen Lösungen. Kupfer reichert sich aufgrund seiner Reaktionsfreudigkeit in organischer Substanz von Oberböden und an Fe-Oxiden an. Der Untergrundgehalt in unbelasteten Böden kann zwischen 2 - 40 mg/kg betragen, jedoch nach *Knödel et al., (2002)* in Deponien auch Gehalte von 711 mg/kg erreichen und damit die zulässigen Werte von 100 mg/kg (*Brandenburger Liste, 1993*) überschreiten. Die pH-Wert-Grenze für eine beginnende Mobilisierung von Kupfer wird von *Scheffer / Schachtschabel (1998)* ab pH 4,5 angegeben.

^{64}Cu Cu(II) kann als ein homologes Element für ^{63}Ni Ni(II) verwendet werden. Für die Experimente wurde ^{64}Cu Cu(II) aus der Kernreaktion mit $^{63}\text{Cu}(n,\gamma)^{64}\text{Cu}$ am Forschungsreaktor (Mainz) hergestellt und vor Ort für Batchversuche eingesetzt. Die Herstellung ist in *Kapitel 3.1.5* beschrieben.

2.3.3 Eisen (Fe)

Eisen ist eines der am häufigsten vorkommenden Elemente in der Erdkruste. Es ist für fast alle lebenden Organismen essenziell und gilt als minder toxisch. Nach *Bowen, (1979)* wird für einen Menschen eine Eisenaufnahme von mehr als 200 mg/d als toxisch eingestuft.

Als wichtigste eisenhaltige Erze sind Hämatit (Fe_2O_3), Magnetit (Fe_3O_4), Limonit ($\text{FeO}(\text{OH})$), Pyrit (FeS_2) und Bornit (Cu_5FeS_4) zu nennen. Typische Eisenkonzentrationen in Böden liegen bei etwa 0,7 - 4,2 Gew-%. Im Grundwasser variieren sie zwischen 0,5 - 100 mg/l. Für Flusswasser liegen die Werte bei 0,67 mg/l und in Meerwasser bei 0,01 - 0,14 mg/l (*Huebers, 1991*). Metallisches Eisen bleibt in wässrigen Lösungen nicht stabil.

Es reagiert je nach Redoxpotential und bei Verfügbarkeit von Sauerstoff zu unterschiedlichen Korrosionsprodukten. In wässrigen Lösungen liegt Eisen in den Oxidationsstufen +2 und +3 vor. Das dreiwertige Eisen bildet mit Wasser oktaedrische Hexaquakomplexe, die bereits ab einem pH-Wert von 1 zu hydrolysieren beginnen. Bei höheren pH-Werten fällt das unlösliche $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aus und geht dann in die stabilere Form $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ über und bildet Goethit. Das Löslichkeitsprodukt von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ beträgt nach *Holleman et al. (2007)* $K_L = 5,0 \times 10^{-38}$ $(\text{mol/l})^4$.

Da Eisen sowohl ubiquitär in Grundwässern, als auch eingebaut ins Kristallgitter von Geomatrices vorkommt, spielt es bei der Endlagerung von chemotoxischen und radio-toxischen Abfällen eine wichtige Rolle. Einerseits bildet es Konkurrenzkativen zu anderen Schwermetallen, andererseits ist eine Verfestigung des metallischen Eisens in einer möglichen Zementmatrix, als Strukturmaterial bedenklich. Das dabei im Zement eingebundene metallische Eisen kann beim Kontakt mit Wasser zu Fe^{3+} oxidieren. Durch eine Vergrößerung des Oxidvolumens würden große Drücke und Spannungen in der Matrix auftreten, die zur Sprengung der Zementblöcke führen. Dadurch könnte das radioaktive oder auch chemo-toxische Inventar aus dem Endlager freigesetzt werden (*Hanulik, 2006*).

Weiter kann es durch die bakterielle Aktivität von Eisen-Schwefel-Bakterien (*Thiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*) unter aeroben Bedingungen zu einer Mobilisierung von anderen Schwermetallen, wie z. B. unlöslichem Uran kommen (*Tuovinen et al., 1999*). Dabei oxidieren diese Pyrit (FeS_2) zu Eisen(II)-sulfat (FeSO_4) und dann zu Eisen(III)-sulfat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). Grundsätzlich können diese Eisen(III)-Ionen unlösliches Uran(IV) zu löslichem Uran(VI) oxidieren (*Tuovinen et al., 1999*).

Für die Experimente wurde das kommerziell erhältliche ^{59}Fe Fe(III) von Isotrak (Braunschweig) eingesetzt.

2.4 Untersuchte Wechselwirkungen von Metallen (^{65}Zn , ^{64}Cu , ^{59}Fe) mit Geomatrices und Huminsäure

Unter Wechselwirkungen versteht man Reaktionen welche die Eigenschaften und das Verhalten der beteiligten Komponenten beeinflussen. So können zum Beispiel natürliche organische Materialien mit Metallen interagieren und deren geochemische Eigenschaften verändern (Frimmel *et al.*, 2002; Scheffer / Schachtschabel, 1998; Stevenson, 1994).

Solche Prozesse sind z. B. Komplexierung und Adsorption, sowie die Bildung von Erzmineralen durch Metallreduktion bei Anwesenheit von Huminstoffen (Jia *et al.*, 1990).

Durch die Bildung dieser Metall-Humat-Komplexe wird die Mobilisierung von den Metallen im Boden durch Retention beeinflusst (Artinger *et al.*, 1998; Pandeya *et al.*, 1998).

Ebenso spielen dabei Ionenaustauschprozesse und Konkurrenzreaktionen eine wichtige Rolle.

In *Abbildung 5* sind drei binäre Systeme und ein ternäres System mit verschiedenen Grund-Konstellationen für die Komponenten Schadstoff (Metall), Huminstoff und Geomatrix im Gleichgewicht dargestellt. Ein Gleichgewicht existiert dann, wenn die Geschwindigkeit von

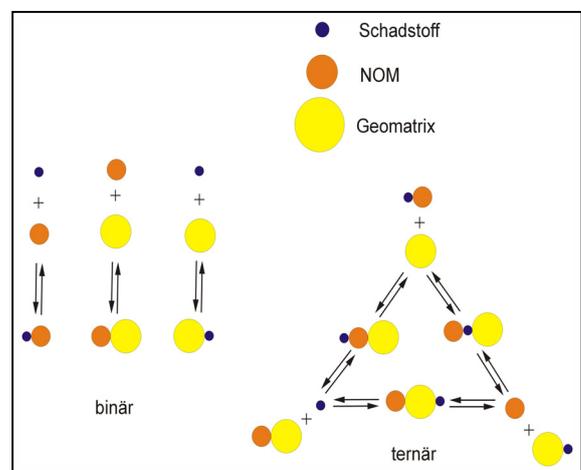


Abb. 5: Geochemische Systeme und Gleichgewichte im Überblick (Mansel, 2003)

Adsorption gleich der Desorptionsgeschwindigkeit ist. Eine Aussage darüber erlaubt einer-

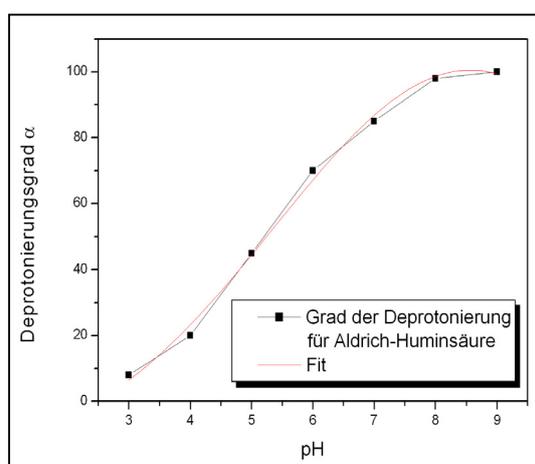


Abb. 6: Deprotonierung als Funktion vom pH-Wert für Aldrich Huminsäure (Mansel, 2003)

seits die Geschwindigkeitskonstante k (Kapitel 2.6.2) und andererseits der Verteilungskoeffizient K_D (Kapitel 2.6.1). Beim binären System NOM / Metall treten Wechselwirkungen zwischen kationischem Metallion und anionischer Oberfläche der Huminsäure auf. Eine wichtige Rolle kommt der pH-abhängigen Deprotonierung der Huminsäure zu, wie in *Abbildung 6* zu sehen ist. Für alle Systeme mit Geomatrices gilt, dass die pH-abhängige Oberflächenladung der Geomatrix einen starken Einfluss auf die chemischen Reaktionen hat.

2.4.1 Komplexbildungsverhalten

Komplexverbindungen mit Metallen sind in der Natur häufig anzutreffende Spezies. Es sind meistens Strukturen mit einem Zentralatom (z. B. Metall), das Lücken in der Elektronenkonfiguration aufweist und umgeben ist von Molekülen oder Ionen als Bindungspartner (Liganden) mit jeweils einem freien Elektronenpaar. Die zwischen Ligand (z. B. HS, FS) und Metall entstehende chemische Bindung kann als polar, kovalent betrachtet werden und wird oft als koordinativ bzw. als Komplexbindung bezeichnet. Da in Komplexen die Zahl der Liganden mit dem Zentralatom völlig unabhängig von der Oxidationsstufe des Zentralatoms ist (Wertigkeit), spricht man auch von Verbindungen höherer Ordnung (*Taube, 1984*). Die Komplexbildungsreaktion selbst ist eine klassische Säure-Base-Reaktion (*Mortimer, 1996*). Zwischen Metall und Huminstoffen resultiert sie aus der Bindung zwischen Metallen und den funktionellen Gruppen der Huminstoffe, oder kommt durch die Bildung der stabileren Chelate zustande. Besonders stabil sind Komplexe mit dreiwertigen Kationen wie Eisen und Aluminium. Bei den zweiwertigen Kationen wird neben Quecksilber das Kupfer am stärksten durch organische Substanzen gebunden. In Böden liegt der überwiegende Kupferanteil organisch komplexiert vor (*Ziechmann et al., 1980*). Im Vergleich dazu geht das zweiwertige Zink mit Huminstoffen nur schwache Komplexe ein und ist eher als freies Kation bzw. in Form von anorganischen Komplexen anzutreffen (*Stevenson, 1994*). Die Stabilität von Komplexen sinkt dabei nach (*Scheffer / Schachtschabel, 1995; Allen et al., 1993*) in der Reihenfolge: $\text{Hg}^{2+} > \underline{\text{Fe}^{3+}} > \text{Al}^{3+} > \underline{\text{Cu}^{2+}} > \text{Pb}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \underline{\text{Zn}^{2+}} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$.

Für die Komplexbildung sind vor allem die sauerstofffunktionellen (OH-) und schwefelfunktionellen Gruppen (SH-) der Huminstoffe von Bedeutung. Gerade an Erstere werden Metalle wie Kupfer und Eisen bevorzugt gebunden (*Frimmel et al., 1983*). Dagegen zeigt z. B. Quecksilber eine hohe Affinität zu den schwefelfunktionellen Gruppen (*Karlsson, 2005; Kupsch et al., 1996*). Für Zink besteht die Affinität in der Abfolge: SH- (in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe) > COOH- > OH-.

Bei Komplexen von Metallen mit Huminsäure kommt es zur Neutralisation der Ionenladung des Metalls durch die Huminsäure. Mononukleare Komplexe werden hauptsächlich bei äußerst geringen Metallkonzentrationen als einzige existierende Spezies angesehen. Im Verlauf einer Neutralisation der Metallionenladung wird eine bestimmte Anzahl möglicher komplexbildungsfähiger Stellen am Liganden abhängig von der Ladung des Metalls besetzt.

Diese Anzahl zur Metallneutralisation benötigter Stellen wird dabei als eine Huminsäureeinheit angesehen. Die Komplexbildungsreaktion ergibt sich zu:



Dabei ist HS die Huminsäure, M^{z+} das freie, nicht komplexierte Metall und MHS der hypothetische 1:1 Metall-Humatkomplex.

Bestimmung von β mit dem Ladungsneutralisationsmodell (Kim et al., 1996)

Die Bildung von Metall-Humatkomplexen kann über die Komplexbildungskonstante β in l/mol beschrieben werden und ist stark abhängig vom pH-Wert, der Metallionenkonzentration und der Ionenstärke (siehe Kapitel 2.5 Geochemische Parameter). Auch die Art des Liganden ist von Bedeutung. Die Komplexbildungskonstante wird in der Literatur häufig als $\log \beta$ ohne Einheiten angegeben.

Für die Komplexbildung zwischen einem Metallion [M] mit der Ladung [z] und einer Huminsäure [HS] unter Bildung eines Metall-Humatkomplexes [MHS] kann die allgemeine Komplexbildungskonstante β für die Reaktion $M^{z+} + HS(z) \leftrightarrow MHS(z)$ definiert werden als Massenwirkungsgesetz:

$$\beta = \frac{[MHS(z)]}{[M^{z+}]_{frei} \cdot [HS(z)]_{frei}} \quad (2)$$

Dabei wird angenommen, dass für die Neutralisation der Metallionen-Ladung ein Metallion gemäß seiner Ladung $[z^+]$ entsprechende protonenaustauschende Gruppen im Humatgerüst belegt. Je kleiner die Komplexbildungskonstante β ist, desto labiler ist der Komplex und um so leichter die Dissoziation.

Um die Konzentrationen des huminsäurekomplexierten Metalls [MHS] und des freien Metalls $[M^{z+}]_{frei}$ zu bestimmen, können verschiedene Methoden verwendet werden. Dabei wird oft nur das nicht komplexierte, freie Metall $[M^{z+}]_{frei}$ bestimmt, welches anschließend von der ursprünglich eingesetzten, totalen Metallkonzentration $[M]_{total}$ subtrahiert wird, um $[MHS(z)]$ zu erhalten. Auf diese Weise kann durch die Nebenbedingungen

$$[HS(z)]_{frei} = [HS(z)]_{total} - [MHS(z)] \quad (3)$$

$$\text{und} \quad [MHS(z)] = [M]_{total} - [M]_{frei} \quad (4)$$

$$\text{das Verhältnis} \quad V = \frac{[MHS]}{[M]_{frei}} \quad \text{und damit} \quad (5)$$

$$[HS]_{frei} = [HS]_{total} - \left(1 - \frac{1}{1+V}\right) \cdot [M]_{total} \quad (6)$$

bestimmt werden.

Im Ladungsneutralisationsmodell wird durch die Einführung der „Loading Capacity“ (LC) eine Korrektur der Komplexbildungskonstanten bezüglich des pH-Wertes, der Ionenstärke, sowie weiterer geochemischer Milieuparameter erreicht (*Kim et al., 1996*). Diese ermittelten log β -Werte sind parameterunabhängig, mit Verlagerung des konditionellen Charakters der Komplexbildungskonstanten auf den Korrekturfaktor LC.

Die totale Einwaagekonzentration von Huminsäure $[HS(z)]_{total}$ in mol/l kann aus der Massenkonzentration $[HS]$ in g/l, der durch potentiometrische Säure-/Base-Titration ermittelten Protonenaustauschkapazität (PEC) und der Loading Capacity (LC) in eine molare Größe überführt werden (*Seibert et al., 2001; Marquardt et al., 1998*):

$$[HS(z)]_{total} = \frac{[HS]_{g/l} \cdot PEC \cdot LC}{z} \quad (7)$$

Um die experimentell ermittelten β -Werte für eine Extrapolation von weiteren Daten zu verwenden, braucht man ebenfalls die Ladungskapazität (LC) für die zu extrapolierenden Bedingungen als pH-Korrektur. Sie erfolgt durch:

$$LC = \frac{[Me^{z+}]^*}{[HS(z)]_{total}} \quad (8)$$

$[Me^{z+}]^*$ ist dabei die maximal komplexierbare Konzentration an Metallionen und $[HS(z)]_{total}$ die aus der PEC bestimmte und auf die Ladung $[z]$ des Metalls bezogene, eingesetzte Konzentration an Huminsäure. Nach *Zeitz (2003)* ergibt sich die PEC für gereinigte Aldrich-Huminsäure zu $5,0 \pm 1$ mmol/g.

Die für die Experimente eingesetzten Metalle Zink und Kupfer liegen in Lösung zweifach positiv geladen vor. Sie sind somit theoretisch in der Lage zwei „Huminsäureliganden“ zu belegen.

Daher wurde als Gesamtkonzentration an Huminsäure bei diesem Ansatz die Hälfte der Protonenaustauschkapazität zugrunde gelegt. Für den Fall einer eingesetzten Huminsäurekonzentration von 10 mg/l, einer PEC von 5 mmol/g, einer LC von 1 (100 % Belegung möglich) und einer Metallladung [z] von +2 ergibt sich eine Konzentration für $[\text{HS}]_{\text{total}} = 25 \mu\text{mol/l}$.

2.4.2 Ad-/Desorption

Sorptionsreaktionen gehören neben Retardation, Ionenaustausch, Hydrolyse und Fällungsvorgängen zu den abiotischen Prozessen. Sie sind im Zusammenhang mit der Mobilisierung von Schadstoffen im Grundwasser die am häufigsten untersuchten Prozesse (*Knox et al., 1993*).

Durch Ad-/Desorptionsreaktionen kommt es zu einem Stoffaustausch zwischen Feststoff und wässriger Lösung. Mit Sorption werden Prozesse der An- oder Einlagerung einer Verbindung aus der wässrigen Phase (Sorbit) an oder in eine Feststoffphase (Sorbent) bezeichnet. Die Gleichgewichtsverteilung der am Feststoff sorbierten Schadstoffionen und freien Ionen in Lösung können über verschiedene Sorptionsisothermen dargestellt werden.

Bei der Sorption sind neben schnellen auch langsame Prozesse beteiligt (*Pignatello et al., 1989*). Bei schnellen Prozessen tritt meist innerhalb von Minuten bzw. Tagen ein relativer Gleichgewichtszustand zwischen Lösung und Feststoff ein. Hier kann der Verteilungskoeffizient ermittelt werden. *Kan et al. (1994)* beobachten eine häufig auftretende Hysterese zwischen Ad- und Desorption und vermuten einen irreversibel gebundenen Anteil.

Als Mechanismen für die Wechselwirkung werden neben kovalenten Bindungen auch reine Verteilungsprozesse und Oberflächenadsorption diskutiert (*Pignatello et al., 1989*). Eine verbreitete Vorstellung ist nach *Murphy et al. (1995)* jedoch die Adsorption an Huminstoffmolekülen.

Bei der schnellen Sorption wird die Wechselwirkung mit oberflächennahen Bereichen von organischen Makromolekülen als Ursache gesehen. Dagegen führen *Pignatello et al. (1989)* die langsame Sorption auf diffusionskontrollierten Transport ins Molekülinnere (Intrasorbentdiffusion) zurück. Auch könnte die zeitliche Verzögerung durch Wechselwirkungen mit den inneren Oberflächen oder auch durch sterische Hindernisse verursacht werden. Die Festlegung der entstehenden gebundenen Rückstände wird generell als reversibel angesehen (*Pignatello et al., 1996*).

Da ihre Rückreaktion jedoch sehr langsam verläuft wird die Festlegung trotzdem meist als irreversibel bezeichnet. Allgemein bestehen noch viele Widersprüche zwischen Theorie und Beobachtung hinsichtlich rascher Adsorptions- und langsamer Desorptionskinetik.

Bei Schwermetallen beruht die Sorption auf den verschiedenen Bindungsstellen, der Art der Bindung wie zum Beispiel Van der Waals bzw. weiterer Bindungsmechanismen. Als eine der primären Ursachen für die Sorption bei Schwermetallen wird auch die Polarität der Bindung angesehen.

Oberflächenadsorption

Von einer Oberflächenadsorption wird gesprochen, wenn reaktive Mineraloberflächen mit natürlicher organischer Substanz, wie z. B. mit Huminstoffen bereits im Vorfeld belegt sind. Diese adsorbierten Huminstoffe beeinflussen die Eigenschaften der Mineraloberflächen durch eine Veränderung der Oberflächenladung und in dem Metallsorptionsplätze hinzugefügt werden. Aus diesem Grund ist es wichtig das Verhalten von Schwermetallen bei Anwesenheit von Humin- und Fulvinsäure zu kennen (*Heidmann, 2004*). Die am häufigsten vorkommenden Minerale sind die sogenannten Alumosilikate. Huminsäuren binden vorrangig an die Oberflächen der silikatischen Gruppen, allerdings ist diese Art der Kationen-Bindung weniger stark als die an Aluminium- und Eisenoxide (*Kim et al., 2007; Tipping, 2002*). Für quantitative Aussagen, wieviel an einer Festkörperoberfläche adsorbiert ist, gibt es neben den experimentellen Daten auch theoretische Modelle (*Kapitel 2.6.2*). Diese beschreiben immer eine Adsorption pro Fläche. Um Modellrechnungen und Adsorptionsfunktionen ineinander umrechnen zu können, muss man dafür die spezifische Oberfläche (in m^2/kg) kennen.

Sorption in dynamischen Systemen

Gelöste organische Verbindungen weisen in der Regel Wechselwirkungen mit dem Aquifermaterial auf. Dadurch kommt es zu einer Verringerung der tatsächlichen Transportgeschwindigkeit eines Stoffes v_{Stoff} relativ zur Abstandsgeschwindigkeit von Wasser oder eines konservativen Tracers v_a . Dieser Prozess wird als Retardation (Verzögerung) bezeichnet. Das Verhältnis der beiden Geschwindigkeiten ist als Retardationsfaktor R definiert:

$$R = v_a / v_{\text{Stoff}} \quad (9)$$

Die Ursache für verzögerten Transports ist nach *Koß (1997)* der Stoffaustausch zwischen Feststoffen und wässrigen Lösungen durch Ad- / Desorptionsreaktionen.

Aufgrund des hier verwendeten geringen Konzentrationsbereiches können Löse- und Fällungsvorgänge außer acht gelassen werden. In dynamischen Systemen kann es auch zu verschiedenen Prozessen wie Advektion, Diffusion und Dispersion kommen. Sie sind ebenfalls nicht Gegenstand dieser Arbeit.

2.5 Geochemische Parameter

Bei der Betrachtung des Sorptionsverhaltens von Metallen in Untertagedeponien ist es entscheidend, wichtige Einflussfaktoren des geochemischen Milieus wie pH-Wert, Ionenstärke, Lösungskonzentration und die Anwesenheit von Konkurrenzkativen zu kennen, um ihren Einfluss auf die geochemischen Gleichgewichte zu untersuchen. Diese sind jedoch nicht losgelöst voneinander zu betrachten, da sie sich auch gegenseitig stark beeinflussen.

2.5.1 Einfluss des pH-Wertes

Änderungen des pH-Wertes einer Bodenlösung haben einen entscheidenden Einfluss auf das Komplexierungs-, Mobilitäts- und Adsorptionsverhalten von Huminstoffen (*Tipping, 2002; Benedetti et al., 1995*). Bei abnehmendem pH-Wert lässt sich eine Abnahme der Polarität des Huminstoffs durch Protonierung der funktionellen Gruppen beobachten. Dadurch wird nach *Buffle (1988)* die Hydrathülle aufgelockert und durch intermolekulare H-Brücken größere Aggregate gebildet (*Chen et al., 1977*). Dagegen sinken die intra-molekularen Abstoßungskräfte zwischen den funktionellen Gruppen und den negativen Feststoffoberflächen, was den Zugang zu Bindungsplätzen im Inneren durch eine Kompaktierung der Moleküle erschweren kann (*Beudert, 1988*). Außerdem kommt es zu einer verstärkten Immobilisierung durch Sorption. Bei niedrigen pH-Werten erfolgt eine verstärkte Bindung von organischen Substanzen (NOM) an die Mineraloberflächen selbst. Im basischen pH-Bereich hingegen resultiert aus den dissoziiert vorliegenden funktionellen Gruppen eine höhere Löslichkeit. Somit wird die negative Gesamtladung des Moleküls verstärkt und es kommt zu vermehrter Abstoßung mit den meist negativ geladenen Mineraloberflächen. Auf diese Weise nimmt die Sorption an die mineralische Bodensubstanz ab, was sich mobilitätserhöhend auf die Humin- bzw. Fulvinsäuren und gleichzeitig auf die von ihnen transportierten Schwermetalle auswirkt (*Fitch et al., 1986*). Die negative Ladung der Huminsäuremoleküle wird dabei mit zunehmendem pH-Wert größer.

Bei einem bestimmten Wert, dem isoelektrischen Punkt, verschwindet die Gesamtladung im Mittel. Je kleiner der pH-Wert, desto stärker ist die Adsorption der Humin- und Fulvinsäuren am Feststoff (*Lippold et al., 2005*). Man kann festhalten, dass mit zunehmendem pH-Wert, die Komplexbildung von Huminsäuren gegenüber Schwermetallen steigt, sowohl bei sinkendem Metallgehalt, als auch steigender Huminsäurekonzentration.

Der Einfluss des pH-Wertes auf die Komplexbildung ist nach *Lippold et al. (2005)*, *Christensen et al. (2000)* und *Temminghoff et al. (1997)* als sehr ausgeprägt anzusehen. Gerade für Kupfer liegen bei pH 3,9 nur rund 30 % im Boden organisch gebunden vor. Dagegen ist das gesamte gelöste Kupfer bei pH 6,6 vollständig organisch komplexiert. Der pH-Bereich der geringsten Löslichkeit für dieses Schwermetall liegt mit niedriger Pufferkapazität zwischen 8 - 10 (*Höll et al., 2002*). *Alloway et al. (1996)* geben an, dass nahezu alle Metalle bei niedrigen pH-Werten am Besten löslich sind. *Kerndorff et al. (1980)* haben Affinitätsreihen von Metallen zu Huminsäuren in Abhängigkeit vom pH-Wert aufgestellt, um den Einfluss dieses Parameters auf die Metall-NOM-Komplexbildung zu zeigen.

pH 3,7	Hg > Fe > Pb > Cu = Al > Ni > Cr = Zn = Cd = Co = Mn
pH 4,7	Hg = Fe > Al > Pb > Cu > Cr > Cd = Zn = Ni > Co = Mn
pH 5,8	Hg = Fe = Pb = Al = Cr = Cu > Cd > Zn > Ni > Co > Mn

Hinsichtlich ihres pH-abhängigen Mobilitätsverhaltens bestehen Unterschiede zwischen Humin- und Fulvinsäuren (*Franke et al., 2004; Röbller et al., 2000 / 2003*). In dieser Literatur liegt die Huminsäure bei pH 4 komplett immobilisiert vor, während ein Teil der Fulvinsäure noch in Lösung verbleibt. Bei pH 8 befindet sich neben der Fulvinsäure auch fast der gesamte Anteil an Huminsäure mobil in der wässrigen Phase. Gegenüber pH-Änderungen verhält sich vor allem die Huminsäure sehr sensitiv (reversible Immobilisierung). Im Vergleich dazu zeichnet sich nach *Röbller et al. (2003)* die Fulvinsäure durch eine relativ kontinuierliche Mobilität aus.

Die pH-abhängige Komplexbildung ist für Reaktionspartner mit sauerstofffunktionellen Gruppen (z. B. Huminsäure) bei dreiwertigen Metallen anders gelagert als bei zweiwertigen. Die dreiwertigen Metalle sind als Lewis-Säure durch Elektronenmangel gekennzeichnet. Sie besitzen elektrostatisch mehr Ladung und suchen dementsprechend einen negativen Elektronenpartner. Durch die hohe Ladung besitzen sie ab pH 5 eine stärkere Neigung zur Hydrolyse und verlieren nach außen an Ladung.

Unter atmosphärischen Bedingungen weisen sie ab pH 6 eine Neigung zur Bildung von Karbonatkomplexen auf und sind siderophob. Zweiwertige Metalle besitzen als Lewis-Base einen Elektronenüberschuss, sie sind siderophil und sowohl Hydrolyse, als auch Karbonatkomplexierung sind um 2 pH-Werte nach oben verschoben.

Der pK-Wert bzw. die Säurekonstante K_S ist die Maßzahl für die Stärke von Elektrolyten in wässrigen Lösungen. Sie gibt Aufschluss darüber, in welchem Maße ein Stoff in einer Gleichgewichtsreaktion mit Wasser unter Protolyse reagiert und wird ausgedrückt durch den negativen dekadischen Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten K einer chemischen Reaktion (Massenwirkungsgesetz). Der Einfluss des pH-Wertes auf die Deprotonierung ist in *Abbildung 6 (Kapitel 2.4)* dargestellt.

2.5.2 Einfluss von Huminstoffen

Entscheidend für die geochemischen Prozesse sind sowohl die Größe eines Huminstoffmoleküls, als auch die natürliche Metallbeladung, da nach *Rößler et al. (2000)* durch beide die Gesamtladung eines Moleküls verändert werden kann. Ebenso ist die Konzentration und die Menge an deprotonierten Komplexierungszentren verantwortlich dafür, wieviele Metallkationen als Metall-Humatkomplexe im natürlichen System vorliegen. Es spielt hierbei eine nicht zu unterschätzende Rolle, ob Huminstoffe aquatischer oder terrestrischer Herkunft sind. Dementsprechend ist die Verteilung und Anzahl ihrer funktionellen Gruppen.

Wie in *Kapitel 2.5.1* beschrieben, liegen bei höheren pH-Werten weniger funktionelle Gruppen in Huminstoffen deprotoniert vor, da sie ungeladen und hydrophob ins Innere der Huminstoffstruktur wandern. Die Wechselwirkungen mit Metallen nehmen ab. In diesem Falle würden Huminstoffe eine Schadstoffsenske begünstigen und somit eine Barriere bilden. Bei höheren pH-Werten dagegen erhöhen sich auch die Bindungsstellen durch vermehrte Deprotonierung (Strukturveränderung des Huminstoffmoleküls) und damit die Komplexierungsfähigkeit z. B. von Huminsäure. Durch eine abnehmende Adsorptionsfähigkeit der Huminstoffe auf der Geomatrix kann es so zu einer Mobilisierung von Schwermetallen bzw. Radionukliden kommen. Dies würde die Bildung einer Schadstoffquelle ermöglichen.

2.5.3 Konkurrenzreaktionen

Betrachtet man das Verhalten von Huminstoffen und Schwermetallen an Geomatrizes, kommt es aufgrund von unterschiedlichen Bindungsstellen der mineralischen Oberfläche zu einer Konkurrenz um die reaktiven Bindungsplätze. Diese Prozesse stehen im Zusammenhang mit der Komplexbildung von Metallen und Huminstoffen. Neben der Konkurrenz von Protonen und Metallkationen um die Bindungsstellen von Huminstoffen gibt es auch die Konkurrenz von verschiedenen Metallkationen untereinander, entsprechend ihrer Konzentration und Bindungsstärke (*Tipping, 2002*). In der Natur ist die Anwesenheit von Eisen in Grundwasser und Geomatrizes von großer Bedeutung. Auch die natürlich vorkommenden Kationen Ca^{2+} und Mg^{2+} können durch ihre oft hohen Konzentrationen Schwermetalle aus ihren Humatkomplexen verdrängen (*Stevenson, 1994*). Stark betroffen hiervon ist z. B. das zweiwertige Zink (*Keuth, 1996*).

In *Tipping (1993)* werden drei Modelle für die Metallionen-Konkurrenz aufgeführt. Mit dem ersten Modell wird eine direkte Konkurrenz der Kationen um spezielle funktionelle Gruppen durch Komplexstabilität und Konzentration beschrieben. Ein zweites Modell beruft sich auf die Bildung einer Ionenwolke um die deprotonierten anionischen Zentren der Huminsäure und entsprechender Konkurrenz der Ionen in wässriger Lösung. Das dritte Modell geht von einer partiellen Belegung durch Erdalkalitionen aus.

2.6 Modellbeschreibung für Systeme im Batch-Experiment

Bei Modellbeschreibungen muss man allgemein zwischen Gleichgewichtssorptionsmodellen und kinetischen Sorptionsmodellen zur Spezifizierung der Sorptionsrate unterscheiden. Für den empirischen Ansatz können Adsorptionsisothermen verwendet werden. Diese beschreiben den Gleichgewichtszustand der Sorption eines Stoffes an einer Geomatrix und stellen die an dessen Oberfläche gebundene Stoffmenge (Sorbat) in Abhängigkeit von der in der Lösung befindlichen Stoffmenge dar. Die Adsorptionsisothermen werden aus Messdaten mittels Regressionsanalyse gewonnen und als empirische Modelle (*Atkins, 1998*) verwendet. Aus diesen kann dann der Verteilungskoeffizient K_D bestimmt werden.

Die Daten werden anhand von Isothermen nach Freundlich (*Freundlich, 1907*) bzw. Henry und Langmuir (*Langmuir, 1932*) ausgewertet. Sie eignen sich für den Bereich niedriger Konzentrationen des zu sorbierenden Stoffes und des Feststoffes. Diese sollten nicht im Bereich der Sättigung der Oberfläche liegen.

2.6.2 Bestimmung des Verteilungskoeffizienten K_D

In einem Zwei-Phasensystem (z. B. Geomatrix und Wasser), kann die Gleichgewichtsverteilung eines Stoffes zwischen der Gleichgewichtskonzentration in der wässrigen Phase C_W (mg/l) und der Menge sorbiert am Feststoff C_S (mg/kg) in konzentrationsabhängigen Batchexperimenten ermittelt werden. Der K_D -Wert beschreibt die Gleichgewichtsverteilung eines gelösten Stoffes zwischen zu untersuchender Geomatrix und der Lösung mit bekanntem Volumen. Der Verteilungskoeffizient ist der lineare Proportionalitätsfaktor K_D in l/kg mit:

$$K_D = \frac{C_S}{C_W} = \frac{C_{ads}}{C_{aq}} \quad (10) \text{ (Duursma et al., 1970)}$$

Dieses K_D -Konzept gilt nur, wenn:

1. der Adsorptionsprozess sich im Gleichgewicht befindet
2. der Stoff adsorbiert und nicht ausgefällt vorliegt
3. die adsorbierte Stoffkonzentration kleiner ist, als die maximale Adsorptionskapazität der Oberfläche

Je größer der K_D -Wert, desto stärker ist das Akkumulationsverhalten eines Stoffe (LUA, 2003).

Die empirische Adsorptionsisotherme nach Freundlich

K_{DF} ist die sogenannte Freundlich-Sorptionskonstante. Diese gibt die Fest / Flüssig-Verteilung in einem System in l/kg an. Der empirische Freundlich-Exponent n_F beschreibt die Konzentrationsabhängigkeit der Sorption und die Abweichung von der linearen Adsorption (Henryisotherme). Bei dem Sonderfall einer linearen Isotherme nach Henry und einer Gleichwertigkeit der Bindungsplätze mit $n_F = 1$ ist:

$$K_F = K_D = \frac{C_S}{C_W} \quad (11)$$

Beim Freundlich-Modell wird von einer Änderung mittlerer Konzentrationen ausgegangen:

$$C_S = K_F \cdot C_W^{n_F} \quad (12)$$

Die Auswertung erfolgt über eine Linearisierung der Freundlich-Adsorptionsisotherme durch Logarithmieren von C_S und C_W , und anschließender linearer Regression. Aus dem Achsenabschnitt der Regressionsgeraden erhält man anschließend $\log K_F$ und aus der Steigung n_F .

Die theoretische Adsorptionsisotherme nach Langmuir

Ein oft verwendeter theoretischer Ansatz, um nichtlineare Adsorption zu beschreiben, stammt von Langmuir (*Langmuir, 1932*). Die entsprechende Adsorptionsisotherme ist von einem einfachen Modell abgeleitet:

$$C_S = \frac{K_L \cdot C_{\max} \cdot C_W}{1 + K_L \cdot C_W} \quad (13)$$

K_L ist die Langmuir-Adsorptionskonstante (Verteilungskoeffizient) und C_{\max} bezeichnet die maximale monomolekulare Belegung der Oberfläche des Sorbenten. Langmuir geht davon aus, dass sich auf der Oberfläche eine bestimmte Anzahl von Bindungsstellen befindet. Davon ist ein Teil adsorptiv besetzt und andere sind frei. Die Desorptionsrate soll proportional zur Zahl der adsorbierten Moleküle sein. Für hohe Konzentrationen wird eine maximal mögliche Beladung erreicht und der Sorptionsprozess erreicht einen Grenzwert.

Diese Ableitung greift auf ein bestimmtes Modell zurück. Da die Adsorptionsisotherme nach Langmuir jedoch nur für allgemeine Bedingungen gilt, kann man sie besser mit Hilfe der statistischen Thermodynamik herleiten. Erforderliche und hinreichende Voraussetzungen für die Gültigkeit der Langmuir-Gleichung sind, einerseits, die Beladung der Oberfläche mit nur einer monomolekularen Schicht. So können die Moleküle ohne Beeinflussung untereinander an ganz bestimmte energetisch gleichwertige Bindungsplätze auf dem Adsorbens andocken. Andererseits kann jede Bindungsstelle nur ein Molekül binden. Die Bindungsenergie ist dabei unabhängig von der Anwesenheit anderer gebundener Moleküle. Da natürliche Sedimente in der Regel heterogen zusammengesetzt sind, hat die Langmuir'sche Adsorptionsisotherme laut *Koß (1997)* für natürliche Systeme nur eine eingeschränkte Bedeutung. Sie unterscheidet sich im linearen Bereich sehr kleiner Konzentrationen des zu adsorbierenden Stoffes der Isotherme kaum vom Freundlich-Konzept.

Um eine Kombination von thermodynamischen und zeitabhängigen Batch-Experimenten zu schaffen, kann in stark vereinfachter Form die Überleitung von der Thermodynamik zur Kinetik durch:

$$K_D = \frac{Zn_{Granit}}{Zn \cdot Granit} \text{ (Verteilungskoeffizient)} \rightarrow K_D = \frac{k_1}{k_2} \rightarrow K_D = \frac{C_S}{C_W} \quad (14)$$

$$Zn + Granit \Leftrightarrow Zn_{Granit} \propto \frac{k_1}{k_2} \text{ (Kinetik, Geschwindigkeitskonstanten)} \quad (15)$$

k_1 = Hinreaktion k_2 = Rückreaktion

beschrieben werden.

2.6.2 Sorptionskinetik

In mineralischer Umgebung erreichen Adsorptions- und Desorptionsreaktionen nur selten ein geochemisches Gleichgewicht (Scheffer / Schachtschabel, 2010), was eine Modellbeschreibung des Verhaltens von Stoffen (z. B. reaktiver Stofftransport) erschwert. Auch verlaufen die Prozesse beim Kationenaustausch schneller, als die Bildung innersphärischer Komplexe. Ebenso ist die Desorptionskinetik meist deutlich langsamer, als die Adsorptionskinetik (Geschwindigkeitskonstante $k_1 > k_2$). Aus diesem Grund kommt es beim Vergleich von Adsorptions- und Desorptionsreaktionen oft zur sogenannten Sorptionshysterese (Scheffer / Schachtschabel, 2010). Die verschiedenen Reaktionen mit entsprechenden k-Werten sind in *Abbildung 7* dargestellt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit [v] gibt an, wie langsam oder schnell eine chemische Reaktion abläuft. Sie ist die momentane und auf einen Formelumsatz bezogene Konzentrationsänderung pro Zeiteinheit. Diese Geschwindigkeit steht in Beziehung zu den durch die Reaktion bewirkten Konzentrationsänderungen (Mortimer, 1996). Die Einheit der Geschwindigkeitskonstanten [k] ist abhängig von der Reaktionsordnung. Die Ordnung erlaubt Aussagen darüber, wie ein Prozess abläuft.

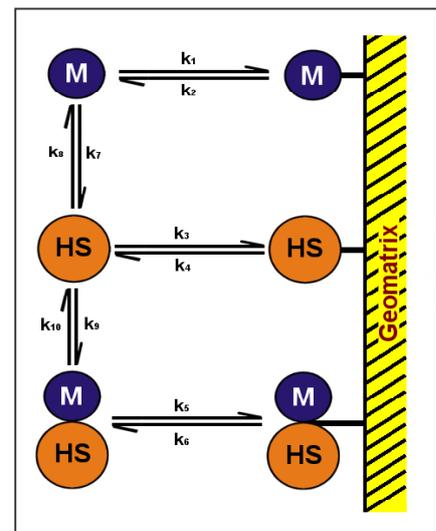


Abb. 7: k-Werte für verschiedene Komplexierungs-, Adsorptions- und Desorptionsreaktionen

Eine Reaktion nullter Ordnung liegt vor, wenn die Geschwindigkeit unabhängig von der Ausgangskonzentration der Reaktionspartner ist und gleich der Geschwindigkeitskonstanten $[k]$ (Pilling *et al.*, 1995). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist konstant. Die integrierte Form des Zeitgesetzes für die Zeitabhängigkeit der Konzentration nach nullter Ordnung einer allgemeinen Reaktion lautet:

$$[A] = -k \cdot t + [A]_0 \rightarrow v = k \quad (16)$$

Zum Zeitpunkt $t = 0$ ist die Konzentration des Reaktanten $[A]_0$. Für die Integrationskonstante gilt $C = [C]_0$ und die Auftragung von $[A]$ gegen t liefert eine Gerade mit der Steigung $-k$.

Eine Reaktion erster Ordnung ist allgemein unimolekular. Die Geschwindigkeit ist der Konzentration eines einzigen Reaktanten proportional (Steinfeld *et al.*, 1998). Die zeitliche Abnahme von $[A]$ kann wie folgt beschrieben werden:

$$v = k \cdot [A] = -\frac{d[A]}{dt} \quad (17)$$

Zum Zeitpunkt $t = 0$ ist $[A]_0$ die Konzentration von A. Für $\ln[A]_0$ ergibt sich:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k \cdot t \quad (18)$$

Die Auftragung von $\ln[A]$ bzw. $\ln[A] / [A]_0$ gegen die Zeit t ergibt eine Gerade mit der Steigung $-k$. Bei einer Reaktion erster Ordnung sollten die entsprechenden Messpunkte bis zu einem Reaktionsumsatz von 80 - 90 % auf dieser Geraden liegen (http://www.chemie.uni-regensburg.de/Organische_Chemie/Didaktik/Keusch/Kinetik.htm).

Umformuliert bedeutet das, dass die Konzentration von A exponentiell mit der Zeit abnimmt:

$$[A]_t = [A]_0 e^{-k \cdot t} \quad (19)$$

Als Ursache für das Auftreten von Reaktionen zweiter Ordnung ist entweder ein molekularer Verlauf der Reaktion, oder ein Verlauf mit bimolekular anzusehendem geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt (Pilling *et al.*, 1995). Die formale Stöchiometrie der Reaktionsgleichung erlaubt hingegen keinen Schluss auf deren Ordnung.

Bei Reaktionen zweiter Ordnung hängt die Geschwindigkeit linear von der Konzentration zweier Partner [A] und [B]:

$$v = k \cdot [A] \cdot [B] \quad (20)$$

bzw. quadratisch von der Konzentration eines Reaktionspartners ab:

$$v = k \cdot [A]^2 \quad (21)$$

2.6.3 Das Surface Complexation Model (SCM)

Um die pH- bzw. ionenstärkeabhängige Adsorption von Anionen und Kationen an Oberflächen und Kanten von Mineralen zu beschreiben, gibt es verschiedene Ansätze für Oberflächenkomplexierungsmodelle (*Goldberg, 1992; Kent et al., 2000; Osaki et al., 1990; Hohl / Stumm, 1976*). Beispiele hierfür sind nach *Scheffer / Schachtschabel (2010)* Modelle wie Basic Stern Model (BSM), Triple Layer Modell (TLM), Diffuse Double Layer Model (DDL_M), Non Electrostatic Model (NEM), Charge Distribution Multi Site Surface Complexation Model (CD-MUSIC), Surface Complexation Model (SCM) etc. Sie beruhen alle auf den gleichen Prinzipien (*Scheffer / Schachtschabel, 2010*):

- pro Flächeneinheit (site density in m²/g) existiert eine bestimmte Anzahl an Sorptionsplätzen (≡SOH)
- die Adsorption von Ionen, Molekülen und Protonen findet an den Sorptionsplätzen nach definierter Stöchiometrie statt (Reaktionsgleichungen)
- Berücksichtigung der Veränderung der Oberflächenladung und daraus resultierend des elektrischen Potentials an der Oberfläche durch Adsorption von Metallkationen, Anionen oder Protonen
- Berücksichtigung des Einflusses der Oberflächenladung auf die Adsorption von Ionen (elektrostatische Effekte)

Die Unterschiede in den Modellen bestehen vorrangig in der Charakterisierung der Protonierungsreaktionen (1-pK- oder 2-pK-Ansatz), sowie in der Modellierung der elektrischen Doppelschicht. Beispiele hierfür sind Stern-Schicht, diffuse Schicht oder drei Schichten um innersphärische Komplexe zu beschreiben. Diese unterschiedlichen Schichten mit ihren unterschiedlichen elektrischen Potentials versuchen sich auszugleichen.

Anhand der Verteilung der sorbierten Spezies wird festgelegt, ob eine Bindung an einer oder zwei Bindungsstellen vorliegt. Voraussetzung hierfür ist, dass bei einer pH-Abhängigkeit die Bindungsstellen gleich stark sind, da die Oberfläche versucht, sich dem bestehenden pH-Wert der Umgebung anzugleichen. Eine genaue Beschreibung der Kationenbindung an organische Substanzen in Böden ist aufgrund ihrer chemischen Heterogenität und der Vielzahl von funktionellen Gruppen mit unterschiedlichen Affinitäten gerade für Metallkationen schwierig. Betrachtet man den Ansatz des Oberflächenkomplexierungsmodells (SCM) nach *Hohl / Stumm (1976), Osaki et al., (1990)* ergibt sich für die Bestimmung der Säurekonstante K_{a1} aus protonierten und neutralen Bindungsstellen:



und für die Säurekonstante K_{a2} :



Die Verteilung dieser Bindungsstellen ist vollständig pH-abhängig.

Die Oberflächenkomplexbildungskonstanten K_{M1} und K_{M2} für Metallionen (z. B. Zn^{2+}) basieren auf dem Austausch von Protonen mit Metallionen und sind definiert als:



Kombiniert man die beiden Säurekonstanten (21) und (22), so erhält man die Abhängigkeiten für den zero point of charge (ZPC):

$$H^+_{ZPC} = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} \quad \text{oder} \quad \text{pH}_{ZPC} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) \quad (26)$$

K_{a1} und K_{a2} können durch Titration einer Geomatrix mit Säure und Base (total sites) durch Auftragen von SO^- und SOH^{2+} graphisch aus dem Achsenabschnitt als Funktion des pH-Wertes ermittelt werden.

Fügt man für das binäre System adsorbiertes Zink an Granit Formel (24) und (25) zusammen, so ergibt sich mit $Zn_{ads} = SOZn^+ + (SO)_2Zn$:

$$\frac{Zn_{ads} \cdot H^+}{Zn^{2+} \cdot SOH} = K_{M1} + K_{M2} \cdot \frac{SOH}{H^+} \quad (27)$$

Bei der Auftragung von $\frac{Zn_{ads} \cdot H^+}{Zn^{2+} \cdot SOH}$ gegen $\frac{SOH}{H^+}$ (28)

wird K_{M1} als Achsenabschnitt und K_{M2} als Steigung erhalten.

2.6.4 Das Linear Additive Model (LAM)

In Böden sind reaktive Mineraloberflächen häufig mit organischen Substanzen belegt (z. B. bereits adsorbierte Huminstoffe). Diese beeinflussen die Oberflächenladung und das Sorptionsverhalten von Metallkationen. Zusammen mit der Kenntnis des Komplexierungsverhaltens von Schwermetallen mit Huminstoffen und dem Verteilungskoeffizienten sowohl von Schwermetallen, als auch von Huminstoffen an Geomatrizes (Granit oder Kaolinit) ist es möglich, die drei binären Systeme zum ternären System Schwermetall / Huminstoff / Geomatrix durch den theoretischen Ansatz des Linear Additive Model (LAM) zu kombinieren (Lippold et al., 2009; Samadfam et al., 1998). Mit diesem Model sollen die Sorptionsplätze der einzelnen Sorbenten, bzw. die einzelnen binären Systeme unter Vernachlässigung von Interaktionen addiert werden (Heidmann, 2004). So können Möglichkeiten und Grenzen der Übertragbarkeit von binären auf ternäre Systeme im Batch sowohl experimentell, als auch rechnerisch bewertet werden.

In dieser Arbeit soll gezeigt werden, ob sich das Modell zur Beschreibung eignet. Ebenso können sich aus den Abweichungen zwischen experimentellen Daten und LAM-Prognosen eventuell Rückschlüsse über Interaktionen zwischen Metallkationen und Huminsäuren an der Oberfläche der Geomatrix ziehen lassen.

Der Verteilungskoeffizient K_D für ein Schwermetall bei Anwesenheit von Huminsäure wird aus dem Verteilungskoeffizienten bei Abwesenheit von Huminsäure K_D^0 , der fraktionalen Sorptionsverteilung der Huminsäure auf der mineralischen Oberfläche der Geomatrix f_{HS} , der Komplexbildungskonstante β für den Metall-Humat-Komplex und dem Flüssig / Fest-Verhältnis V/W kombiniert:

$$(LAM) K_D = \frac{K_D^0 + (V/W) \cdot f_{HS} \beta \cdot [HS]_{total}}{1 + (1 - f_{HS}) \cdot \beta \cdot [HS]_{total}} \quad (29)$$

dabei ist: K_D = Sorptionskoeffizient für Zn mit HS K_D^0 = Sorptionskoeffizient für Zn ohne HS
 f_{HS} = Fraktionale Sorption von HS V/W = Flüssig / Fest-Verhältnis
 $[HS]_{total}$ = Gesamthuminsäurekonzentration β = Komplexbildungskonstante

Für die Gültigkeit des Modells werden zwei Annahmen gemacht:

1. Die Anwesenheit von Huminsäure hat keinen Einfluss auf die Sorptionscharakteristik von Schwermetall auf der Geomatrix
2. Die Komplexbildungskonstante für oberflächengebundene Huminsäure und Schwermetall ist gleich der Komplexbildungskonstante in Lösung für Huminsäure und Schwermetall.

3 Experimentelle Methoden und Analytik

3.1 Probenvorbereitung

3.1.1 Reinigung von HS-Aldrich und FS 3 nach IHSS

Sowohl die terrestrische Huminsäure der Firma Aldrich, als auch die aquatische Fulvinsäure FS 3 (Moorwasser kleiner Kranichsee/Erzgebirge) wurden nach literaturbekannten Verfahren gereinigt (*Thurmann, 1981 - IHSS*).

Dazu wurden 5 g/l Natriumsalz der Aldrich Huminsäure in 0,1 M NaOH / 0,01 M NaF gelöst (maskieren der Silikate) und 20 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die silikatischen Verbindungen lösten sich durch den Zusatz von Fluoridionen $[\text{SiF}_6]^{2-}$. Die ungelösten Bestandteile konnten durch Filtration abgetrennt werden. Durch Ansäuern mit halbkonzentrierter Perchlorsäure auf pH 2 wurde die Huminsäure gefällt und der zentrifugierte Niederschlag mit HClO_4 gewaschen, um sowohl Natriumionen, als auch Schwermetallionen abzureichern. Dieser Vorgang musste dreimal wiederholt, die so gereinigte Huminsäure anschließend gefriergetrocknet (Lyophilisation) und im Exsikkator über Phosphorpentoxid als Trockenmittel aufbewahrt werden.

Die Isolation der Fulvinsäure aus dem Moorwasser erfolgte durch eine Aufkonzentration (*Thurman, 1981 - IHSS*) an einer SupeliteTM DAX-8 (SUPELCO)-Säule. Um Metallionen zu entfernen, wurde das Fulvinsäure-Eluat über eine Kationenaustauschersäule (Dowex 50 WX 8 (Serva) gegeben. Mit einer anschließenden Dialyse, sowie Filterseparation konnte die Salzkonzentration verringert und die protonierte aquatische FS 3 mittels Gefrier-trocknung in eine feste Form überführt werden (*Gottschalch, 1997*).

3.1.2 Aufbereitung der Geomatrix Granit

Grob- und Feinzerkleinerung:

Die Granitstücke wurden zuerst mit einem Hammer auf eine Größe von etwa 3 - 4 cm gebracht. Um dabei eine Kontamination durch Metall und Erdboden zu vermeiden, ist es ratsam hierfür das Material in Kunststoffolie einzupacken. Danach erfolgte eine Zerkleinerung auf ca. 3 mm mit einem Backenbrecher und Stahlbrechbacken. Besser wäre allerdings die Verwendung von Brechbacken aus Wolframcarbid, um keine zusätzlichen Spurenelemente (vor allem Fe) in die Proben einzubringen.

Anschließend erfolgte der erste Siebdurchlauf mit Sieben der Korngröße 0,3 mm und 0,2 mm. Das Material größer 0,3 mm wurde anschließend in einer Kugelmühle mit Wolframcarbidbecher und -kugeln weiter zerkleinert und einem zweiten Siebdurchlauf in gleicher Weise unterzogen. Auf diese Art erhält man die Fraktion < 0,15 mm als Material für Vorversuche und die Fraktion mit einer Korngröße von 0,2 - 0,3 mm für die Batch- und Säulenexperimente. Aufgrund des unterschiedlichen Bruchverhaltens der Granitbestandteile (Feldspat, Quarz, Glimmer) sollten Mahl- und Siebdauer kurz gehalten und die Siebe oft gereinigt werden. Trotzdem konnte bereits optisch eine Fraktionierung der Bestandteile beobachtet werden.

Im Anschluss an die Aufbereitung wurde der Granit mit 0,1 M NaClO₄ OC-frei (organic carbon) gewaschen und im Trockenschrank über Nacht bei 105 °C getrocknet.

3.1.3 Charakterisierung von HS-Aldrich, FS 3 und Geomatrizes

Zur Bestimmung der Elementgehalte im Granit und in den Huminsäuren, sowie für physikalisch-chemische Kenngrößen ist es notwendig mittels chemischer Analyse sowohl eine qualitative, als auch quantitative Elementbestimmung durchzuführen. Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über die verwendeten Messmethoden gegeben werden. Zu diesen literaturbekannten Basisverfahren (*Skoog / Leary, 1996*) erfolgt im Rahmen dieser Arbeit lediglich die essenzielle Beschreibung von Probenvorbereitung, Funktionsprinzipien und Messdurchführung.

Für eine erste Bestandsaufnahme der Elemente im Granit wurden die Elementaranalyse und Röntgenfluoreszenzanalyse eingesetzt. Um einen möglichen Vergleich zwischen dem ursprünglichen und dem zerkleinerten Granit zu haben, wurden anschließend sowohl die Fraktionen mit einer Korngröße von < 0,15 mm und 0,2 - 0,3 mm, als auch die zerkleinerten Fraktionen und ein Stück Granit im Ganzen einem Mikrowellenaufschluss mit Flusssäure (HF) unterzogen. Danach können die Proben einer Spurenelementanalyse unterzogen werden. Neben einer Totalbestimmung der Elemente ist so auch feststellbar, wie die zur Verarbeitung eingesetzten Metallgeräte Einfluss auf die Quantität der einzelnen Elemente in der Probe haben und sich dadurch die einzelnen Fraktionen unterscheiden. Außerdem kommt es aufgrund des unterschiedlichen Bruchverhaltens der einzelnen Mineralphasen zu An- bzw. Abreicherungen in den einzelnen Fraktionen. Ein Beispiel ist die Anreicherung von Biotit im Unterkornbereich < 0,15 mm.

Elementaranalyse: (CHNS-Elementar Analysensystem, Fa. Vario EL)

Für die Charakterisierung der Huminstoffe wurde die elementare Zusammensetzung in einem Elementanalysator gemessen, um die Gesamtgehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel zu bestimmen. Zuerst erfolgte die Kalibration der Methode entsprechend dem Messmodus mit den Kalibriersubstanzen Sulfanilsäure für die CHNS-Messung. Anschließend wurden etwa 2,5 - 3,0 mg Probe in einen Zinncontainer eingewogen, verpackt und auf den Probenteller gelegt. Mittels eines Heliumgasstromes wurden die Proben in das Verbrennungsrohr transportiert (1.050°C) und durch die Zufuhr von reinem Sauerstoff verbrannt (Oxidation). Nach der anschließenden Reduktion an Cu-Katalysatoren wurde den entstandenen Gasen (NO₂, CO₂ und SO₂) der Sauerstoff entzogen und die Elemente C, H, N und S konnten über Wärmeleitfähigkeitsdetektoren quantitativ erfasst werden. Das Messprinzip ist von *Ziechmann et al. (1990)* in der Literatur ausführlich beschrieben. Die Daten sind in *Tabelle 6* dargestellt.

Probe	C in Gew. %	H in Gew. %	N in Gew. %	S in Gew. %
HS Aldrich	50,5 ± 0,5	4,8 ± 0,2	3,8 ± 0,5	0,6 ± 0,03
FS 3	49,2 ± 0,3	4,4 ± 0,4	4,5 ± 0,8	0,5 ± 0,03
Referenzbereich (<i>Stevenson, 1994</i>)	53,8 - 58,7	3,2 - 6,2	0,8 - 4,3	0,1 - 1,5
Referenzbereich (<i>Kim et al., 1988</i>)	40 - 60	4,3 - 5,2	0,2 - 2,8	0,4 - 2,3

Tab. 6: CHNS-Gehalte von Aldrich Huminsäure und FS 3 in Gewichtsprozent, Referenzbereich (*Stevenson, 1994; Kim et al., 1988*)

Energiedispersive Röntgenfluoreszenz: (RFA - DX-95, Fa. EDAX)

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ist aufgrund der einfachen und schnellen Probenpräparation, sowie der guten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse eine gut geeignete Analysenmethode. Außerdem besitzt sie einen großen Arbeitsbereich von mg/kg bis % (*Goldstein et al., 1996*). Das Grundprinzip der RFA basiert auf dem physikalischen Effekt der charakteristischen Fluoreszenzstrahlung (*Skoog / Leary, 1996*). Für die Messung wurden zuerst Pulverpresslinge aus den aufgemahlene Granitfraktionen hergestellt. Dafür wurden 4 g gemahlene und bei 105 °C getrocknete Probensubstanz mit 0,9 g Zellulosebinder (SPEX CertiPrep PrepAid ≤20 microns) im Mörser gut homogenisiert und in einer hydraulischen Presse etwa 5 Sekunden unter Druck (ca. 12 t) zu Tabletten gepresst.

Diese sogenannten Pellets konnten anschließend direkt auf den Probenhalter in den RF-Analysator eingelegt und gemessen werden. Zur Kalibration der Methode wurden neben einem einfachen Al/Cu-Standard, zertifizierte Referenzmaterialien (Granit SG-1a und Montana II Soil, SRM 2711, NIST) eingesetzt. Der Messbereich lag zwischen 0 - 40 keV.

Im Folgenden sind die Messdaten für die beiden Granitfraktionen (Steinbachtal) G 1 = 0,2 - 0,3 mm und G 2 < 0,15 mm im Vergleich aufgeführt (Tab. 7).

Element	Granit (0,2-0,3 mm) G 1 in mg/kg (ppm)	Granit (< 0,15 mm) G 2 in mg/kg (ppm)
Al	54.336 ± 654	147.525 ± 968
Si	176.466 ± 384	312.887 ± 480
K	32.570 ± 90	44.023 ± 105
Ti	1.914 ± 35	2.216 ± 24
Mn	199 ± 4	250 ± 8
Fe	10.185 ± 24	12.192 ± 37
Cu	7 ± 1	26 ± 3
Zn	Fraktion abgereichert	17 ± 2
Pb	89 ± 4	18 ± 6
Rb	343 ± 4	163 ± 3
Zr	Fraktion abgereichert	13 ± 2
Nb	Fraktion abgereichert	142 ± 6
S	249 ± 6	Fraktion abgereichert
V	18 ± 1	45 ± 3
Cr	53 ± 1	30 ± 1
Sr	108 ± 5	Fraktion abgereichert

Tab. 7: RFA-Daten des Granits für unterschiedliche Korngrößen

Vergleicht man die Prozentangaben dieser Fraktionen der gleichen Geomatrix fällt auf, dass sich bestimmte Elemente in einer Fraktion anreichern und dafür in einer anderen Fraktion entsprechend fehlen. Dies ist auf das unterschiedliche Bruchverhalten der einzelnen Mineralphasen bei der Probenaufbereitung zurückzuführen. Das heißt, dass eine Fraktion mit einer bestimmten Korngröße in der genauen Zusammensetzung nicht mehr stellvertretend für die gesamte Geomatrix gesehen werden kann. Als Beispiele sind hier Elemente wie Al, Si, Cu, Zn, Zr, Nb, S und Sr zu nennen.

Mikrowellenaufschluss: (MLS-Ethos Plus)

Für eine Bestimmung der Elementgehalte von Granit und den verwendeten Huminstoffen mittels optischer Atomemissionsspektroskopie ist ein Aufschluss der Proben durch Lösung mit Säuren nötig. Dieser wurde in einem geschlossenen Mikrowellendruckaufschlusssystem durchgeführt.

Zur Bestimmung der Wiederfindungsraten und für die Vergleichbarkeit wurden wie bei der RFA verschiedene zertifizierte Referenzmaterialien wie Granit SG-1a und Montana II Soil, SRM 2711, NIST eingesetzt. Jeder Aufschlussreihe wurde eine Blindprobe und eine Referenzprobe beigelegt, um mögliche Kontaminationen während des Verfahrens erkennen zu können. Entsprechend der Geomatrix wurde für den Totalaufschluss der Proben die Einwaage und die Zugabe der Säuren angepasst. Generell diente konzentrierte Salpetersäure suprapur, subboiled aus 65-iger % HNO₃ p.a. Merck) als Grundlage zum Oxidieren der anorganischen (Gestein) als auch organischen Proben (Huminstoffe).

Flusssäureaufschluss des Granits

Für den Aufschluss des Granits wurden verschiedene Fraktionen der gleichen Geomatrix vor und nach den unterschiedlichen Zerkleinerungsarten für einen Vergleich verwendet. Das Aufschließen von Gesteinsproben ist aufgrund der silikatischen Bestandteile nur mit Flusssäure (HF) in Verbindung mit anderen Säuren möglich (Bock, 2001). Als Säurezugaben wurden 65 %-ige HNO₃ Suprapur, 30 %-ige H₂O₂ und 48 %-ige HF eingesetzt. Nach dem Aufschluss wurden die Lösungen abgeraucht und mit 3 %-iger HNO₃ aufgenommen. Durch das Abrauchen der Flusssäure kann es nach dem Aufschluss zu Minderbefunden von einigen Elementen wie z. B. As, Mn, Cr oder Hg kommen (Klinger, 2005; Swart, 2005). Diese können mit empfindlicher optischer Spektrometrie nachgewiesen werden. Für eine Bestimmung jedes Analyten in einem gesicherten linearen Kalibrationsbereich wurden die Probenlösungen entsprechend der Analysenmethode weiter verdünnt.

Aufschluss der Humin- und Fulvinsäure

Die Huminstoffproben wurden mit 6 %-iger HNO₃ und 30 %-iger H₂O₂ nach den Vorgaben von Bock (2001) und Matusiewicz et al. (1989) aufgeschlossen. Anschließend wurden schwer zerstörbare Metallkomplexe und Sulfide durch die Zugabe von 31 %-iger H₂O₂ in Lösung gebracht (Bock, 2001). Eventuelle silikatische Reste, die nach dem Isolierungsverfahren noch in den Huminstoffen enthalten sind, gehen nicht in Lösung.

Optische Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) Fa. Varian 725-ES

Im Anschluss an die verschiedenen Mikrowellenaufschlüsse konnten die Proben mittels spektroskopischem Verfahren auf ihre Elementgehalte untersucht werden. Zur Kalibration wurde eine Multielementstandardlösung (Multi IV von Merck) zur Konzentrationsbestimmung verwendet. Das Funktionsprinzip dieser Methode basiert auf der Detektion der charakteristischen Wellenlängen der Elemente. Bei der Messung des Lichtes durch photoelektrischen Effekt, werden Elektronen erzeugt und als Licht mit elementspezifischer Wellenlänge emittiert. Diese werden als Zählrate in counts per second (cps) registriert und mit Hilfe der Kalibration in mg/l bzw. mg/kg umgerechnet. Zum Vergleich wurden die beiden zertifizierten Referenzmaterialien Granit SG-1a und Montana II Soil, SRM 2711, NIST in aufgeschlossener Form mitgemessen (*Anhang A1, Tab. 1a / 2a*).

Bei den OES-Daten für den Granit fallen starke Schwankungen mit entsprechend großem Fehler sowohl innerhalb der doppelt bestimmten Proben einer Fraktion (*Anhang A1 Tab. 3a-6a*), als auch im Vergleich untereinander auf. Aus diesem Grund ist eine eindeutige quantitative Zuordnung der einzelnen Elemente im Hinblick auf eine Aussage zu An- bzw. Abreicherung in den einzelnen Fraktionen stark erschwert.

Der Vergleich der Einzelfraktionen (*Tab. 8 / Tab. 9*) erlaubt im Detail keine Aussage darüber, ob es aufgrund von Geräteabrieb oder unterschiedlichem Bruchverhalten der Minerale zu An- bzw. Abreicherungen kommt.

Element	Original Granit in mg/kg	Fehler in %	nach Brechung in mg/kg	Fehler in %
K	31245,7	15,1	36975,8	1,3
Al	1241,4	1,2	1220,8	7,6
Cr	5,6	0,01	9,2	0,01
Fe	4329,1	9,4	7451,3	14,8
Mn	199,6	0,3	267,7	0,1
Pb	13,2	0,01	21,7	0,01
Zn	26,6	0,01	30,8	0,03
Cu	19,2	0,002	4,8	0,01
Sr	6,8	0,1	10,9	0,02

Tab. 8: Elementgehalte von Granit (Steinbachtal) in mg/kg - Originalstück und nach Aufbereitung mittels Backenbrecher im Vergleich

Element	G 1 (0,2- 0,3 mm) in mg/kg	Fehler in %	G 2 (< 0,15 mm) in mg/kg	Fehler in %
K	37316,1	14,2	39277,1	15,1
Al	3782,1	13,4	1724,2	10,6
Cr	6,2	0,1	71,5	0,2
Fe	5792,2	14,0	7145,5	12,01
Mn	138,0	0,1	270,1	0,3
Pb	22,0	0,002	25,5	0,01
Zn	20,5	0,02	29,1	0,02
Cu	3,2	0,01	8,2	0,04
Sr	7,7	0,01	14,8	0,08

Tab. 9: Elementgehalte von Granit (Steinbachtal) in mg/kg - Fraktionen G1 (0,2-0,3 mm) und G2 (< 0,15 mm) im Vergleich

Die qualitativen Analysen für OES und RFA geben eine Elementzusammensetzung der Geomatrix für die granittypischen Minerale Quarz, Alkalifeldspäte, Muskovit und Biotit wieder.

In *Tabelle 10* und *Tabelle 11* sind die Elementgehalte der OES für die beiden Huminstoffe HS-Aldrich und FS 3 (in mg/kg) aufgeführt. Erkennbar bei beiden Huminstoffen sind natürliche Metallbeladungen, die bei den Experimenten aufgrund von möglichen Konkurrenzeffekten berücksichtigt werden müssen. Bei der Aldrich Huminsäure (*Tab. 10*) sind die natürlichen Metallgehalte deutlich höher, als bei der Fulvinsäure FS 3 (*Tab. 11*). Diese sind jedoch aufgrund der Schwankungsbreite in den Daten (*Anhang A1 Tab. 6a / 7a*) durch einen hohen Fehler belastet.

Probe	Li	Al	K	Ca	V	Cr	Ba	U	Fe	Co	Cu	Zn	Ag	Pb
HS-Aldrich in mg/kg	0,3	390	73	245	2,7	23,3	9,5	0,7	5675	0,29	15,1	2,2	0,3	2,5
Fehler	0,1	13	33	123	0,2	3,3	0,4	0,02	104	0,01	2,2	4,3	0,2	0,5

Tab. 10: Elementgehalte der HS-Aldrich in mg/kg (*FZD - Forschungsstelle Leipzig*)

Probe	Li	Mg	Al	K	Ca	V	Cr	Mn	Zr	Ba	U	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Cd	Pb
FS 3 in mg/kg	0,1	25	35	389	596	n.d.	13,1	3,4	54	3,5	0,5	169	0,5	8,8	20,3	35	0,6	5	5

Tab. 11: Elementgehalte der FS 3 in mg/kg (*Gottschalch, 2007*), n.d. - nicht detektiert

Quantitativ betrachtet ist die anthropogene Metallbeladung der Fulvinsäure FS 3 für Al, Cr, Fe, im Vergleich zur Aldrich-Huminsäure geringer (*Gottschalch, 2007*). Für Elemente wie Co, Cu, Zn, Pb trifft das Gegenteil zu.

Bestimmung der spezifischen Oberfläche mittels Brunauer-Emmet-Teller-Methode (BET)
Nova Surface Area Analyzer – Stickstoffadsorption

Mit dieser Methode wird die Oberfläche eines Festkörpers aus der N₂-Adsorptions-Isotherme berechnet, die beim Kochpunkt von flüssigem Stickstoff beobachtet wird. Durch die Auswertung der Adsorptionskurven in relativen Druckbereichen $p/p_0 \sim 0,05$ und $p/p_0 \sim 0,2$ erhält man das Volumen V_m , welches nach der Theorie von *Brunauer et al. (1938)* der Stickstoffmenge entspricht, die für eine monomolekulare Beschichtung erforderlich ist. Die für ein Stickstoffmolekül benötigte Fläche beträgt $16,2 \text{ \AA}^2$. Aus diesem Wert kann die spezifische Oberfläche der Probe bestimmt und in m^2/g angegeben werden.

Die beiden Fraktionen des Granits wurden bei ca. 18 h, der Kaolinit bei 24 h und einer Temperatur von 105 °C ausgeheizt. Für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche wurden 3 - 5 Einzelmessungen durchgeführt.

Für den zertifizierten Kaolinit war ein Vergleich der BET-Daten für die Verifizierung der Messmethode mit der Literatur möglich. Zum Beispiel geben *Bereznitski et al. (1998)* die spezifische Oberfläche für diesen Kaolinit mit $12,5 \text{ m}^2/\text{g}$ und *Pruett et al. (1993)* mit $11,7 \text{ m}^2/\text{g}$ an. Die experimentellen Werte (*Tab. 12*) liegen eindeutig im Rahmen der Vorgaben.

Geomatrix in mm	BET Mittel in m^2/g
Granit 0,2-0,3	$0,3 \pm 0,1$
Granit 0,15	$0,4 \pm 0,2$
Kaolinit < 44 μm	$11,9 \pm 0,2$

Tab. 12: Spezifische Oberflächen für verschiedene Geomatrices

Die Daten für beide Fraktionen des Granits stimmen mit der allgemeinen Literatur in Abhängigkeit von der Korngröße für mittelkörnige Granite mit $0,37 \text{ m}^2/\text{g}$ überein (*Grimm, 1990*). In anderen Literaturquellen sind aber auch Werte, wie z. B. $0,79 \text{ m}^2/\text{g}$ zu finden (*Papelis, 2001*).

Dichtebestimmung:

Für eine sehr einfache und gut reproduzierbare Bestimmung der Massendichte $[\rho]$ kann das Verhältnis von Masse $[m]$ zu Volumen $[V]$ $\rho = \frac{m}{V}$ verwendet werden.

Dafür wurden ca. 5 g aufgemahlener Granit (0,2 - 0,3 mm) in einem 10 ml Glaskolben mit Wasser aufgefüllt und ausgewogen. Der Mittelwert von zehn Ansätzen für Granit + Wasser lag bei $2,53 \pm 0,06$ g/ml.

3.1.4 Radiomarkierung der HS-Aldrich und FS 3 mit ^{14}C (Mansel et al., 2007b)

Für die Markierung wurden etwa 50 mg gereinigter Huminsäure in einen 50 ml Kolben gegeben, mit wenig 1 M NaOH angelöst und dann zur Hälfte mit destilliertem Wasser aufgefüllt, geschüttelt und stehen gelassen. Nachdem die gesamte Substanz in Lösung gegangen war, wurde auf 50 ml aufgefüllt.

Als Tracersubstanz kam $[\text{U-}^{14}\text{C}]$ Anilinhydrochlorid (27,56 mg mit 925 MBq) von Amersham Biosciences Europe (Freiburg) zum Einsatz. Die spezifische Aktivität betrug 4,48 GBq/mmol. Bei einem Molekulargewicht von 133,5 g/mol ergibt sich, dass jedes dritte Kohlenstoffatom aus dem Isotop ^{14}C besteht. Der Feststoff wurde dreimal mit 500 μl 6 M HCl aufgenommen und die Stammlösung bei -56 °C gelagert. Die Detektion der Aktivität erfolgte durch Liquid Scintillation Counting (LSC).

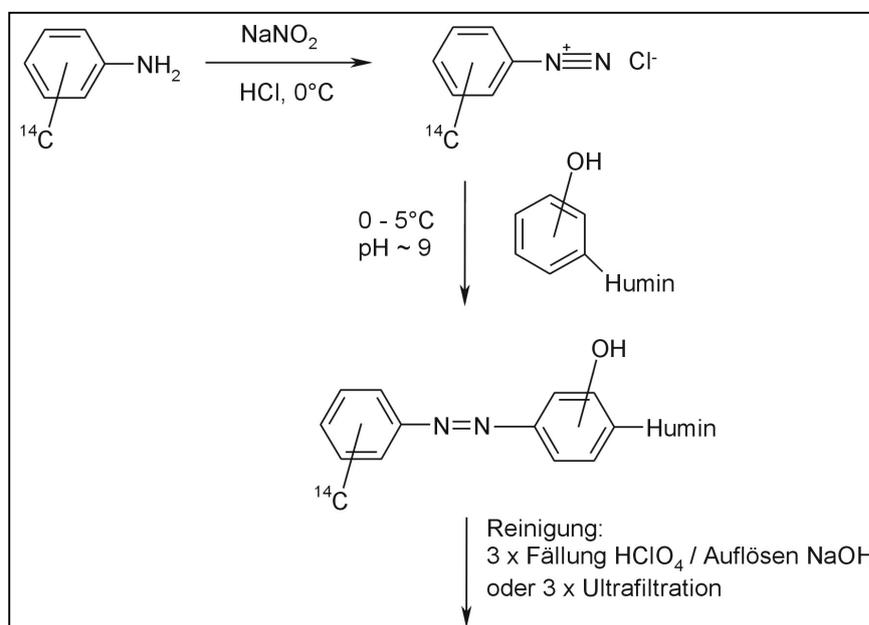


Abb. 8: Reaktionsschema der Azokupplung von Huminstoffen mit $[\text{U-}^{14}\text{C}]$ Phenyldiazoniumionen (Mansel et al., 2007b)

Für die Markierung wurden 690 nmol (3,1 MBq) $[\text{U-}^{14}\text{C}]$ Anilinhydrochlorid mit einem Überschuss an Natriumnitrit (40 μl 2,5 M) in 1 ml einer 1 M Salzsäurelösung bei 0 °C für

45 Minuten in das Diazoniumion überführt. Teilproben dieser Diazoniumlösung wurden zu 1 ml einer 2300 mg/l Aldrich-Huminstofflösung gegeben und nach der Einstellung des pH-Wertes größer 7 (mit 1 M Natronlauge) bei 0 - 5 °C für 45 Minuten zur Reaktion gebracht (Mansel et al., 2007b). Wie in *Abbildung 8* zu sehen, reagiert das Diazoniumion mit den aktivierten aromatischen Bestandteilen der Huminsäure bei schonenden Reaktionsbedingungen über eine elektrophile Substitution.

Die markierte Huminsäure wurde anschließend dreimal durch Fällung mit Perchlorsäure / Natronlauge (dreifache Ultrafiltration mit 3 kDa ebenfalls möglich) gereinigt. Nach jedem Synthese- und Reinigungsschritt waren Teilproben für die LSC zu entnehmen. Die ^{14}C -markierte Huminstoff-Stammlösung wurde durch Auflösen der gereinigten radiomarkierten Huminstoffe in 0,01 M Natriumborat bei pH 8 hergestellt und bei 1 °C im Kühlschrank gelagert.

Die Huminstoffsubstanzkonzentration in mg/l konnte durch Extinktionsmessungen bei 254 nm mittels UV-Spektrometrie bestimmt werden. Die Ausbeute lag bei 70 - 95 %.

Die gleiche Prozedur wurde auch für die Fulvinsäure FS 3 durchgeführt. Da Fulvinsäuren bei pH 2 nicht fällbar sind, wurde mit der Methode der Ultrafiltration gearbeitet. Allerdings kam es dadurch zu erheblichen Ausbeuteverlusten, da Fulvinsäureatome teilweise ein kleineres Molekulargewicht besitzen, als die kleinste Dalton-Trenngröße der Ultrafilter. Der Erhalt lag bei 15 - 21 %.

3.1.5 Vorbereitung des radioaktiven Tracers [^{65}Zn]Zn(II)

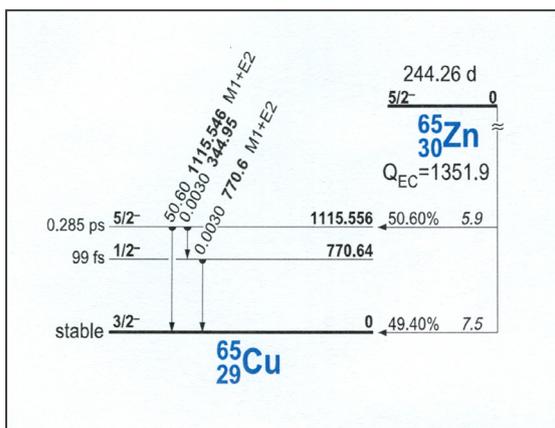


Abb. 9: Zerfallsschema für [^{65}Zn]Zn $^{2+}$ aus *Table of Isotopes (Firestone, 1998)*

Der kommerziell erhältliche Radiotracer [^{65}Zn]Zn(II) hat eine spezifische Aktivität von 15,7 MBq/mg Zink und ist aufgrund seiner Halbwertszeit von $T_{1/2} = 244,3$ d eine längere Zeit für Experimente mit der gleichen Charge verwendbar. Von der Stammlösung wurden 50 μl der salzsauren Lösung dreimal mit 100 μl konzentrierter Perchlorsäure im Sandbad abgeraucht, um das Chlorid auszutreiben. Der Rückstand wurde anschließend mit 1 mM HClO_4 aufgenommen.

Die Detektion der Aktivität erfolgte durch Liquid Szintillation Counting (LSC) bei einer Röntgenlinie von 8,04 keV. *Abbildung 9* zeigt das Zerfallsschema von ^{65}Zn mit 100 % Elektroneneinfang (50,6 % + 49,4 %). Das Gammaspektrum von [^{65}Zn] Zn(II) befindet sich im Anhang (*Abb. 3a*).

3.1.6 Herstellung des radioaktiven Tracers [^{64}Cu]Cu(II)

Aufgrund der kurzen Halbwertszeit des ^{64}Cu von $T_{1/2} = 12,7\text{ h}$ musste der Tracer am Forschungsreaktor TRIGA Mark II in Mainz täglich neu für die Experimente hergestellt und

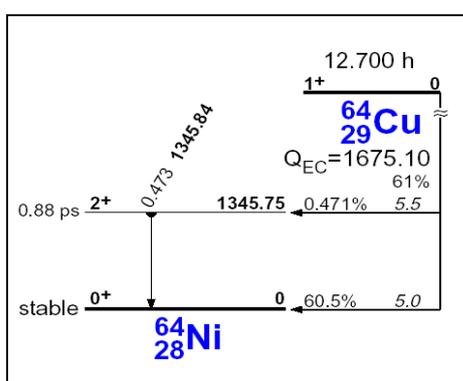


Abb. 10: Zerfallsschema aus *Table of Isotopes* für [^{64}Cu]Cu $^{2+}$ (Firestone, 1998)

direkt vor Ort für Batchversuche eingesetzt werden. Das [^{64}Cu]Cu(II) wird durch die Kernreaktion $^{63}\text{Cu}(n,\gamma)^{64}\text{Cu}$ erzeugt. Dafür wurde 1 mg $^{\text{NAT}}\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ in 1 ml 0,001 M HNO_3 bei einem thermischen Neutronenfluss von $4,2 \cdot 10^{12} \text{ n s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ einer Bestrahlungsdauer von 6 h ausgesetzt. Die spezifische Aktivität für das ^{64}Cu betrug 8 MBq/mg Kupfer. Zur Messung wurde ein Natrium-Iodid γ -Detektor verwendet, mit dem die Gammalinien bei 511 keV aus 17 % Positronenemission und 1345,7 keV aus dem Elektroneneinfang ausgewertet wurden (*Abb. 10*).

Nach der Bestrahlung lässt man die tägliche Cu-Probe ca. 1 h abklingen ($^{65}\text{Cu}(n,\gamma)$) um die Strahlendosis durch das kurzlebige ^{66}Cu (5,1 min) zu verringern. Mit der verbleibenden Aktivität von 35 MBq konnten die Zählraten bei den Messungen ausreichend detektiert werden. Für die Experimente wurde die Lösung anschließend hinter einer Bleiabschirmung in ein Vorratsgefäß überführt und von dieser St_1 -Lösung mit 1 mM HClO_4 zwei weitere verdünnte Stammlösungen mit den Konzentrationen $\text{St}_2 = 0,1 \text{ mM}$ und $\text{St}_3 = 1 \mu\text{M}$ hergestellt. Mit diesen drei Lösungen konnten die Versuchsreihen angesetzt werden.

3.1.7 Vorbereitung des radioaktiven Tracers [^{59}Fe]Fe(III)

Das kommerziell erhältliche ^{59}Fe [Fe](III) hat eine spezifische Aktivität von 0,462 MBq/mg Fe und eine Halbwertszeit von 44,5 d. Das Eisen liegt als FeCl_3 in 0,5 M HCl vor. Bei der Herstellung von [^{59}Fe]Fe im Reaktor wird ein thermisches Neutron durch [^{58}Fe]Fe absorbiert.

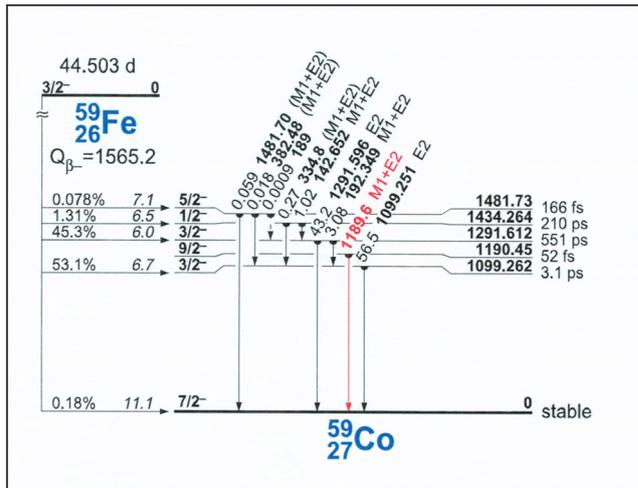


Abb. 11: Zerfallsschema für $[^{59}\text{Fe}]\text{Fe}^{3+}$ aus *Table of Isotopes (Firestone, 1998)*

In *Abbildung 11* ist das entsprechende Zerfallsschema für $[^{59}\text{Fe}]\text{Fe}(\text{III})$ zu sehen. Die Detektion der β^- -Strahlung ($\beta_1^- = 45,3\%$; $\beta_2^- = 53,1\%$) erfolgte durch LSC. Das Gammaspektrum von $[^{59}\text{Fe}]\text{Fe}(\text{III})$ befindet sich im Anhang (*Abb. 4a*).

3.2 Experimentelle Vorgehensweise

In der vorliegenden Arbeit wurde für alle Experimente die Ionenstärke der wässrigen Lösungen nicht variiert. *Lippold et al. (2003)* vermuten jedoch eine Beeinflussung der Ionenstärke durch sogenannte Konkurrenzeffekte um die Bindungsplätze am Huminstoff zwischen zwei- und dreiwertigen geogenen Kationen, z. B. Al^{3+} und anderen Ionen.

Die Einstellung auf 0,1 M erfolgte mit NaClO_4 , da das Perchloration vernachlässigbar komplexierend wirkt und somit die Komplexbildungsgleichgewichte nur wenig stört. Das Gleiche ist ebenso gültig für Natrium auf der Kationenseite, da es nur schwach an geladenen Oberflächen sorbiert wird und zudem Bestandteil natürlicher Wässer ist.

Zu einer kompletten Immobilisierung der Metallionen bis hin zur Ausflockung (Coagulation) kommt es, wenn eine verstärkte Beladung der sauren Gruppen am Huminstoff-Molekül und einem Ladungsausgleich vorliegt. Erste Coagulationseffekte können bereits ab einer Huminsäure-Konzentration von 5 mg/l und einer Al^{3+} -Konzentration von $> 10 \mu\text{M}$ bei pH 4 auftreten. *Lippold et al. (2007)* zeigen für Fe^{3+} diesen Effekt bei pH 6 und einer Huminsäure-Konzentration von 40 mg/l und Fe^{3+} -Konzentrationen $> 1,5 \text{ mM}$. Dagegen kann eine Coagulation von Fulvinsäure-Kolloiden erst bei höheren Metallkonzentrationen festgestellt werden. *Lippold et al. (2005a)* begründen dies mit einer höheren Aufnahmekapazität der Fulvinsäure für dreiwertige Metallionen.

3.2.1 Komplexbildungsverhalten und Speziationsrechnung

Komplexbildungsstudien:

Um das Komplexbildungsverhalten zwischen Metallionen und NOM ohne Geomatrix (binär) zu untersuchen, wurden verschiedene zeit-, pH- und konzentrationsabhängige Studien im kontinuierlichen Messverfahren durchgeführt. Ziel war die Bestimmung von Komplexbildungskonstanten und deren Veränderung in Abhängigkeit der Parameter Zeit, pH-Wert, Art des Huminstoffs, Wertigkeit des Metalls, Metallionen- und Huminstoffkonzentration. Dafür wurden Metallionen (Zn, Cu, Fe) mit Humin-, bzw. Fulvinsäure in Lösung (0,1 M NaClO₄) vereint. Je nach Zielstellung des Experimentes wurde jeweils ein Analysenparameter variiert. Die Speziestrennung nach der Komplexierung war mittels Ultrafiltration bzw. Anionenaustausch (Sephadex) möglich (*siehe 3.2.2 Batchexperimente*). 1 ml Lösung wurde jeweils mit 10 ml Szintillator Ultima Gold Cocktail (Perkin Elmer) vermischt und mittels LSC bzw. Gamma Counting vermessen. Anschließend konnte die Komplexbildungskonstante $\log \beta$ aus der Bestimmung von M_{total} und M_{frei} bzw. MHS errechnet werden.

Speziationsrechnung für Komplexspezies:

Für eine Qualitätssicherung von experimentellen Daten spielen die Speziationsrechnungen eine wichtige Rolle, da nach *Meinrath et al. (2004)* die chemische Speziation einen starken Einfluss auf Langzeitprognosen mittels geochemischer Modellierung hat. Andererseits bieten die Speziationsrechnungen eine gute Möglichkeit den Rahmen von Experimenten im Vorfeld festzulegen

Die in den Komplexbildungsexperimenten ermittelten $\log \beta$ -Werte wurden in eine Speziationsrechnung eingesetzt, um rein rechnerisch den Einfluss verschiedener pH-Werte bei der Humat-Komplexierung zu untersuchen. Diesen manuellen Rechnungen wurde das Massenwirkungsgesetz zugrunde gelegt. Für die grundlegenden Karbonat- und Hydrolysekonstanten konnte sich auf Literaturwerte von *Sillén / Martell et al. (1964)* gestützt werden.

In wässrigen Systemen, bei Abwesenheit von Karbonaten oder von sonstigen stark komplexierenden Liganden, ist im neutralen pH-Bereich die Hydrolyse die wichtigste löslichkeitsbestimmende Reaktion. Sie korreliert mit der Größe der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie zwischen dem Metallion und dem OH-Liganden (*Tipping, 2002*). Die Tendenz zur Hydrolyse nimmt mit ansteigender effektiver Ladung zu.

Da Karbonate als gesteinsbildende Minerale, sowie als gelöstes CO₂ in natürlichen Systemen allgegenwärtig sind und meist mehrere Komplexbildner nebeneinander vorliegen, ist es wichtig, sie bei der Speziationsrechnung mit einzubeziehen. Die Konzentrationen an Hydrogenkarbonat und Karbonat in Lösung, welche im Gleichgewicht mit der Gasphase stehen, werden einerseits durch den atmosphärischen CO₂-Partialdruck ($p\text{CO}_2 = 10^{-3,5}$ atm) in der Gasphase (*Dimmock et al., 1995*) und andererseits durch den pH-Wert bestimmt (*Kim et al., 1996*).

Bei der theoretischen Herangehensweise muss der Einfluss der Hydrolyse und der Karbonatkomplexierung in Abhängigkeit vom pH-Wert anhand von Literaturwerten ebenso berücksichtigt werden, wie die Korrektur der pH-abhängigen Humat-Komplexierung durch die Deprotonierung. Da die Huminsäure in mg/l konstant, die Huminsäure in mol/l, bezogen auf die Komplexierung jedoch pH-abhängig ist, wurde für jede 0,05 pH-Einheit mit der Loading Capacity korrigiert. Die Verifizierung der Ergebnisse erfolgte mit der Software Ecosat.

3.2.2 Binäre und ternäre Systeme in Batchexperimenten

Im Labor kann sowohl das Adsorptionsverhalten von Metallionen, als auch die Metallmigration unter naturnahen Bedingungen untersucht werden. Ein hoher gelöster Metallanteil bedeutet eine zu erwartende schnelle Migration in geologischen Formationen. Bei einem großen feststoffsorbierten Anteil kann auf eine starke Zurückhaltung durch die Geomatrix geschlossen werden. Mit Batchexperimenten ist eine gute Abschätzung der voraussichtlichen, wichtigen Prozesse in realen Untertagedeponien möglich.

Mit diesen Experimenten ist es möglich, genaue und reproduzierbare Versuchsbedingungen zu schaffen. Der Nachteil besteht jedoch in der Notwendigkeit zahlreicher Einzelproben für die Variation der Versuchsparameter, um einen breiten Überblick über ein System zu erhalten. Mit Vorversuchen wurde eine Abschätzung über Versuchsparameter, benötigte Zeit, zu verwendende Materialien und die benötigte Probenanzahl vorgenommen.

Batchversuche sind durch folgende experimentelle Eigenschaften gekennzeichnet:

- geschlossenes System
- konstantes, kleines Feststoff-Lösungsverhältnis für gleichmäßige Durchmischung
- kontinuierlicher Schüttel- und Durchmischungsvorgang
- gute Kontrolle der Reaktionsbedingungen bezüglich möglicher Parameteränderungen

- Zentrifugation oder Filtration zur Phasentrennung

Batchexperimente ermöglichen eine Betrachtung des Sorptionsverhaltens unter Ausschluss von konvektiven Transportprozessen, diffusivem Transport gelöster Stoffe durch einen Grenzfilm am äußeren Rand des Sorbenten und Diffusionsphänomene aufgrund von Konzentrationsgradienten innerhalb der Lösung (Kuhl, 2004).

Versuchsdurchführung:

Die Versuchsreihen wurden als wässrige Suspensionen mit geringem Feststoffanteil angesetzt, in denen die wichtigsten Einflussfaktoren auf die Metallverteilung zwischen Feststoff und Lösung betrachtet werden können. Dazu gehören pH- und Konzentrationsabhängigkeit, sowie die Anwesenheit von Huminstoffen. Die Versuchsbedingungen pro Studie wurden konstant gehalten und immer nur ein Parameter variiert. Je nach Reaktionsdauer stellte sich ein thermodynamisches Gleichgewicht ein.

Geomatrizes wie Granit und Kaolinit, aber auch Huminstoffe selbst besitzen die experimentell schwierige Eigenschaft der pH-Pufferung. Nach einer ersten Säure- bzw. Basenzugabe neigen diese Stoffe zum Puffern der Probenmische. In einer unbehandelten Suspension von Kaolinit (Kga-1b) mit Wasser stellt sich nach einiger Zeit ein pH-Wert von 4,7 ein. Bei Granit (Steinbachtal) strebt das System einen pH-Wert von 6 - 6,2 an.

Aus diesem Grund wurden die Lösungen (0,1 M NaClO₄) der Konzentrationsreihen mit 0,01 M Puffersubstanzen (unter pH 7 MES (2-Morpholino-ethansulfonsäure, pK_s = 6,15) oder über pH 7 HEPES (2-[4-Hydroxyethyl]-1-piperazinyl]-ethansulfonsäure, pK_s = 7,48) hergestellt. Die Verwendung von Perchlorat resultiert aus der schwachen Komplexbildung mit anderen Probenbestandteilen und damit einer geringen Störung der Gleichgewichtseinstellung. Dagegen besitzt Natrium als einfach positiv geladenes Ion eine wenig ausgeprägte Sorptionsneigung im Gegensatz zu den in den Experimenten verwendeten zwei- bzw. dreifach positiv geladenen Metallen Zn, Cu oder Fe. Allerdings zeigt (Nowotka, 2004) bei Experimenten, dass durch die Anwesenheit von Na die Teilchengröße von Kaolinit verkleinert und damit die Oberfläche der Geomatrix für mögliche Sorptionsprozesse vergrößert wird. Daher wurden Konzentration und Ionenstärke der Natriumperchlorat-Lösung stets konstant gehalten. Die Einstellung des pH-Wertes auf pH 6 bzw. 7 erfolgte mit 0,1 M und 1 M NaOH und HClO₄, um möglichst wenig Konkurrenzionen in die Proben einzubringen.

Der pH-Bereich orientiert sich an dem im Endlager Aspö (Granit-Bentonit) im Grundwasser festgestellten Wert von 7,7 (Karnland *et al.*, 2003).

Das Fest / Flüssigverhältnis pro Ansatz für den Granit lag bei 1 g / 4 ml Lösung und für den Kaolinit bei 40 mg / 10 ml Lösung (Abb. 12). Die Menge an Kaolinit wurde im Verhältnis zum Granit geringer gewählt, da es aufgrund der großen spezifischen Oberfläche durch einen Überschuss an Geomatrix dazu kommen kann, dass durch eine vollständige Metalladsorption keine Metallionen in Lösung mehr zu messen sind.

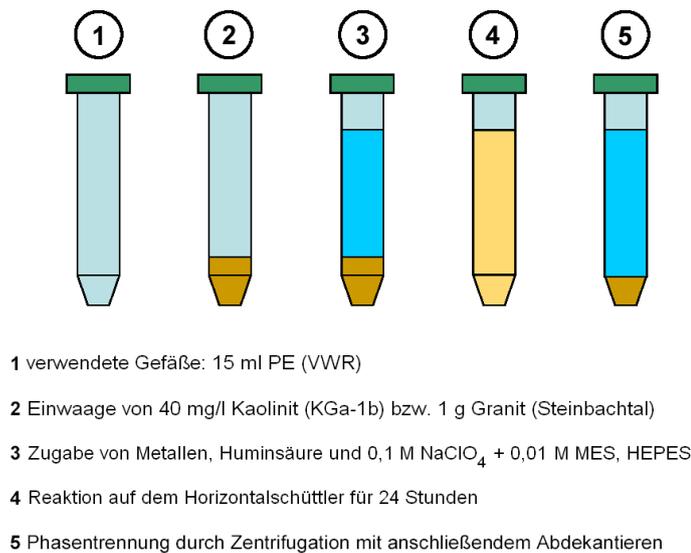


Abb. 12: Veranschaulichung der Durchführung von Batchexperimenten (nach Novotka, 2007)

Die Proben wurden für 24 Stunden bei einer Schüttelgeschwindigkeit von 120 pro min geschüttelt und anschließend bei 7000 rpm für 2 min zentrifugiert. Die Entnahme war für jede Probe diskontinuierlich, das bedeutet die Herstellung eines separaten Ansatzes pro Probe. Vom Überstand (10 ml, 4 ml) wurde 1 ml für die radiometrische Vermessung mit LSC entnommen, mit je 10 ml Szintillationscocktail Ultima GoldTM (Perkin Elmer) vermischt und zusätzlich vorher der Gleichgewichts-pH-Wert kontrolliert. Für die binären Versuche zum Adsorptionsverhalten von Huminstoffen an Geomatrices in Abwesenheit von Schwermetallen wurde analog vorgegangen, jedoch die Huminstoffe mit ¹⁴C markiert und die Gehalte anschließend radiometrisch bestimmt. Im ternären System Schwermetall / Huminstoff / Geomatrix wurden zusätzlich 1 - 2 ml des Überstandes für den Ionenaustausch zur Speziation verwendet, um die Konzentrationen der nicht adsorbierten Anteile an huminstoffgebundenem und freiem Schwermetall zu bestimmen.

Speziationsuntersuchungen / Methoden zur Speziestrennung:

In einem System mit wässrigen Suspensionen, wie es häufig bei Batch-Versuchen vorliegt, ist es notwendig, vor der Analyse der Metallverteilung eine Speziestrennung durchzuführen. Zum einen kann nur auf diese Weise der Anteil des am Feststoff sorbierten Metalls bestimmt werden, zum anderen, gestatten die meisten Nachweismethoden keinen Feststoffanteil in den zu messenden Lösungen. Diese Trennung sollte unbedingt vollständig sein, um sowohl systematische Fehler, als auch Fehler durch Verunreinigung der Analysengeräte zu vermeiden.

Ultrazentrifugation

Für die Abtrennung der Lösung von der Geomatrix wurde, wie oben beschrieben zuerst die Methode der Zentrifugation angewandt. Sie gewährleistet eine gute Reproduzierbarkeit in Verbindung mit einer hohen Wiederfindung der adsorbierten Stoffe (Vergleich Filtration). Liegen jedoch Kolloide unterhalb einer gewissen Teilchengröße vor, so verbleiben diese in der wässrigen Phase. Diese Kolloide würden unter natürlichen Bedingungen bei der Migration von Metallen hingegen ebenfalls schlechter zurückgehalten als Stoffe, die an größere Moleküle gebunden vorliegen. Bei der Trennung von Huminsäure und Metall-Humat von der Lösung und den darin gelösten Ionen (*siehe Kapitel 3.2.1 Komplexbildung*) ist eine Separation, z. B. durch Ultrafiltration, beruhend auf unterschiedlichen Teilchengrößen, die sich im kolloidalen Bereich bewegen, von Vorteil.

Da bei der Ultrafiltration Stoffe aufgrund ihrer Größe und teilweise auch durch ihre Affinität zum Filtermaterial voneinander getrennt werden, kann man von einer klassischen Filtration sprechen. Dafür können Filter mit sehr kleinem Porendurchmesser verwendet werden (*Burba et al., 1998*). Je nach verwendetem Ultrafilter werden damit Teilchen zwischen 10^3 und 10^6 Dalton Molekulgewicht zurückgehalten (*Kautenburger et al., 2007*). Damit sollte eine weitgehende Zurückhaltung des huminsäurekomplexierten Metallions im Überstand garantiert werden, während dessen das Schwermetall im Filtrat dem unkomplexierten, freien Metallion zugeordnet wird (*Nifant'eva et al., 1999 / 2001*).

Die Speziestrennung wurde mit Ultrafiltern von Amicon Microsep und einer Filtergröße von 1 kDa für die Huminsäure durchgeführt. Die Filtration fand unter zusätzlichem Druck statt. Etwa 1 - 3 ml der Analytlösung im Überstand wurden für 20 - 40 Minuten bei 7500 rpm zentrifugiert.

Die Trenndauer sollte bewusst kurz gehalten werden, um eine Verfälschung der Speziesverteilung zu vermeiden.

Die Metallgehalte in Überstand und Filtrat konnten per LSC-Messung bestimmt werden. Aus der Annahme, dass es sich dabei ausschließlich um nicht komplexierte Anteile handelt, wurden aus den erhaltenen Werten direkt die Komplexbildungskonstanten bestimmt.

Diese Technik kann aufgrund der geringen Molekülgröße nur bedingt für die Fulvinsäuren verwendet werden (*Bürger / Kratz et al., 2004*).

Fehlerquellen bei der Ultrafiltration

Mögliche Fehlerquellen sind vor allem in der Adsorption von Probenbestandteilen am Filtrationsgefäß und an der Membran, sowie Veränderungen der Konzentrationsverhältnisse während der Zentrifugation. Im Überstand reichert sich während der Filtration komplexiertes Metall an und das Komplexbildungsgleichgewicht verschiebt sich zugunsten des freien Metalls. Auf Grund dessen nimmt der Filterdurchtritt des unkomplexierten Metalls zu und kann bei längerer Filtrationsdauer zu einer Überbestimmung führen. Dagegen kommt es zu einer Unterbestimmung, wenn unkomplexiertes Metall an Komponenten des Ultrafilters sorbiert wird. Die Sorption findet vor allem an der Filtermembran selbst statt.

Solche Fehlerquellen sind stark abhängig von den Probenparametern wie dem pH-Wert oder der Ionenstärke. Durch Messreihen, in denen mit reinen Metallproben die Wiederfindung der Metallionen im Filtrat analysiert wird, könnte der Fehler vermindert werden. Das ist jedoch aufgrund des andersartigen Verhaltens der Probeneigenschaften bei Abwesenheit von Huminsäure keine zuverlässige Art der Fehlerkorrektur.

Aufgrund von Messfehlerverlusten der Analysemethoden kann es auch zu einer Unterbestimmung an freiem Metall oder Überbestimmung bei kleineren Huminsäurekonzentrationen kommen.

Anionenaustausch

Um eine indirekte Speziation des Komplexbildungsgleichgewichtes durchzuführen, welches zwischen den divalenten Schwermetallen (Zn^{2+} , Cu^{2+}) und Huminstoffen im Überstandes des ternären Systems besteht, kam das Anionenaustauschermaterial Sephadex DEAE A-25 (Fluka) zur Anwendung. Dieses musste zuvor mit Methanol und Wasser gewaschen und vor den Versuchen mit der eingesetzten Analyt-Lösung bei gleicher Ionenstärke und gleichem pH-Wert konditioniert werden.

Etwa 150 bis 400 mg der konditionierten Austauschersubstanz wurden mit 4 ml Analysenlösung gemischt, 30 s geschüttelt und anschließend 1 min bei 7000 rpm zentrifugiert. Die Experimente im binären System ohne Huminsäure zeigten, dass ein geringer Teil der Schwermetallionen am Austauscher adsorbiert wird. Dieser Anteil ist abhängig von der eingewogenen Menge an eingesetztem Austauschermaterial und wurde bei der Auswertung der Versuche bei Anwesenheit von Huminstoffen berücksichtigt. Die Korrekturwerte für das Totvolumen für die Adsorption von M^{2+} in der Restfeuchte des Gels wurden für jedes Schwermetall und jeden pH-Wert neu bestimmt.

Angestrebter Erkenntnisgewinn durch Batchexperimente:

Mit binären und anschließend ternären Batchversuchen ist es möglich, zuerst ein Verständnis des Sorptionsverhaltens im einfachen Systems zu erhalten. Über Adsorptionsisothermen ergeben sich Aussagen zum Verteilungskoeffizient K_D in Abhängigkeit vom pH-Wert, der Zeit, variabler Konzentrationen und dem Einfluss von Huminsäure. Damit ist eine Bilanzierung wie viel Metall bzw. Metall-Humat an der Geomatrix gebunden und wie viel in Lösung vorliegt, unter den verschiedenen Bedingungen möglich. Anschließend erlaubt die Metallionenspeziation mittels Anionenaustausch oder Ultrafiltration Aussagen zu den vorliegenden Spezies. Eine exemplarische Desorption der Geomatrix kann eine Prüfung zur Permanenz der Adsorption und Aussagen zur Austauschbarkeit der Ionen mit Fehlerabschätzung ermöglichen. Der pH-Wert in den Batchexperimenten wurde zwischen pH 3 und pH 10,5 variiert. Zuerst gilt es die naturnahen, im grundwasserrelevanten Bereich vorkommenden pH-Werte, sowie den natürlichen pH-Wert der Gesteinsmatrix ausreichend zu erfassen. Die extrem niedrigen bzw. hohen pH-Werte im Experiment dienen vor allem dem allgemeinen Verständnis des Systems. Mit den in den Versuchen erhaltenen Ergebnissen können aber auch Aussagen darüber getroffen werden, inwiefern sich äußere Einflüsse, wie z. B. Lösung von Sulfiden etc. auf die Metallwechselwirkungen mit der Geomatrix auswirken können.

3.3.3 Binäre und ternäre Systeme in Säulendurchflusseexperimenten

Für die Säulenversuche ist es möglich, auf die im Batchversuch abgesteckten pH-Bereiche zurückzugreifen, da im stationären System im Gleichgewicht bereits Rückschlüsse auf die adsorbierten Anteile von Schwermetallen gezogen werden können.

Die Einstellung des Gleichgewichtes im Säulenversuch wird als dynamisch angesehen, da es gerade in diesem System ständig zu Austauschprozessen kommen kann. Damit bildet der Säulenversuch eine Erweiterung zum Batchexperiment. Aufgrund von geochemischen Wechselwirkungen kann es auch in einer experimentellen Säule zu Veränderungen der Prozesse kommen. Diese Wechselwirkungen bestimmen den Grad der Verzögerung (Retardation) des Transportes von Lösungen im dynamischen System. Je mehr Wechselwirkungen vorhanden sind, desto stärker ist die Retardation und verzögerter der Transport. Entsprechend kompliziert und oftmals unvollständig sind mögliche Modellbeschreibungen.

Säulendurchflusseexperimente sind durch folgende Eigenschaften charakterisiert:

- offenes (Durchfluss-)System
- Zugabe als einmaliger Impuls oder kontinuierliches Signal konstanter Lösungskonzentration
- flussgemittelte Analyse der Eluentkonzentration
- Auswertung von Durchbruchkurven

Apparativer Aufbau und Prinzip: AUCOBRA (Automatic Column Breakthrough Apparatus)

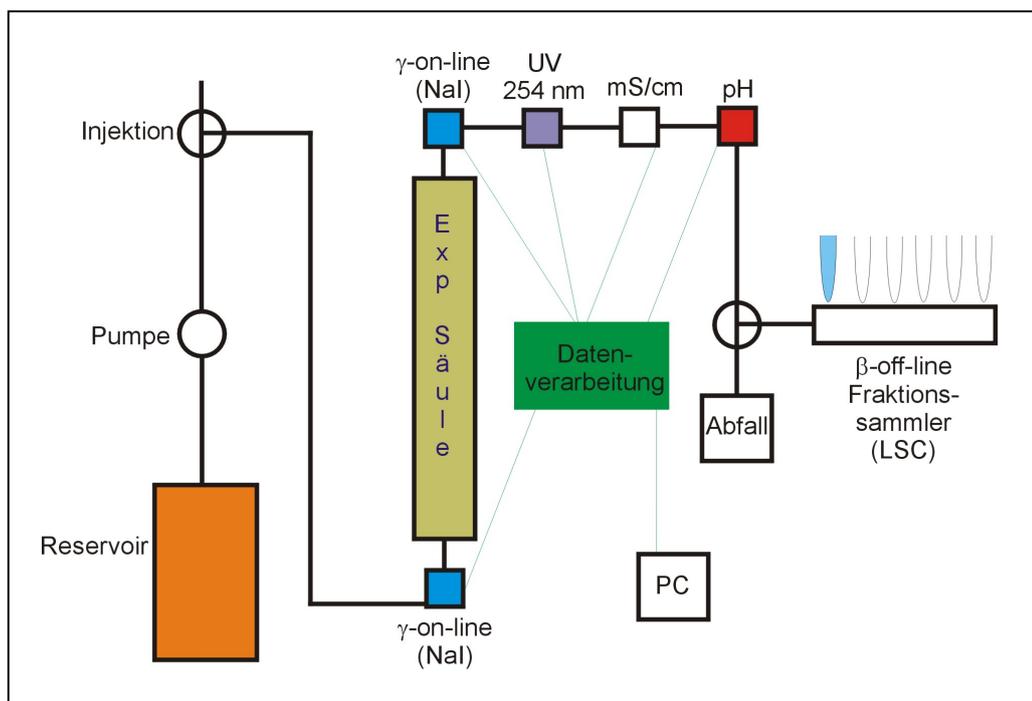


Abb. 13: Schematischer Aufbau der AUCOBRA zur Bestimmung von Durchbruchkurven

Der Aufbau der Apparatur (*Abb. 13*) für die Säulenversuche besteht aus einem Reservoir für die Pufferlösung, einer Pumpe, der Injektionseinheit und der eigentlichen experimentellen Säule (*Abb. 14*).

Die Messungen erfolgen über verschiedene on-line und off-line Detektoren für pH-Wert, Leitfähigkeit und Gammastrahlung.

Alle Einheiten sind mit PTFE-Kapillaren ($\varnothing_{\text{innen}} = 0,25 \text{ mm}$) verbunden. Die Pumpe versorgt im kontinuierlichen Betrieb die gesamte Apparatur mit Pufferlösung aus der Reservoir-einheit. Nach dem Durchfließen der Injektionseinheit erreicht die Lösung den Eingangs- γ -on-line Detektor. Zuerst wird die Experimentiersäule, dann der Ausgangs- γ -Detektor (on-line), der UV-Detektor (254 nm), der Leitfähigkeitsdetektor (mS / cm) und anschließend das pH-Meter durchströmt. Alle Geräte werden zentral von einem PC gesteuert und die Messdaten on-line von diesem erfasst. Die Daten müssen anhand Kapillarlänge und Durchfluss zeitkorrigiert werden.



Abb. 14: Experimentelle Säule mit Granit (0,2-0,3 mm)

Versuchsdurchführung:

Die dynamischen Verteilungsbestimmungen wurden bei gleicher Ionenstärke von 0,1 M Natriumperchlorat wie in den Batchversuchen durchgeführt. Als Puffer kamen, je nach pH-Wert, 0,01 M MES bzw. 0,01 M HEPES zum Einsatz. Die Säulen mit einer Länge von 13,5 cm und einem Durchmesser von 16 mm wurden mit 38 g Granit befüllt. Sie hatten ein geometrisches Porenvolumen (V_0) von 12,86 ml (bestimmt über Dichte und Einwaage). Die gesamten experimentellen Parameter für die Säulendurchflusseexperimente finden sich im Überblick in *Tabelle 13*.

Präparative Säule	Daten
Länge (L)	13,5 cm
Durchmesser (D)	16 mm
Leervolumen der Säule	27,14 cm ³
Einwaage Granit	38 g
Dichte Granit	2,53 g/ml
Volumen Granit	15,03 cm ³
Porenvolumen (V_0)	12,12 cm ³ /l
Durchfluss	0,4 ml/min
Totzeit (Verweildauer im System ohne Granitsäule)	8,74 min
Porenzeit	30,29 min
PTFE-Kapillaren Innendurchmesser	0,25 mm
Injektion	100 μ l

Tab. 13: Säulenparameter und experimentelle Vorgaben

Anschließend erfolgte eine Vorkonditionierung des Säulen-Systems für 2-3 Tage mit dem Puffereluat, bis der gewünschte pH-Wert erreicht war. Der Fluss war auf 400 µl/min eingestellt. Als Tracer wurden jeweils 100 µl der radioisotophaltigen Lösung im Pulsbetrieb in das System injiziert. Die Injektionskonzentrationen für $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}^{2+}$ und $[^{59}\text{Fe}]\text{Fe}^{3+}$ betragen stets 100 µmol/l und für $[^{14}\text{C}]\text{Huminsäure}$ lag sie bei 75,3 mg/l. Im zinkfreien System kam eine Huminsäurekonzentration von 50 mg/l zum Einsatz.

Für die huminsäurefreien Zn-Systeme wurde jeweils ein pH-Wert von 4 - 7 eingestellt und anschließend $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}^{2+}$ injiziert. Bei den zinkfreien Systemen wurde die $[^{14}\text{C}]\text{Huminsäure}$ bei pH-Werten von 4 - 9 eingesetzt. Im ternären System Zn / Huminsäure lag der pH-Bereich bei 4 - 6. Der Ansatz der Zink-Humatlösungen für die Komplexierung erfolgte 24 h vor dem Experiment.

Für den Einsatz von Radioisotopen wurden die Fraktionen aus einer sich in der Zusammensetzung kontinuierlich verändernden Probenlösung mittels Fraktionssammler separat aufgefangen (2 min / Fraktion) und konnten mit der off-line LSC-Messung einzeln bestimmt werden. Nach den eigentlichen Experimenten wurden die Säulen mit Puffer pH 11 bzw. pH 2 gewaschen, um eine Gesamtaktivitätsbilanz zu erstellen.

Angestrebter Erkenntnisgewinn:

Anhand von Säulenversuchen ist eine Beobachtung des dynamischen Sorptionsverhaltens im Miniaturmodell einer präparativen Säule möglich. Im Labormaßstab kann die Adsorption im dynamischen System bei verschiedenen pH-Werten sowohl für binäre, als auch ternäre Versuche mit dieser sequentiellen Chromatographiemethode betrachtet werden. Das geochemische Gleichgewicht wurde dafür mittels einmaliger Injektion für jedes Experiment gestört. Mit einer optischen Tracerdarstellung über gesammelte Fraktionen und LSC können Durchbruchkurven gewonnen werden. Der charakteristische Verlauf dieser Kurven (z. B. Zeitpunkt des Durchbruchs, Krümmung, Symmetrieeigenschaften) enthält die Informationen über das Transportverhalten eines Stoffes. Für die gesonderte Bestimmung des Fließregimes wird das Verhalten eines inerten Tracers betrachtet und mit dem des reaktiven Stoffes an der gleichen Säule verglichen. Die Abweichungen lassen sich auf Interaktionen des Stoffes mit der Festphase (Adsorption, Intrapartikeldiffusion, Fällung) zurückführen (*Kuhl, 2004*).

Die Bestimmung von Parametern ist notwendig für eine mögliche Simulation. Das Transportverhalten und der Retardationskoeffizient R_D , sowie der Dispersionskoeffizient selbst, sind mit dieser Methode nicht direkt bestimmbar.

Hier schafft ein Experiment mit einem konservativen Tracer (NaBr) Abhilfe. Trotz dessen können quantitative Angaben zur Bilanzierung gemacht werden, wie viel Schwermetall reversibel / irreversibel an der Geomatrix gebunden vorliegt. Dies geschieht durch eine absichtliche Desorption der Säule über extreme pH-Wertverschiebung ins Basische bzw. Saure. Ohne ausreichende Desorptionsversuche sind jedoch keine eindeutigen Aussagen möglich. Es besteht ein Unterschied, was im Rahmen des Experimentes als irreversibel angesehen wird und was in der Natur als irreversibel gilt (z. B. Mineralbildung ZnS). Für letzteren Zustand darf selbst bei dramatischer Änderung der geochemischen Parameter, z. B. durch starke Verdünnung, oder Einbau von Zn^{2+} ins Kristallgitter der Minerale im Granit (Austausch gegen Ca^{2+} oder Fe^{2+}) keine Rückreaktion erfolgen.

Für das binäre System ^{14}C -Huminsäure / Granit kann ein großer pH-Bereich (4 - 9) abgedeckt werden. Für das binäre System Zink / Granit und ebenso das ternäre System Zink / Huminsäure / Granit ist jeweils nur ein kleinerer pH-Bereich (4 - 6) möglich.

4 Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

Im Folgenden sollen die Ergebnisse unter Berücksichtigung von drei Punkten zur Relevanz von geochemischen Einflussparametern wie pH-Wert, Zeit und Konzentration auf verschiedene Konstanten diskutiert werden.

4.1 Komplexbildungsverhalten (Metall-Humat)

Die Komplexbildung (*siehe Kapitel 2.4.1*) von Huminstoffen mit einzelnen Metallen unter Betrachtung der Abhängigkeit von Änderungen des geochemischen Milieus soll zeigen:

1. wie relevant die Einflussparameter

- pH-Wert
- Zeit
- Metallionenkonzentration
- Humin- bzw. Fulvinsäuresäurekonzentration

für die Größe und Bandbreite der Komplexbildungskonstanten $\log \beta$ sind.

Das heißt, wie ist die Verteilung von komplexiertem und unkomplexiertem Metall in Lösung unter Betrachtung des $\log \beta$ -Wertes als Maß für die Bindungsstärke von Komplexen in Abhängigkeit von verschiedenen geochemischen Parametern zu bewerten (*Abb. 15*). In den folgenden Abschnitten werden diese Abhängigkeiten exemplarisch bewertet, da nur für ausgewählte Parameter entsprechende Studien durchgeführt werden konnten.

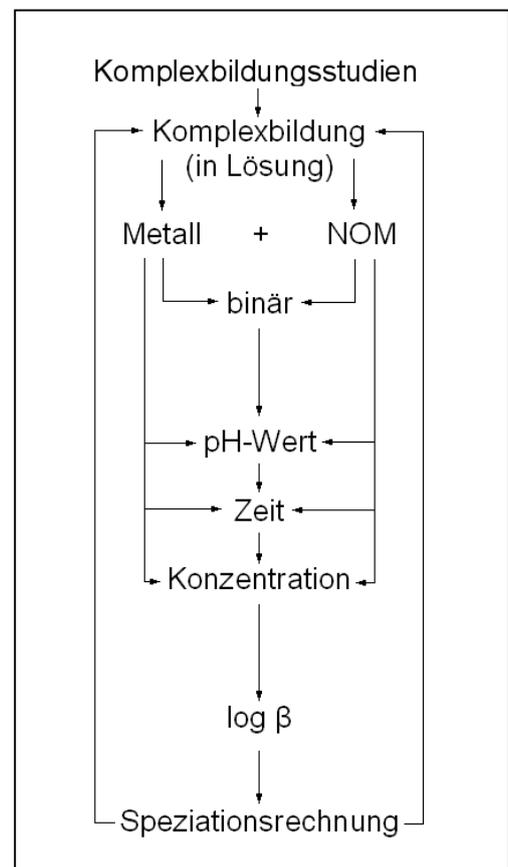


Abb. 15: Flussbild der Vorgehensweise und Bewertung von Komplexbildungsstudien

4.1.1 Zink-Humat-Komplexbildung

Zeitabhängige Studie:

Konstante Parameter:

pH-Wert: 6

Huminsäurekonzentration: 10 mg/l

Metallionenkonzentration: 2 $\mu\text{mol/l}$ [^{65}Zn]Zn $^{2+}$

Trennung der Metallspezies: Ultrafiltration, Porengröße 1 kDa

Die Versuche zum Komplexbildungsverhalten von [^{65}Zn]Zn $^{2+}$ mit Aldrich-Huminsäure wurden in einem Zeitrahmen von 1 h bis 16 d durchgeführt. Aufgetragen ist in *Abbildung 16* die Komplexbildungskonstante $\log \beta_{\text{ZHHS}}$ gegen die Reaktionszeit in Stunden.

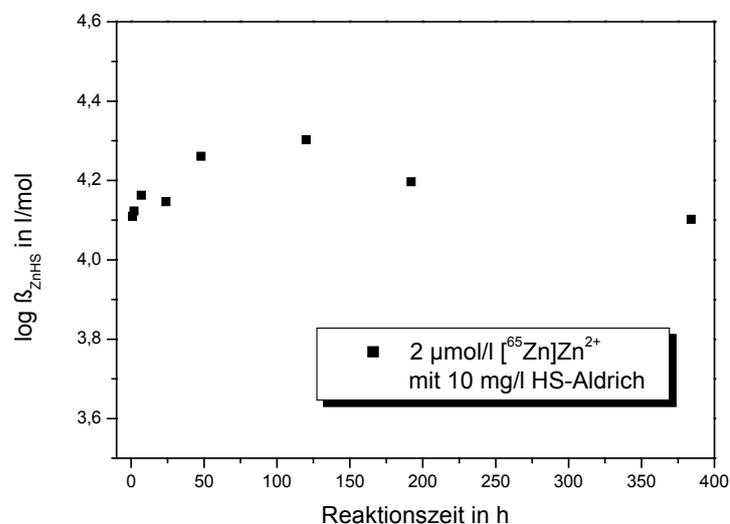


Abb. 16: Komplexierung von 2 $\mu\text{mol/l}$ [^{65}Zn]Zn $^{2+}$ mit 10 mg/l Aldrich-Huminsäure bei pH 6 in Abhängigkeit von der Zeit

Die Komplexbildung findet bereits innerhalb der ersten Stunden statt. Nach der Trennung durch Ultrafiltration ist in dieser Zeit nur noch etwa 25 % freies Zink in Lösung vorhanden. Der Hauptanteil ist in Form von Humat-Komplexen gebunden. Die Komplexierung erfährt nach 1 - 2 Tagen nur noch eine geringfügige Änderung im Verhalten und bleibt in einem Bereich zwischen 1,5 - 1,6 $\mu\text{mol/l}$ ungebundenes Zink in Lösung. Dem Einflussfaktor Zeit kommt somit bei der Komplexierung eine untergeordnete Rolle zu.

Die mittlere Komplexbildungskonstante über den gesamten Zeitraum von 16 d beträgt $\log \beta_{\text{ZnHS}} = 4,1 \text{ l/mol} \pm 0,1$ und liegt damit im Rahmen der Fehler innerhalb der Literaturwerte für Zn^{2+} mit Aldrich-Huminsäure von $\log \beta_{\text{LC}} = 4,0 - 4,1$ (FZK, 2004) jedoch unterhalb der gängigen Literaturwerte von $\log \beta = 5,7$ (Ziechmann et al., 1980) ohne Korrektur der Loading Capacity. In der nachfolgenden pH-abhängigen Studie sind weitere Literaturwerte aufgeführt.

pH-abhängige Studie:

Konstante Parameter:

Huminsäurekonzentration: 10 mg/l

Metallionenkonzentration: 0,2 $\mu\text{mol/l}$ [^{65}Zn] Zn^{2+}

Komplexierung: 24 h Reaktionszeit

Trennung der Metallspezies: Ultrafiltration, Porengröße 1 kDa

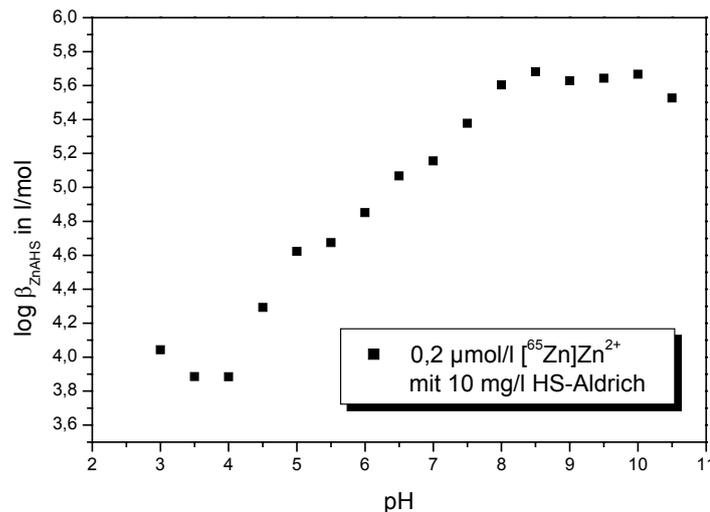


Abb. 17: Komplexbildung von 0,2 $\mu\text{mol/l}$ [^{65}Zn] Zn^{2+} mit 10 mg/l Aldrich-Huminsäure in Abhängigkeit vom pH-Wert (Mansel, 2007)

Für die Ergebnisse der Humat-Komplexierung von [^{65}Zn] Zn^{2+} in Abhängigkeit vom pH-Wert (3 - 10,5) ist in *Abbildung 17* eine Zunahme der Komplexierung mit steigendem pH-Wert zu beobachten. Ab pH 4 steigt die Komplexierung sprunghaft an. Bis pH 8 liegt fast das gesamte Zink gebunden in Humat-Komplexen vor. Oberhalb von pH 10 kommt es zu einer Destabilisierung der Komplexe. Die Daten wurden über die Loading Capacity korrigiert und die $\log \beta_{\text{ZnAHS}}$ -Werte bewegen sich zwischen 3,9 und 5,7. Die mittlere Komplexbildungskonstante beträgt $\log \beta_{\text{ZnHS}} = 4,9 \pm 0,4 \text{ l/mol}$ und liegt damit im Rahmen der Fehler innerhalb der

Literaturwerte für Zink-Humat-Komplexe bei pH 5 von $\log \beta = 4,5$ (Nifant'eva et al., 2001) und $\log \beta = 5,0$ bzw. 6,2 bei pH 7 (Dhillon et al., 1975; Prasad et al., 1980). Seibert et al. (2000) geben für Aldrich-Huminsäure eine Komplexbildungskonstante von $\log \beta = 5$ bei pH 8 und Ziechmann (1980) von $\log \beta = 5,7$ an. Zwischen pH 4 und pH 8,5 verläuft der Anstieg des $\log \beta$ in diesem Konzentrationsbereich fast linear.

Speziationsrechnung:

In Abbildung 18 sind die Hydrolysespezies von Zink als Funktion des pH-Wertes dargestellt.

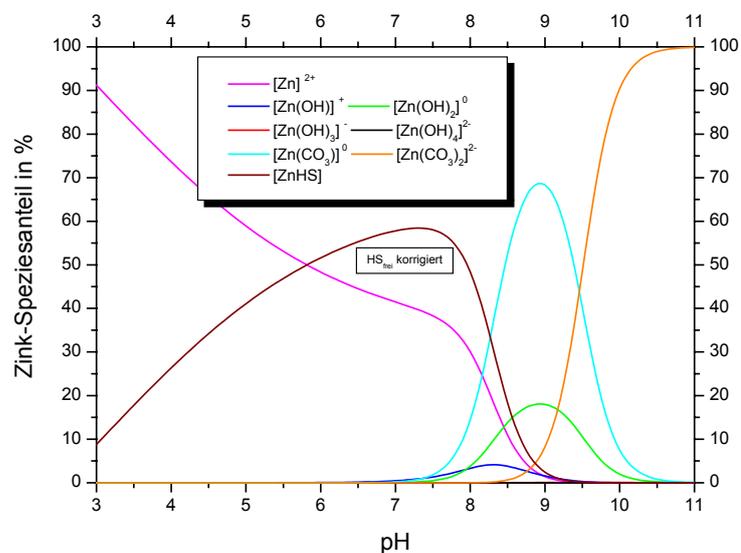


Abb. 18: Hydrolyse, Karbonat- und Humat-Komplexierung, relativer Anteil der jeweiligen Zn(II)-Spezies als Funktion des pH-Wertes, elektrolytischer Hintergrund 0,1 M NaClO₄, und einem Partialdruck von CO₂ = 10^{-3,5} atm

Diese Speziationsrechnung zeigt, dass ab pH 7 die ersten Hydrolysespezies auftreten, die mit steigendem pH-Wert nacheinander gebildet werden. Für den pH-Bereich \leq pH 6 spielt der Hydrolyseprozess keine Rolle. Ab pH 8 bis pH 10 stellt die Karbonat-Komplexierung die dominierende Reaktion dar. Eine Karbonatspezies ist selbst noch bei pH 11 existent. In natürlichen aquatischen Systemen im neutralen Bereich (pH 7) wird die Bildung des Hydrogenkarbonat-Komplexes dagegen vollständig unterdrückt.

Die entsprechenden Reaktionsgleichungen der einzelnen betrachteten Zn(II)-Spezies, sowie die hier verwendeten Karbonatkonstanten nach Sillen / Martell (1964) und die Hydrolysekonstanten nach Baes / Mesmer (1981) sind in Tabelle 14 aufgeführt.

Reaktionsgleichungen von Zn(II)-Spezies			log β
$\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^-$	\leftrightarrow	ZnOH^+	-8,9
$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	\leftrightarrow	Zn(OH)_2	-16,9
$\text{Zn}^{2+} + 3 \text{OH}^-$	\leftrightarrow	Zn(OH)_3^-	-28,4
$\text{Zn}^{2+} + 4 \text{OH}^-$	\leftrightarrow	Zn(OH)_4^{2-}	-41,2
$\text{Zn}^{2+} + \text{HS}^{x-}$	\leftrightarrow	$\text{ZnHS}^{(x-2)-}$	4,9
$\text{Zn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	\leftrightarrow	ZnCO_3	4,8
$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{CO}_3^{2-}$	\leftrightarrow	$\text{Zn(CO}_3)_2^{2-}$	7,0
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	\leftrightarrow	H_2CO_3	-
H_2CO_3	\leftrightarrow	$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$	-

Tab. 14: Reaktionsgleichungen der mittels Speziationsrechnung betrachteten Zn(II)-Spezies, Konstanten nach Baes / Mesmer (1981) und Sillen / Martel (1964)

Die Humatkonstante von $\log \beta = 4,9$ wurde aus den Experimenten bestimmt.

4.1.2 Kupfer-Humat-Komplexbildung

Konzentrationsabhängige Studie:

Konstante Parameter:

pH-Wert: 5 und 6

Huminsäurekonzentration: 10 mg/l

Komplexierung: 24 h Reaktionszeit

Trennung der Metallspezies: Anionenaustausch mit Sephadex (AIX)

Die Kupferkonzentration wurde von 1 nmol/l - 0,1 mmol/l variiert. Für die Ergebnisse der Humat-Komplexierung von $[\text{}^{64}\text{Cu}]\text{Cu}^{2+}$ in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration wurde die Komplexbildungskonstante $\log \beta$ zur besseren Übersicht gegen den Logarithmus der freien Konzentration an Kupferionen in Lösung für zwei pH-Werte aufgetragen (*Abb. 19*). Die Häufung in dieser Darstellung beinhaltet die Daten der OES-Messungen, welche in Kombination mit der Radiotracer-technik eine größere Bandbreite bieten.

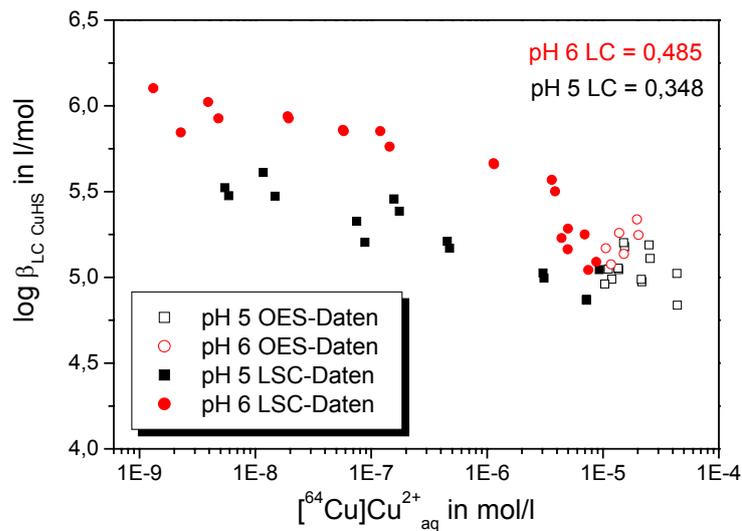


Abb. 19: Komplexierung von $[^{64}\text{Cu}]\text{Cu}^{2+}$ mit 10 mg/l HS-Aldrich bei pH 5 und 6 in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration, Daten von LSC- und OES-Messungen (*Mansel et al. 2003*)

Bei beiden pH-Werten kommt es mit steigender Kupferkonzentration zu einer kontinuierlichen Abnahme der Komplexbildungskonstanten. Dies ist damit zu erklären, dass die Komplexbildung im Wesentlichen von der Menge an Huminstoff abhängt. Wird dieser Anteil mit einer größeren Menge an Schwermetallionen konfrontiert, kommt es zu einer Sättigung der funktionellen Gruppen (Abnahme der Bindungsplätze) des Huminstoffmoleküls. Bei pH 6 liegt der mittlere $\log \beta$ bei $5,5 \pm 0,4$ l/mol. Bei pH 5 befindet sich dieser dagegen bei $5,2 \pm 0,2$ l/mol. Das heißt, dass bei pH 5 die Bindungsstärke weniger ausgeprägt ist, als bei pH 6. Entsprechende Literaturwerte für Kupfer-Humat-Komplexe liegen bei $\log \beta_{\text{LC}} = 5,3 - 5,8$ (*FZK, 2004*). *Nifant'eva et al. (2001)* geben einen $\log \beta$ von 5,5 für pH 6 und *Ball / Nordstrom (1991)* einen $\log \beta = 6,2$ an. Der $\log \beta$ von *Ziechmann et al. (1980)* ist mit 8,7 vergleichsweise hoch.

Im Vergleich mit dem System Zink/Huminsäure, für welches sich ein mittlerer $\log \beta_{\text{ZnHS}}$ von $4,9 \pm 0,4$ l/mol bei pH 6 ergab, stimmen die Werte im Rahmen der Streuung überein. Da sowohl Kupfer, als auch Zink zweiwertig sind, war eine Ähnlichkeit der Daten zu erwarten. Die Abnahme der Komplexbildung nach *Allen et al. (1993)*; *Scheffer / Schachtschabel (1998)* kann durch die experimentellen Komplexbildungskonstanten bestätigt werden (*Kapitel 2.4.1*).

pH 6: $\log \beta = 5,5$ Kupfer > $\log \beta = 4,8$ Zink

pH 5: $\log \beta = 5,2$ Kupfer > $\log \beta = 4,6$ Zink

Speziationsrechnung:

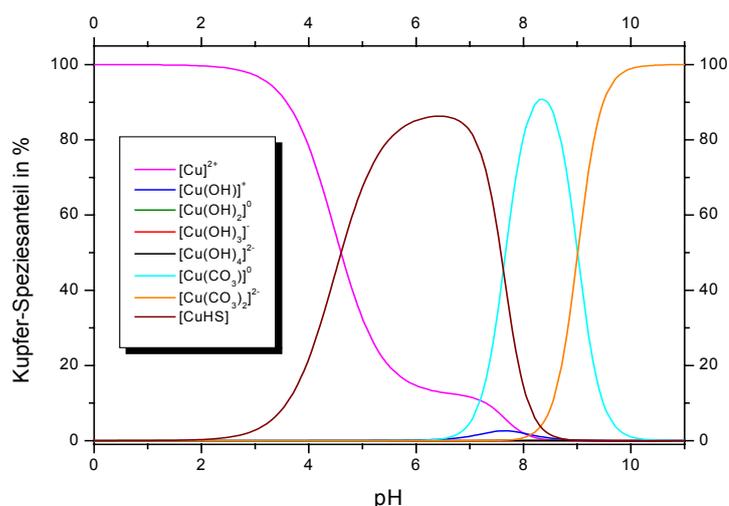


Abb. 20: Hydrolyse, Karbonat- und Humat-Komplexierung, relativer Anteil der jeweiligen Cu(II)-Spezies als Funktion des pH-Wertes bei einem elektrolytischen Hintergrund von 0,1 M NaClO₄ und einem Partialdruck von CO₂ = 10^{-3,5} atm

In *Abbildung 20* sind die Hydrolyse-, Karbonat- und Humatspezies von Kupfer als Funktion des pH-Wertes dargestellt. Der signifikante Kupfer-Humat-Komplex liegt vorrangig im Bereich zwischen pH 5 und 7. Bei naturnahen Bedingungen tritt ab pH 7 die erste Spezies durch Hydrolyse auf (dunkelblaue Kurve). Mit steigendem pH-Wert sind keine weiteren Hydrolysespezies sichtbar. Für den pH-Bereich \leq pH 6 spielt der Hydrolyseprozess auch hier keine Rolle. Die Speziation zeigt, dass zwischen pH 7 und 10 die Karbonatkomplexierung die dominierende Reaktion darstellt, indem mehrere Komplexbildner vorliegen. Unterhalb von pH 7 ist die Bildung der Karbonatkomplexe vollständig unterdrückt.

Reaktionsgleichungen von Cu(II)-Spezies		log β
$\text{Cu}^{2+} + \text{OH}^-$	\leftrightarrow CuOH^+	-8,0
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	\leftrightarrow Cu(OH)_2	-17,3
$\text{Cu}^{2+} + 3 \text{OH}^-$	\leftrightarrow Cu(OH)_3^-	-27,8
$\text{Cu}^{2+} + 4 \text{OH}^-$	\leftrightarrow Cu(OH)_4^{2-}	-39,6
$\text{Cu}^{2+} + \text{HS}^x$	\leftrightarrow $\text{CuHS}^{(x-2)-}$	5,5
$\text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	\leftrightarrow CuCO_3	6,7
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{CO}_2^{3-}$	\leftrightarrow $\text{Cu(CO}_3)_2^{2-}$	9,8
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	\leftrightarrow H_2CO_3	-
H_2CO_3	\leftrightarrow $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$	-

Tab. 15: Reaktionsgleichungen der mittels Speziationsrechnung betrachteten wichtigen Kupfer-Spezies und verwendete Komplexbildungskonstanten (Fohrmann, 2002; Ball / Nordstrom, 1991; Baes / Mesmer, 1981; Sillen / Martell, 1964)

In *Tabelle 15* sind Reaktionsgleichungen und Konstanten für verschiedene Gleichgewichtsreaktionen mit Kupfer in natürlichen Grundwässern im Überblick zusammengetragen.

4.1.3 Eisen-Fulvat-Komplexbildung

Zeitabhängige Studie:

Konstante Parameter:

pH-Wert: 2

Fulvinsäurekonzentration: 100 mg/l; 200 mg/l

Metallionenkonzentration: 50 $\mu\text{mol/l}$ [^{59}Fe] Fe^{3+}

Komplexierung: 24 h Reaktionszeit

Trennung der Metallspezies: Anionenaustausch mit Sephadex (AIX)

Die Versuche zum Komplexbildungsverhalten von Eisen mit Fulvinsäure wurden bei pH 2 innerhalb eines Zeitraumes von 16 Tagen durchgeführt. Dieser pH-Wert wurde gewählt, um eine Hydrolyse von Eisen zu vermeiden (*Mack et al., 1999*). Da im stark Sauren jedoch die Huminsäure unlöslich ist, kam die Fulvinsäure zum Einsatz. In *Abbildung 21* sind die $\log \beta$ -Werte der Eisen-Fulvatkomplexierung gegen die Reaktionszeit in Stunden aufgetragen.

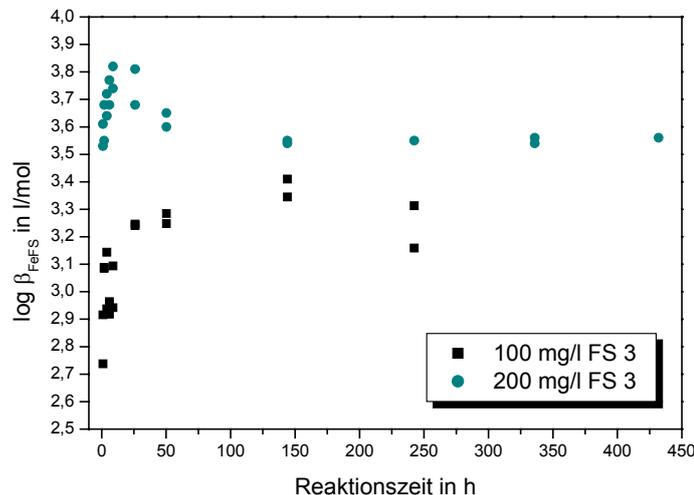


Abb. 21: Komplexbildung von 50 $\mu\text{mol/l}$ [^{59}Fe] Fe^{3+} mit 100 mg/l und 200 mg/l FS 3 bei pH 2 in Abhängigkeit von der Zeit

Für die Reaktionskinetik der Fulvat-Komplexierung bei pH 2 stellt sich ein Gleichgewichtszustand innerhalb von ca. 48 h ein. Innerhalb der ersten 24 h kommt es zu einem starken

Anstieg der Komplexbildungskonstanten. Diese liegt für 100 mg/l Fulvinsäure mit $\log \beta_{\text{FeFS } 3}$ Werten bei 2,7 - 3,4 und für 200 mg/l bei 3,5 - 3,9. Zwischen den Komplezierungen liegt auf den mittleren $\log \beta_{\text{FeFS } 3}$ bezogen eine halbe Größenordnung. Die Komplexierung bei gleichbleibender Eisenmenge ist mit 200 mg/l Fulvinsäure ausgeprägter, als mit 100 mg/l. Die mittlere Komplexbildungskonstante beträgt für 100 mg/l Fulvinsäure $\log \beta_{\text{FeFS}} = 3,1 \pm 0,2$; im Gleichgewichtszustand 3,2. Für die Verdoppelung der Konzentration von 200 mg/l ist $\log \beta_{\text{FeFS } 3} 3,6 \pm 0,1$. Literaturwerte für dreiwertige Metall-Humatkomplexe (z. B. Europium) nach *Marang et al. (2009)* liegen mit $\log \beta = 3,4$ bei pH 5,5 zwischen den hier bestimmten mittleren Werten. Vergleichswerte für Eisenfulvate mit Fe(III) bei pH 8 befinden sich nach *Hiemstra et al. (2006)* bei $2,7 \pm 1,1$. Dagegen geben *Norden / Ephraim et al., (1997)* für Eisenfulvate mit Fe(II) bei pH 3,5 Werte von $\log \beta \sim 5$ an.

Die zeitabhängige Komplexierung von Fe-FS zeigt ein ähnliches Verhalten wie die Komplexierung bei Zn-HS, obwohl andere Metallionenkonzentrationen, sowie pH-Werte eingesetzt wurden und das Eisen dreiwertig ist. Eine Vergleichbarkeit des Trends ist gegeben. Jedoch liegen die hier ermittelten Komplexbildungskonstanten unterhalb derer von Zink oder Kupfer, d. h. die Komplexe sind weniger stabil. Dies ist auf die höhere Löslichkeit der Fulvinsäure und auf eine mögliche Reduktion von Fe(III) zu Fe(II) zurückzuführen. Der Deprotonierungsgrad von Huminsäure bei pH 6 ist 80 %. Für Fulvinsäure im niedrigen pH-Bereich liegt er durch weniger funktionelle Gruppen nur bei 10 %. Aus diesem Grund kann es bei pH 2 zu weniger stabilen Komplexen kommen. Auf eine Speziationsrechnung für Eisen wurde, in Ermangelung von Literaturkonstanten, verzichtet.

Konzentrationsabhängige Studie:

Konstante Parameter:

pH-Wert: 2

Metallionenkonzentration: $50 \mu\text{mol/l } [^{59}\text{Fe}]\text{Fe}^{3+}$

Komplexierung: 24 h Reaktionszeit

Trennung der Metallspezies: Anionenaustausch mit Sephadex (AIX)

Für diese Experimente wurde die Komplexierung in Abhängigkeit von der Fulvinsäurekonzentration (98 - 500 mg/l) vorgenommen. In *Abbildung 22* ist $\log \beta$ gegen die totale Konzentration an Fulvinsäure in Lösung aufgetragen.

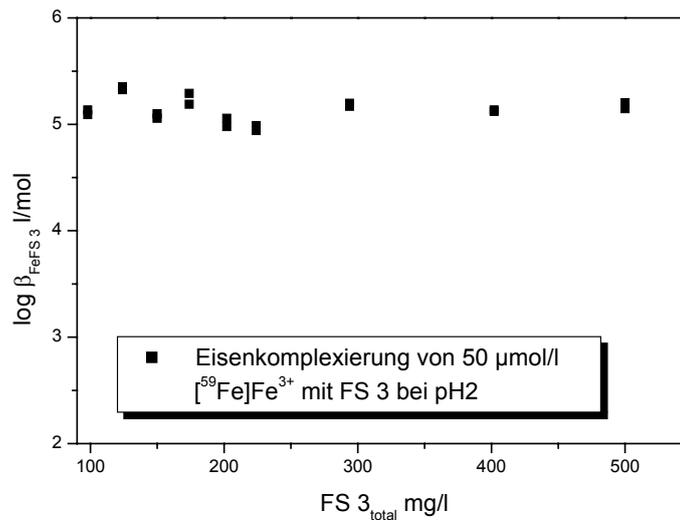


Abb. 22: Komplexierung von 50 µmol/l [⁵⁹Fe]Fe³⁺ mit FS 3 bei pH 2 in Abhängigkeit von der Fulvinsäurekonzentration

Die Komplexbildungskonstante liegt mit $\log \beta = 5,1 \pm 0,1$ deutlich über den ermittelten Werten der zeitabhängigen Studie von $\log \beta = 3,1$ und $3,6$, jedoch innerhalb der experimentellen Werte von *Norden / Ephraim et al. (1997)* und *Silva et al. (1998)* von $\log \beta$ 5,0 bis 5,5. Bei unterschiedlichen Fulvinsäurekonzentrationen ändert sich der $\log \beta$ nur gering. Das bedeutet, dass die Komplexbildung im Rahmen des Experimentes unabhängig von der Konzentration ist. Die Fulvinsäure bietet genügend Bindungsstellen, selbst bei diesem niedrigen pH-Wert von 2 und den damit weniger vorhandenen funktionellen Gruppen. Es besteht die Annahme, dass es bei Fulvinsäurekonzentrationen < 100 mg/l zu einer Verringerung der Komplexbildungskonstanten kommen würde (*Vergleiche Kapitel 4.1.4*).

4.1.4 Zink-Fulvat-Komplexbildung

Für die Zink-Fulvat-Komplexierung kam die Gorleben-Fulvinsäure GoHy-573 (*Buckau et al., 2000, Wolf et al., 2004*) zum Einsatz.

Fulvinsäurekonzentrationsabhängige Studie:

Konstante Parameter:

pH-Wert: 7

Metallionenkonzentration: 1 µmol/l [⁶⁵Zn]Zn²⁺

Komplexierung: 24 h Reaktionszeit

Trennung der Metallspezies: Anionenaustausch mit Sephadex (AIX)

Aufgetragen ist der $\log \beta$ gegen die Fulvinsäurekonzentration in mg/l (Abb. 23).

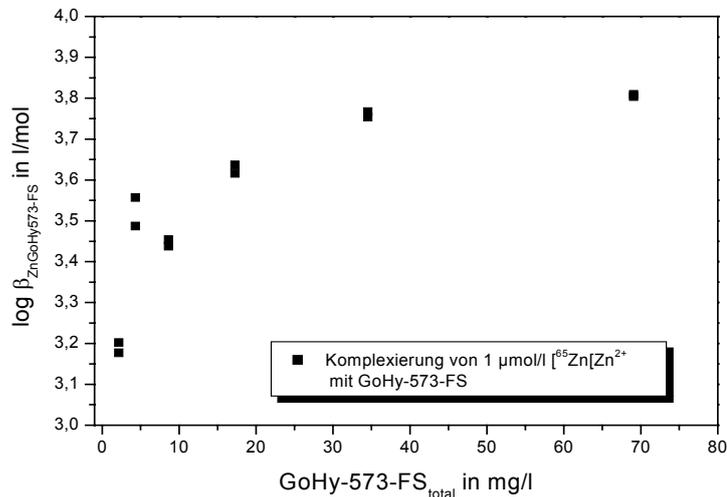


Abb. 23: Komplexierung von $1 \mu\text{mol/l}$ $^{65}\text{Zn}[\text{Zn}^{2+}]$ mit FS-GoHy-573 bei pH 7 in Abhängigkeit von der Fulvinsäurekonzentration (Mansel, 2007)

Ein Anstieg der Komplexbildungskonstanten von $\log \beta = 3,2 - 3,8$ bei zunehmenden Fulvinsäurekonzentrationen (0,5 - 70 mg/l) ist zu beobachten. Ab Werten von > 40 mg/l Fulvinsäure nähern sich die Komplexbildungskonstanten einem Plateau an. Der Verlauf zeigt eine Analogie zur konzentrationsabhängigen Eisen-Fulvat-Komplexierung (Kapitel 4.1.3), welche bei 100 mg/l Fulvinsäure ansetzt und in denen die Komplexbildungskonstanten wenig variieren. Die Komplexbildung nimmt mit steigender Fulvinsäurekonzentration zu. Sobald 40 mg/l überschritten sind, liegt das Zink vollständig komplexiert vor. Bei höheren Konzentrationen ist nicht mehr genügend Zink für eine weitere Komplexbildung vorhanden.

Der mittlere $\log \beta = 3,6 \pm 0,2$ ist ähnlich gering wie bei der zeitabhängigen Eisen-Fulvat-Komplexierung und auf die hohe Löslichkeit der Fulvinsäure selbst zurückzuführen. Literaturwerte für Fulvatkomplexe mit Zink liegen nach Ziechmann (1980) bei $\log \beta = 3,6$ und nach Finger et al. (1993) bei pH 5 im Bereich von $\log \beta = 2,6 - 6,0$. Einax et al. (1996) geben bei pH 7 einen $\log \beta$ von 8,1 und Yang et al. (2009) bei pH 8 einen $\log \beta$ von 8,8 an.

Zinkkonzentrationsabhängige Studie:*Konstante Parameter:*

pH-Wert: 7

Fulvinsäurekonzentration: 35 mg/l

Komplexierung: 24 h Reaktionszeit

Trennung der Metallspezies: Anionenaustausch mit Sephadex (AIX)

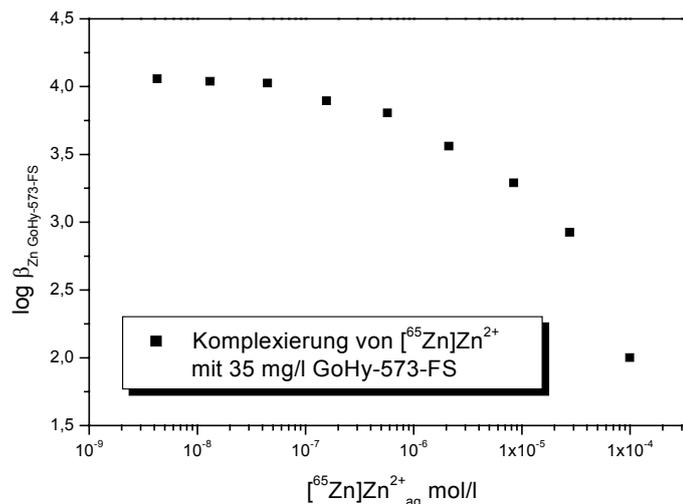


Abb. 24: Komplexierung von $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}^{2+}$ mit GoHy-573-FS bei pH 7 in Abhängigkeit von der Zinkkonzentration (Mansel, 2007)

Die Komplexbildungskonstanten $\log \beta$ der Fulvat-Komplexierung von $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}^{2+}$ in Abhängigkeit von der Zinkkonzentration (50 nmol/l - 0,1 mmol/l) sind gegen den Logarithmus der freien Konzentration an Zinkionen in Lösung aufgetragen (Abb. 24).

Mit steigender Zinkkonzentration kommt es zu einer Abnahme der Komplexbildung. Das Verhalten ist ähnlich dem der Komplexierung von Kupfer mit Huminsäure. Die Bildung der Komplexe wird begrenzt von der im System enthaltenen Fulvinsäurekonzentration und wächst nicht proportional zur zugegebenen Zinkkonzentration. Wird das System mit einer größeren Menge an Schwermetallionen konfrontiert, kommt es zu einer Sättigung der funktionellen Gruppen des Fulvinsäuremoleküls. Bei pH 7 ergibt sich für die Komplexbildungskonstanten eine Bandbreite von $\log \beta = 4,2 - 2,0$ l/mol. Der mittlere $\log \beta_{\text{ZnFS}}$ liegt bei $3,5 \pm 0,7$ l/mol. Zum Vergleich mit den Ergebnissen der Kupfer-Humat-Komplexierung befindet sich der $\log \beta_{\text{CuHS}}$ zwischen 5,1 und 5,5 l/mol. Die geringere Komplexbildung resultiert aus der Verwendung von Fulvinsäure, ebenso wie bei der vorher beschriebenen Studie in Abhängigkeit von der Fulvinsäurekonzentration.

Zusammenfassung:

In *Tabelle 16* sind die Komplexbildungskonstanten der einzelnen analysierten Systeme aufgeführt. Neben einem mittleren $\log \beta$ -Wert ist die Bandbreite der Konstanten enthalten, um die einzelnen Experimente miteinander und mit Angaben aus der Literatur zu vergleichen.

System	Bandbreite $\log \beta$	mittlerer $\log \beta$	Literaturwerte	variierter Faktor	pH-Wert	Metall-Konz. in mol/l	HS/FS-Konz. in mg/l
Zn(II)/HS- Aldrich	4,1 - 4,3	4,2 ± 0,1	4,0 - 4,1	Zeit	6	2 µmol	10
Zn(II)/HS- Aldrich	3,9 - 5,7	4,9 ± 0,4	4,5 - 6,2	pH-Wert	3-10,5	2 µmol	10
Cu(II)/HS- Aldrich	5,5 - 4,8	5,2 ± 0,2	5,3 - 5,5	Cu-Konz.	5	1 nmol - 0,1mmol	10
Cu(II)/HS- Aldrich	6,1 - 5,0	5,5 ± 0,4	5,3 - 5,8	Cu-Konz.	6	1 nmol - 0,1mmol	10
Fe(III)/FS 3 a)	2,7 - 3,4	3,2 ± 0,2	2,7 - 8,3	Zeit	2	50 µmol	100
Fe(III)/FS 3 b)	3,5 - 3,8	3,6 ± 0,1	2,7 - 8,3	Zeit	2	50 µmol	200
Fe(III)/FS 3	5,0 - 5,4	5,1 ± 0,1	2,7 - 8,3	FS-Konz.	2	50 µmol	98 bis 500
Zn(II)/FS- Gorleb.	3,2 - 3,8	3,6 ± 0,2	2,6 - 6,0	FS-Konz.	7	1 µmol	0,5 bis 70
Zn(II)/FS- Gorleb.	4,2 - 2,0	3,5 ± 0,7	2,6 - 6,0	Zn-Konz.	7	50 nmol - 0,1 mmol	35

Tab. 16: Überblick der Komplexbildungskonstanten $\log \beta$ der analysierten Systeme (*Literaturstellen im Text*)

Ebenso in der Tabelle im Überblick angegeben, sind sowohl die konstant gehaltenen, als auch die variierten geochemischen Parameter der einzelnen Studien, um den Einfluss auf die Komplexbildung zu verdeutlichen.

Zunächst werden die Systeme mit Huminsäure diskutiert, anschließend die Systeme mit Fulvinsäure. Der Einfluss der verschiedenen Parameter wie pH-Wert, Zeit, Konzentrationen von Metall bzw. Humin- und Fulvinsäure auf die Komplexbildungskonstante $\log \beta$ ist wie folgt zu bewerten:

Der Einfluss der Zeit auf die Bildung von Komplexen bei ansonsten konstanten Parametern ist als gering einzuschätzen. Die schmale Bandbreite der Konstanten zeigt, dass die Komplexbildung innerhalb weniger Stunden abgeschlossen und das Gleichgewicht erreicht ist (meist innerhalb von 24 - 48 h).

Der Einfluss der Metallionenkonzentration (Kupfer) ist deutlich. Je mehr Metallionen an der Komplexbildung beteiligt sind, desto schneller kommt es zur Abnahme der Bindungsplätze und einer Sättigung der funktionellen Gruppen der Huminsäure.

Somit nimmt die Komplexbildungskonstante von $\log \beta = 5,5 - 4,8$ bei pH 5 und von $\log \beta = 6,1 - 5,0$ bei pH 6 zu. Vergleicht man dagegen die Komplexierung von Zink mit Aldrich-Huminsäure (Keuth, 1996), so nimmt diese mit wachsender Zinkionenkonzentration ab. Variiert man die Konzentration der Huminsäure bei konstanter Zinkkonzentration (Keuth, 1996), so nimmt die Komplexbildung linear zu.

Der Einfluss des pH-Wertes ist am größten. Die Bandbreite der Konstanten reicht im pH-Bereich von 3 - 10,5 von $\log \beta = 3,9 - 5,7$. Auch Keuth (1996) bestätigt mit anderen Methoden, als der Radiotracer-technik diese Aussage. Die Literatur gibt für den mittleren pH-Bereich (pH 5 - 8) $\log \beta$ -Werte von 4,5 - 6,2 (Nifant'eva et al., 2001; Seibert et al. 2000; Prasad, 1980; Dhillon, 1975).

Auch beim Einsatz von Fulvinsäure ist der Einfluss der Zeit nicht gravierend, was sich ebenfalls an der geringen Bandbreite der $\log \beta$ -Werte ablesen lässt. Bei allen Systemen mit Eisen und Fulvinsäure kommt es zu einer Diskrepanz der Komplexbildungskonstanten zwischen $\log \beta = 3,2$ bzw. 3,6 und $\log \beta = 5,1$. Für diese Unterschiede kommen verschiedene Möglichkeiten in Betracht. Die Dreiwertigkeit des Eisens spielt zwar möglicherweise eine Rolle, eine eventuelle Reduktion von Fe(III) zu Fe(II) während der Experimente in Abhängigkeit von der Zeit erlaubt jedoch keine Aussage zum Einfluss der Wertigkeit des Metalls. Selbst der niedrige $\log \beta$ bei den Experimenten in Abhängigkeit von der Fulvinsäurekonzentration von rund 5 könnte laut der Literatur noch zu niedrig sein. Hiemstra et al. (2006) geben $\log \beta$ -Werte für zwei verschiedene Bindungstypen von $2,7 \pm 1,1$ und $8,3 \pm 3,5$ für Fe(III) mit Fulvinsäure bei pH 8 an. Dagegen erhielten Norden / Ephraim et al. (1997) für Eisenfulvate mit Fe(II) bei pH 3,5 Werte von $\log \beta \sim 5$. Varianzen in den Angaben der $\log \beta$ -Werte in der Literatur könnten jedoch neben einer möglichen Reduktion ebenso auf Gefäßwandadsorption von bis zu 50 % zurückzuführen sein. Bekannt ist ebenso wenig, ob die in der Literatur verwendete Fulvinsäure terrestrischer oder aquatischer Natur war.

Bei der Verwendung von Fulvinsäure mit zweiwertigem Zink fällt der mittlere $\log \beta$ mit 3,5 ebenfalls gering aus. Dies wird auf die aquatische Herkunft der Fulvinsäure und die höhere Löslichkeit zurückgeführt (Tipping et al., 2002; Wilson et al., 1983). Mit diesen Eigenschaften kommt es zu einer verminderten Komplexierung der FS 3, in Abhängigkeit vom variierten Parameter. Die $\log \beta$ -Werte nehmen von 4,2 - 2,0 ab. In diesem Fall sind sowohl Herkunft des Huminstoffs, als auch die Zinkionenkonzentration die entscheidenden Komponenten.

Für alle Systeme ist festzustellen, dass die Art und Herkunft des Huminstoffes und die damit verbundene Anzahl an funktionellen Gruppen wichtig ist.

Diese werden durch den Einfluss des pH-Wertes entscheidend beeinflusst, was in der großen Bandbreite der Komplexbildungskonstanten sichtbar ist. Aus diesem Grund wäre es sinnvoll weitere konzentrations- bzw. zeitabhängige Komplexbildungsstudien für jeden einzelnen pH-Wert durchzuführen.

4.2 Ad-/Desorptionsstudien im Batchexperiment

Die folgenden Batchexperimente sollen nun unter Beachtung der zweiten Fragestellung ausgewertet und interpretiert werden.

2. Wie relevant sind die Einflussparameter

- Metallionenkonzentration
- pH-Wert
- Art der Geomatrix
- Zeit
- Konkurrenz durch NOM

für die Größe und Bandbreite des Verteilungskoeffizienten $\log K_D$?

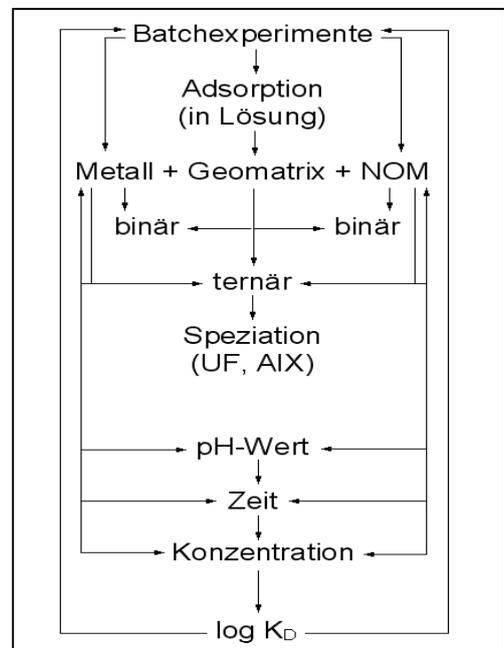


Abb. 25: Flussbild der Vorgehensweise und Bewertung von Adsorptionsstudien

In *Abbildung 25* ist die Bewertung und Vorgehensweise für Adsorptionsstudien in einem Flussbild dargestellt.

4.2.1 Konzentrationsabhängige Adsorptionsstudien

Adsorptionsisothermen von ^{14}C -markierter Aldrich-Huminsäure an Granit (Steinbachtal) bei pH 6 in Abhängigkeit von der Huminsäurekonzentration in Ab- und Anwesenheit von Zink (binär / ternär)

In *Abbildung 26* ist die an Granit adsorbierte Menge Huminsäure bzw. Zink-Humat gegen die

Huminsäurekonzentration in Lösung doppelt logarithmisch aufgetragen.

Die Ausgangskonzentration von Aldrich-Huminsäure wurde zwischen 0,1 und 100 mg/l variiert und die daraus resultierenden Konzentrationen der adsorbierten Huminsäure dargestellt. Für das ternäre System wurden 2 µmol Zink eingesetzt.

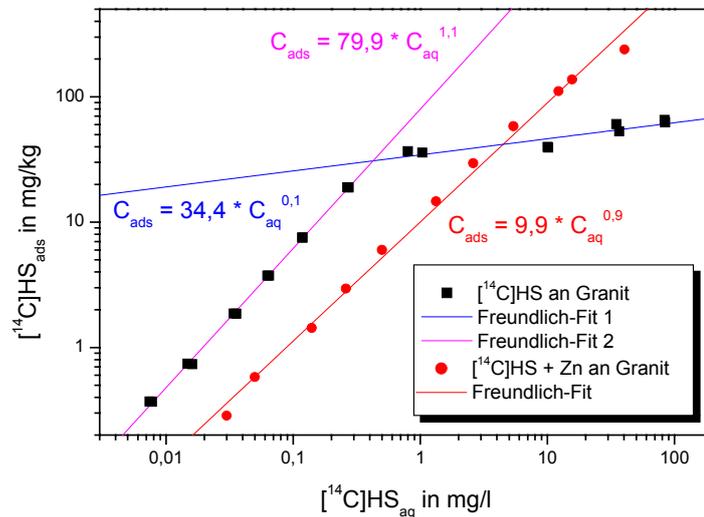


Abb. 26: Adsorptionsisothermen von $[^{14}\text{C}]$ Aldrich-Huminsäure an Granit (Steinbachtal) bei pH 6 in Abhängigkeit von der Huminsäurekonzentration bei Ab- und Anwesenheit von 2 µmol/l $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}^{2+}$

Dabei ist im Bereich geringer Konzentrationen (0,01 bis 0,5 mg/l) ein linearer Verlauf zu beobachten. Oberhalb von 30 mg/kg adsorbierter Huminsäure kommt es zu einem Abknicken der Kurve und die Huminsäure strebt eine Sättigung der starken Bindungsstellen und der verfügbaren Oberfläche des Granits an.

Ab hier nimmt die adsorbierte Menge vergleichsweise geringer zu. Die gesamte Kurve wurde mit zwei separaten Freundlich-Fits beschrieben (*Kapitel 2.6.1*) und über den Achsenabschnitt zwei $\log K_{\text{D-Freundlich}}$ -Werte ermittelt, $\log K_{\text{D-Freundlich 1}} = 1,90 \pm 0,03$ l/kg und $\log K_{\text{D-Freundlich 2}} = 1,53 \pm 0,05$ l/kg. Der Anstieg $n_{\text{Freundlich 1}} = 1,11 \pm 0,12$ ist größer 1, aufgrund sehr reaktionsfreudiger starker Bindungsstellen. $n_{\text{Freundlich 2}} = 0,12 \pm 0,11$ ist kleiner 1, durch reaktionsträge, schwache Bindungsstellen.

Im ternären System bleibt der Adsorptionsverlauf nach Freundlich, mit $\log K_{\text{D-Freundlich}} = 0,95 \pm 0,02$ l/kg und $n = 0,99 \pm 0,02$ ebenfalls fast linear. Eine Sättigung wie im binären System ist hier nicht zu beobachten. Aus diesem Grund steht die Annahme, dass es zu einer verstärkten Komplexbildung in der wässrigen Phase kommt und das Zink durch die Huminsäure in Lösung gehalten wird.

Speziation im ternären System:

Für eine Unterscheidung der vorliegenden Zink-Spezies in Lösung wurde eine Trennung mittels Ultrafiltration vorgenommen.

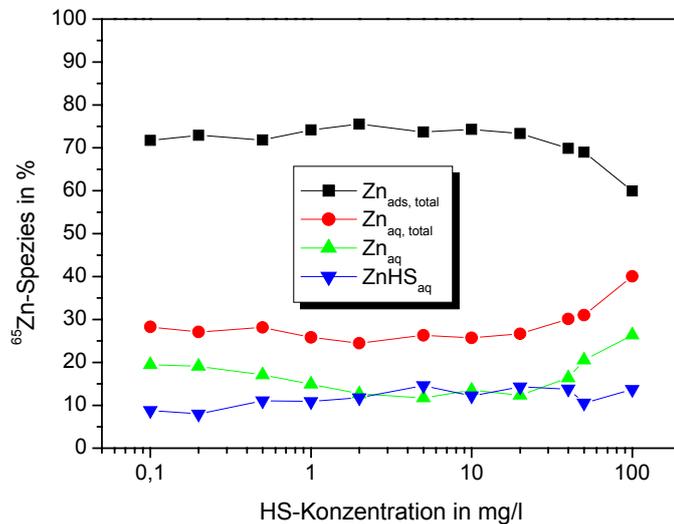


Abb. 27: Prozentualer Anteil in Lösung befindlicher Zinkspezies in Abhängigkeit von der HS-Konzentration im ternären System bei pH 6 nach Adsorption an Granit (Steinbachtal)

In *Abbildung 27* sind die Zinkspezies in Prozent gegen den Logarithmus der Huminsäurekonzentration in mg/l aufgetragen. Die schwarze Kurve zeigt die am Granit adsorbierte Zinkmenge. Im Spiegelbild dazu ist die gesamte Zinkmenge in Lösung (rote Kurve) dargestellt. Die Zinkadsorption ist bis zu einer Huminsäurekonzentration von 20 mg/l konstant und beträgt ca. 73 %. Sobald mehr Huminsäure zum Einsatz kommt, verringert sich die prozentuale Zinkadsorption am Granit. Das heißt, erst ab dieser Konzentration wird der Einfluss der Huminsäure geltend. Die Auftrennung des Zinks in Lösung in die beiden Spezies Zink-Humat (blaue Kurve) und unkomplexiertes Zink (grüne Kurve) zeigt, dass im Bereich von 0,1 - 1 mg/l Huminsäure weniger Zink-Humat, als ungebundenes Zink vorliegt. Im Bereich 2 - 20 mg/l liegen beide Spezies mit ähnlichen prozentualen Anteilen vor.

Adsorptionsisothermen von Zink an Granit (Steinbachtal) bei pH 6 in Abhängigkeit von der Zinkkonzentration in Ab- und Anwesenheit von Aldrich-Huminsäure (binär / ternär)

Für die Adsorptionsisotherme von Zink an Granit wurde der Konzentrationsbereich des Zink von 1 nmol/l bis 0,1 mmol/l variiert. In *Abbildung 28* ist die verbliebene adsorbierte Zinkmenge gegen Zink in Lösung doppelt logarithmisch aufgetragen.

Die Werte der untersuchten Systeme für variierte Zink-Konzentrationen bei Ab- und Anwesenheit von 10 mg/l Huminsäure werden durch Freundlich Isothermen am Besten beschrieben.

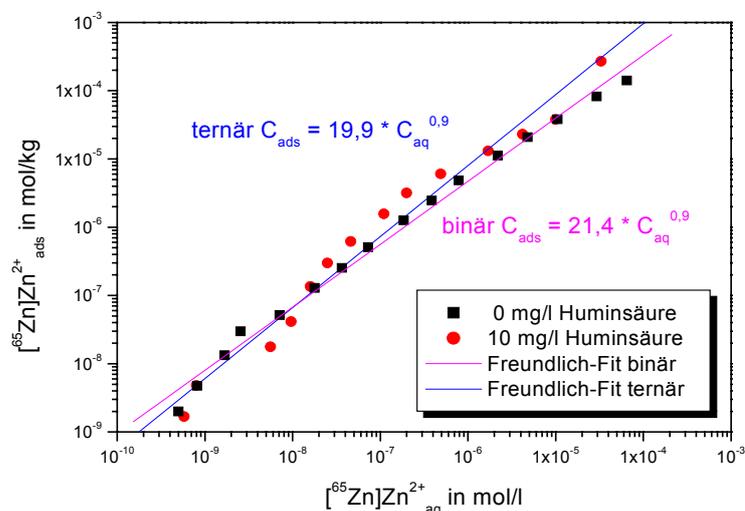


Abb. 28: Adsorptionsisothermen von $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}^{2+}$ an Granit (Steinbachtal) bei pH 6 in Abhängigkeit von der Zinkkonzentration in Ab- und Anwesenheit von 10 mg/l Aldrich-Huminsäure

Das Verhalten von Zink-Humat im ternären System und Zink im binären System unterscheidet sich nicht wesentlich. Die Huminsäure beeinflusst in dieser Studie nicht das Adsorptionsverhalten von Zink an Granit. Die Verteilungskoeffizienten $\log K_{D\text{-Freundlich}}$ und die dazugehörigen Exponenten sind in *Tabelle 17* dargestellt.

HS mg/l	$\log K_{D\text{Freundlich}} \text{ l/kg}$	$n_{\text{Freundlich}}$
0	$1,33 \pm 0,03$	$0,91 \pm 0,02$
10	$1,30 \pm 0,12$	$0,88 \pm 0,13$

Tab. 17: Verteilungskoeffizienten der Freundlich-Isothermen für Zink / HS / Granit (Steinbachtal) bei pH 6

Speziation im ternären System:

Die Speziation wurde mittels Ultrafiltration durchgeführt. In *Abbildung 29* sind die prozentual vorkommenden Zinkspezies gegen den Logarithmus der Zinkkonzentration in mol/l aufgetragen. Der prozentuale Anteil an adsorbierten Zinkspezies (schwarze Kurve) liegt bis zu einer Zinkkonzentration von 1 $\mu\text{mol/l}$ bei rund 80 %. Sobald mehr Zinkionen zum Einsatz kommen, verringert sich die prozentuale Adsorption am Granit. Das heißt, oberhalb von ca. 1 $\mu\text{mol/l}$ Zink wird der Einfluss der Huminsäure (10 mg/l) geltend, welche hier eine eingesetzte Menge von 10 mg/l besitzt.

Damit stimmen die Daten an dieser Stelle mit den vorangegangenen Daten der variierten Huminsäurekonzentrationen überein.

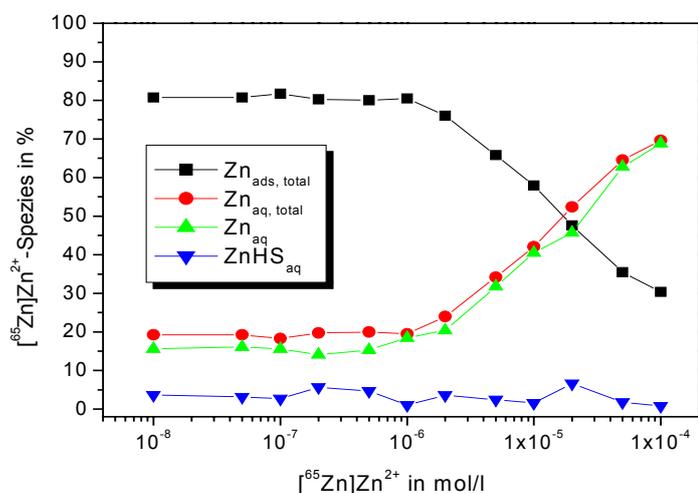


Abb. 29: Prozentualer Anteil in Lösung befindlicher Zinkspezies in Abhängigkeit von der Zn-Konzentration im ternären System bei pH 6 nach Adsorption an Granit (Steinbachtal)

Mit 1 - 4 % liegt weniger Zink-Humat (blaue Kurve), als ungebundenes Zink (grüne Kurve) in Lösung vor. Der freie Zink-Humat-Komplex spielt in diesem ternären System daher eine untergeordnete Rolle.

Adsorptionsisotherme von ^{14}C -markierter Aldrich-Huminsäure an Kaolinit (KGa-1b) bei pH 6 in Abhängigkeit von der Huminsäurekonzentration (binär)

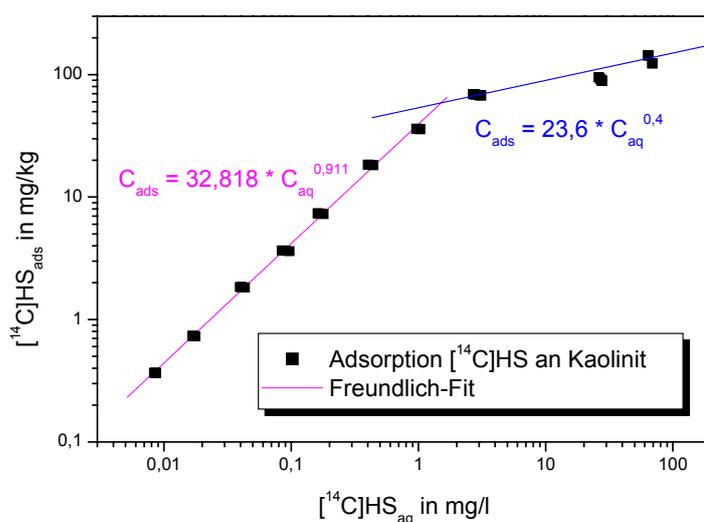


Abb. 30: Adsorptionsisotherme von ^{14}C -Aldrich-Huminsäure an Kaolinit (KGa-1b) bei pH 6 in Abhängigkeit von der Huminsäurekonzentration

In *Abbildung 30* ist die adsorbierte Menge an Huminsäure gegen die freie Huminsäurekonzentration doppelt logarithmisch aufgetragen. Die Ausgangskonzentration an Aldrich-Huminsäure wurde zwischen 0,1 und 100 mg/l variiert.

Dabei ist ein linearer Verlauf im Bereich der Konzentrationen von 0,01 bis 1 mg/l Huminsäure in Lösung zu beobachten. Ab dieser Konzentration kommt es zu einem Abknicken der Kurve. In diesem Bereich strebt die Huminsäure eine Sättigung der Oberfläche des Kaolinites an. Die gesamte Kurve wurde mit zwei separaten Freundlich-Fits beschrieben und zwei $\log K_D$ -Werte ermittelt, $\log K_{D\text{-Freundlich } 1} = 1,52 \pm 0,01$ l/kg und $\log K_{D\text{-Freundlich } 2} = 1,41 \pm 0,03$ l/kg. Durch reaktionsfreudige starke Bindung an der ungesättigten Oberfläche ist $n_{\text{Freundlich } 1}$ mit $0,91 \pm 0,01$ fast 1. Aufgrund beginnender Oberflächensättigung und weniger Bindungsmöglichkeiten ist der $n_{\text{Freundlich } 2}$ mit $0,41 \pm 0,03$ deutlich kleiner 1.

Im Vergleich mit dem binären System Aldrich-Huminsäure / Granit (Steinbachtal) ist die doppelte Menge an Huminsäure nötig, damit ein Trend in Richtung Sättigung der Oberflächenmatrix beginnt. Die Sättigung selbst beginnt jedoch bei beiden Systemen bei 1 mg/l Huminsäure in Lösung. Der adsorbierte Anteil an Huminsäure liegt dagegen beim Kaolinit bei ca. 50 mg/kg. Im Vergleich dazu liegt dieser Anteil beim Granit bei ca. 20 mg/kg.

Adsorptionsisotherme von Zink und Aldrich-Huminsäure an Kaolinit (KGa-1b) bei pH 7 in Abhängigkeit von der Huminsäurekonzentration (ternär)

In *Abbildung 31* ist die am Kaolinit adsorbierte Menge Zink gegen Zink in Lösung aufgetragen.

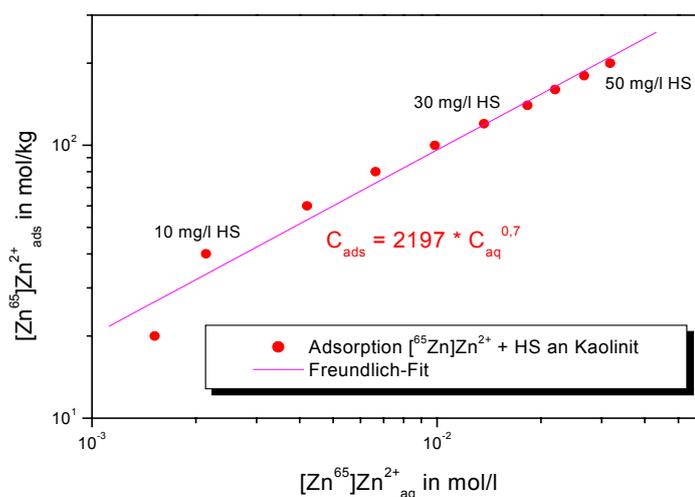


Abb. 31: Adsorptionsisotherme von $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}^{2+}$ und Aldrich-Huminsäure an Kaolinit (KGa-1b) bei pH 6 in Abhängigkeit von der Huminsäurekonzentration (*Mansel, 2007*)

In diesem ternären System wurde die Huminsäurekonzentration von 10 bis 50 mg/l variiert. Die Zink-Konzentration wurde mit 0,1 $\mu\text{mol/l}$ konstant gehalten und die Datenreihe mit einem linearen Fit beschrieben.

Der Adsorptionsverlauf ergibt nach Freundlich $\log K_{D\text{-Freundlich}} = 3,31 \pm 0,10 \text{ l/kg}$ und $n_{\text{Freundlich}} = 0,67 \pm 0,04$. Eine Oberflächensättigung wie im binären System ^{14}C -markierte Aldrich-Huminsäure an Kaolinit ist hier nicht zu beobachten. Aus diesem Grund ist auch bei dieser Geomatrix anzunehmen, dass das Zink durch die Huminsäure in Lösung gehalten wird. Der variierte Bereich von 10 bis 50 mg/l Huminsäure enthält keinen Überschuss an Huminsäure im Verhältnis zur verfügbaren Oberfläche der Geomatrix.

Speziation im ternären System:

Für die Speziestrennung wurde die Ultrafiltration eingesetzt. In *Abbildung 32* sind die prozentual vorkommenden Zinkspezies gegen die Huminsäurekonzentration in mg/l aufgetragen.

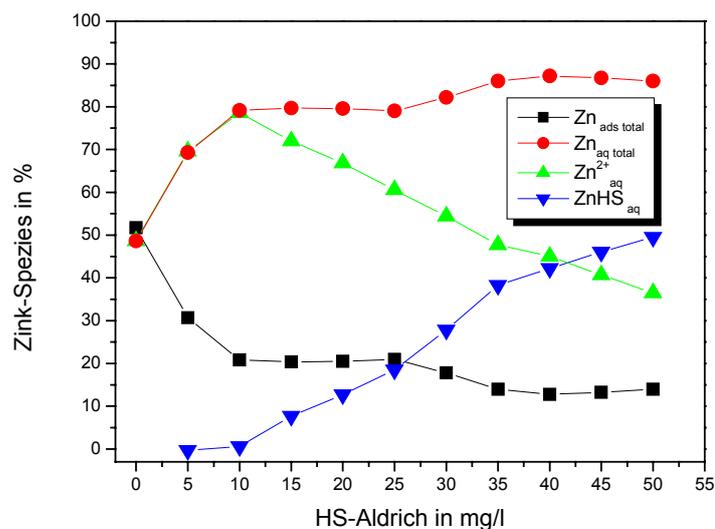


Abb. 32: Prozentualer Anteil in Lösung befindlicher Zinkspezies in Abhängigkeit von der HS-Konzentration im ternären System bei pH 6 nach Adsorption an Kaolinit (KGa-1b)

Die schwarze Kurve zeigt, dass mit zunehmender Huminsäurekonzentration die prozentuale Adsorption der Zinkspezies am Kaolinit abnimmt. Bereits bei geringen Huminsäurekonzentrationen im Bereich von 5 - 10 mg/l reduziert sich die prozentuale Abnahme von ca. 50 % um 30 - 20 %. Bei höheren HS-Konzentrationen stagniert die prozentuale Adsorption zwischen 10 und 20 %.

Ab einer Huminsäurekonzentration von 25 mg/l nimmt der Anteil der Zink-Humatspezies (blaue Kurve) in Lösung dagegen zu. Da in der Darstellung die Adsorption bei Abwesenheit von Huminsäure als Punkt Null mit einbezogen wurde, ist zu sehen, dass die prozentuale Adsorption von Zink im binären System bei rund 50 % liegt.

Im Bereich von 5 - 35 mg/l liegt deutlich weniger Zink-Humat, als ungebundenes Zink vor (grüne Kurve). Die beiden Spezies nähern sich jedoch ab 30 mg/l einander an. Oberhalb von 40 mg/l dominiert dann der prozentuale Anteil der Humatspezies über den Anteil des freien Zinks in Lösung. Die Abnahme der Adsorption von Zink an Kaolinit hängt in diesem System sehr stark von den gebildeten Zink-Humatspezies ab bzw. wird durch diese beeinflusst.

Adsorptionsisotherme von Zink an Kaolinit (KGa-1b) bei pH 7 in Abhängigkeit von der Zinkkonzentration (binär)

In diesem binären System wurde die Zink-Konzentration von 0,5 nmol/l - 0,5 mmol/l variiert. In *Abbildung 33* ist die am Kaolinit adsorbierte Menge Zink gegen das freie Zink in Lösung aufgetragen. Dabei ist ein nahezu linearer Verlauf der Werte zu beobachten. Die Kurve kann mit einem Freundlich-Fit oder einem two-site-model beschrieben werden.

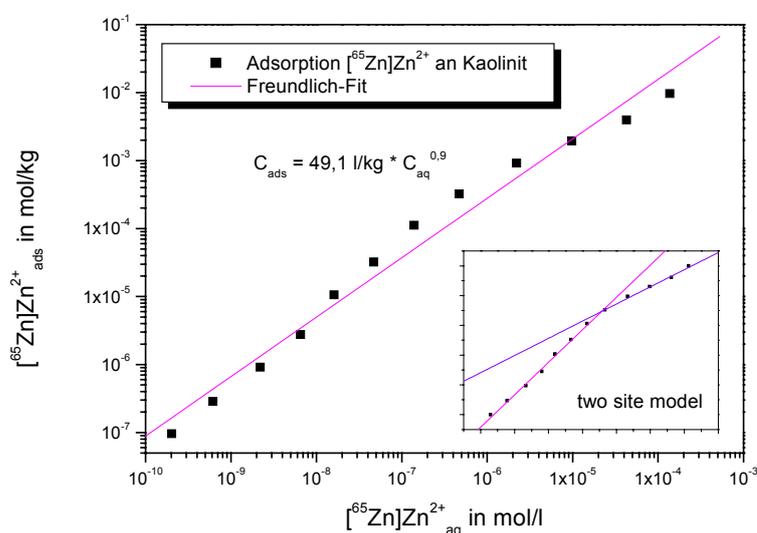


Abb. 33: Adsorptionsisotherme von $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}^{2+}$ an Kaolinit (KGa-1b) bei pH 7 in Abhängigkeit von der Zinkkonzentration (*Mansel, 2007*)

Die $\log K_D$ -Werte, sowie die n-Koeffizienten sind in *Tabelle 18* dargestellt. Vergleicht man den $\log K_{D \text{ Freundlich}}$ mit dem Wert aus dem vorher beschriebenen System Zn / HS / Kaolinit, so ist $1,69 \pm 0,31 < 3,31 \pm 0,10 \text{ l/kg}$.

Da jedoch im vorliegenden System die Zinkkonzentration und in dem vorhergehenden die Huminsäurekonzentration variiert wurde, ist ein Vergleich der Verteilungskoeffizienten nicht aussagekräftig.

	$\log K_{D\text{Freundlich}} \text{ l/kg}$	$n_{\text{Freundlich}}$
Freundlich-Fit	$1,69 \pm 0,31$	$0,87 \pm 0,04$
two site Fit 1	$3,48 \pm 0,20$	$1,09 \pm 0,02$
two site Fit 2	$0,17 \pm 0,11$	$0,57 \pm 0,03$

Tab. 18: Verteilungskoeffizienten der Freundlich-Isothermen für Zink / Kaolinit (KGa-1b) bei pH 6

Adsorptionsisothermen von Kupfer an Kaolinit (KGa-1b) bei pH 6 in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration in Ab- und Anwesenheit von Aldrich-Huminsäure (binär / ternär)

Für die experimentellen Bedingungen wurde die Kupferionenkonzentration von 1 nmol/l - 100 $\mu\text{mol/l}$ variiert.

In *Abbildung 34* ist die adsorbierte Kupfermenge in mol/kg gegen freies Kupfer in Lösung im Bereich von 6 Größenordnungen, die mit der Radiotrachtechnik erreichbar waren (10 nmol/l - 0,1 mmol/l) doppelt logarithmisch aufgetragen.

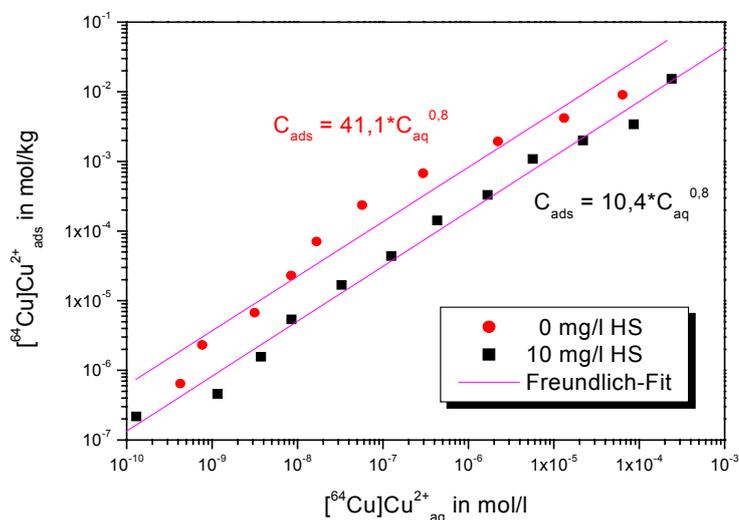


Abb. 34: Adsorptionsisothermen von $[^{64}\text{Cu}]\text{Cu}^{2+}$ an Kaolinit (KGa-1b) bei pH 6 in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration bei Ab- und Anwesenheit von 10 mg/l Aldrich-Huminsäure

Im ternären System ist die Kupferadsorption ausgeprägter als im binären System. Das Kupfer wird über die Huminsäure stärker an den Kaolinit gebunden. Ab einer Kupferkonzentration von 0,1 mmol/l nähert sich das Verhalten im ternären System wieder dem des Binären an.

Die mittels Freundlich-Fit bestimmten $\log K_D$ -Parameter sind in *Tabelle 19* zusammengefasst.

HS mg/l	log $K_{D\text{Freundlich}}$ l/kg	$N_{\text{Freundlich}}$
0	$1,02 \pm 0,21$	$0,78 \pm 0,03$
10	$1,61 \pm 0,42$	$0,78 \pm 0,13$

Tab. 19: Verteilungskoeffizienten der Freundlich-Isothermen für Kupfer / HS / Kaolinit (KGa-1b) bei pH 6

Speziation im ternären System:

Die Speziation wurde mittels Anionenaustausch (Sephadex) vorgenommen. In *Abbildung 35* sind die Kupferspezies in Prozent gegen den Logarithmus der Kupferkonzentration in Lösung in mol/l aufgetragen.

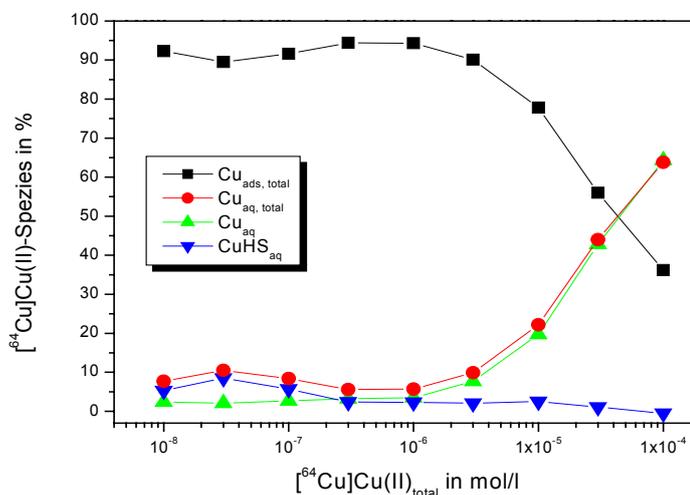


Abb. 35: Prozentualer Anteil in Lösung befindlicher Kupferspezies in Abhängigkeit von der Cu-Konzentration im ternären System bei pH 6 nach Adsorption an Kaolinit (KGa-1b)

Der adsorbierte Anteil von Kupfer (schwarze Kurve) beträgt bis zu einer Kupferkonzentration von 3 $\mu\text{mol/l}$ rund 90 %. Kommen mehr Kupferionen im System zum Einsatz, verringert sich die prozentuale Adsorption am Kaolinit und der Einfluss von 10 mg/l Huminsäure deutlich. Die gesamte Menge an Kupfer in Lösung ist als rote Kurve zu sehen. Eine experimentelle Auftrennung in die beiden Spezies Kupfer-Humat (blaue Kurve) und ungebundenes Kupfer (grüne Kurve) in Lösung zeigt, dass sich die Konzentrationen unterhalb von 1 $\mu\text{mol/l}$ nicht wesentlich in ihren Anteilen unterscheiden bzw. aufgrund der jeweiligen Nachweisgrenze nicht unterscheidbar sind. Oberhalb von 3 $\mu\text{mol/l}$ kommt es zu einem Anstieg der prozentualen Kupferadsorption im System.

Deutlich zu sehen ist, dass es sich hauptsächlich um ungebundenes Kupfer handelt. Folglich

ist hier die Adsorption nur sehr gering durch die Huminsäure beeinflusst. In diesem ternären System liegt also mehr ungebundenes Kupfer, als humatgebundenes vor.

Zusammenfassung:

Mit Adsorptionsisothermen konnten die linearen Abhängigkeiten des $\log K_D$ -Wertes von der Metallionenkonzentration gezeigt werden. Auch *Dişli (2010)* und *Covelo et al. (2004b)* geben diese Linearität für die Adsorption von Cu und Zn in Abhängigkeit von der Konzentration in diesem pH-Bereich an. In *Tabelle 20* sind die $\log K_{D \text{ Freundlich}}$ -Werte der Adsorptionsisothermen, sowie die Bandbreiten dargestellt.

System	Freundlich $\log K_D$ -Werte in $\log \text{ l/kg}$	Freundlich K_D -Werte in l/kg	mittlerer $n_{\text{Freundlich}}$	pH-Wert	variierter Faktor
$[^{14}\text{C}]\text{HS/Granit}$	Fit 1: $1,90 \pm 0,03$ Fit 2: $1,53 \pm 0,05$	79,9 34,4	$1,11 \pm 0,12$ $0,12 \pm 0,11$	6	HS-Konz. 0,1 - 100 mg/l
$\text{Zn}/[^{14}\text{C}]\text{HS/Granit}$	$0,95 \pm 0,02$	9,9	$0,99 \pm 0,02$	6	HS-Konz. 0,1 - 100 mg/l
$^{65}\text{Zn/Granit}$	$1,33 \pm 0,03$	21,4	$0,91 \pm 0,02$	6	Zn-Konz. 1 nmol - 0,1 mmol
$^{65}\text{Zn/HS/Granit}$	$1,30 \pm 0,12$	19,9	$0,88 \pm 0,13$	6	Zn-Konz. 1 nmol - 0,1 mmol
$[^{14}\text{C}]\text{HS/Kaolinit}$	Fit 1: $1,52 \pm 0,01$ Fit 2: $1,37 \pm 0,03$	32,8 23,6	$0,91 \pm 0,01$ $0,41 \pm 0,03$	6	HS-Konz. 0,1 - 100 mg/l
$^{65}\text{Zn/HS/Kaolinit}$	$3,31 \pm 0,10$	2197,1	$0,67 \pm 0,04$	7	HS-Konz. 10 - 50 mg/l
$^{64}\text{Cu/Kaolinit}$	$1,02 \pm 0,21$	10,4	$0,78 \pm 0,03$	6	Cu-Konz. 0,5 nmol - 0,5 mmol
$^{64}\text{Cu/HS/Kaolinit}$	$1,61 \pm 0,42$	41,1	$0,78 \pm 0,13$	6	Cu-Konz. 0,5 nmol - 0,5 mmol
$^{65}\text{Zn/Kaolinit}$	$1,69 \pm 0,1$	49,1	$0,87 \pm 0,04$	7	Zn-Konz. 10 nmol - 0,1 mmol

Tab. 20: Überblick über die Verteilungskoeffizienten $\log K_D$ der analysierten Systeme für die Abhängigkeit von Huminsäure- bzw. Metallionenkonzentration

Betrachtet man die drei binären Systeme ^{65}Zn an Granit bzw. Kaolinit und ^{64}Cu an Kaolinit so fällt auf, dass $\log K_{D \text{ Cu Kaolinit}} < \log K_{D \text{ Zn Granit}} < \log K_{D \text{ Zn Kaolinit}}$ ist. Unterschiede sind damit auch in der Verteilung zwischen Kupfer und Zink an Kaolinit zu sehen.

Bei den beiden binären Systemen Huminsäure an Granit bzw. Kaolinit kommt es zu einer Sättigung der Oberfläche der Geomatrix durch die Huminsäure und macht eine Beschreibung mit einem doppelten Freundlich-Fit (two site model) notwendig. Das ternäre System mit Kaolinit / Zn / HS fällt mit einem $\log K_{D \text{ Freundlich}} = 3,31 \text{ l/kg}$ auf. Im Vergleich zum ternären System Zn / HS / Granit und Cu / HS / Kaolinit wurde hier die Huminsäurekonzentration und

nicht die Metallionenkonzentration variiert. An diesem Beispiel wird deutlich, dass eine genaue Eingrenzung der variierten Parameter für die Auswertung wichtig ist, da es sonst zu Falschaussagen kommen kann. Aus diesem Grund kann dieses binäre System nicht mit dem entsprechenden ternären verglichen werden. Vergleichswerte bieten jedoch *Arias et al. (2002)* mit $\log K_{D \text{ Freundlich}} = 2,7 \text{ l/kg}$ und $\log K_{D \text{ Freundlich}} = 1,9 \text{ l/kg}$ bei ähnlichen Randbedingungen.

Im naturnahen Bereich von pH 6 - 7 können alle hier untersuchten Systeme mit einem einfachen oder doppelten Freundlich-Fit beschrieben werden. Dieses Vorgehen deckt sich mit Angaben aus der Literatur (*Elzinga, et al., 1999; Ashley, 1996; Barrow, 1986*). Der Exponent liegt im Mittelwert bei $n_{\text{Freundlich}} = 0,9 \pm 0,1$ und ist damit fast linear. Allgemein betrachtet haben die Konzentrationsänderungen von Huminsäure und Metallionen in diesem Bereich nur wenig Einfluss auf den $\log K_D$ -Wert.

4.2.2 pH-abhängige Adsorptionsstudien

In den folgenden Systemen sind die Daten der pH-abhängigen Experimente dargestellt. Dafür wurde die prozentual adsorbierte Menge an Huminsäure, Metallionen zweiwertiger Schwermetalle bzw. Metall-Humat als Funktion des pH-Wertes betrachtet. Im Gegensatz zu den konzentrationsabhängigen Studien erfolgte die K_D -Wert-Bestimmung nicht über Freundlichisothermen, da keine lineare Abhängigkeit gegeben ist. Aus diesem Grund wurden die Verteilungskoeffizienten aus Einzelwerten des Fest / Flüssigverhältnisses für jeden pH-Wert errechnet.

pH-abhängige Adsorption von ^{14}C -markierter Aldrich-Huminsäure an Granit (Steinbachtal) im Batchexperiment

In *Abbildung 36* wurde die am Granit adsorbierte prozentuale Menge Huminsäure gegen den pH-Wert aufgetragen.

Im binären System Huminsäure an Granit ist eine Abnahme der prozentualen Adsorption und damit auch des $\log K_D$ -Wertes an der Geomatrix mit zunehmendem pH-Wert zu beobachten. Sehr deutlich wird diese Abnahme ab pH 7. Die maximal adsorbierte Menge an Huminsäure liegt zwischen 80 - 90 %, im pH-Bereich zwischen 4 und 7. Der Bereich des $\log K_D$ erstreckt sich von 1,33 - 0,57 l/kg.

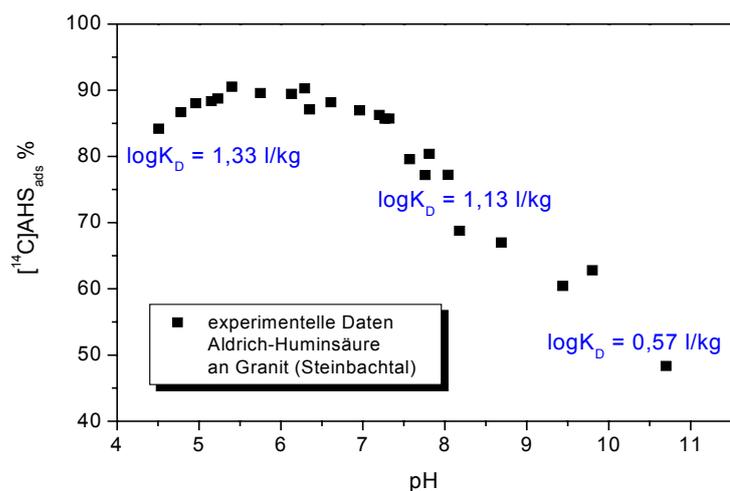


Abb. 36: Prozentuale Adsorption von $[^{14}\text{C}]$ Aldrich-Huminsäure an Granit (Steinbachtal) in Abhängigkeit vom pH-Wert

pH-abhängige Adsorption von Zink an Granit (Steinbachtal) im Batchexperiment in Ab- und Anwesenheit von Aldrich-Huminsäure

In *Abbildung 37* wurde die am Granit adsorbierte Menge Zink bzw. Zink-Humat in Prozent gegen den pH-Wert aufgetragen. In der Darstellung kann sowohl für das binäre, als auch ternäre System ein ähnlicher pH-Trend beobachtet werden. Vergleicht man die beiden Systeme miteinander, so ist bei Anwesenheit von Aldrich-Huminsäure eine pH-Verschiebung um eine halbe Einheit bei 50 % Adsorption festzustellen. Die Adsorption nimmt mit steigendem pH-Wert zu (*Vergleiche Abb. 36*).

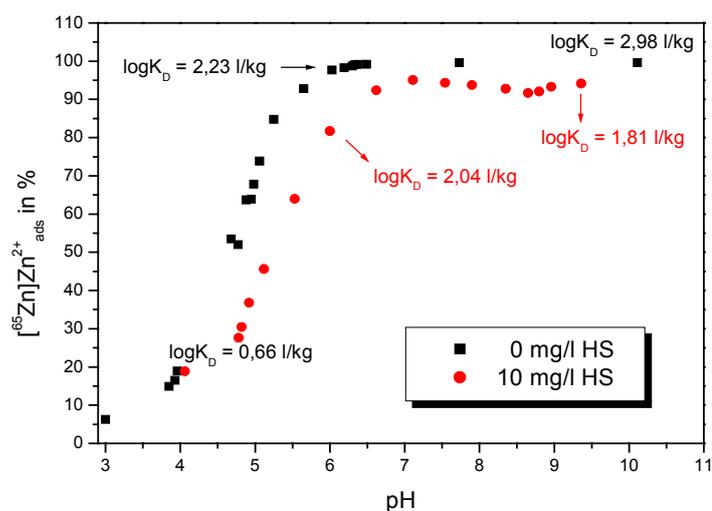


Abb. 37: Adsorption von $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}^{2+}$ ($0,1 \mu\text{mol/l}$) an Granit (Steinbachtal) in Abhängigkeit vom pH-Wert bei Ab- und Anwesenheit von 10 mg/l Aldrich-Huminsäure

Durch die Huminsäure kommt es ab pH 4 zu einer erhöhten Mobilisierung von über 25 %. Die prozentuale Adsorption von Zink an Granit erfolgt bei Anwesenheit von Huminsäure und steigendem pH-Wert früher als ohne Huminsäure. Bei größeren pH-Werten erhöht sich auch die Anzahl an Bindungsstellen durch vermehrte Deprotonierung der funktionellen Gruppen der Huminsäure (Strukturveränderung des Huminstoffmoleküls) und damit die Adsorptionsfähigkeit der Huminsäure. Ab pH 4 wird weniger Huminsäure an den Granit gebunden, da bei niedrigen pH-Werten eine geringere Anzahl an funktionellen Gruppen deprotoniert vorliegen und ungeladen sowie hydrophob ins Innere der Huminstoffstruktur wandern. Zusätzlich bleibt ein Teil der Metallkationen durch Komplexbildung mit der Huminsäure in Lösung. Im Gegensatz zum binären System Huminsäure / Granit nimmt die Adsorption mit steigendem pH-Wert zu und erreicht ab pH 6 ein Plateau.

Aufgrund der großen Schwankungsbreite der Verteilungskoeffizienten ist es ratsamer, die $\log K_D$ -Werte für jeden pH-Wert separat zu betrachten (Tab. 18). Die Bandbreite der $\log K_D$ -Werte für das binäre System liegt zwischen 0,66 - 3,00 l/kg und für das ternäre System zwischen 0,74 - 2,10 l/kg.

Vergleicht man die Adsorption in diesem System mit der von anderen zweiwertigen Schwermetallen an Granit, wird z. B. für zweiwertiges Blei ein gleiches pH-abhängiges Adsorptionsverhalten beobachtet (Papelis et al., 2001). Der Kreuzungspunkt der beiden Kurven des binären und ternären Systems, sowie Grad und Stärke der Adsorption sind dabei nahezu identisch.

Speziation im ternären System:

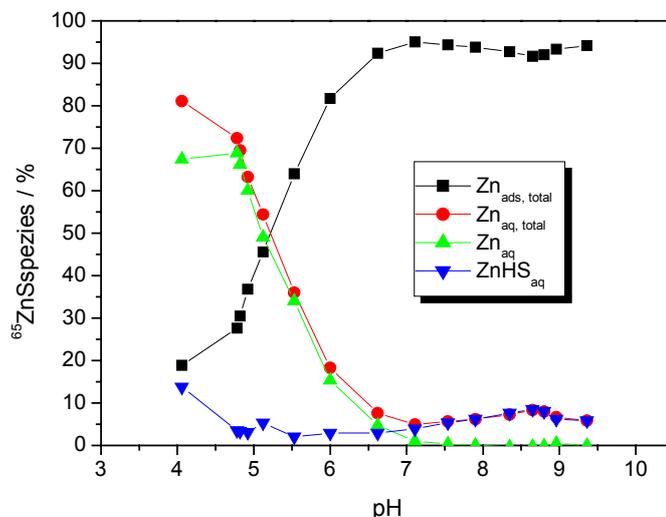


Abb. 38: Prozentualer Anteil von Zinkspezies in Abhängigkeit vom pH-Wert nach Adsorption an Granit (Steinbachtal) bei Anwesenheit von Aldrich-Huminsäure

Die Trennung der Zinkspezies erfolgte mittels Ultrafiltration. Mit der Speziation lässt sich eine Abhängigkeit der Speziesbildung vom pH-Wert beobachten (Abb. 38). Die schwarze Kurve zeigt die an der Geomatrix Granit adsorbierte Menge an Zink. Die rote Kurve gibt den Gesamtgehalt der Zinkionen in Lösung unabhängig von den vorliegenden Spezies an. Die grüne Kurve zeigt die freien Zinkionen und die blaue Kurve das an die Huminsäure gebundene Zink in wässriger Phase. Bei niedrigem pH-Wert liegt mehr freies Zink als Zink-Humat vor. Der Gehalt an freiem Zn in Lösung (Zn_{aq}) nimmt mit steigendem pH ab.

pH-abhängige Adsorption von ^{14}C -markierter Aldrich-Huminsäure an Kaolinit (KGa-1b) im Batchexperiment

In *Abbildung 39* wurde die am Kaolinit adsorbierte prozentuale Menge Huminsäure gegen den pH-Wert aufgetragen. Die eingesetzte Konzentration an Huminsäure lag bei 10 mg/l. Die maximal adsorbierte Menge an Huminsäure liegt mit etwa 90 % im pH-Bereich zwischen 3 und 5,5. Im binären System Huminsäure / Kaolinit ist, ähnlich wie beim System mit Granit, eine deutliche Abnahme der prozentualen Adsorption und damit auch des $\log K_D$ -Wertes an der Geomatrix mit zunehmendem pH-Wert zu beobachten. Sehr deutlich wird diese Abnahme ab pH-Wert 8.

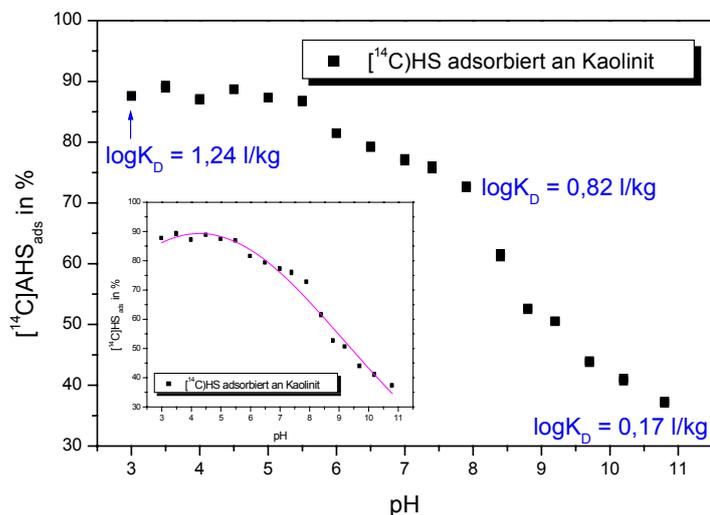


Abb. 39: Prozentuale Adsorption von [^{14}C]Aldrich-Huminsäure an Kaolinit (KGa-1b) in Abhängigkeit vom pH-Wert

Aufgrund der starken pH-Abhängigkeit und der damit verbundenen Streuung der Werte wird kein Gesamt- $\log K_D$ -Wert, sondern die Bandbreite des $\log K_D$ von 0,17 bis 1,32 l/kg angegeben.

pH-abhängige Adsorption von Zink an Kaolinit (KGa-1b) im Batchexperiment in Ab- und Anwesenheit von Aldrich-Huminsäure

In *Abbildung 40* wurde die am Kaolinit adsorbierte Menge Zink bzw. Zink-Humat in Prozent gegen den pH-Wert aufgetragen.

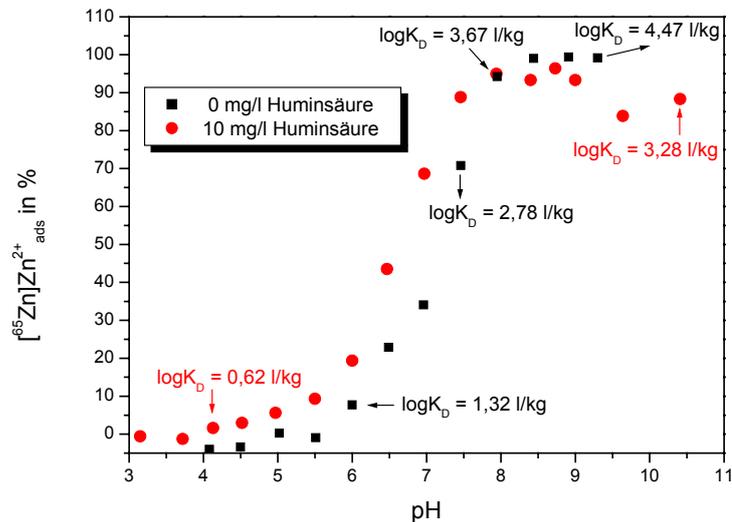


Abb. 40: Prozentuale Adsorption von $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}^{2+}$ ($2 \mu\text{mol/l}$) an Kaolinit (KGa-1b) in Abhängigkeit vom pH-Wert bei Ab- und Anwesenheit von 10 mg/l Aldrich-Huminsäure

Im ternären System Zink / Huminsäure / Kaolinit kann eine pH-Verschiebung um rund $0,5$ pH-Einheiten beobachtet werden. Auch kommt es bei Anwesenheit von Huminsäure oberhalb von pH 7 zu ca. 40% mehr Adsorption. Unterhalb von pH 7 ist die Verschiebung der Adsorptionskurve ähnlich wie im System Kupfer / Kaolinit zu beobachten. Dies ist damit zu erklären, dass das Zink vermittelt über die Huminsäure stärker an den Kaolinit gebunden ist. Mit zunehmendem pH-Wert nimmt auch die Adsorption zu. Ebenso ist ab pH 6 ein Anstieg der $\log K_D$ -Werte zu beobachten. Die maximal adsorbierte Menge an Zink liegt bei rund 99% und bei Anwesenheit von Huminsäure bei rund 96% . Der Kreuzungspunkt der beiden pH-abhängigen prozentualen Adsorptionsverläufe liegt bei pH 8. Oberhalb davon kehrt sich der Einfluss der Huminsäure um und es wird weniger Metall am Kaolinit als im niedrigen pH-Bereich adsorbiert. Die Huminsäure komplexiert das Metallkation und belässt es in Lösung. Bei höheren pH-Werten bewirkt die Huminsäure damit eine reduzierte Zinkadsorption. Wie beim System mit Kupfer erreicht die Adsorption im binären System mit Zink oberhalb des Kreuzungspunktes bei pH 8 ein Plateau. Im Vergleich zum später beschriebenen ternären System Kupfer / Huminsäure / Kaolinit, wird das Zink weniger stark über die Huminsäure gebunden, als das Kupfer.

Speziation im ternären System:

Für eine Unterscheidung der vorliegenden Zink-Spezies wurde eine Trennung mittels Ultrafiltration vorgenommen.

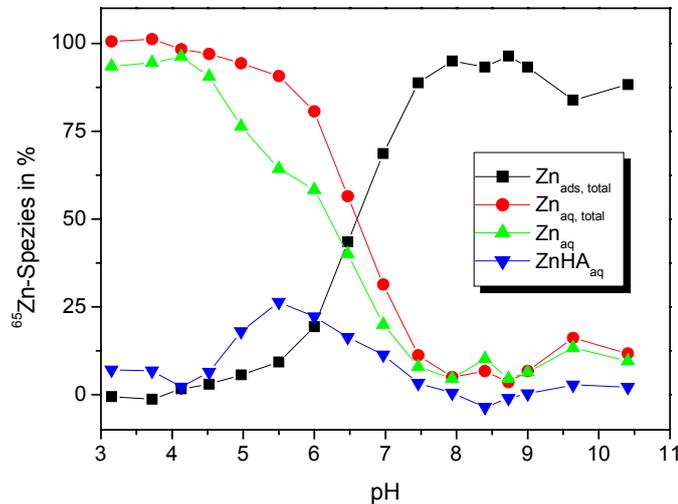


Abb. 41: Prozentualer Anteil von Zinkspezies nach Adsorption von 10 mg/l Aldrich-Huminsäure und 2 $\mu\text{mol/l}$ [^{65}Zn] Zn^{2+} an Kaolinit (KGa-1b) in Abhängigkeit vom pH-Wert

Die schwarze Kurve in *Abbildung 41* zeigt die am Kaolinit adsorbierte prozentuale Zinkmenge. Mit steigendem pH-Wert nimmt die prozentuale Adsorption zuerst wenig, ab pH 6 dann sprunghaft zu. Komplementär dazu ist die gesamte Menge an Zink in Lösung rot dargestellt. Die Auftrennung des gelösten Zink in die beiden Spezies Zink-Humat (blaue Kurve) und ungebundenes Zink (grüne Kurve) zeigt, dass im pH-Bereich 3 - 6,5 deutlich weniger Zink-Humat, als ungebundenes Zink vorliegt. Oberhalb von pH 7 liegen beide Spezies mit sehr ähnlichen prozentualen Anteilen vor. Der Anteil an humatgebundenem Zink nimmt in diesem ternären System unterhalb von pH 7 eine geringere Rolle ein und das ungebundene Zink überwiegt.

Beim Vergleich der pH-abhängigen Adsorption der beiden Schwermetalle ^{64}Cu und ^{65}Zn mit Kaolinit komplexiert das Kupfer im unteren pH-Bereich deutlich stärker mit der Huminsäure, als das Zink und auch die Kupferadsorption ist ausgeprägter als im vorliegenden System Zink / Granit.

Vergleicht man verschiedene Metallionenkonzentrationen und unterschiedliche Huminsäurekonzentrationen des gleichen ternären Systems Zink / Huminsäure / Kaolinit miteinander (*Abb. 40 und 42*), so bleibt die pH-Verschiebung der Adsorptionskurve wie erwartet bestehen.

Der Kreuzungspunkt der beiden Systeme (Abb. 42) liegt jedoch bei pH 6,5 ($\log K_D = 2,50$ l/kg). Bei pH 7,5 unterscheiden sich die Verteilungskoeffizienten mit $\log K_D = 4,53$ l/kg (binär) und $\log K_D = 3,15$ l/kg (ternär) deutlich voneinander.

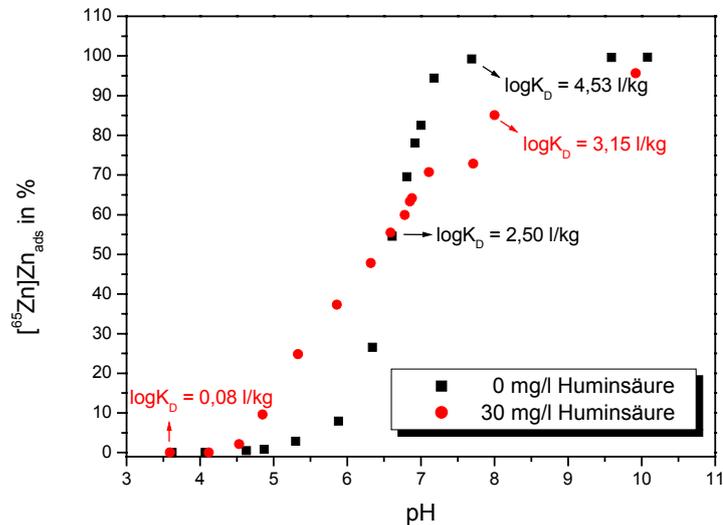


Abb. 42: Prozentuale Adsorption von $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}^{2+}$ ($0,1 \mu\text{mol/l}$) an Kaolinit (KGa-1b) in Abhängigkeit vom pH-Wert bei Ab- und Anwesenheit von 30 mg/l Aldrich-Huminsäure (Mansel, 2007)

Durch die größere Menge an Huminsäure im Verhältnis zur Metallionenkonzentration kann auch mehr Metall mobilisiert werden und komplexiert in der wässrigen Phase verbleiben. Die Huminsäure verstärkt auch hier im niedrigen pH-Bereich den Senkencharakter des Kaolinit für Schwermetalle. Bei alkalischen Bedingungen stellt der Metall-Humatkomplex dagegen eine Schadstoffquelle dar. Der Effekt einer Senke in diesem pH-Bereich ist mit dem Kaolinit (KGa-1b) ausgeprägter als bei der Geomatrix Granit (Abb. 37), jedoch nur bis zum Kreuzungspunkt bei pH 6,5. Ab diesem pH-Wert kehrt sich der Effekt ins Gegenteil um.

Speziation im ternären System:

In Abbildung 43 ist zu sehen, dass mit 30 mg/l Huminsäure der prozentuale Anteil an humatgebundenem Zink (blaue Kurve) in Lösung in diesem ternären System mit über 30% größer ist, als im System mit 10 mg/l Huminsäure (Abb. 40). Der maximale Anteil wird jedoch erst bei pH 6,5 erreicht. Der prozentuale Anteil des ungebundenen Zinks (grüne Kurve) überwiegt im pH-Bereich von 3 - 6. Durch die größere Menge an Huminsäure (30 mg/l) kann mehr Zink von dieser komplexiert und in Lösung gehalten werden, als bei Anwesenheit von nur 10 mg/l Huminsäure.

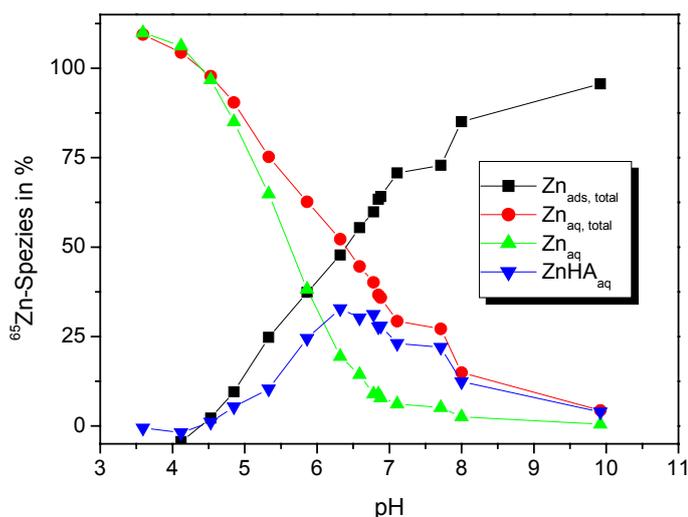


Abb. 43: Prozentualer Anteil von Zinkspezies nach Adsorption von 30 mg/l Aldrich-Huminsäure und 0,1 $\mu\text{mol/l}$ $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}^{2+}$ an Kaolinit (KGa-1b) in Abhängigkeit vom pH-Wert

pH-abhängige Adsorption von Zink an Kaolinit (KGa-1b) im Batchexperiment bei Abwesenheit von Aldrich-Huminsäure im direkten Geomatrixvergleich.

Drei pH-abhängige Zink-Adsorptionskurven an jeweils verschiedenen Geomatrices, wie Granit, Kaolinit und Sand, wurden zum direkten Vergleich bei Abwesenheit von Huminsäure in einem Diagramm dargestellt. Damit soll der Einfluss der unterschiedlichen Geomatrices auf die prozentuale Adsorption graphisch verdeutlicht werden. Die Sanddaten wurden einem Vorprojekt entnommen (Mansel, 2007)

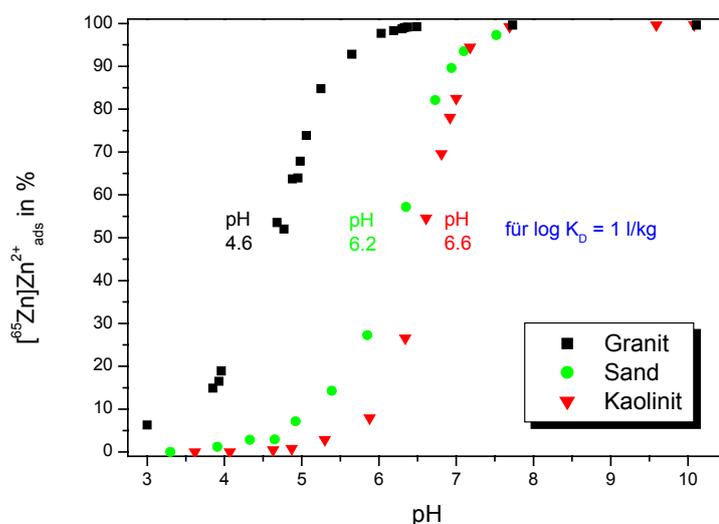


Abb. 44: Adsorption von $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}^{2+}$ an verschiedenen Geomatrices in Abhängigkeit vom pH-Wert (Mansel, 2007)

Wie in *Abbildung 44* zu erkennen, sind die gleichen S-förmigen Kurventrends und steilen pH-Kanten der Adsorption von Zink ($0,1 \mu\text{mol/l}$) an verschiedenen Geomatrices zu sehen. Der Unterschied besteht in der Lage der pH-Kanten (*Buerge-Weirich et al., 2002*). Bei allen drei Kurven wird eine 100 % Adsorption für Granit ab pH 6, für Sand und Kaolinit bei pH 7,5 erreicht. Auffallend ist, dass Kaolinit und Sand, außer im mittleren pH-Bereich von pH 5 - 6,5 eine fast identische pH-Abhängigkeit aufweisen. Dagegen beginnt der Anstieg der Adsorption am Granit bei niedrigerem pH-Wert, durch eine frühere Deprotonierung der Bindungsstellen, bei kleinen pH-Werten. Dies kann durch eine Vielzahl von Einflüssen, wie z. B. dem mengenmäßigen Anteil und den Eigenschaften der einzelnen Mineralphasen in den verschiedenen Geomatrices begründet werden.

pH-abhängige Adsorption von Kupfer an Kaolinit (KGa-1b) im Batchexperiment in Ab- und Anwesenheit von Aldrich-Huminsäure

In *Abbildung 45* ist die am Kaolinit adsorbierte Menge Kupfer bzw. Kupfer-Humat in Prozent gegen den pH-Wert aufgetragen.

Mit steigendem pH-Wert nimmt sowohl im binären, als auch im ternären System die prozentuale Adsorption zu. Die maximal adsorbierte Menge Kupfer (binär) liegt bei über 97 % und mit Huminsäure bei über 94 %.

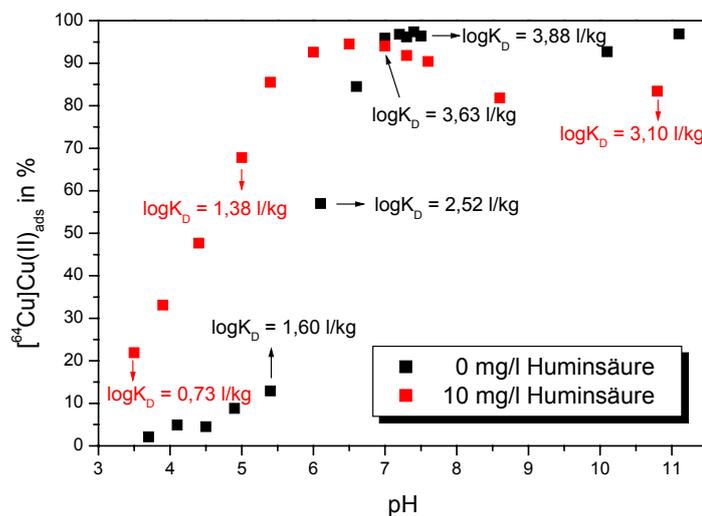


Abb. 45: Prozentuale Adsorption von $[^{64}\text{Cu}]\text{Cu}^{2+}$ ($1 \mu\text{mol/l}$) an Kaolinit (KGa-1b) in Abhängigkeit vom pH-Wert bei Ab- und Anwesenheit von 10 mg/l Aldrich-Huminsäure

Im ternären System ist die Adsorptionskurve um 1,5 - 2 Einheiten zu niedrigeren pH-Werten hin verschoben bzw. ca. 20 % bis 60 % mehr Kupferadsorption zu beobachten.

Dies ist damit zu erklären, dass das Kupfer, vermittelt über die Huminsäure, stärker an den Kaolinit gebunden wird. Ab pH 7 kommt es zu einer Umkehrung des Einflusses der Huminsäure. Durch die Bildung von Humat-Komplexen in Lösung wird weniger Kupfer an den Kaolinit gebunden. Dies resultiert aus einer Erhöhung der Anzahl an Bindungsstellen der Huminsäure bei größeren pH-Werten und einem damit verbundenen größeren Komplexierungsvermögen. Mehr funktionelle Gruppen der Huminsäure sind deprotoniert und die Interaktion mit dem Kupfer nimmt zu. Im binären System bleibt die prozentuale Adsorption ab pH 7 auf einem konstanten Niveau.

Zusammenfassung:

Bei variierenden pH-Werten ändern sich die Sorptionseigenschaften von Geomatrices (*Güngör et al., 2010; Lippold et al., 2005b*), wie auch in den vorliegenden Ergebnissen zu sehen ist. Bei einem niedrigen pH-Wert ist die Oberfläche bzw. sind die Sorptionsbindungsstellen der Geomatrix mit Protonen belegt. Diese treten mit den Metallionen der Oberflächenadsorption in Konkurrenz, worauf sich mehr Metallionen in Lösung befinden.

Die durchgeführten pH-abhängigen Studien ergaben, dass sich der Kaolinit (KGa-1b) und der Granit (Steinbachtal) in ihrem Adsorptionsverhalten von Schwermetallen und Huminsäuren unterscheiden. Da es bei zunehmenden pH-Werten ab pH 7 zu einem Quellverhalten der Schichtsilikate im Kaolinit und damit zu einer Vergrößerung der Oberfläche kommt, adsorbiert der Kaolinit Zink bzw. Kupfer stärker als der Granit. Bei niedrigen pH-Werten tritt der gleiche Effekt durch Auflösung der Schichtsilikate des Kaolinit auf (*Brandt, 2003*). Auf dieses Verhalten ist bei der Bewertung der Ergebnisse zu achten. Auch die geringere Korngröße von Tongestein (< 63 µm) sowie die unterschiedliche Verteilung und Zusammensetzung der Mineralphasen spielen eine wichtige Rolle (*Petrovic et al., 1999*).

Der Verteilungskoeffizient $\log K_D$ erweist sich für Metallionen und Huminstoffe erwartungsgemäß entgegengesetzt pH-abhängig (*Mansel et al., 2003b / 2007; Lippold et al., 2005b*). So nimmt die Huminstoffadsorption an Geomatrices mit steigendem pH-Wert ab und die von Metallionen zu (*Hizal et al., 2006; Samadfam et al., 2000*). Die S-förmigen Kurventrends bei pH-Zunahme sind auch in der Literatur für Zn, Cu und andere zweiwertige Schwermetalle zu finden (*Gu et al., 2008; Papelis et al., 2001; Lofts et al., 1998*) unabhängig von der Art der Geomatrix.

Durch die Veränderung des pH-Wertes kommt es auch zu einer Änderung des Einflusses von positiv geladenen Makromolekülen als Konkurrenten, wie z. B. der Huminsäure im ternären

System, aufgrund von verknüpften Prozessen (*Benedetti et al., 1996*). Entscheidend ist die steigende negative Ladung der Huminsäure mit pH-Zunahme und die stärkere Abstoßung von der negativen Oberfläche der Geomatrix bei pH-Abnahme (*Wu et al., 2001*). Die Angabe von mittleren K_D -Werten ist aus diesem Grund nicht sinnvoll, da der pH-Wert zu dominant die Verteilung beeinflusst. In *Tabelle 21* sind alle log K_D -Werte für jeden pH-Wert aufgeführt.

pH	¹⁴ C-HS / Granit	⁶⁵ Zn / Granit	⁶⁵ Zn / HS / Granit	¹⁴ C-HS / Kaolinit	⁶⁵ Zn / Kaolinit	⁶⁵ Zn / HS / Kaolinit	⁶⁴ Cu / Kaolinit	⁶⁴ Cu / HS / Kaolinit
3,0	/	NWG	0,74	1,24	/	NWG	/	/
3,5	/	NWG	1,50	1,31	/	NWG	0,57	0,54
4,0	/	NWG	1,56	1,23	NWG	0,62	0,61	0,59
4,5	1,33	0,66	1,68	1,30	0,08	0,89	0,65	0,64
5,0	1,48	0,85	1,54	1,23	0,31	1,17	0,69	0,70
5,5	1,50	0,93	2,11	1,21	0,87	1,41	0,73	0,73
6,0	1,54	1,05	2,05	1,04	1,32	1,78	0,79	0,78
6,5	1,53	1,35	2,10	0,98	1,87	2,28	0,82	0,81
7,0	1,57	1,71	1,99	0,92	2,11	2,74	0,85	0,85
7,5	1,48	2,23	1,85	0,89	2,78	3,30	0,86	0,86
8,0	1,43	2,36	1,78	0,82	3,61	3,67	0,87	0,86
8,5	1,40	2,49	1,69	0,60	4,42	3,54	0,88	0,87
9,0	1,38	2,61	1,63	0,44	4,63	3,83	0,86	0,88
9,5	1,24	2,70	1,66	0,41	4,47	3,54	0,92	0,91
10,0	1,13	3,00	1,78	0,29	4,89	3,11	1,00	0,93
10,5	0,94	2,98	1,81	0,23		3,28	0,99	0,98
11,0	0,57			0,17			1,05	1,03
konstante Parameter	2,15 mg/l HS	0,1 µmol/l Zn	0,1 µmol Zn 10 mg/l HS	10 mg/l HS	2 µmol/l Zn	2 µmol/l Zn 10 mg/l HS	1 µmol/l Cu	1 µmol/l Cu 10 mg/l HS

Tab. 21: Überblick über die einzelnen log K_D -Werte der pH-abhängigen Studien bei verschiedenen pH-Werten

Die Adsorption des organischen Komplexbildners an der Oberfläche des Kaolinites findet im naturnahen, mittleren pH-Bereich hauptsächlich durch hydrophobe Wechselwirkungen statt. Diese Hydrophobie tritt auch bei Granit im mittleren, naturnahen Bereich (pH 6 - 7) auf.

Da die Huminsäure mit abnehmendem pH-Wert hydrophober wird, kommt es inter- und intramolekular zu Agglomerationen. Bei höheren pH-Werten wird in ternären Systemen durch die negative Oberflächenladung eine Adsorption von Zink bzw. Kupfer weitgehend verhindert.

und ein Großteil der eingesetzten Huminsäure bleibt zusammen mit den vorhandenen Metallen in Lösung. *Heidmann (2004)* gibt an, dass bei Anwesenheit von aquatischer Fulvinsäure das Gegenteil eintritt und eine Adsorption begünstigt wird.

Vergleicht man die Ergebnisse des Systems Cu / HS / Kaolinit mit dem System Zn / HS / Kaolinit, so wird Kupfer sowohl stärker durch die Huminsäure komplexiert, als auch prozentual mehr an Geomatrix gebunden als Zink. Der Einfluss des pH-Wertes wirkt sich auf das Kupfer grundsätzlich stärker aus, als auf Zink. Dies war nach *Wu (2007)* zu erwarten und konnte bereits in Experimenten an Seesand überprüft werden (*Mansel, 2003*). Auch *Schimming (1990)* gibt für Kupfer eine beginnende Mobilisierung bei $\text{pH} < 4,5$ und für Zink bei $< 6 - 5,5$ an.

Die prozentuale Adsorption von Zink an Granit erfolgt ohne Aldrich-Huminsäure bei niedrigeren pH-Werten, als mit Huminsäure. Im System mit Kaolinit kommt es bei niedrigen pH-Werten über die Huminsäure zu einer vermittelten stärkeren Adsorption von Kupfer bzw. Zink an der Geomatrix (*vergl. Spark et al., 1997*). Dagegen kommt es bei höheren pH-Werten zu einer weniger starken Adsorption durch die Komplexbildung in der wässrigen Phase, vergleichbar mit Cu und FS an Kaolinit in *Li et al. (2006)*. Die Metallverteilung an Kaolinit bzw. Granit ist damit stark durch die Huminstoffverteilung überprägt, wie auch *Hu et al. (2009)*, *Lippold et al. (2005a)* und *Dueker et al. (1995)* feststellten. Die huminstoffgebundene Mobilisierung in Abhängigkeit vom pH-Wert wird durch den Kaolinit unterbunden. Beim Granit ist diese Immobilisierung ebenfalls vorhanden, wenn auch geringer. In allen Systemen mit Metallionen, kommt es zu Kreuzungspunkten zwischen den Kurven, an denen sich der Einfluss der Huminsäure umkehrt (*vergl. Singh et al., 2009*). Hat die Aldrich-Huminsäure im niedrigen pH-Bereich den Senkencharakter der Geomatrix für Schwermetalle verstärkt, so stellt bei alkalischen Bedingungen der Metall-Humatkomplex dagegen eine Schadstoffquelle dar. Der Effekt einer Senke bei pH 7 ist für den Kaolinit (KGa-1b) ausgeprägter als für die Geomatrix Granit (Steinbachtal).

Bei Anwesenheit von terrestrischer Aldrich-Huminsäure ist im neutralen pH-Bereich das Zink im Falle einer granitischen Untertagedeponie (Granit-Steinbachtal) mobiler als im huminstofffreien System. Im Tongestein (Kaolinit-KGa-1b) verhalten sich Kupfer und Zink im neutralen pH-Bereich bei Anwesenheit von terrestrischer Aldrich-Huminsäure immobilere als im huminstofffreien System. Auch die Speziesbildung hängt stark vom pH-Wert ab. So liegt im niedrigen pH-Bereich mehr ungebundenes Zink als Zink-Humat vor. Der Gehalt des freien Zinks nimmt mit steigendem pH-Wert ab.

Wird die Konzentration an eingesetzter Huminsäure erhöht, bildet sich mehr Zink-Humat. Vergleicht man Kupfer und Zinkspezies, so geht das Kupfer in niedrigeren pH-Bereichen Komplexe mit der Huminsäure ein, als das Zink.

4.2.3 Zeitabhängige Adsorptionsstudien

Mit den zeitabhängigen Adsorptionsstudien wurde einerseits Aufschluss über den Einfluss der Zeit auf den Verteilungskoeffizienten $\log K_D$ gegeben. Andererseits konnte über den zeitlichen Reaktionsablauf, die Einstellung des chemischen Gleichgewichtes und zusätzlich die Geschwindigkeitskonstante $[k]$ ermittelt werden.

Die Batchexperimente binär und ternär im System Zn / Granit / HS wurden bei konstantem pH 6, 10 mg/l $[^{14}\text{C}]$ Aldrich-Huminsäure und einer einheitlichen Metallionenkonzentration von 500 nmol/l $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}^{2+}$ durchgeführt. Im System Fe / Granit / FS 3 kam bei pH 2, 10 mg/l $[^{14}\text{C}]$ FS 3 und 50 $\mu\text{mol/l}$ $[^{59}\text{Fe}]\text{Fe}^{2+}$ zum Einsatz. Aufgetragen ist in allen Darstellungen der $\log K_D$ und für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten, die nicht adsorbierte Menge Humin- / Fulvinsäure bzw. Metallionen in Lösung gegen die Zeit in Stunden. In den folgenden Experimenten wurden zuerst die $\log K_D$ -Werte betrachtet. Anschließend konnte aus der Auftragung nicht adsorbierte Menge in Lösung gegen die Zeit, die Geschwindigkeitskonstante mittels Fit bestimmt werden (siehe Kapitel 2.6.2).

Zeitabhängige Adsorption von ^{14}C -markierter Aldrich-Huminsäure an Granit (Steinbachtal) (0,2-0,3 mm) bei pH 6

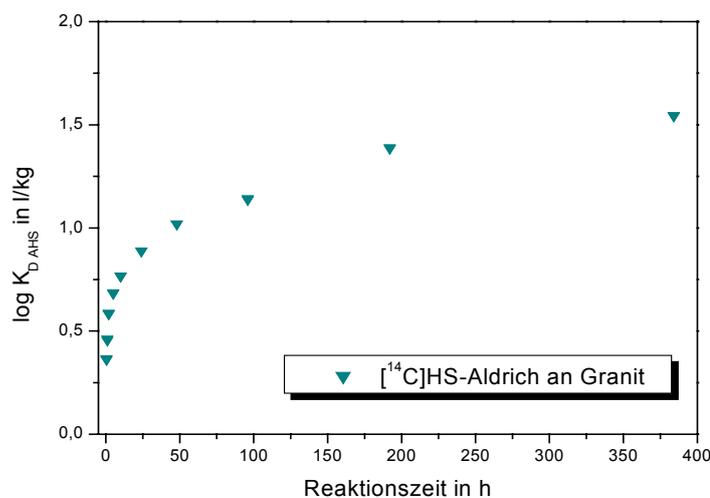


Abb. 46: Zeitabhängige Zunahme der $\log K_D$ -Werte von $[^{14}\text{C}]$ Aldrich-Huminsäure in Lösung bei Adsorption an Granit (Steinbachtal) bei pH 6

In *Abbildung 46* ist zu sehen, dass die Huminsäure an Granit (grüne Kurve) ein zeitlich verzögertes Adsorptionsverhalten aufweist. Innerhalb der ersten 24 h bleiben die $\log K_D$ -Werte unter 1 l/kg. Betrachtet man den gesamten Verlauf, so steigt der $\log K_D$ im Zeitraum 0 - 200 h von 0,37 auf 1,55 l/kg an und strebt nach 200 h einem Plateau zu.

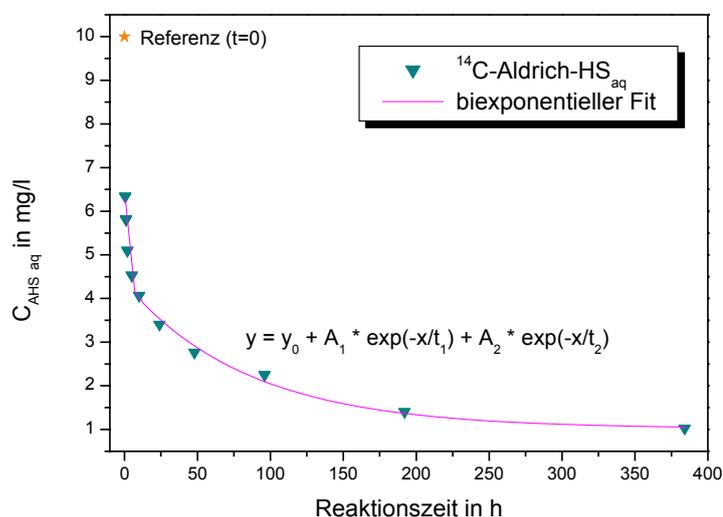


Abb. 47: Zeitabhängige Abnahme der Konzentration von [^{14}C]Aldrich-Huminsäure in Lösung bei Adsorption an Granit (Steinbachtal) bei pH 6

Die zeitabhängige Adsorption im binären System Aldrich-Huminsäure an Granit (Steinbachtal), verläuft biexponentiell (*Abb. 47*). Im Kurzzeitbereich (30 min - 24 h) verhält sich die Adsorption anders als im Langzeitbereich (24 h - 400 h). Innerhalb der ersten 30 min sind rund 35 % der Huminsäure adsorbiert. Bis 24 h steigt dieser Wert auf ca. 65 %. Die maximal adsorbierte Menge liegt im Langzeitbereich bei ca. 90 %. Es wurden zwei Geschwindigkeitskonstanten bestimmt (*Tab. 22*).

Parameter	Zeitbereich in h	k in h^{-1}
k_1	0,5 - 24	$0,43 \pm 0,07$
k_2	24 - 384	$0,010 \pm 0,001$

Tab. 22: Geschwindigkeitskonstanten für die Adsorption von [^{14}C]Aldrich-HS an Granit bei pH 6

Zeitabhängige Adsorption von Zink an Granit (Steinbachtal) bei pH 6 in Ab- und Anwesenheit von Aldrich-Huminsäure

Im binären System Zink / Granit (*Abb. 48*) weist das Zink an Granit in Abwesenheit von Huminsäure (schwarze Kurve) ein verzögertes Adsorptionsverhalten im Vergleich zum

ternären System auf, bei dem sich innerhalb der ersten 24 h der $\log K_D$ zwischen 0,12 und 0,71 l/kg bewegt.

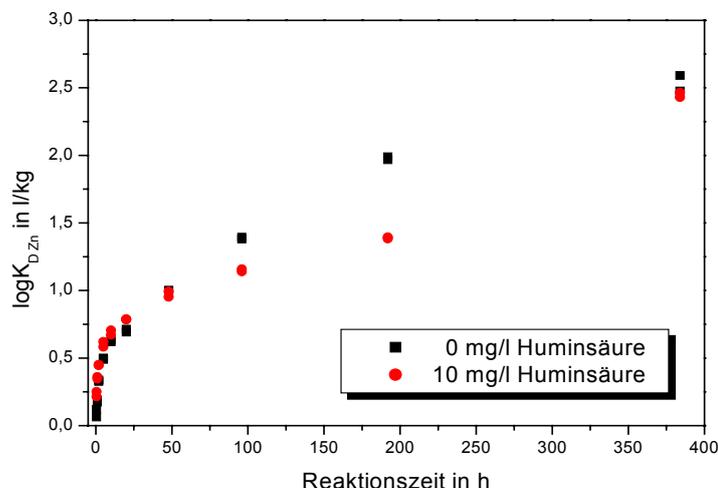


Abb. 48: Zeitabhängige Zunahme der $\log K_D$ -Werte von $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}^{2+}$ in Lösung bei Adsorption an Granit (Steinbachtal) in Ab- und Anwesenheit von Aldrich-Huminsäure bei pH 6

Im Zeitbereich < 50 h ist im Rahmen der Messgenauigkeit kein Unterschied zwischen binärem und ternärem System festzustellen. Betrachtet man den gesamten Verlauf, so steigt der $\log K_D$ von 0,12 auf 2,92 l/kg an, ähnlich wie im vorher beschriebenen binären System Huminsäure an Granit. Ein Plateauwert wird innerhalb der beobachteten Einstellzeiten von 0 - 400 h nicht erreicht.

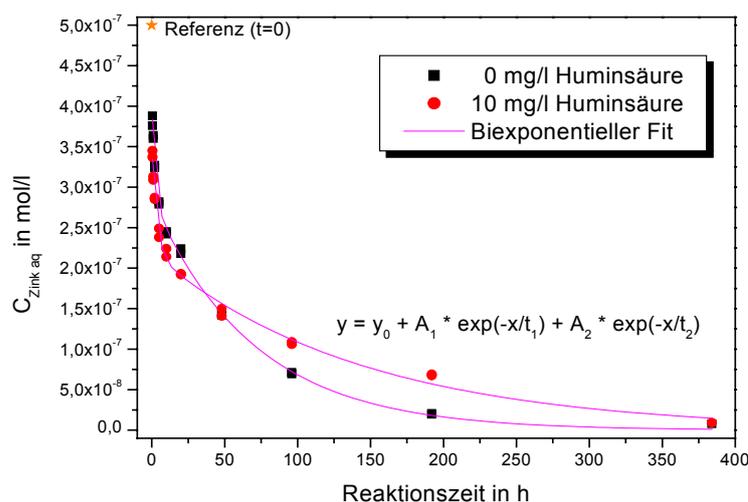


Abb. 49: Zeitabhängige Abnahme der Konzentration von $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}^{2+}$ in Lösung bei Adsorption an Granit (Steinbachtal) in Ab- und Anwesenheit von Aldrich-Huminsäure bei pH 6

In *Abbildung 49* ist im Kurzzeitbereich (30 min bis 24 h) bei Anwesenheit von Huminsäure zunächst eine schnellere Adsorption als im binären System zu beobachten.

Auch im Langzeitbereich > 48 h kommt es zu einer Abweichung im Verhalten der beiden Systeme untereinander. Nach 48 h wird Zink im ternären System weniger stark am Granit adsorbiert als im binären System und durch die Huminsäure in der wässrigen Phase gehalten. Das heißt, dass durch die Anwesenheit von Zink-Humat-Komplexen in Lösung eine direkte Zinkadsorption reduziert auftritt. Eine Verlangsamung des Gesamtprozesses wird jedoch ausgeschlossen. Es handelt sich vielmehr um unterschiedlich starke und effektive Einzelprozesse.

In den Systemen Zink / Granit in Ab- und Anwesenheit von Huminsäure kommt es ebenfalls zu zwei oder mehr unterschiedlichen Prozessen und die beiden Kurven verlaufen in der Gesamtheit ihrer Werte biexponentiell. Es liegt weder für das binäre noch für das ternäre System eine eindeutige Reaktionsordnung vor. Die Geschwindigkeitskonstanten bei Ab- und Anwesenheit von Huminsäure sind in *Tabelle 23* zusammengefasst.

Parameter	Zeitbereich in h	k binär in h^{-1}	k ternär in h^{-1}
k_1	0,5 - 24	$0,47 \pm 0,06$	$0,30 \pm 0,05$
k_2	24 - 384	$0,020 \pm 0,001$	$0,011 \pm 0,001$

Tab. 23: Geschwindigkeitskonstanten für die Adsorption von $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}^{2+}$ an Granit (Steinbachtal) in Ab- und Anwesenheit von Aldrich-Huminsäure bei pH 6

Im Kurzzeitbereich (< 24 h) ist die Geschwindigkeit der Adsorptionsreaktion durch die Huminsäure verlangsamt $k_{1 \text{ ohne HS}} > k_{1 \text{ mit HS}}$ ($0,47 \text{ h}^{-1} > 0,30 \text{ h}^{-1}$). Im Langzeitbereich (> 24 h) kommt es im ternären System zu einem weniger steilen Verlauf der Kurve als im binären System. Die Geschwindigkeit ist hier ebenfalls durch die Huminsäure verlangsamt $k_{2 \text{ ohne HS}} > k_{2 \text{ mit HS}}$ ($0,02 \text{ h}^{-1} > 0,01 \text{ h}^{-1}$). Im Vergleich des ternären Systems mit dem binären System ist eine ähnliche Einstellung des Gleichgewichtes nach etwa 360 h und nur eine geringfügige Verringerung der Zinkadsorption um ca. 10 % zu beobachten.

Zeitabhängige Adsorption von ^{14}C -markierter Aldrich-Huminsäure an Kaolinit (KGa-1b) bei pH 6

Im binären System $[^{14}\text{C}]\text{Huminsäure} / \text{Kaolinit}$ bei pH 6 (*Abb. 50*) konnte nach 96 h ein Verteilungskoeffizient mit $\log K_D = 3,28$ l/kg bestimmt werden. Die zeitabhängige Adsorption für den Kaolinit wurde mittels monoexponentiellem Fit beschrieben.

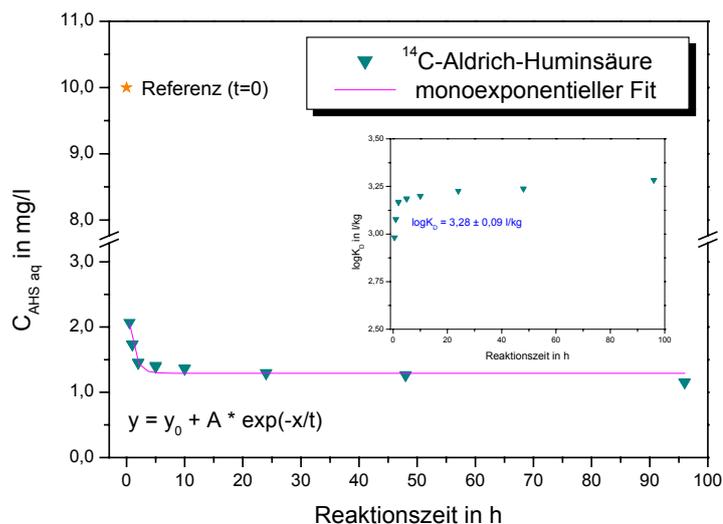


Abb. 50: Zeitabhängige Abnahme der Konzentration von [^{14}C]Aldrich-Huminsäure in Lösung bei Adsorption an Kaolinit bei pH 6

Es wurden fast 80 % der Huminsäure innerhalb der ersten 30 min vom Kaolinit adsorbiert. Hier liegt eine sehr schnelle Reaktion vor, die sich bereits nach 1 h einem Plateau annähert und nach 10 h im Gleichgewicht ist (vergl. FZKA, 2008; Kautenburger et al., 2007). Es konnte die Geschwindigkeitskonstante mit $k = 0,031 \pm 0,001 \text{ h}^{-1}$ bestimmt werden.

Zeitabhängige Adsorption von Zink an Kaolinit (KGa-1b) bei pH 6 in Ab- und Anwesenheit von Aldrich-Huminsäure

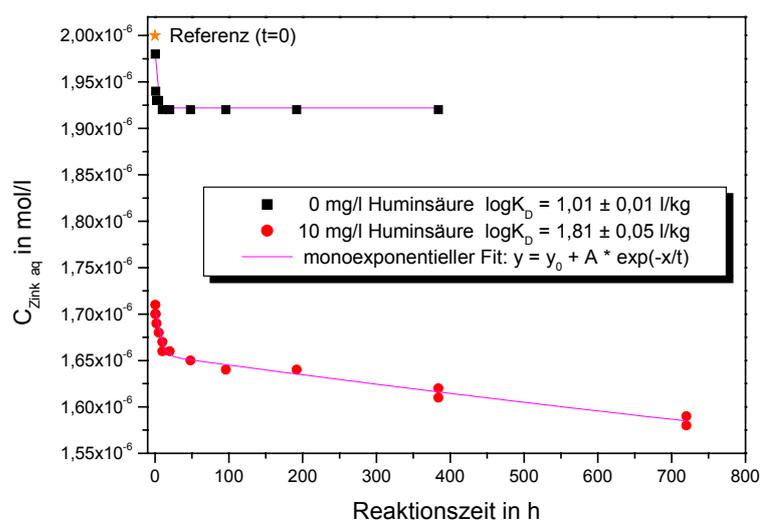


Abb. 51: Zeitabhängige Abnahme der Konzentration von [^{65}Zn]Zn $^{2+}$ in Lösung bei Adsorption an Kaolinit in Ab- und Anwesenheit von Huminsäure bei pH 6

Bei den Experimenten mit Kaolinit (*Abb. 51*) wurde aufgrund der geringeren spezifischen Aktivität des $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}^{2+}$ zu diesem Zeitpunkt (Nachweisgrenze) eine Zinklösung mit höherer Ausgangskonzentration von $2 \mu\text{mol/l}$, als beim System mit Granit ($0,5 \mu\text{mol/l}$) verwendet.

Vergleicht man das binäre System Zink an Kaolinit mit dem ternären System, dann fällt ein zeitlich anderes und unterschiedlich starkes Adsorptionsverhalten auf. Bei Abwesenheit von Huminsäure ist die Adsorption innerhalb von 5 h abgeschlossen und das Gleichgewicht erreicht. Das heißt, im Bereich $< 5 \text{ h}$ ist bei der Adsorption von Zink bzw. Zink-Humat an Kaolinit $k_{\text{ohne HS}} = 2,13 \text{ h}^{-1}$ größer, als $k_{\text{mit HS}} = 0,15 \text{ h}^{-1}$. Die Geschwindigkeit der Adsorptionsreaktion ist somit durch die Huminsäure verlangsamt. Im ternären System kommt es im gesamten Beobachtungszeitraum ($> 700 \text{ h}$) nicht zur Einstellung des Gleichgewichtes. Die Prozesse laufen schneller ab als beim System mit Granit. Beschrieben wurde sowohl der binäre, als auch der ternäre Datensatz mittels monoexponentiellem Fit. Die Geschwindigkeitskonstanten sind in *Tabelle 24* dargestellt.

Parameter	k binär in h^{-1}	k ternär in h^{-1}
k	$2,13 \pm 0,27$	$0,15 \pm 0,03$

Tab. 24: Geschwindigkeitskonstanten für die Adsorption von $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}^{2+}$ an Kaolinit in Ab- und Anwesenheit von Huminsäure

Für das binäre und ternäre System wurden $\log K_D$ -Werte bestimmt. Im binären System ist der $\log K_D$ nach 384 h mit $1,01 \text{ l/kg}$ deutlich niedriger als im ternären System. Dort liegt der $\log K_D$ nach über 700 h bei $1,81 \text{ l/kg}$. Diese Verteilungskoeffizienten weisen eindeutige Unterschiede zu den Werten der Adsorptionsstudien von Zink an Granit auf.

Bei Anwesenheit von terrestrischer Aldrich-Huminsäure wäre Zink, in Abhängigkeit der geochemischen Parameter, im Falle einer Untertagedeponie im Tongestein, für chemotoxische Abfälle bei pH 6 weniger mobil als im huminstofffreien System. Eine Erklärung liegt in der hohen Affinität von Huminsäure und Zink-Humat zum Kaolinit. Die Adsorption ist durch die Zink-Humat-Komplexe stärker ausgeprägt, als im binären System, da mehr Zink in Lösung verbleibt.

Zeitabhängige Adsorption von ^{14}C -markierter Fulvinsäure FS 3 an Granit (Steinbachtal) bei pH 2

Im binären System $[^{14}\text{C}]\text{Fulvinsäure} / \text{Granit}$ bei pH 2 (*Abb. 52*) kommt es innerhalb einer Stunde zur prozentualen Adsorption der Fulvinsäure von rund 60 %.

Danach ist eine gleichmäßige Abnahme der Fulvinsäurekonzentration mit Zeitzunahme zu verzeichnen. Nach etwa 100 Stunden zeigt ein abflachender Verlauf der Adsorptions-Zeit-Kurve eine beginnende Einstellung des Gleichgewichtes. In diesem binären System wurde nach 648 h ein Verteilungskoeffizient von $\log K_D = 1,38$ l/kg bestimmt.

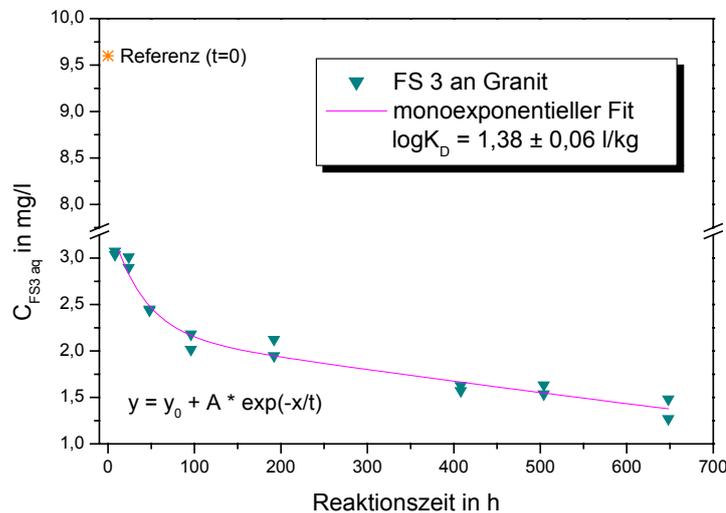


Abb. 52: Zeitabhängige Abnahme der Konzentration von $[^{14}\text{C}]$ FS 3 in Lösung bei Adsorption an Granit bei pH 2

Im Vergleich mit dem binären System $[^{14}\text{C}]$ Huminsäure / Granit ist das zeitabhängige Verteilungsverhalten ähnlich. Unterschiede gibt es zur Verteilung von $[^{14}\text{C}]$ Huminsäure an Kaolinit. Hier liegt der $\log K_D$ nach rund 400 h aufgrund der Zusammensetzung der Geomatrix mit $\log K_D = 3,28$ l/kg um zwei Größenordnungen höher, als beim Granit.

Für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten im System $[^{14}\text{C}]$ Fulvinsäure / Granit wurden die Messdaten mittels monoexponentiellem Fit beschrieben und $k_{FS3} = 0,03 \pm 0,01 \text{ h}^{-1}$ bestimmt. Vergleicht man dieses System mit dem von $[^{14}\text{C}]$ Huminsäure an Kaolinit, so ergibt sich mit $k_{HS} = 0,031 \pm 0,001 \text{ h}^{-1}$ eine im Rahmen der Streuung identische Geschwindigkeitskonstante und ein vom pH-Wert unabhängiges gleiches zeitliches Verhalten.

Zeitabhängige Adsorption von Eisen an Granit (Steinbachtal) bei pH 2 bei Ab- und Anwesenheit von Fulvinsäure FS 3

Bei der Adsorption von Eisen an Granit kommt es zu ähnlich geringen $\log K_D$ -Werten wie beim System Zink / Huminsäure / Granit. Da der $\log K_D$ jedoch unter Werten von 0,2 l/kg liegt, wurden in *Abbildung 53* die K_D -Werte des binären und ternären Systems gegen die Zeit in h aufgetragen. Im ternären System $[^{59}\text{Fe}]\text{Fe}^{3+}$ / Granit / Fulvinsäure bei pH 2 wurden im

Vergleich zum fulvinsäurefreien System deutliche Unterschiede im Adsorptionsverhalten festgestellt. Dies betrifft sowohl die Verteilungskoeffizienten, als auch die zeitliche Einstellung des Gleichgewichtes.

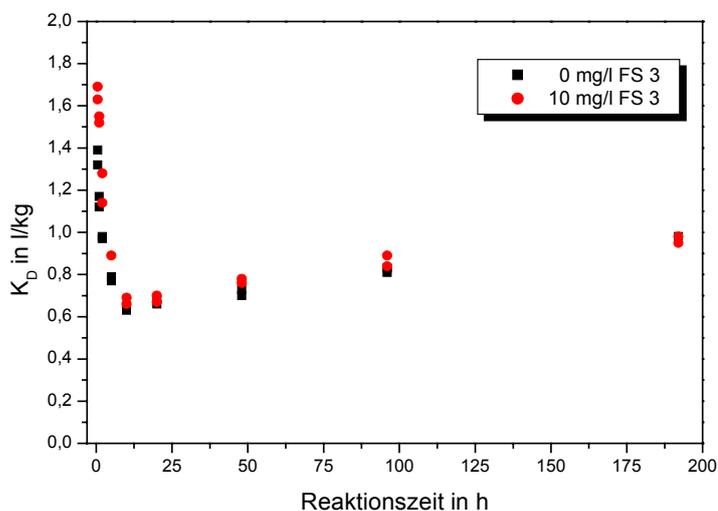


Abb. 53: Zeitabhängige Abnahme der K_D -Werte von Eisen bei Adsorption von $1 \mu\text{mol/l } [^{59}\text{Fe}]\text{Fe}^{3+}$ an Granit in An- und Abwesenheit von Fulvinsäure FS 3 bei pH 2

Eine auffällige Abnahme der Verteilungskoeffizienten ist nur im Kurzzeitbereich $< 10 \text{ h}$ zu beobachten. Bei $> 10 \text{ h}$ kommt es zu einem langsamen Anstieg des K_D -Wertes über den beobachteten Zeitbereich bis ca. 200 h . Im gesamten Langzeitbereich bei beiden Systemen, bleiben die Werte jedoch unterhalb von 1 l/kg . Nach 192 h ist ein K_D -Wert von $1,35 \text{ l/kg}$ erreicht. Das zeitliche Adsorptionsverhalten des binären und ternären System ist in *Abbildung 54* dargestellt

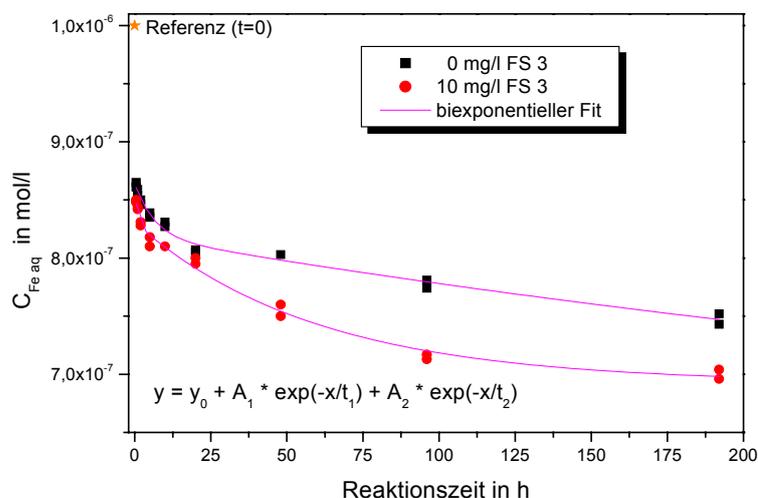


Abb. 54: Zeitabhängige Abnahme der Konzentration von $[^{59}\text{Fe}]\text{Fe}^{3+}$ in Lösung bei Adsorption an Granit in Ab- und Anwesenheit von Fulvinsäure und pH 2

Die beiden Kurven können jeweils mit einer biexponentiellen Anpassung beschrieben werden. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in *Tabelle 25* zu finden. Es liegen zwei unterschiedliche Prozesse aufgrund unterschiedlich starker Bindungsstellen vor.

Parameter	Zeitbereich in h	k binär in h ⁻¹	k ternär in h ⁻¹
k ₁	0,5 – 10	0,15 ± 0,06	1,14 ± 0,01
k ₂	10 - 192	0,002 ± 0,001	0,02 ± 0,01

Tab. 25: Geschwindigkeitskonstanten von [⁵⁹Fe]Fe²⁺ bei Ab- und Anwesenheit von Fulvinsäure

Im Kurzzeitbereich ist $k_1 = 0,15 \text{ h}^{-1} < k_{1+FS} = 1,14 \text{ h}^{-1}$. Das heißt, die Adsorptionsreaktion ist mit Fulvinsäure beschleunigt. Bei Anwesenheit von aquatischer Fulvinsäure FS 3 wäre Eisen im Falle einer granitischen Untertagedeponie für chemotoxische Abfälle mobiler als im System ohne Fulvinsäure.

Zeitabhängige Adsorption von ¹⁴C-markierter Aldrich-Huminsäure an verschiedenen Geomatrices im Korngrößenvergleich bei pH 6

In *Abbildung 55* sind die log K_D-Werte für die zeitabhängige Adsorption von Aldrich-Huminsäure an den in den Experimenten verwendeten Geomatrices im Überblick gemeinsam dargestellt. Die Granitfraktion < 0,15 mm wurde nur für diesen Korngrößenvergleich eingesetzt, da hier eine Annäherung des Adsorptionsverhaltens von Huminsäure an den verwendeten Kaolinit gezeigt werden soll.

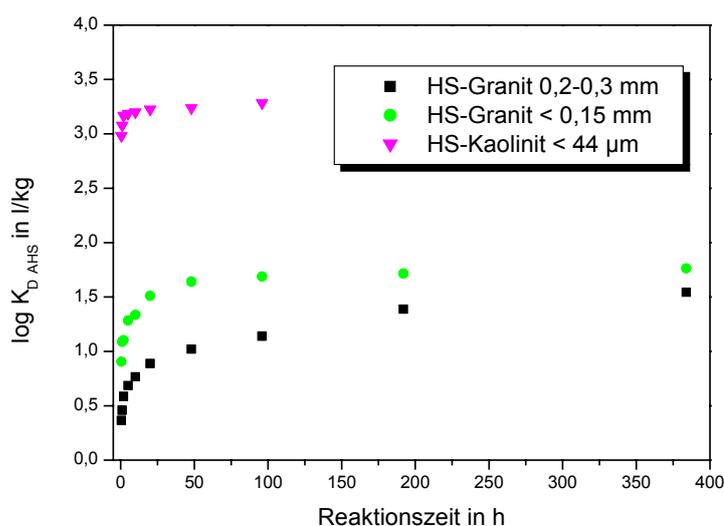


Abb. 55: Zeitabhängige Zunahme der log K_D-Werte für die Adsorption von ¹⁴C-markierter Aldrich-HS im Korngrößenvergleich verschiedener Geomatrices bei pH 6

Der Trend der Adsorption ist bei allen Geomatrizes bei unterschiedlichen Korngrößen ähnlich. Innerhalb von 24 h kommt es bei den drei Kurven zuerst zu einer schnellen Reaktion. Dieser schließt sich für den Granit < 0,15 mm ab 50 h ein Plateau an. Für die Fraktion < 0,15 mm steigt der $\log K_D$ von 0,90 auf 1,76 l/kg. Die Geomatrix mit der höheren Korngröße (Granit 0,2 - 0,3 mm) weist dagegen das geringste Adsorptionsvermögen auf (schwarze Kurve). Der $\log K_D$ nimmt für diese Granitfraktion mit der Zeit von 0,37 auf 1,55 l/kg zu. Beim Kaolinit (KGa-1b) ist ein schnelleres Erreichen des Plateaus für den $\log K_D$ bereits nach 10 h beobachtbar. Der $\log K_D$ nach 96 h ist mit 3,28 l/kg beim Kaolinit am höchsten.

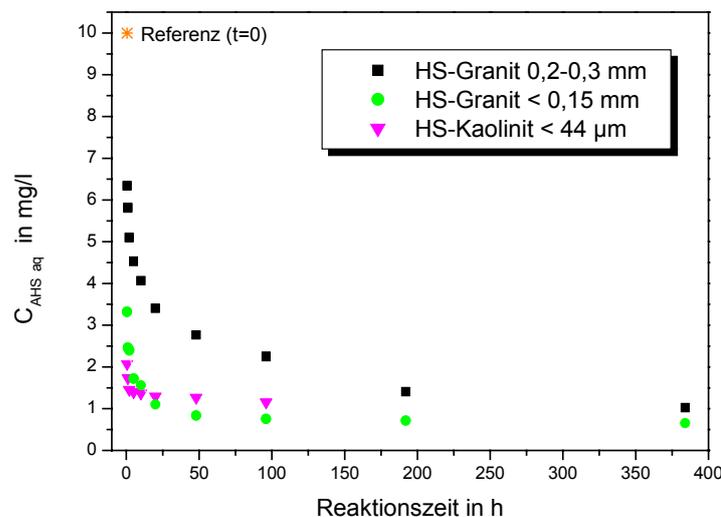


Abb. 56: Zeitabhängige Abnahme der Konzentration von [^{14}C]Aldrich-Huminsäure in Lösung im Korngrößenvergleich bei pH 6

In *Abbildung 56* ist die Adsorption von Aldrich-Huminsäure an der Granitfraktion < 0,15 mm (grüne Kurve) ähnlich dem zeitlichen Adsorptionsverhalten an Kaolinit (magenta Kurve). Ein Unterschied ist im Rahmen der Messgenauigkeit im Kurzzeitbereich (< 24 h) zu sehen. Die Adsorption ist zeitiger abgeschlossen und der Verlauf erreicht schneller ein Plateau. Zwischen den unterschiedlichen Geomatrizes ist die Adsorption differenziert aufgrund verschiedener Mineralphasen (*Arnold et al., 2001*). Für die Granitfraktion < 0,15 mm und den Kaolinit liegt jeweils eine monoexponentielle Reaktion vor. Für die Granitfraktion 0,2 - 0,3 mm verläuft die Abnahme biexponentiell mit zwei Geschwindigkeitskonstanten. Im Rahmen der Fehler sind die Einstellzeiten des Adsorptionsgleichgewichtes ähnlich, auch wenn die Adsorption an Kaolinit etwas schneller vor sich geht. In *Tabelle 26* sind alle Geschwindigkeitskonstanten der Kurven aufgeführt.

Parameter	Zeitbereich in h	Granit 0,2 - 0,3 mm	Granit < 0,15 mm	Kaolinit < 44 µm
k_1 in h^{-1}	0,5 - 24	$0,43 \pm 0,07$	$0,01 \pm 0,003$	$0,03 \pm 0,001$
k_2 in h^{-1}	24 - 384	$0,01 \pm 0,001$	/	/

Tab. 26: Geschwindigkeitskonstanten für die zeitabhängige Adsorption von ^{14}C -markierter Aldrich-HS an verschiedenen Geomatrices bei pH 6

Es zeigt sich, dass die Korngröße einen wesentlichen Einfluss auf das Adsorptionsverhalten hat. Dagegen wird jedoch das Geschwindigkeitsverhalten nur unwesentlich von der Korngröße beeinflusst.

Zusammenfassung:

Fasst man die zeitabhängig ermittelten $\log K_D$ -Werte zusammen (Tab. 27), dann ist bei allen Systemen mit Zink eine kontinuierliche Zunahme des $\log K_D$ mit der Zeit erkennbar. Das heißt, je länger einem System (Geomatrix im Überschuss) Zeit zur Verfügung steht, desto mehr Substanz wird adsorbiert, solange bis die eingesetzten Mengen Schwermetall bzw. Huminstoff aufgebraucht sind. Dabei setzen die Systeme mit Kaolinit grundsätzlich mit einem höheren $\log K_D$ -Wert ein, als bei der Geomatrix Granit. Dies ist hauptsächlich durch die unterschiedliche mineralische Zusammensetzung der beiden untersuchten Geomatrices zu erklären, in geringem Maße auf deren unterschiedliche Korngröße zurückzuführen. Auch Schüth (1994) zeigt in Batchversuchen einen Anstieg des Verteilungskoeffizienten mit zunehmender Versuchsdauer und gibt als verantwortlichen Prozess retardierende Intrapartikeldiffusion an. Dagegen geht Kuhl (2004) davon aus, dass Diffusion in der Regel bei Schwermetallen der langsamste Schritt ist.

	HS/Granit 0,2-0,3	HS/Granit < 0,15	Zn/ Granit	Zn/HS/ Granit	HS/ Kaolinit	Zn/ Kaolinit	Zn/HS/ Kaolinit	FS/ Granit	Fe/ Granit	Fe/FS/ Granit
pH	6	2	2	2						
Zeit in h	$\log K_D$									
0,5	0,37	0,91	0,12	0,23	2,98	0,49	1,64	0,84	0,13	0,22
1	0,46	1,09	0,18	0,36	3,08	0,89	1,65	0,88	0,06	0,19
2	0,59	1,10	0,34	0,45	3,17	0,94	1,66	0,89	-0,01	0,11
5	0,69	1,29	0,50	0,60	3,19	0,97	1,68	0,94	-0,11	-0,05
10	0,77	1,34	0,63	0,69	3,20	1,00	1,71	0,96	-0,19	-0,17
24	0,89	1,51	0,70	0,79	3,23	1,02	1,72	1,07	-0,17	-0,16
48	1,02	1,64	1,00	0,97	3,24	1,03	1,73	1,16	-0,15	-0,11
96	1,14	1,69	1,39	1,15	3,28	1,01	1,73	1,18	-0,08	-0,07
192	1,39	1,72	1,98	1,39	/	/	1,74	1,30	-0,02	-0,01
384	1,55	1,76	2,55	2,45	/	/	1,77	1,31	/	/
720	/	/	2,64	2,84	/	/	1,82	1,38	/	/

Tab. 27: Übersicht über die $\log K_D$ -Werte für Zn / Fe bzw. HS / FS der zeitabhängigen Adsorptionsstudien

Bei den Eisenadsorptionsstudien hingegen kommt es sowohl im binären, als auch im ternären System zu einer kontinuierlichen Abnahme des $\log K_D$ -Wertes mit Zeitzunahme. Auf den aquatischen Ursprung der Fulvinsäure kann dieses Verhalten jedoch nicht zurückgeführt werden, da das entsprechende binäre System eine kontinuierliche Zunahme des $\log K_D$ aufweist. Als Grund für die verringerte Adsorption in Abhängigkeit von der Zeit wird vermutet, dass es innerhalb von Minuten zu einer schnellen Adsorption von Fe^{3+} und einer anschließenden Reduktion zu Fe^{2+} kommt (Mack, 2002). Damit ist weniger Fe^{2+} adsorbiert als Fe^{3+} und es kommt zur Desorption von zweiwertigem Eisen (Takeno, 2005). Es ist anzunehmen, dass bei allen Eisenexperimenten eine Reduktion zu Fe^{2+} aufgetreten ist.

System	k_1 in h^{-1} (0,5 – 24 h)	k_2 in h^{-1} (24 – 384 h)	k_1 in s^{-1}	k_2 in s^{-1}
HS an Granit	$0,43 \pm 0,08$	$0,01 \pm 0,001$	1552	40
Zn an Granit	$0,47 \pm 0,06$	$0,02 \pm 0,003$	1706	54
Zn/HS an Granit	$0,29 \pm 0,05$	$0,01 \pm 0,001$	1062	252
HS an Kaolinit	$0,03 \pm 0,01$	/	119	/
Zn an Kaolinit	$2,22 \pm 0,28$	/	7984,80	/
Zn/HS an Kaolinit	$0,15 \pm 0,03$	/	551	/
FS an Granit	$0,03 \pm 0,01$	/	94	/
Fe an Granit	$0,15 \pm 0,06$	$0,002 \pm 0,001$	554	7
Fe/FS an Granit	$1,14 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,01$	4090	61

Tab. 28: Geschwindigkeitskonstanten aller untersuchten Systeme in h^{-1} und s^{-1}

Die zusätzlich bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sind in *Tabelle 28* dargestellt.

Die Werte zeigen deutlich, dass es bei Adsorption von Huminstoffen bzw. Metallen an der Geomatrix Granit in fast allen Fällen zuerst zu einer schnellen Reaktion (k_1) und anschließend zu einer langsamen Reaktion (k_2) kommt. Ein ähnliches Verhalten beobachten auch *Güngör et al. (2010)*. Eine mögliche Erklärung für das ungleiche zeitliche Verhalten liegt im Ablauf zweier oder einer Vielzahl unterschiedlicher Prozesse (*Avena et al., 1999; Brooks et al., 1998; Strawn et al., 1998; Yin et al., 1997b*). Möglich ist z. B. ein Sortierprozess, bei dem die Huminsäure zuerst an den Kanten und dann an der Oberfläche einer Geomatrix adsorbiert und es somit zu einer Umlagerung der Huminsäure am Granit kommt (*Majzik et al., 2007; O'Day et al., 1994b*). Andererseits ist eine Beteiligung der aluminium- bzw. siliziumhaltigen funktionellen Gruppen der Geomatrix und der daraus resultierende Beitrag von starken Bindungsstellen denkbar. Sind diese belegt, so verläuft die Reaktion mit den schwachen Bindungsstellen weiter. *Heidmann (2004)* bestätigt dies für zweiwertige Schwermetalle (Cu, Pb) die im Bereich zwischen pH 4 - 8 zuerst an der Oberfläche von Kaolinit und anschließend

an den Kanten sorbieren. Dagegen geben *Bruemmer et al. (1986 / 1988)* Diffusionsprozesse entlang der Oberfläche einer Geomatrix, zwischen Korngrenzen, Mikrospalten, in Poren, Mikroporen bis hin zur Matrixdiffusion als Begründung an. Die Adsorption am Kaolinit ist mit einer schnellen Reaktion innerhalb weniger Stunden abgeschlossen. Trotzdem ist zu vermuten, dass auch hier mehr Prozesse beteiligt sind.

Es zeigt sich, dass Korngröße und spezifische Oberfläche einen wesentlichen Einfluss auf das Adsorptionsverhalten haben. Sie sollten bei der Bewertung der Daten nicht außer acht gelassen werden. Dagegen wird jedoch die Geschwindigkeit nur unwesentlich von der Korngröße beeinflusst. *Papelis (2001)* erklärt, dass sich bei Gleichgewichts-Batchexperimenten die Sorptionskapazität proportional zur totalen spezifischen Oberfläche verhält und die Prozesskinetik dadurch beeinflusst wird. Nach *Papelis et al. (1995)* ist die von Diffusion kontrollierte Prozesskinetik mit Partikeln direkt verbunden mit der Korngröße. Kleinere adsorbierende Partikel würden daher kürzere Zeiten zur Einstellung des Gleichgewichtes benötigen. In *Tabelle 12 (siehe Kapitel 3.1.3)* sind die mittels BET bestimmten Werte für die spezifischen Oberflächen der jeweiligen Einzelmessungen zusammengefasst.

Betrachtet man anschließend die Veränderung der Geschwindigkeitskonstanten bei An- und Abwesenheit von Huminsäure, so wird bei allen Systemen mit Zink eine Verlangsamung der Adsorptionsreaktion durch Huminsäure sichtbar. Im Gegensatz dazu beschleunigt die Fulvinsäure die Reaktion von Eisen an Granit. Auch *Heidmann (2004)* geht von einer starken Beeinflussung durch quatische Fulvinsäure aus. Damit wird der durch *Franke et al. (2003b)* betrachtete Unterschied von aquatischen und terrestrischen Huminstoffen in ihrem Einfluss deutlich.

4.2.4 Zeitabhängige Desorptionsstudien

Mit diesen Studien soll ein Untertageszenario im Labormaßstab simuliert werden, bei dem eine bereits mit Huminsäure bzw. Schwermetall beladene Geomatrix einer Konfrontation mit zunächst huminsäure- bzw. schwermetallfreiem und anschließend huminstoffhaltigem Grundwasser ausgesetzt ist. Es soll überprüft werden, ob die vorangegangene Adsorption irreversibel ist und wie schnell eine mögliche Desorption abläuft.

Für die zeitabhängigen Desorptionsstudien wurde der Granit für die Einstellung des Gleichgewichtes 16 Tage mit Huminsäure, Zink, bzw. Zink-Humat geschüttelt.

Nach dieser Zeit konnte für alle Systeme durch Messung des Überstandes die Menge an adsorbiertem Material ($[^{14}\text{C}]\text{AHS}$ oder $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}$) auf der Geomatrix bestimmt werden. Die dem Überstand entnommene Menge wurde durch analoge Pufferlösung ohne HS, Metall bzw. Metall-Humat ersetzt und diese Desorptionsexperimente in zwei nacheinander gestaffelten Einzelschritten durchgeführt. Das heißt, dass es nach dem ersten Austausch (1 h, 2 h, 5 h, usw.) und anschließender Messung zu einem weiteren Austausch und einer weiteren Messung nach wiederum 1 h, 2 h, 5 h, usw. kam. So wurde für die gesamte zeitliche Messreihe vorgegangen. Solche Studien erlauben gegebenenfalls Aussagen zur Irreversibilität der Adsorption.

Es konnten die Geschwindigkeiten k_{Des} für den ersten und zweiten Desorptionsschritt bestimmt werden. Diese erwiesen sich jedoch aufgrund der sehr langsamen Desorption als äußerst klein.

Zeitabhängige Desorption von ^{14}C -markierter Aldrich-Huminsäure an Granit (Steinbachtal)

In *Abbildung 57* ist die nach der Desorption verbliebene adsorbierte Menge an Aldrich-Huminsäure in $\mu\text{g/g}$ Granit gegen die Desorptionszeit in h aufgetragen.

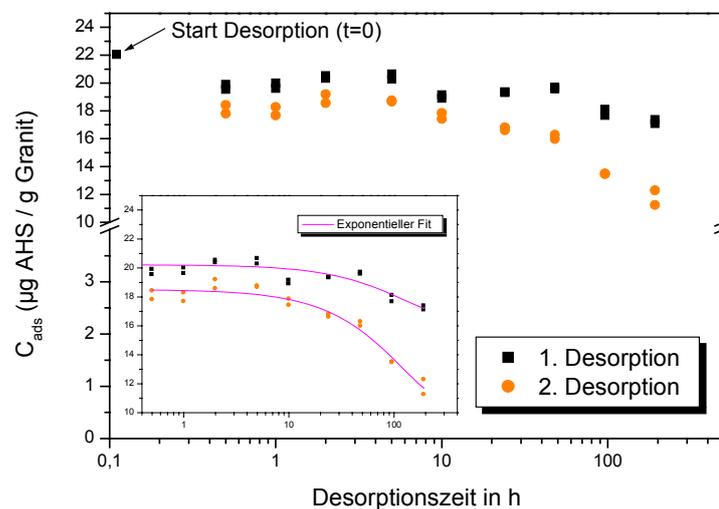


Abb. 57: Zeitabhängige Abnahme von an Granit adsorbierter $[^{14}\text{C}]\text{Aldrich-Huminsäure}$ bei pH 6

Die Desorption beginnt zum Zeitpunkt $t = 0$, bei dem sich nach 16 Tagen Adsorptionsreaktion ca. $22 \mu\text{g } ^{14}\text{C}$ -markierte Huminsäure pro 1 g Granit auf der Geomatrix befinden. Zwischen dem ersten und zweiten Desorptionsschritt liegt bis zum Zeitpunkt $t = 10 \text{ h}$ ein Unterschied

von weniger als 3 µg adsorbierter Huminsäure. Nach einer Reaktionszeit von 100 h befinden sich erst nach der zweiten Desorption mit analoger Pufferlösung weniger als 50 % der Huminsäure wieder in Lösung (orange Kurve 10 µg HS_{aq} von 22 µg HS_{ads initial}). Bezieht man diese Angaben in µg/l Huminsäure jedoch auf die, für die Adsorption ursprünglich eingesetzte, Gesamtmenge von 10 mg/l, so fällt die Menge an desorbiertem Material vergleichsweise gering aus (*Vergleiche 4.2.6*).

Beide Kurven konnten mittels monoexponentiellem Fit über: $y = y_0 + A \cdot \exp(-x/t)$ beschrieben werden.

Die Geschwindigkeitskonstanten für die erste und die zweite Desorption sind in *Tabelle 29* dargestellt.

1. Des	k in h ⁻¹
k _{3 1. Des.}	0,02 ± 0,01
2. Des	k in h ⁻¹
k _{3 2. Des.}	0,01 ± 0,01

Tab. 29: Geschwindigkeitskonstanten der 1. und 2. Desorption von HS an Granit

Der zweite Desorptionsschritt verläuft im Rahmen des Experimentes halb so schnell, wie der erste. Dies war aufgrund der geringeren Huminsäuremenge in Lösung zu erwarten.

Zeitabhängige Desorption von Zink an Granit (Steinbachtal)

In *Abbildung 58* ist die nach der Desorption verbliebene adsorbierte Menge Zink in nmol/g Granit gegen die Zeit in h aufgetragen.

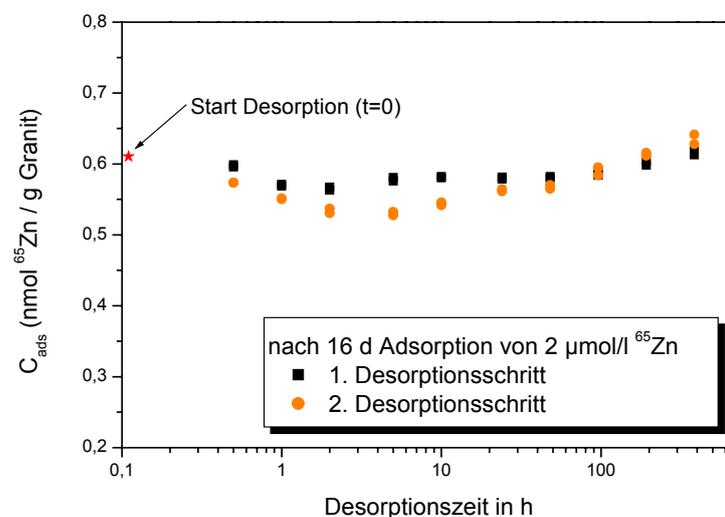


Abb. 58: Zeitabhängige Abnahme von an Granit adsorbiertem [⁶⁵Zn]Zn²⁺ bei pH 6

Die zuvor am Granit adsorbierte Menge Zink liegt bei 0,61 nmol/g ($t = 0$). Insgesamt ist nur eine sehr geringe Desorption zu beobachten. Dem schließt sich eine langsame, schwache erneute Adsorption an, die der gleichzeitigen Desorption entgegenwirkt und sie so verlangsamt. Bezieht man diese Angaben wie im binären System Huminsäure / Granit jedoch auf die für die Adsorption eingesetzte Gesamtkonzentration an Zink von 2 $\mu\text{mol/l}$, so ist die Menge an desorbiertem Material nicht signifikant (*Vergleiche mit 4.2.6*). Das Gleiche gilt auch für das nachfolgende ternäre System. Für beide Reaktionsschritte zusammen wurde ein $k_3 = 0,004 \pm 0,0002 \text{ h}^{-1}$ ermittelt.

Zeitabhängige Desorption von Zink an Granit (Steinbachtal) bei Anwesenheit von Aldrich-Huminsäure

In *Abbildung 59* ist die nach der Desorption verbliebene adsorbierte Menge Zink bzw. Zink-Humat in nmol/g Granit gegen die Desorptionszeit in h aufgetragen.

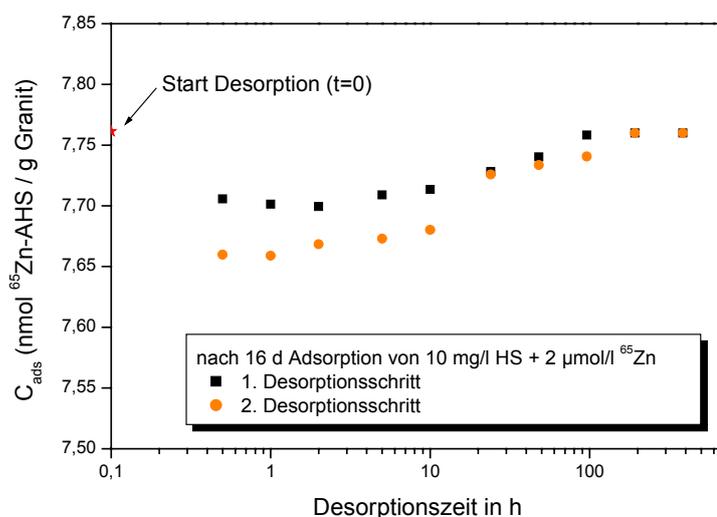


Abb. 59: Zeitabhängige Abnahme von an Granit adsorbiertem $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}^{2+}$ bei pH 6 in Anwesenheit von Aldrich-Huminsäure

Bei Anwesenheit von Huminsäure liegt die zuvor adsorbierte Menge an Zink und Zink-Humat in einem Bereich ähnlich dem im binären System ohne Huminsäure mit einem Zink-Gehalt von 7,76 nmol/g. In diesem ternären System kommt es beim ersten Desorptionsschritt zuerst zu einer unvollständigen Desorption mit irreversiblen Anteilen, der eine erneute Adsorption folgt, die sich als stärker erweist als die Desorption selbst. Somit geht ein Teil der desorbierten Huminsäure nach 10 h wieder an den Granit und die komplette Menge an Huminsäure ist am Ende des Experimentes bereits nach 100 h wieder vollständig adsorbiert.

Statt dessen wäre jedoch auch eine Adsorption an der Gefäßwand denkbar, welche ebenfalls eine Verringerung der messbaren HS-Menge zur Folge hätte. Der Zweite Desorptionsschritt erweist sich als etwas effektiver, es kommt zu einer stärkeren Desorption, welche fast parallel zum ersten Schritt verläuft. Bei den schwachen Bindungsstellen > 10 h ist demnach keine Irreversibilität der Adsorption zu finden. Auch hier wurden für beide Reaktionsschritte zusammen ein $k_{3+HS} = 0,004 \pm 0,001 \text{ h}^{-1}$ mittels monoexponentiellem Fit ermittelt. Bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetzter Substanz ist die Desorption jedoch nicht signifikant.

4.2.5 Zusammenfassung der zeitabhängigen Ad-/ Desorptionsstudien

Der benötigte Umfang der geochemischen Wechselwirkungsstudien erforderte eine Begrenzung der Einstellzeiten auf ein vernünftiges Maß, was mit Erkenntnissen aus Langzeituntersuchungen bezüglich der Abweichung vom Gleichgewichtswert zulässig ist.

Experimentelle Randbedingungen:

- Desorption mit Analoglösung (NaClO_4)
- identischer pH 6 für Ad-/ Desorption
- identische Wechselwirkungskomponenten ($[^{14}\text{C}]\text{AHS}$, ^{65}Zn , $^{65}\text{Zn} / \text{AHS}$)
- vergleichbare Konzentrationsverhältnisse der Systemkomponenten

Ziele der Gegenüberstellung:

- Beobachtung der Einstellung des jeweiligen Gleichgewichtes
- Quantifizierung des Anteils permanent adsorbierter Menge im Rahmen der experimentellen Dauer und den spezifizierten Randbedingungen

Zeitabhängige Ad-/Desorption von ^{14}C -markierter Aldrich-Huminsäure an Granit (Steinbachtal) im Überblick

Für die Gegenüberstellung (*Abb. 60*) von zeitabhängigen Adsorptions- und Desorptionsstudien wurden die Ergebnisse in Prozent umgerechnet und die adsorbierte Menge $[^{14}\text{C}]\text{AHS}$ an Granit gegen die Zeit in h aufgetragen.

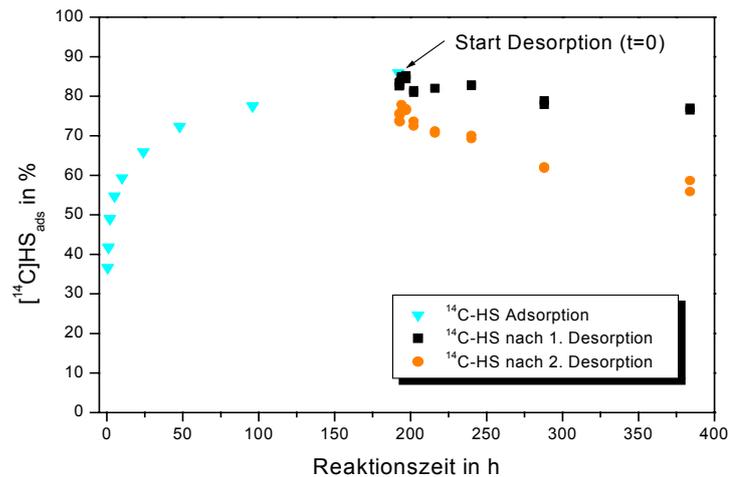


Abb. 60: Adsorption und Desorption von $[^{14}\text{C}]\text{AHS}$ an Granit bei pH 6 in Abhängigkeit von der Zeit

In der Darstellung fällt auf, dass die Desorption deutlich langsamer als die Adsorption verläuft, da es gleichzeitig zu einer erneuten Adsorption kommt, die den Prozess verlangsamt. Die Adsorption ist teilweise reversibel. Die Geschwindigkeitskonstante k_{ads} ist mit $0,43 \text{ h}^{-1}$ größer, als k_{des} mit $0,2$ (Tab. 29).

Mit Ad-/Desorptionsstudien über einen Zeitraum von 200 h bzw. 400 h wurde außerdem gezeigt, dass am Ende einer jeden Zeitreihe weder für die Adsorption noch für die Desorption (zwei Zeitserien) die Systeme im Gleichgewicht sind. Für den ersten Desorptionsschritt sind bei $t < 0,5 \text{ h}$ weniger als 5 % desorbiert, für 200 h sind es $< 20 \%$. Im zweiten Desorptionsschritt sind nach 400 h Stunden ca. 30 % wieder in Lösung.

Zeitabhängige Ad-/Desorption von Zink an Granit (Steinbachtal) im Überblick

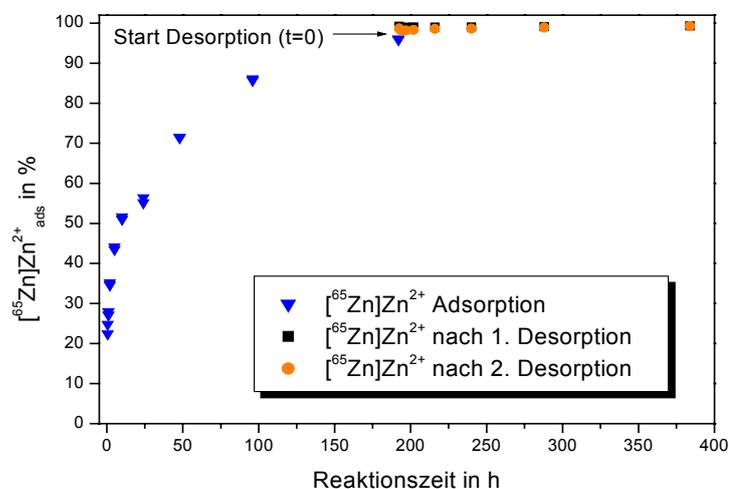


Abb. 61: Adsorption und Desorption von $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}$ an Granit bei pH 6 in Abhängigkeit von der Zeit

In *Abbildung 61* ist die prozentual adsorbierte Menge $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}$ an Granit gegen die Zeit in h aufgetragen.

In den Ad- / Desorptionsstudien kommt es zuerst zu einem Anstieg der adsorbierten Menge Zink bis über 90 %. In der Gesamtheit betrachtet ist die Adsorption als permanent im zeitlichen Rahmen des Experimentes von 400 h zu bezeichnen, da eine Desorption nicht beobachtet werden konnte.

Zeitabhängige Ad- / Desorption von Zink mit Aldrich-Huminsäure an Granit (Steinbachtal) im Überblick

In *Abbildung 62* ist die prozentual adsorbierte Menge $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}$ im ternären System an Granit gegen die Zeit in h aufgetragen.

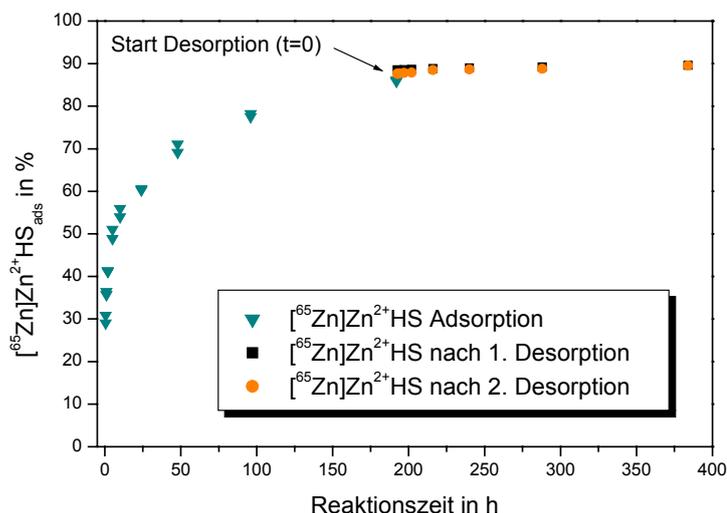


Abb. 62: Adsorption und Desorption von $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}$ und Zink-AHS an Granit bei pH 6 in Abhängigkeit von der Zeit

In diesem System kommt es ebenfalls zuerst zu einem Anstieg der adsorbierten Menge Zink und Zink-Humat, die durch die Anwesenheit der Huminsäure stärker ausgeprägt ist als im binären System. Die anschließende Desorptionsstudie zeigt, dass die Desorption im Vergleich zur Adsorption wie im binären System ebenfalls nicht signifikant ist und als permanent angesehen werden kann.

Solange nur die Huminsäure desorbiert, ist die Adsorption nicht permanent. Sobald jedoch Komplexe mit Metallionen oder nur Metallionen vorliegen, gibt es keine Desorption. Das heißt, die Adsorption ist permanent im Rahmen der experimentellen Parameter.

Adsorption				
System	k_1 in h^{-1}	k_2 in h^{-1}	k_1 in s^{-1}	k_2 in s^{-1}
HS an Granit	$0,43 \pm 0,07$	$0,01 \pm 0,001$	1552	39
Zn an Granit	$0,47 \pm 0,06$	$0,02 \pm 0,001$	1706	54
Zn/HS an Granit	$0,29 \pm 0,05$	$0,01 \pm 0,0001$	1062	252
Desorption				
System	$k_{3 \text{ 1.Des.}}$ in h^{-1}	$k_{3 \text{ 2.Des.}}$ in h^{-1}	$k_{3 \text{ 1.Des.}}$ in s^{-1}	$k_{3 \text{ 2.Des.}}$ in s^{-1}
HS an Granit	$0,02 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$	58	47
Zn an Granit	$0,004 \pm 0,0002$	$0,004 \pm 0,0002$	15	15
Zn/HS an Granit	$0,004 \pm 0,0002$	$0,004 \pm 0,0005$	15	15

Tab. 30: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten für Adsorption und Desorption

In *Tabelle 30* ist der Unterschied der Geschwindigkeitskonstanten zwischen initialer Adsorption und der nicht signifikanten Desorption zu sehen.

4.2.6 Zeitabhängiger Traceraustausch im binären System [^{14}C]-Aldrich-HS / Granit (Steinbachtal)

Für den zeitabhängigen Traceraustausch bei pH 6 wurde der Granit 16 Tage mit [^{14}C] Huminsäure geschüttelt. Nach dieser Zeit wurde für alle Systeme durch Messung des Überstandes die Menge an adsorbierter [^{14}C]HS auf der Geomatrix bestimmt. Die gleiche Menge wurde durch unmarkierte Huminsäure ausgetauscht, um die Dynamik des Gleichgewichtes durch den Austausch von bereits adsorbierter Huminsäure und die Neubelegung von möglichen Bindungsplätzen zu beobachten. Der Traceraustausch wurde über einen Zeitraum von 1 - 400 h durchgeführt. Im Experiment gab es keine Konzentrationsänderung, da immer mit der gleichen Huminsäurekonzentration gearbeitet wurde. Daraus folgt, dass der Austausch nicht durch einen Konzentrationsgradienten angetrieben wurde.

In *Abbildung 63* ist die prozentual adsorbierte Menge an [^{14}C]Aldrich-Huminsäure gegen die Reaktionszeit in h aufgetragen. Im Zeitbereich von 1 - 10 h ist ein relativ schneller Austausch zu sehen, der sich bis 90 h Wechselwirkungszeit verlangsamt, bzw. zum Erliegen kommt. Bezieht man in die vorher beschriebenen Ergebnisse der Ad-/ Desorptionsstudien den Traceraustausch mit ein, dann ist zwar ein Austausch erkennbar, jedoch liegt dieser innerhalb eines nicht signifikanten Prozentsatzes. Traceraustausch ist daher nicht die Ursache für die Verlangsamung von Adsorptions- bzw. Desorptionsprozessen.

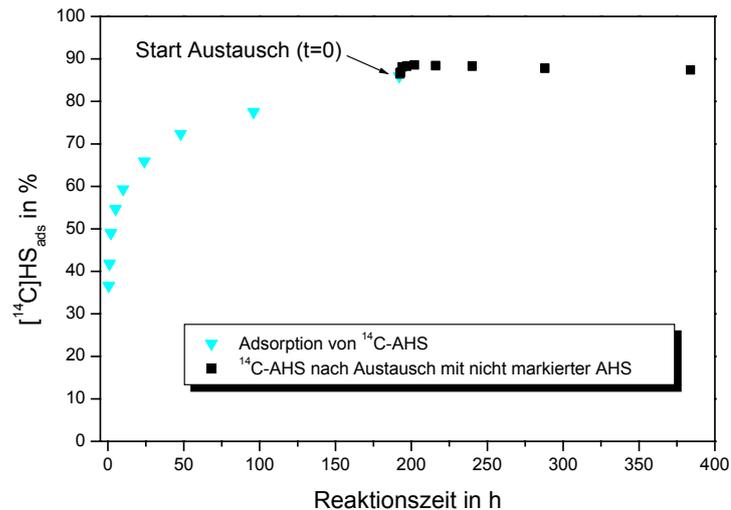


Abb. 63: Zeitabhängige Adsorption von [¹⁴C]Aldrich-Huminsäure und anschließender Traceraustausch mit unmarkierter Huminsäure an Granit bei pH 6

Die Beantwortung der Frage, ob eine permanente Adsorption vorliegt, ist immer nur in der vorgegebener Zeitskala des Experimentes möglich, da Ad-/Desorption zeitabhängige Prozesse sind.

4.3 Korrelation der Messdaten mit Modellen im Batchexperiment

4.3.1 Oberflächenkomplexierung - Surface Complexation Model (SCM) von Zink an Granit (Steinbachtal)

Für die Beschreibung der Oberflächenkomplexierung bei Adsorption von Metallen an Geomatrices wurde exemplarisch für das binäre System Zink / Granit das Surface Complexation Model (*Kapitel 2.6.3*) angewandt. Die Herangehensweise folgt der Beschreibung nach *Hohl / Stumm (1976)*. Dieses Modell kann nicht für ternäre Systeme verwendet werden.

Um die experimentellen Daten mit dem SCM zu kombinieren, wurden die beiden Oberflächenkomplexierungskonstanten, $-\log K_{Zn1} = 3,43 \pm 0,20$ und $-\log K_{Zn2} = 6,29 \pm 0,83$, mittels Titration des Granits bestimmt. (*Kapitel 2.6.3*) In *Abbildung 64* ist die aus den experimentellen Daten berechnete Speziesverteilung mittels SCM für die Oberflächenkomplexierung von Zink an Granit in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Vergleich mit den Messwerten zu sehen.

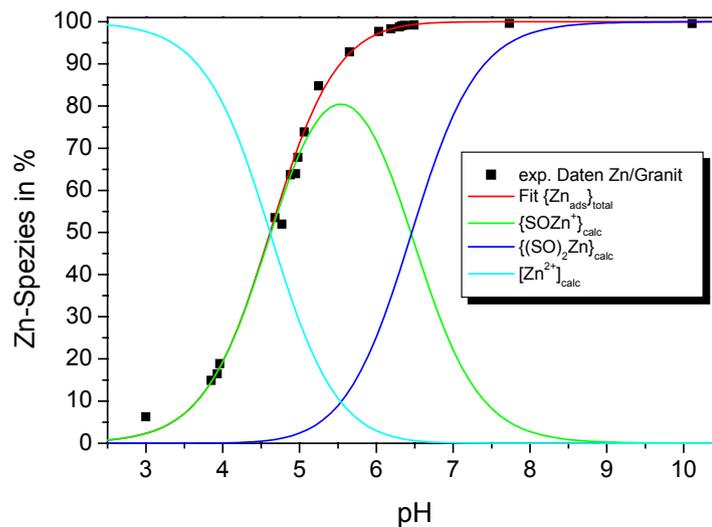


Abb. 64: Gemessene pH-abhängige Adsorption von Zink an Granit und Modellierung aller Spezies nach dem Surface Complexation Model (SCM)

Die rote Kurve stellt die Modellkurve aus den Messwerten der adsorbierten Zinkspezies dar. Diese werden mittels SCM in weitere Kurven zerlegt (grün und blau), um die auftretenden einzelnen Spezies zu quantifizieren. Ab $\text{pH} > 3$ bildet sich die monodentate SOZn^+ -Spezies, mit einem Maximum bei $\text{pH} 5,5$. Diese wird ab $\text{pH} 5$ von der bidentaten $(\text{SO})_2\text{Zn}$ -Spezies sukzessive verdrängt. Ab $\text{pH} > 8$ ist die bidentate Spezies die alleinig vorkommende Zinkspezies, das heißt, das Zink liegt in dieser Form vollständig adsorbiert vor. Das Modell bestätigt die experimentellen Daten. Es ermöglicht eine Betrachtung weiterer Spezies, die an der Oberflächenkomplexierung beteiligt sind.

4.3.2 Übertragbarkeit binärer auf ternäre Systeme im Batch-Experiment mit dem Linear Additive Model (LAM)

pH-abhängiger Vergleich:

Die aus den binären Systemen Zn/Huminsäure, Huminsäure/Granit und Zn/Granit erhaltenen Verteilungskoeffizienten wurden in das LAM (Lippold et al., 2009; Samadfam et al., 1998) für das ternäre System eingesetzt und mit den experimentellen Daten des ternären Systems (Zn / Huminsäure / Granit) in Abhängigkeit vom pH-Wert (4 - 9) verglichen (Heidmann, 2004). In *Abbildung 65* aufgetragen ist der K_D -Wert gegen den pH-Wert, sowohl für die experimentellen Daten des ternären Systems als auch für die Kombination der binären Systeme des gerechneten Modells.

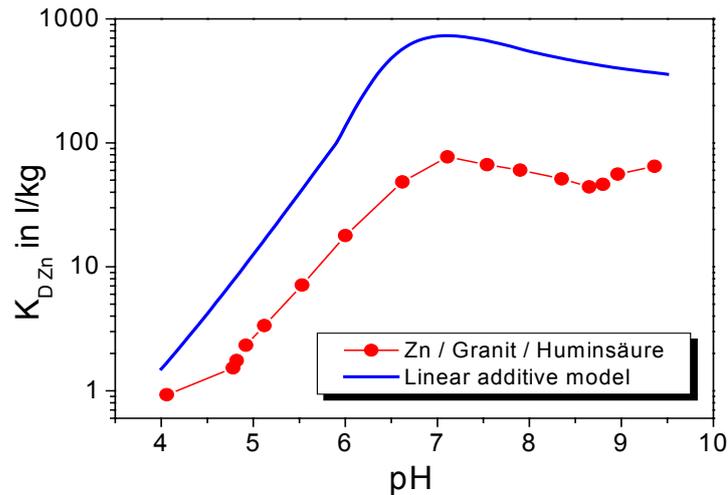


Abb. 65: Vergleich der experimentellen $K_{D,Zn}$ -Werte im System Zn / HS / Granit mit dem LAM in Abhängigkeit vom pH-Wert

Der Vergleich zeigt einen parallelen Verlauf der experimentellen und der gerechneten Daten mit einem jeweiligen Maximum der $K_{D,Zn}$ -Werte bei pH 7. Das Niveau der mit dem LAM berechneten $K_{D,Zn}$ -Werte liegt bis zu einer Größenordnung höher, als das der experimentellen Daten. Möglicherweise erklärt sich diese systematische Überbewertung der Zinkadsorption aus der Bindung des Zink-Humates an Granit, da beim experimentellen Vorgehen im ternären System Zink und komplexiertes Zink-Humat zur Geomatrix hinzugegeben wurden. Auch *Samadfam et al. (1998)* beschreiben eine Überschätzung pH-abhängiger Daten im ternären System durch das LAM, geben jedoch eine Übereinstimmung der Trends wieder. Für die Modellkurve in *Abbildung 65* wurde von einer kontinuierlichen Verteilung in 0,05 pH-Sprüngen für einen glatten Verlauf der Kurve ausgegangen.

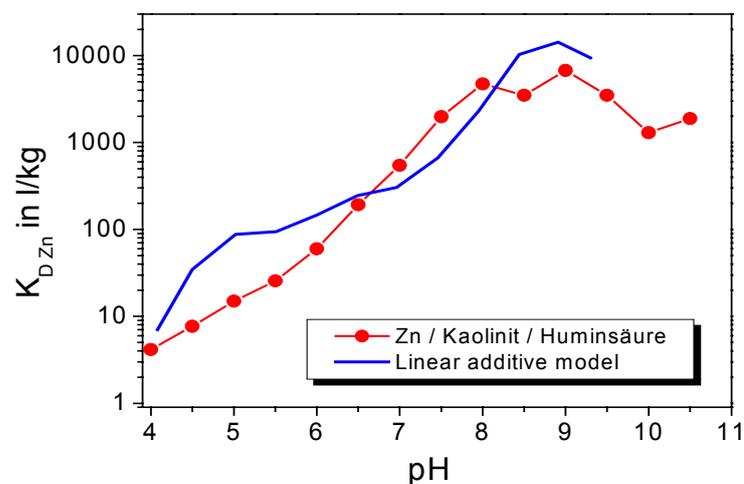


Abb. 66: Vergleich der experimentellen $K_{D,Zn}$ -Werte im System Zn / HS / Kaolinit mit dem LAM in Abhängigkeit vom pH-Wert

Im System Zink / HS / Kaolinit (*Abb. 66*) überschneiden sich die experimentellen und die gerechneten Daten an zwei Stellen bei pH 6,5 und pH 8. Das Maximum der experimentellen $K_{D,Zn}$ -Werte liegt bei pH 8 - 9 in guter Übereinstimmung mit den gerechneten Daten bei pH 8,5. Der pH-Bereich > 9 kann rechnerisch nicht überprüft werden, da in einem binären System diese pH-Werte nicht erfasst wurden. Für niedrige pH-Werte (pH 4 - 6) weicht der allgemeine Trend ab. Es zeigt sich, dass es sowohl zu einer Über-, als auch einer Unterschreitung des $K_{D,Zn}$ -Wertes im Vergleich mit dem LAM kommt. Für das Modell wurde punktuell von 0,5 pH-Sprüngen ausgegangen. Quantitativ wird nach *Lippold et al. (2009)* die Metallverteilung in ternären Systemen durch eine direkte Verknüpfung von Daten binärer Randsysteme (kombiniertes K_D -Modell) nicht adäquat beschrieben. *Heidmann (2004)* gibt dagegen an, dass sich die Adsorption von zweiwertigen Schwermetallen wie Cu und Pb an Kaolinit bei Anwesenheit von Fulvinsäure für den pH-Bereich zwischen 6 und 7 sehr wohl mit einem linear additiven Modellansatz beschreiben lässt. Genau in diesem Bereich liegt auch der Kreuzungspunkt zwischen Modellkurve und experimentellen Daten in *Abbildung 66*.

Zeitabhängiger Vergleich:

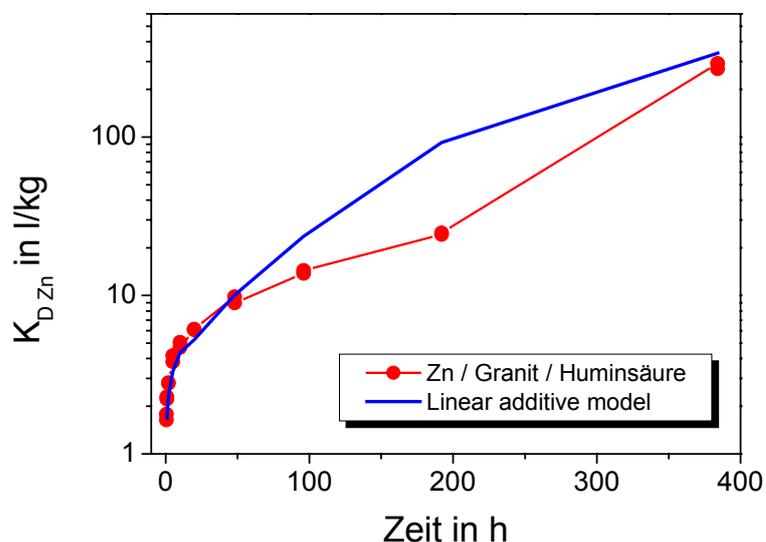


Abb. 67: Vergleich der experimentellen $K_{D,Zn}$ -Werte im System Zn / HS / Granit mit dem LAM bei pH 6 in Abhängigkeit von der Zeit

Der $K_{D,Zn}$ -Wert im ternären System Zn / HS / Granit in Abhängigkeit von der Zeit steigt innerhalb der ersten 384 h um $2 \frac{1}{2}$ Größenordnungen von 1,8 auf 300 l/kg an (*Abb. 67*).

Betrachtet man die beiden Datensätze, so ist eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Linear Additive Model sowohl im Kurzzeitbereich < 48 h, als auch im Langzeitbereich bis 384 h zu sehen. Eine Abweichung zwischen den Datensätzen gibt es bei ca. 200 h. Hier überhöht das LAM den gemessenen $K_{D,Zn}$ -Wert um knapp eine Größenordnung.

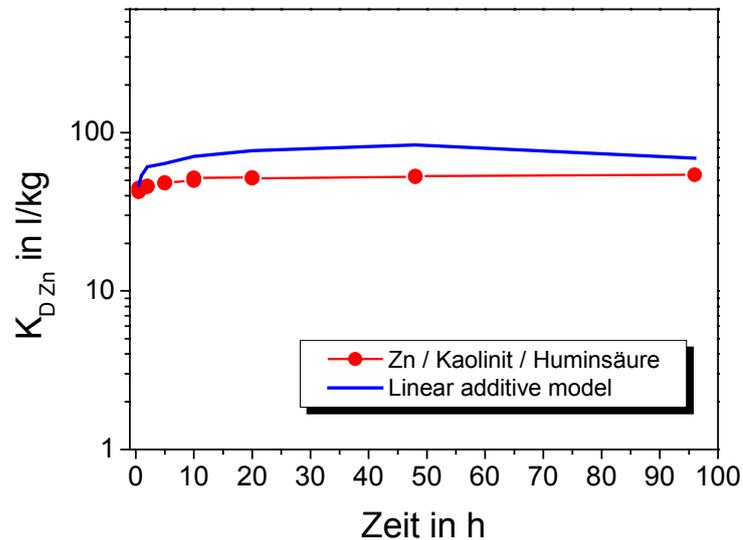


Abb. 68: Vergleich der experimentellen $K_{D,Zn}$ -Werte im System Zn / HS / Kaolinit mit dem LAM bei pH 6 in Abhängigkeit von der Zeit

Innerhalb der beobachteten ersten 100 h des ternären Systems Zn / HS / Kaolinit (Abb. 68) verändert sich weder der gemessene, noch der mittels LAM bestimmte $K_{D,Zn}$ -Wert signifikant. Der Vergleich der zeitabhängigen Daten zeigt zudem, dass diese $K_{D,Zn}$ -Werte nicht wesentlich voneinander abweichen. Dies gilt sowohl für die ersten 5 h als auch für den gesamten Verlauf. Der Anfangspunkt bei $t = 0,5$ h ist für Modell und experimentelle Daten fast identisch. Für eine quantitative Metallverteilung der in dieser Arbeit untersuchten ternären Systeme ergibt sich eine direkte Verknüpfung von Daten der binären Randsysteme (kombiniertes K_D -Modell) für die Zeit nur unter den vorliegenden Bedingungen.

4.4 Säulendurchflusseexperimente

Die Kinetik von Systemen prägt sich besonders in Säulenversuchen aus, da es gerade in diesen Systemen ständig zu Austauschprozessen kommen kann. Damit bildet der Säulenversuch eine Erweiterung zum Batch. Entsprechend kompliziert und oftmals unvollständig sind Modellbeschreibungen in der Literatur. Aufgrund der bereits untersuchten, geochemischen Wechselwirkungen, sowie deren Kinetik, kann es in experimentellen Säulen zu wechselseitigen Prozesskopplungen kommen. Diese Wechselwirkungen bestimmen den Grad der Verzögerung des Transportes von gelösten oder komplexierten Komponenten des Systems. Je mehr Wechselwirkungen vorhanden sind, desto verzögerter ist der Transport. Die Retardation (Verzögerung) wurde mit Hilfe des Zeitpunktes vom Kurvenmaximum eines konservativen und des reaktiven Tracers ermittelt. Ziel der Untersuchungen war es zu bestimmen:

3. Wie relevant die Parameter

- pH-Wert
- Konkurrenz durch Huminstoffe
- Wertigkeit des Metalls
- Zeit

Einfluss auf die Retardation in Systemen nehmen.

In *Abbildung 69* ist die Vorgehensweise für Säulenexperimente in einem Flussbild dargestellt.

Für die Durchflussversuche wurden jeweils zwei binäre und ein ternäres System in Abhängigkeit vom pH-Wert untersucht. Das Säulensystem musste im Vorfeld 2 - 3 Tage im zu untersuchenden pH-Bereich vorkonditioniert werden. Die Ergebnisse waren im Anschluss an die Experimente einer Zeitkorrektur zu unterziehen (*Kapitel 3.3.3*).

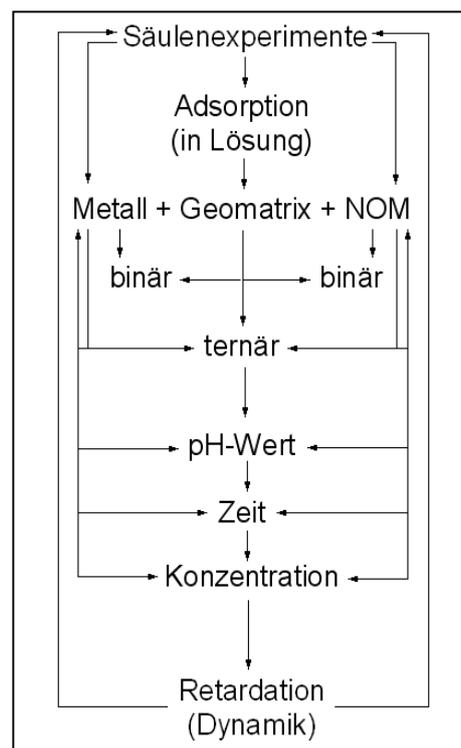


Abb. 69: Flussbild der Vorgehensweise und Bewertung von Durchflusseexperimenten

4.4.1 Experiment mit Natrium-Bromid (NaBr) als konservativem Tracer

Da Schwermetalle und Huminstoffe Wechselwirkungen mit der Geomatrix zeigen, wurde ein sogenannter konservativer Tracer zur Bestimmung der hydrodynamischen Eigenschaften der Säulenversuche eingesetzt. Man nimmt hierbei an, dass dieser Tracer keinerlei Wechselwirkungen mit der Geomatrix eingeht (Kuhl, 2004; Mayer et al., 1998).

Für diese Versuche wurde 5 M Natrium-Iodid und 5 M Natrium-Bromid (Delbrück, 1997, Schmidt, 1996) verwendet. Dabei zeigte sich, dass Natrium-Jodid stärkere Wechselwirkungen eingeht, als die im Experiment eingesetzten, Schwermetalle und Huminstoffe und aus diesem Grund nicht geeignet war. Auch das Natrium-Bromid passierte die Granitsäule nicht wechselwirkungsfrei. Das Signal wurde mittels UV- und Leitfähigkeitsdetektion gemessen.

Abbildung 70 zeigt die mit verschiedenen Messverfahren bestimmten Ergebnisse des Säulendurchbruchs in einer mit Granit (0,2 - 0,3 mm) gefüllten Säule im Vergleich.

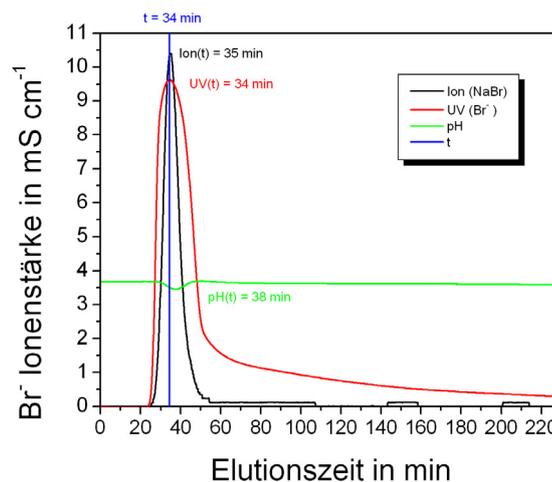


Abb. 70: Experimentelle Durchbruchkurve für Natrium-Bromid an einer 13,5 cm langen mit Granitgranulat (0,2-0,3 mm) gefüllten Säule, UV-Signal, pH-Wert und Ionenstärke

Die Daten wurden mittels einer Kalibrationsreihe verschiedener NaBr-Konzentrationen und der experimentell bestimmten Dichte des Granits abgeglichen. Aufgetragen ist die Ionenstärke in mS cm^{-1} gegen die Elutionszeit für Natrium-Bromid. Zusätzlich sind die Kurven von UV-Signal und pH-Wert im Diagramm dargestellt. Das Peakmaximum tritt zum Zeitpunkt $t = 34$ min auf und gibt einen Richtwert für die nachfolgenden Durchbruchkurven an, zu welchem Zeitpunkt ein ähnlicher Tracer mit geringen bzw. ohne Wechselwirkungen die Granitsäule passieren sollte. Auch Hanna et al. (2010) geben einen ähnlichen Zeitpunkt an, an der die Durchbruchkurve für NaBr ihr Maximum hat.

4.4.2 pH-abhängige Adsorptionsstudien an Granit (Steinbachtal) im Säulenexperiment

Die Aufgabe von 100 µl des radioaktiven Tracers erfolgte in einmaliger Injektion. Das gesamte Säulensystem wurde anschließend kontinuierlich mit 0,1 M NaClO₄-Lösung und 0,01 M MES bzw. HEPES als Puffersubstanz (*siehe Kapitel 3.2.2*) im zu untersuchenden pH-Bereich gespült.

Nach 4 - 7 Tagen Versuchsdauer für die pH-abhängigen Adsorptionsstudien wurde die Säule mit Elutionslösung pH 2,5 zur Entfernung des [⁶⁵Zn]Zn²⁺ bzw. mit Lösung pH 11 zur Entfernung der Huminsäure desorbiert. Im Fall des ternären Systems wurden beide pH-Werte nacheinander eingesetzt (*Beispiel eines Gesamtchromatogrammes in Abb. 75*). Dies diente der Bilanzierung wie viel an Tracersubstanz irreversibel auf der Geomatrix verbleibt.

Anhand des Wiedererhaltes der Tracerlösungen bzw. der Retardation in Abhängigkeit der Parameter (pH-Wert, Wertigkeit der Metallionen, Konkurrenz im ternären System) können Aussagen über den Anteil permanenter Adsorption und Wechselwirkungen getroffen werden.

Durchbruchkurve – pH-abhängige Adsorption von ¹⁴C-markierter Aldrich-Huminsäure an Granit (Steinbachtal) im Säulenversuch (Wiedererhalte)

Im binären System ¹⁴C-AHS / Granit war es möglich, Experimente für einen breiten pH-Bereich durchzuführen. Dafür wurde eine Huminsäurekonzentration von 50 mg/l eingesetzt. Aufgetragen ist die eluierte Menge an ¹⁴C-markierter Aldrich-Huminsäure in µg/l gegen die Elutionszeit in min.

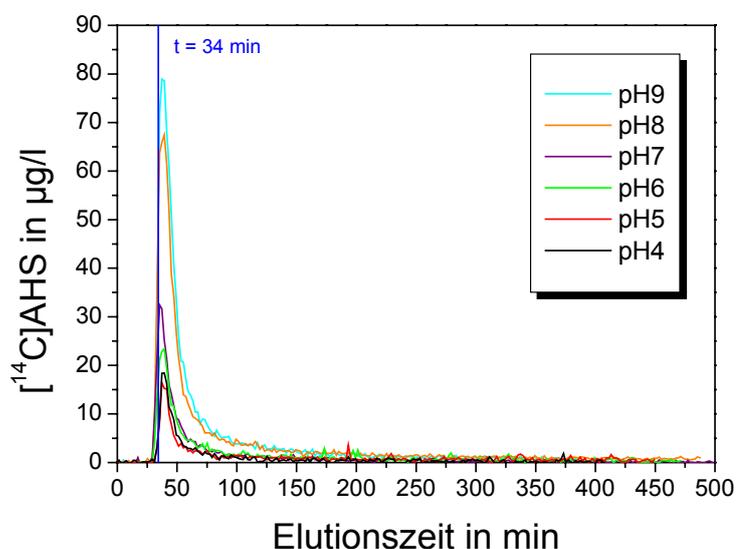


Abb. 71: pH-abhängiger Säulendurchbruch von [¹⁴C]Aldrich-Huminsäure in einer Granitsäule

Wie in *Abbildung 71* zu sehen, nimmt die Adsorption auf der Säule mit abnehmendem pH-Wert zu, was sich durch sukzessiv kleiner werdende Flächen unter den Kurven (Integrale) zeigt. Die einzelnen Maxima der Durchbruchkurven befinden sich an der selben Stelle (gleiche Retardationszeit), besitzen jedoch eine variierte Peakhöhe. Ab pH 7 verringert sich die Peakbreite. Die Peakmaxima sind in *Tabelle 31* aufgeführt. Je niedriger der pH-Wert ist, desto mehr ^{14}C -markierte Huminsäure wird auf dem Granit adsorbiert. Dies ist dadurch zu erklären, dass es zur Protonierung der funktionellen Gruppen der Huminsäure kommt. Das heißt die effektive Ladung des Huminstoffmoleküls nimmt ab, das Molekül wird hydrophober und reagiert mit der ebenfalls hydrophoben Oberfläche des Granits (*Stevenson, 1994*).

Je kleiner der pH-Wert wird, desto mehr Huminsäure adsorbiert auf der Geomatrix. Dabei kommt es zwischen pH 7 und 6 zu einer deutlichen Abnahme, wobei das auch mit dem natürlichen pH 6 des Granits und dessen Puffereigenschaften zu begründen ist. Auch liegen ab pH 7, in jedem Fall jedoch bei pH 8 vor allem die Carboxylgruppen deprotoniert vor. Wie in *Abbildung 71* erkennbar, zeigt die Huminsäure insgesamt mehr Wechselwirkungen als das NaBr und eluiert später von der Säule.

Um den unteren pH-Bereich zwischen 7 und 4 besser betrachten zu können, wurde eine Vergrößerung des entsprechenden Ausschnitts der Darstellung erzeugt (*Abb. 72*). In der ist zu sehen, dass der Adsorptionsverlauf bei pH 4 im Rahmen der Messfehler ähnlich wie bei pH 5 ist. Entscheidend ist hier das Integral unterhalb der Kurven und der höhere Wiedererhalt bei pH 5 von 4,1 % (pH 4 - 3,3 %).

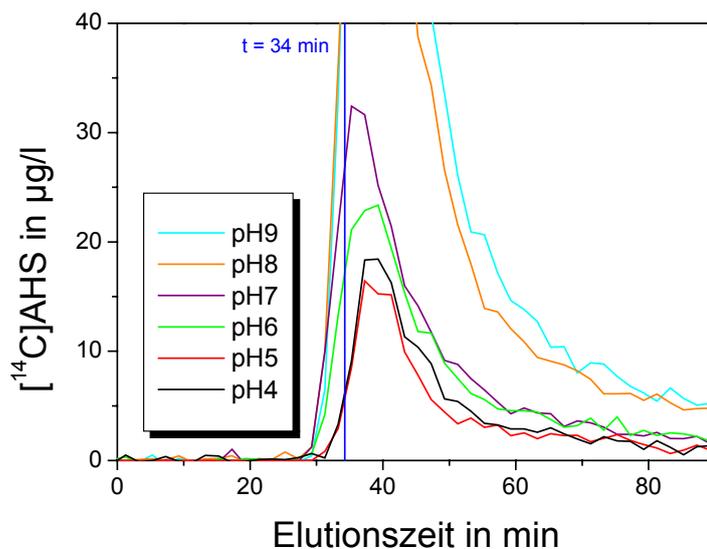


Abb. 72: Ausschnitt des pH-abhängigen Säulendurchbruchs von $[^{14}\text{C}]$ Aldrich-HS in einer Granitsäule

Bei pH-Werten $< \text{pH } 4$ kommt es bereits beim Ansatz zu einer Ausflockung der Huminsäure.

Von der Granitsäule eluiert dabei kein Material, sondern verbleibt aufgrund von Filtrationseffekten am Säuleneingang. Da nach der Ausflockung kein binäres Zweiphasensystem (fest / flüssig) mehr vorliegt, erfolgte keine weitere Betrachtung unterhalb von pH 4. Die ermittelten Parameter sind in *Tabelle 31* aufgeführt.

pH-Wert	Wiedererhalt in %	Peakmaxima in min	Peakmaxima in µg/l	Retardation t/t ₀
9	15,7	37,3	79,0	1,08
8	15,0	39,3	67,4	1,15
7	5,8	35,3	32,4	1,03
6	5,9	36,3	23,4	1,08
5	4,1	37,3	16,4	1,09
4	3,3	39,3	18,4	1,15

Tab. 31: Ermittelte Peakparameter für Säulendurchbruch [¹⁴C]HS Aldrich an Granit

Die Retardation war mit $t/t_0 = 1,10 \pm 0,05$ min nahezu konstant innerhalb der reaktiven Tracersubstanzen. Durch zunehmende Adsorption aufgrund vermehrter Wechselwirkungen ist mit abnehmendem pH-Wert ein geringerer Wiedererhalt von ¹⁴C-markierter Huminsäure zu beobachten.

Durchbruchkurven - Sorption von Zink an Granit (Steinbachtal) im Säulenversuch in Ab- und Anwesenheit von Aldrich-Huminsäure im Vergleich

Sowohl im binären System [⁶⁵Zn]Zn an Granit, als auch im ternären System bei Anwesenheit von Huminsäure ist es nur möglich die Durchbruchkurven für pH 4 - 6 zu zeigen. Bei höheren pH-Werten verbleibt in den Experimenten die gesamte injizierte Zinkmenge bzw. Zink-Humat auf der Säule. Dies geschieht, da ab pH 6 Hydrolyse einsetzt, welche oberhalb dieses pH-Wertes stärkeren Einfluss hat als die, bei höheren pH-Werten einsetzende, Komplexierung der Huminsäure (*siehe Speziationsrechnung Kapitel 4.1.1*). Im binären System ohne Huminsäure werden die gebildeten Hydroxidspezies bereits bei pH 6 zurückgehalten.

Es wurde eine Zink-Konzentration von 0,1 mmol/l eingesetzt und insgesamt 100 µl injiziert. Im ternären System wird das Zink mit 75,3 mg/l Huminsäure für 24 h zur Komplexierung zum Zink-Humat in Kontakt gebracht. Aufgetragen ist die adsorbierte Menge an [⁶⁵Zn]Zn bzw. Zink-Humat in mol/l gegen die Elutionszeit in min.

In Abwesenheit von Aldrich-Huminsäure:

Die Durchbruchkurve (Abb. 73) im binären System zeigt die Retardation und Adsorption von Zink an Granit im Säulenversuch bei Abwesenheit von Huminsäure.

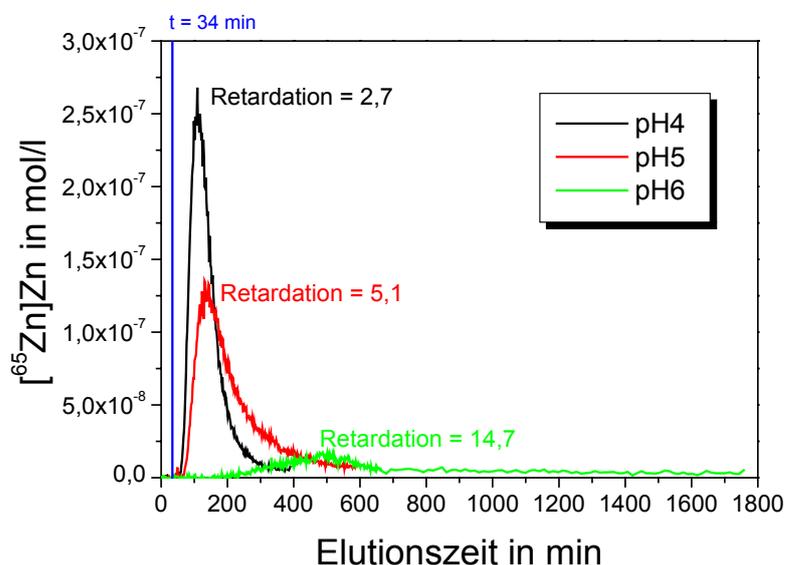


Abb. 73: Durchbruchkurven von $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}$ in einer Granitsäule in Abhängigkeit vom pH-Wert

Mit dem reaktiven Tracer $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}$ wird ein verzögerter Transport mit vermehrter Retardation beobachtet. Dieses Verhalten resultiert aus stärkeren Wechselwirkungen von Zink mit der Säulenmatrix. Im Gegensatz zu den Daten im binären System Huminsäure an Granit, nimmt die Adsorption mit steigendem pH-Wert erwartungsgemäß zu (Retardation $\text{pH } 4 < \text{pH } 5 < \text{pH } 6$). Ab pH 7 bis pH 9 ist die gesamte Menge an eingesetztem Zink vollständig adsorbiert. Die ermittelten Parameter sind in *Tabelle 32* aufgeführt.

pH-Wert	Wiedererhalt in %	Peakmaxima in min	Peakmaxima in mol/l	Retardation t/t_0
4	100,0	93,3	0,3 μmol	2,7
5	100,0	173,3	0,1 μmol	5,1
6	34,6	ca. 500	10 nmol	14,7

Tab. 32: Ermittelte Peakparameter für Säulendurchbruch $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}$ an Granit

In Anwesenheit von Aldrich-Huminsäure:

Die Durchbruchkurve in *Abbildung 74* zeigt die Adsorption von Zink an Granit bei Anwesenheit von Huminsäure (ternäres System).

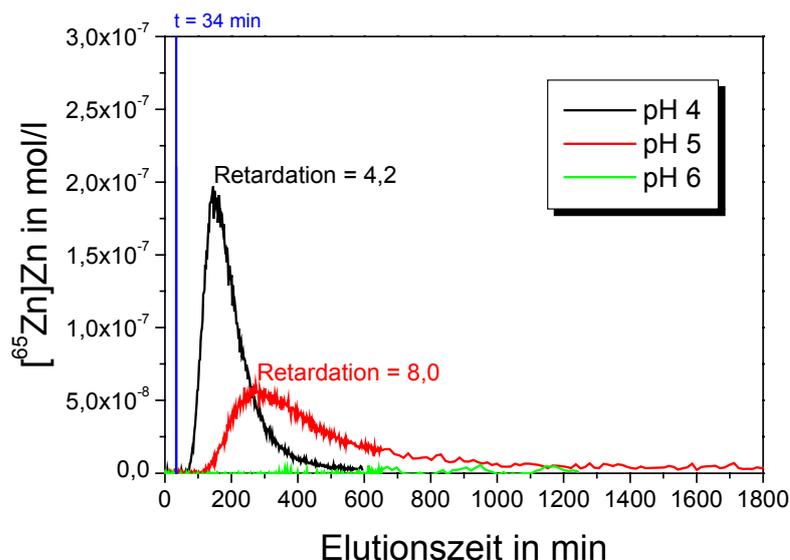


Abb. 74: Durchbruchkurven von $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}$ in einer Granitsäule in Abhängigkeit vom pH-Wert in Anwesenheit von Aldrich-Huminsäure

Im ternären System bei pH 4 und 5 ist ein deutlich verringerter Austrag des Zinks durch die Huminsäure erkennbar als bei Abwesenheit von Huminsäure. Der Wiedererhalt liegt mit 88,6 % und 79,9 % deutlich unter 100 % (Tab. 33). Ab pH 6 wird das Zink-Humat vollständig auf der Säule adsorbiert. Das Zink ist bei Anwesenheit von Aldrich-Huminsäure weniger mobil und die Retardation erhöht sich (Retardation pH 4 < Retardation pH 5). Im Vergleich binäres und ternäres System begünstigt die Huminsäure in diesem Fall eine Schadstoffsinke, da sie das Zink immobilisiert. Bei pH 4 ist der Einfluss der Huminsäure kleiner als bei pH 5. Die Anwesenheit von Huminsäure ist damit dem Einfluss des pH-Wertes nachgeordnet. Aufgrund der vollständigen Adsorption oberhalb von pH 6 kann nur ein schmaler pH-Bereich gezeigt und im ternären System für pH 6 kein t/t_0 ermittelt werden.

pH-Wert	Wiedererhalt in %	Peakmaxima in min	Peakmaxima in mol/l	Retardation t/t_0
4	88,6	145,3	0,2 nmol	4,2
5	79,9	273,3	60 nmol	8,0
6	1,66	/	/	/

Tab. 33: Ermittelte Peakparameter für Säulendurchbruch $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}$ an Granit bei Anwesenheit von Huminsäure

Die Desorption bei pH 11 und pH 2,5 dient nur der Quantifizierung des irreversibel gebundenen Materials und der Bilanzierung. Mit der Verschiebung auf pH 11 kann die Huminsäure bzw. das Zink-Humat desorbiert werden und auf pH 2,3 das Zink.

In *Abbildung 75* ist ein Gesamtchromatogramm als Beispiel dargestellt.

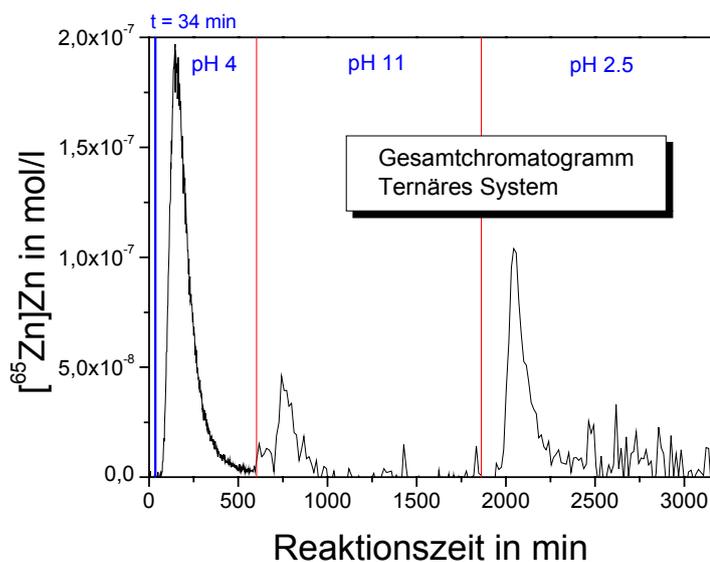


Abb. 75: Durchbruchkurven von [⁶⁵Zn]Zn an einer Granitsäule in Anwesenheit von Huminsäure bei pH 4 mit anschließender Kontrolldesorption der Säule bei pH 11 und 2,5 (Gesamtchromatogramm)

Durch diese pH-Wertverschiebungen ist eine partielle Remobilisierung der adsorbierten Schwermetallionen zu beobachten.

Durchbruchkurven - pH-abhängige Adsorption von Eisen an Granit (Steinbachtal) im Säulenversuch in Ab- und Anwesenheit von Fulvinsäure FS 3

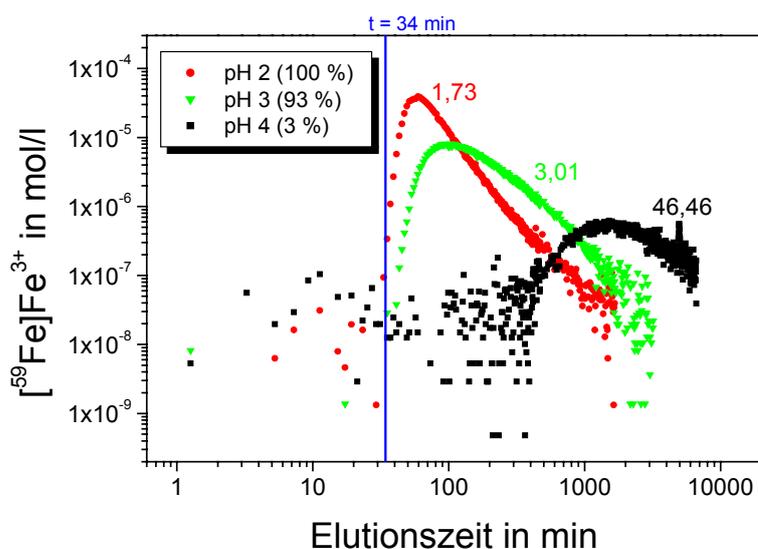


Abb. 76: Durchbruchkurven von [⁵⁹Fe]Fe in Abhängigkeit vom pH-Wert

Die pH-abhängigen Durchbruchkurven (Abb. 76) bei pH 2, 3 und 4 für Granit und einer Eisenkonzentration von 7,75 mmol/l ergaben $V_{\text{Fe}}/V_{\text{Pore}}$ -Werte von 1,7; 3,0 sowie 46,5. Die Wiedererhalte sind in Tabelle 34 zusammengefasst. In der Darstellung ist zur besseren Übersicht die adsorbierte Menge an $^{59}\text{Fe}]Fe$ in mol/l gegen die Elutionszeit in min doppelt logarithmisch aufgetragen.

Im diesem binären System $^{59}\text{Fe}]Fe$ an Granit verbleibt oberhalb von pH 4 in den Experimenten die gesamte Einmalinjektion an Eisen auf der Säule, da die Hydrolyse bereits ab pH 4 bzw. 4,5 einsetzt (Kapitel 4.1.3 Speziationsrechnung). Das heißt, dass ab pH 5 die gesamte Menge an eingesetztem Eisen vollständig adsorbiert ist. In diesem System nehmen sowohl Adsorption als auch Retardation (t/t_0) mit steigendem pH-Wert zu.

pH-Wert	Wiedererhalt in %	Peakmaxima in min	Peakmaxima in mol/l	Retardation t/t_0
2	100,0	59,3	40 μmol	1,7
3	92,9	103,3	8 μmol	3,0
4	3,3	1591,3	0,6 μmol	46,5

Tab. 34: Ermittelte Peakparameter für Säulendurchbruch $^{59}\text{Fe}]Fe$ an Granit

Nachfolgend sind die Durchbruchkurven des binären Systems bei verschiedenen pH-Werten im Einzelnen dargestellt.

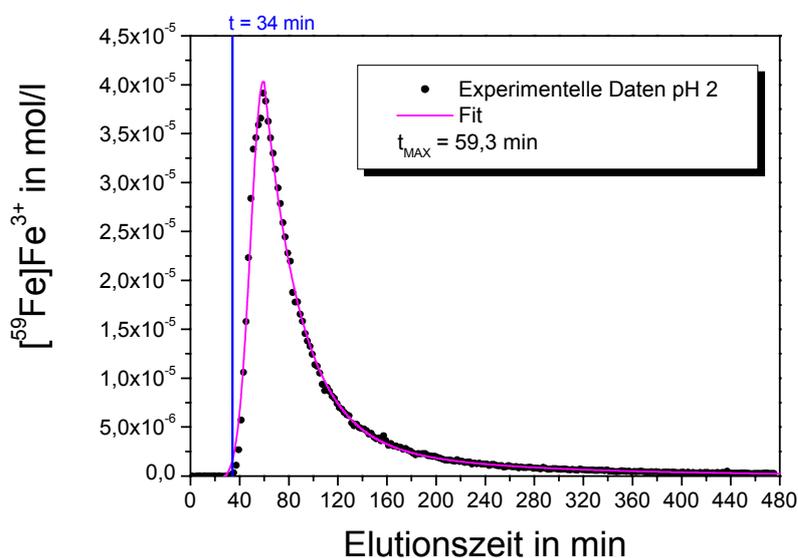


Abb. 77: Durchbruchkurve von $^{59}\text{Fe}]Fe$ an einer Granitsäule bei pH 2

Bei pH 2 (Abb. 77) kann ein Säulendurchbruch mit einem Maximum bei rund 59 min, $40 \mu\text{mol/l}$ Eisen und einem vergleichsweise geringen Tailing beobachtet werden. Nach etwa 370 Minuten ist die Kurve wieder im Bereich der Basislinie.

Der Wiedererhalt beträgt 100 % der injizierten Eisenmenge. Bereits in diesem niedrigen pH-Bereich kommt es durch Wechselwirkungen von Eisen mit der Geomatrix zu Retardation und damit zu verzögertem Transport.

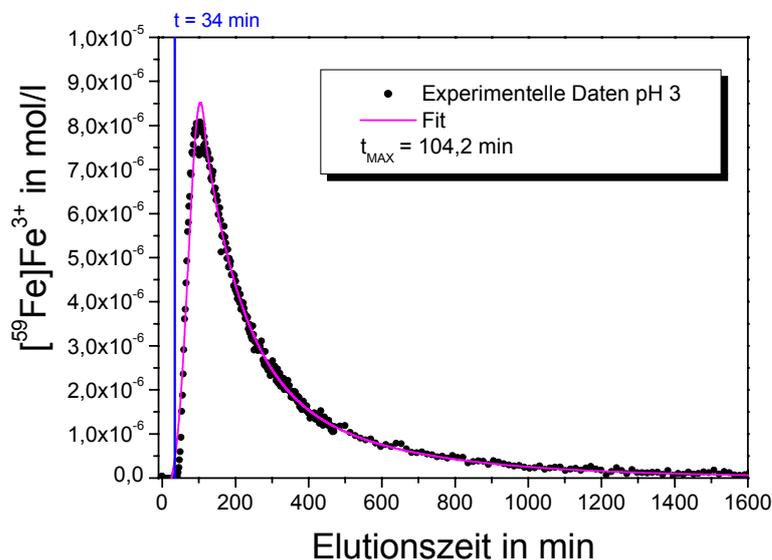


Abb. 78: Durchbruchkurve von $[^{59}\text{Fe}]\text{Fe}$ an einer Granitsäule bei pH 3

Bei pH 3 (Abb. 78) kommt der Durchbruch bei 103 min deutlich später, als bei pH 2. Das Maximum liegt für die experimentellen Daten in einem Bereich von $8\ \mu\text{mol/l}$ Eisen. Das Tailing ist hier ausgeprägter und erreicht in der beobachteten Experimentzeit nicht die Basislinie. Der Wiedererhalt liegt mit rund 93 % noch sehr nahe dem Wiedererhalt bei pH 2. Der Einfluss des pH-Wertes macht sich durch erhöhte Retardation bereits bemerkbar.

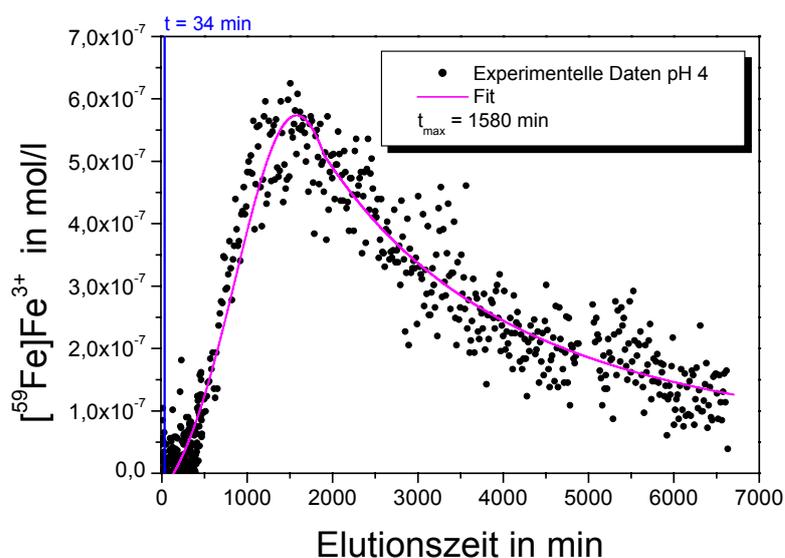


Abb. 79: Durchbruchkurve von $[^{59}\text{Fe}]\text{Fe}$ an einer Granitsäule bei pH 4

Bei pH 4 (*Abb. 79*) ist eine starke Streuung der experimentellen Daten zu sehen, welche einen Fit erschweren. Trotzdem ist ein Trend, mit einem späten Durchbruchmaximum bei 1591 Minuten und einem deutlichen Tailing erkennbar. Der Wiedererhalt an Eisen liegt bei rund 3 % (*Tab. 31*) bzw. bei 0,6 $\mu\text{mol/l}$ Eisen. Ab diesem pH-Wert sind die Wechselwirkungen mit der Geomatrix und die daraus resultierende Retardation (*Tab. 32*) mit $t/t_0 = 47$ sehr ausgeprägt.

Zusammenfassung:

Im dynamischen System der Säulenversuche liegt, wie in den Batchexperimenten auch, eine starke Abhängigkeit des Adsorptionsverhaltens vom pH-Wert vor. Beim Säulendurchbruch von Aldrich-Huminsäure an Granit (Steinbachtal) nimmt der Wiedererhalt der Tracerlösung mit abnehmendem pH-Wert ab, bei gleichbleibender Retardation. Die Durchbruchkurven von Zink bzw. Zink-Humat an Granit zeigen ebenfalls eine Abnahme des Wiedererhaltes mit zunehmendem pH-Wert, jedoch eine Zunahme der Retardation. Ebenso wie in den Batchversuchen ist die Adsorption für Metall und Huminstoffe entgegengesetzt pH-abhängig. Dieses Verhalten konnte im Vorfeld an einer Sandsäule ebenfalls beobachtet werden (*Mansel, 2007*) und war aufgrund der Ergebnisse aus den Batchexperimenten auch zu erwarten (*siehe Kapitel 4.2*). Vergleicht man das zeitliche Adsorptionsverhalten mit Ergebnissen der Literatur an Säulen mit Sand- und Tongestein (*Dişli, 2010*) so liegt der Granit in seinem Verhalten dazwischen.

Fohrmann (2002) und *Artinger et al. (2002)* geben eine große Mobilität durch Huminstoffe, erkennbar an geringer Retardation und hohen Wiedererhalten, an. Das Zink adsorbiert bzw. desorbiert mit Aldrich-Huminsäure bei höheren Retardationszeiten als ohne (in Abhängigkeit vom Säulenvolumen). Die transportierte Menge an Zink verringert sich bei Anwesenheit von Huminsäure und der Wiedererhalt des Zinks ist mit Huminsäure bei pH 4 höher als bei pH 5. Mit zunehmendem pH-Wert wird Zink also immobilisiert und die Aldrich-Huminsäure fungiert als Schadstoffsenke. Hier ist die Herkunft der terrestrischen Huminsäure entscheidend. Diese Ergebnisse werden von *Yoshida et al. (2006 / 2008)* bestätigt. Im Gegensatz dazu beschreibt die Literatur die Mobilisierung von Schwermetallen durch aquatische Huminstoffe (*Wang et al., 2009, Tanaka, et al., 2004*).

Das zweiwertige Schwermetall Zink eluiert später, als der konservative Tracer NaBr, jedoch zeitiger als das dreiwertige Eisen. Die Retardation im binären System Eisen / Granit ist bei pH 4 ca. 17 mal höher als im binären System Zink / Granit.

Der Einfluss der Huminsäurekonzentration ist dem Einfluss des pH-Wertes nachgeordnet, nach *Artinger et al. (1998)* selbst im noch naturnahen Konzentrationsbereich von 100 mg/l Huminsäure

4.4.3 Übertragbarkeit binärer auf ternäre Systeme im Säulenexperiment

In den folgenden systemverbundenen Durchbruchkurven sind die zwei binären Systeme HS / Granit und Zn / Granit, sowie das entsprechende ternäre System Zn / HS / Granit bei jeweils dem gleichen pH-Wert miteinander dargestellt. Es soll eine mögliche Übertragbarkeit binärer auf ternäre Systeme für Säulenexperimente geprüft werden. Aufgetragen ist die jeweilige Substanzmenge in Prozent gegen die Elutionszeit in Minuten bei ein und demselben pH-Wert.

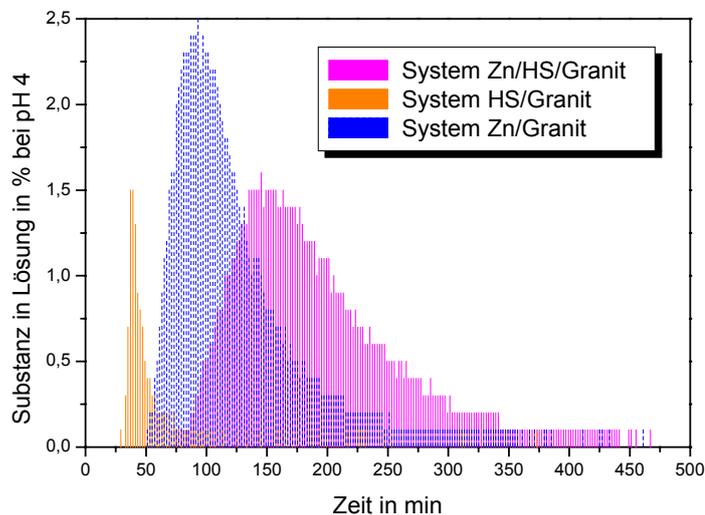


Abb. 80: Prozentuale Substanzmenge in Lösung - Durchbruchkurven zweier binärer Systeme und des ternären Systems bei pH 4

In *Abbildung 80* ist zu sehen, dass sich bei den verschiedenen Systemen die Maxima der Durchbruchkurven nicht an der gleichen Stelle befinden. Das heißt, dass die Retardationszeit für die entsprechenden Spezies unterschiedlich ist. Ohne Huminsäure befindet sich mit 2,5 % mehr Zink noch in Lösung als mit Huminsäure (1,6 %). Im ternären System erhöht die Aldrich-Huminsäure die prozentuale Adsorption von Zink an Granit und hält dieses durch vermehrte Wechselwirkungen auf der Säule zurück.

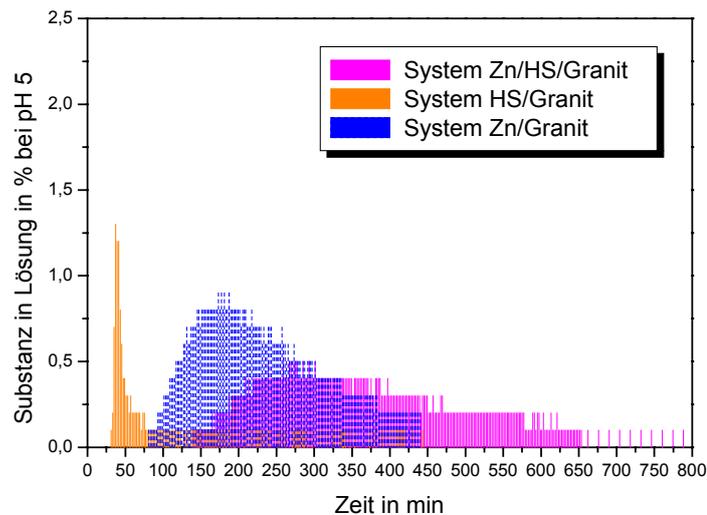


Abb. 81: Prozentuale Substanzmenge in Lösung - Durchbruchkurven zweier binärer Systeme und des ternären Systems bei pH 5

Wie in *Abbildung 81* zu beobachten, variieren auch bei pH 5 die Retardationszeiten. Es befindet sich bei pH 5 in allen drei Systemen weniger Substanz in Lösung als bei pH 4. Die Aldrich-Huminsäure im ternären System erhöht auch hier die prozentuale Adsorption des Zinks an Granit und verbleibt durch vermehrte Wechselwirkungen auf der Säule.

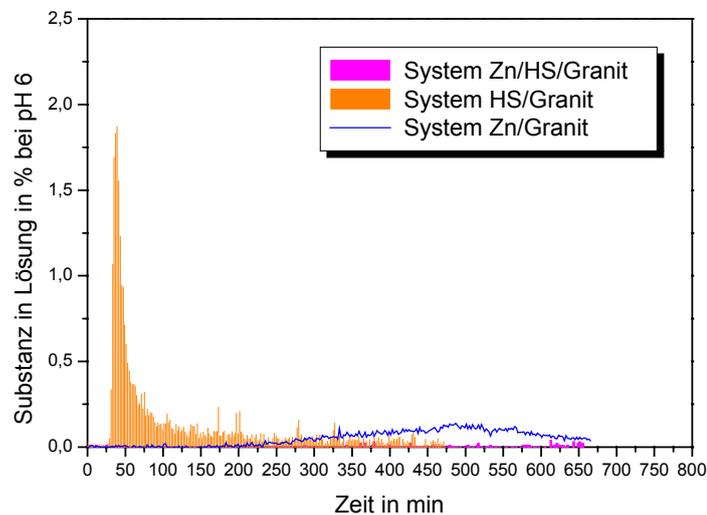


Abb. 82: Prozentuale Substanzmenge in Lösung - Durchbruchkurven zweier binärer Systeme und des ternären Systems bei pH 6

In *Abbildung 82* ist nur noch eine deutliche Durchbruchkurve für das binäre System HS / Granit zu sehen. In allen weiteren Systemen ist bei diesem pH-Wert fast die gesamte Substanzmenge an Zink bzw. Zink-Humat auf der Säule adsorbiert.

Zusammenfassung

Während sich in den einzelnen Systemen die Peakmaxima an der gleichen Stelle (Zeitpunkt) befinden (*siehe Kapitel 4.4.2*) und nur die prozentuale Substanzmenge in Lösung sich mit dem pH-Wert veränderte, ergibt die systemübergreifende Betrachtung der Daten, dass bei einer Kombination untereinander die Kurven nicht zum gleichen Zeitpunkt ihr Maximum aufweisen. Im ternären System ist die Retardation bei allen drei pH-Werten ausgeprägter als in den binären Systemen. Erwartet wurde, dass sich das Zink-Humat wie die Huminsäure selbst verhält (*Jordan et al., 1997*), doch aufgrund von Größenausschlusseffekten (mehr Wegmöglichkeiten für Zink im Granit) stärker retardierend wirkt. Demnach müsste die Kurve des ternären Systems zwischen den beiden Kurven des binären liegen. Eine Kolloidbildung mit zusätzlichen Wechselwirkungen der Zink-Humatkomplexe über Verbrückung des Zinks zu größeren Aggregaten wird ausgeschlossen. Der Komplex verhält sich in seiner pH-Abhängigkeit (mit abnehmendem pH-Wert) eher wie das binäre System Zn / Granit. Eine mögliche Erklärung wäre in der partiellen Erfassung der [¹⁴C]Huminsäure zu suchen.

Bei der ¹⁴C-Markierung werden die aromatischen Bestandteile von Huminstoffen markiert. Die aliphatischen Bestandteile würden mit LSC daher nicht erfasst werden können. Das Flächenintegral der Kurve des binären Systems HS / Granit wäre demnach breiter zu erwarten. Geht man davon aus, dass Zink bevorzugt mit den aliphatischen Bestandteilen einer Huminsäure wechselwirkt, so entspräche die Kurve des ternären Systems einer indirekten Markierung dieser Huminstoffbestandteile durch das Zink. Eine Addition ergäbe dann erst die Durchbruchkurve für Aldrich-Huminsäure.

Aufgrund des kleineren Molekulargewichtes von Aliphaten (*Kim et al., 1990*) müsste sich der Zink-Humat-Komplex durch mehr Wegmöglichkeiten stärker retardierend verhalten, was in den Diagrammen zu sehen ist. Dem gegenüber steht ein Vergleich verschiedener Radiomarkierungen mit ¹⁴C, ¹³¹J und ¹¹¹I (*Franke et al., 2001b*). Da mit ¹¹¹I die funktionellen Gruppen von Huminsäure markiert werden, ist auch die Erfassung der Huminsäure anders. Für eine Verifizierung des ternären Systems sollte unbedingt eine Mehrfachmarkierung der Huminsäure erfolgen.

Die Übertragbarkeit binärer auf das ternäre System im Säulenexperiment ist unter diesen Bedingungen nicht möglich. Dies schließt auch eine additive Beschreibung der Ergebnisse mit dem Linear additive model ein, da in dynamischen Systemen keine Gleichgewichtseinstellung erfolgt.

4.5 Bewertung der Ergebnisse aus den binären und ternären Systemen mit Metall / Geomatrix / NOM im Hinblick auf Metallmigration und Entsorgungssicherheit

Für das binäre System Metall / NOM konnten durch Batchversuche Besonderheiten in der Abhängigkeit der Parameter von Einflussfaktoren bei der Komplexbildung gezeigt werden. Durch die verschiedenen Affinitäten von Metallen zu bestimmten funktionellen Gruppen werden bei der Bildung von Komplexen unterschiedlich aktive Bindungsstellen von Huminstoffen belegt. Die pH- und zeitabhängigen Versuchsreihen der Komplexbildung von Zink bzw. Kupfer mit Huminsäure (*Kapitel 4.1*) weisen unterschiedliche $\log \beta$ -Werte auf, welche die Heterogenität der Huminsäure bestätigen. Dies trifft gleichermaßen auf Huminsäure als Komplexbildner zu. Ähnliche Schlussfolgerungen können bei der Variation der Metallionenkonzentration (*Kapitel 4.2.1*) gezogen werden. Bei steigender Metallionenkonzentration kommt es zuerst zur Belegung von sogenannten „highly active sites“ der Huminsäure, bis nur noch schwächer komplexierende Bereiche zur Verfügung stehen (*Novotka, 2007; Jeyaseelan et al., 2000*). Die Wirkung von Huminsäure als Migrationsbeschleuniger oder Inhibitor ist jedoch einerseits stark von ihrer Herkunft und andererseits vom vorliegenden geochemischen Milieu des jeweiligen Standortes abhängig. In den Untersuchungen des ternären Systems (*Kapitel 4.2*) bestätigte sich dies. Die dort vorgenommenen Interpretationen basieren teilweise auf den Ergebnissen der Komplexbildung. Jedoch können sowohl aus den Komplexbildungsexperimenten, als auch aus den Speziationsrechnungen noch keine endgültigen Migrationsvorhersagen getroffen werden.

In der Zusammenfassung der gesammelten Erkenntnisse aus den untersuchten binären Systemen mit Geomatrixen und dem ternären System zeigte sich, dass die Migration der Schwermetallionen Zink und Kupfer in den Geomatrixen Granit und Kaolinit stark von den Rahmenbedingungen einer potentiellen Untertagedeponie abhängt. Dabei spielt der pH-Wert die dominierende Rolle, wengleich der Einfluss der Huminsäure nicht losgelöst vom pH-Wert betrachtet werden kann. Besonders gut lässt sich dies im Vergleich zwischen dem binären System Metall / Geomatrix und dem ternären System beobachten, welches bis auf die Huminsäure alle wichtigen Einflüsse auf die Metalladsorption berücksichtigt. Für variierende Metallionenkonzentrationen lässt die Metallverteilung bei Abwesenheit von Huminsäure noch auf eine stark erhöhte Migration schließen. Dagegen kehren sich die Verhältnisse bei Anwesenheit von terrestrischer Huminsäure um (*Kapitel 4.2*).

Teilweise lässt sich die Wirkung der Huminsäure als die eines Vermittlers zwischen Metallionen und Geomatrix (unter bestimmten Randbedingungen) beschreiben. Da jedoch bei den Laborbedingungen kaum grundwasserrelevante Kationen als sogenannte Konkurrenzionen vorlagen, konnte bei einigen Versuchen auch eine Mobilisierung von Metallionen durch die Huminsäure vom Feststoff in die wässrige Phase beobachtet werden. Dies könnte zu einer beschleunigten Migration führen. Demnach handelt es sich bei den Sorptions- und Komplexbildungsvorgängen um empfindliche Gleichgewichte, die stark abhängig von einzelnen Versuchsparametern sind. Dies bestärkt nochmals die Notwendigkeit, konkrete Untersuchungen im speziellen Bezug auf eine mögliche Untertagedeponie anzustellen, welche unter anderem die genannten Einflussfaktoren, sowie die Art der zu lagernden Stoffe und die Zusammensetzung des Grundwassers berücksichtigen sollten.

Für eine Untertagedeponie im Tongestein am Beispiel Kaolinit KGa-1b

Alle im System untersuchten Einflüsse auf die Schwermetallsorption an Kaolinit können die Metallmigration stark verändern. Grundsätzlich bilden gerade die Schichtsilikate beim Tonmineral einen guten Puffer, der leichte Variationen der Versuchsbedingungen kompensieren kann. Verschiebt man jedoch die Werte bei der Metallionenkonzentration (*Kapitel 4.2.1*) oder den pH-Wert sehr stark, so kann die Rückhaltewirkung des Kaolinit nahezu vollständig aufgehoben werden. Auch führen bereits vergleichsweise niedrige Mengen an Huminstoffen zu einer Erhöhung des Anteils an nicht sorbierten Schwermetallionen. An dieser Stelle muss jedoch zwischen dem Einfluss von aquatischen und terrestrischen Huminstoffen unterschieden werden, da sich diese unterschiedlich auf die Metallmigration auswirken. Es konnte gezeigt werden, dass in den grundwasserrelevanten Konzentrationsbereichen der Metallionen eine Beschleunigung der Metallmigration durch den verdrängenden Ionenaustausch von aquatischer Fulvinsäure zu erwarten ist. Terrestrische Huminsäure kann dagegen immobilisierend auf Schwermetalle wirken. Diese Ergebnisse resultieren aus den durchgeführten Versuchsreihen mit Huminsäure und der Erfahrung aus der Komplexbildung von Metallen mit Huminstoffen (*Kapitel 4.1*).

Ganz entscheidend sind auch die Zusammensetzung der Mineralphasen, die Größe der spezifischen Oberfläche sowie die Kristallinität. Bei einem stabilen pH-Wert sind es vor allem die bereits erwähnten Schichtsilikate, die aufgrund ihres Quellvermögens gute geochemische Barrieren bzw. Adsorbenten bilden.

Eine Übertragbarkeit der Ergebnisse von KGa-1b Kaolinit auf andere Tongesteine erweist

sich als schwierig, da in potentiellen Untertagedeponien Tongestein in fester Form vorliegt und in Experimenten eine pulverförmige Modellmatrix verwendet wurde. Es ist zu prüfen, ob in Langzeitversuchen an Bohrkernen z. B. mittels Positronen-Emissions-Tomographie (GeoPET) die Ergebnisse vergleichbar sind oder durch Unterschiede in der Zusammensetzung von Mineralphasen in Tongestein nur Trends ermittelt werden können. Dies trifft für Batch- und Säulenexperimente (Granit, Kaolinit) gleichermaßen zu (*Kautenburger, 2010*). Vergleiche mit ebenfalls aufgemahlenem Material waren dagegen teilweise möglich, wie aus den einzelnen Literaturstellen im Text hervorgeht (*siehe Kapitel 4.2; 4.3; 4.4; 4.5*).

Für eine Untertagedeponie im Kristallingestein am Beispiel Granit Steinbachtal

In kristallinen Geomatrices ist die Rückhaltewirkung aufgrund der Porosität im Gegensatz zum Tongestein begrenzt. Granit besitzt schon aufgrund seiner mineralischen Zusammensetzung, aber auch als Geomatrix für Untertagedeponien mit Wegsamkeiten wie Klüften, Spalten usw. ein eingeschränktes Adsorptionsvermögen. Nur bei stabilen Umgebungs-pH-Werten von $\text{pH} > 5 - 6$ verbleiben Schwermetalle an der Geomatrix. Auch können bereits geringe Mengen an Huminstoffen zu einer Mobilisierung von Schwermetallionen führen. Dies trifft im System mit Granit vorrangig auf Huminstoffe aquatischer Herkunft zu (z. B. aquatische FS 3). Es kann daher in grundwasserrelevanten Konzentrationsbereichen der Metallionen ebenfalls zu einer Beschleunigung der Metallmigration durch den verdrängenden Ionenaustausch der Huminstoffe kommen. In den vorliegenden Experimenten kommt es durch den Einsatz der Aldrich-Huminsäure aufgrund ihrer terrestrischen Herkunft zu einer Immobilisierung der Metallionen.

Eine Übertragbarkeit der Ergebnisse von Granit (Steinbachtal) auf andere Granite als Festgestein ist nicht möglich, da als Modellsubstanz eine zerkleinerte Fraktion mit einer einheitlichen Korngröße verwendet wurde. Vergleiche mit Literaturquellen (*Kienzler, et al., 2004; GRS et al., 2002; Vejmelka et al., 2000*) zeigten z. B. kaum Übereinstimmungen der vorliegenden Ergebnisse aus Batch- und Säulenexperimenten mit denen des Aspö-Granits. Von diesem schwedischen Granit wurden ebenfalls Modellfraktionen $\leq 1 \text{ mm}$ und $\geq 1 \text{ mm}$ verwendet und im Bereich $\text{pH} 7$ gearbeitet. Allerdings kamen hauptsächlich dreiwertige und vierwertige Schwermetalle zum Einsatz. Übereinstimmungen mit Modellfraktionen von Granit ähnlicher Korngröße ermöglichten Vergleiche z. B. zu pH-Trends und zeitlichem Adsorptionsverhalten (*siehe Kapitel 4.2; 4.3; 4.4; 4.5*).

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit der Radiotracer-technik eine Vielzahl von Experimenten zur Metall-NOM-Komplexierung und zur Metall-Geomatrix-Sorption bei Ab- und Anwesenheit von Huminstoffen (Batch- und Säulenversuche) durchgeführt. Dafür wurden Einflussparameter wie pH-Wert, Metallionen- bzw. Huminstoffkonzentration, Reaktionszeit, Art der Geomatrix bzw. des Huminstoffs sowie Wertigkeit der Metalle in binären und ternären Systemen variiert. Ziel dieser Arbeit war es, die Relevanz des Einflusses einzelner und gekoppelter Parameter auf Größe und Bandbreite der Komplexbildungskonstanten $\log \beta$, des Verteilungskoeffizienten $\log K_D$, die Retardation und den Wiedererhalt im Bereich niedriger Metallionen- bzw. Huminstoffkonzentrationen zu bewerten. Alle durchgeführten Studien sind im Überblick als Flussbild in *Abbildung 83* dargestellt.

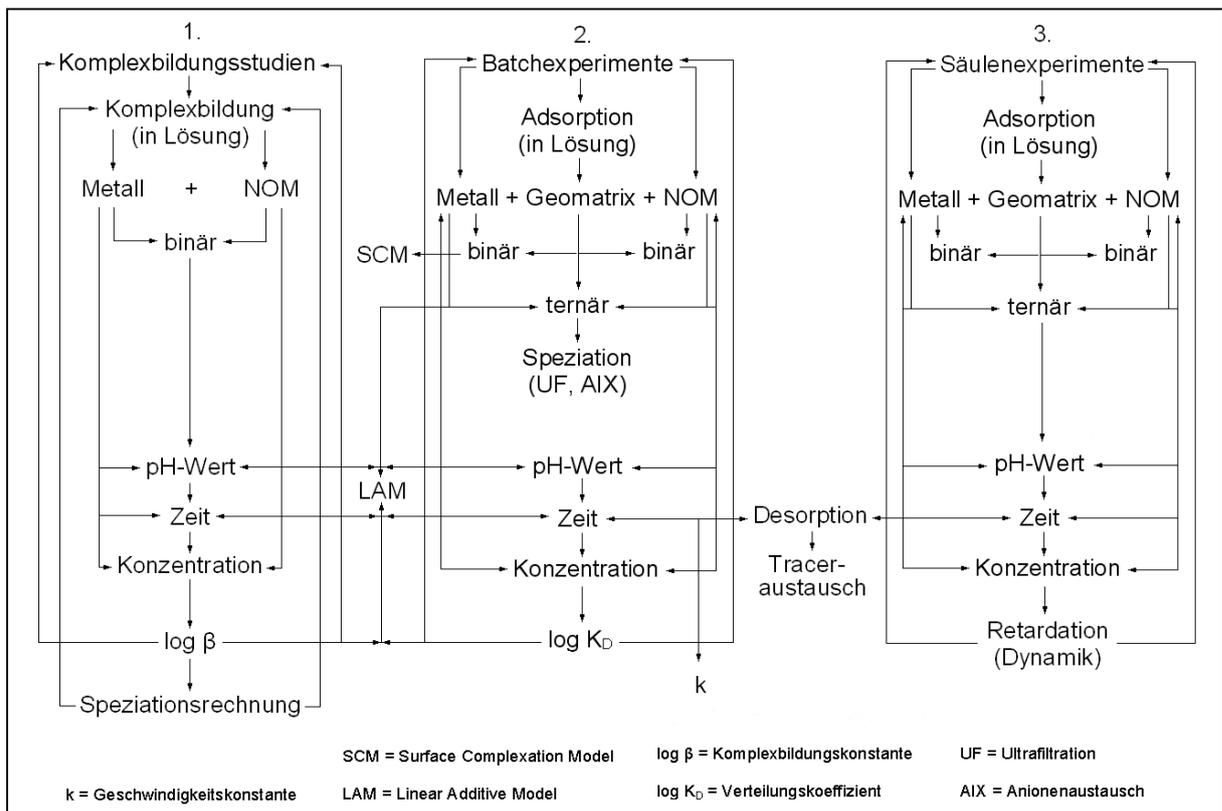


Abb. 83: Flussbild der Vorgehensweise und Bewertung aller durchgeführten Studien im Überblick

1. Zunächst wurde der Einfluss der verschiedenen Parameter auf die Größe und Bandbreite der Komplexbildungskonstanten $\log \beta$ untersucht und bewertet (*Abb. 83 - 1.*):

Der pH-Wert beeinflusst die Größe und Bandbreite des $\log \beta$ im Vergleich aller untersuchten Einflussparameter am stärksten. Diese ausgeprägte pH-Abhängigkeit tritt in allen hier

untersuchten Systemen mit zweiwertigen Schwermetallen und terrestrischer Aldrich-Huminsäure bei sonst vergleichbaren Bedingungen auf. Der Einfluss von Art und Herkunft des Huminstoffes (aquatische FS, terrestrische HS) auf die Größe der Komplexbildungskonstanten ist erheblich, jedoch der pH-Abhängigkeit deutlich nachgeordnet. Ist z. B. der Huminstoff eine Fulvinsäure aquatischer Herkunft, so kommt es zu einer verminderten Komplexierung. Der Einfluss der Metallionenkonzentration schließt sich dem Ganzen an. Die Zeitabhängigkeit des $\log \beta$ bei sonst konstanten Parametern wird dagegen als vergleichsweise gering bewertet. Die experimentellen Daten der pH-abhängigen Metall-Humat-Komplexbildung decken sich sehr gut mit der errechneten Speziesbildung.

2. Des Weiteren wurde der Einfluss der oben genannten Parameter auf Größe und Bandbreite des Verteilungskoeffizienten $\log K_D$ untersucht und bewertet. (Abb.83 - 2.)

Der Einfluss des pH-Wertes auf die Größe und Bandbreite des $\log K_D$ -Wertes (für Metalle und Huminstoffe) ist im Vergleich aller untersuchten Parameter am größten. Dabei ist die pH-Abhängigkeit für Metallionen und Huminstoffe gegenläufig. Das heißt, mit steigendem pH-Wert nimmt die Größe des Verteilungskoeffizienten für Metalle zu und für Huminstoffe ab. Im ternären System verbinden sich die pH-Abhängigkeiten der Metalladsorption, der Huminstoffadsorption und der Metall-Humat-Komplexbildung. Der Einfluss des Huminstoffs ist stark von seiner Herkunft (aquatisch, terrestrisch) und vom vorliegenden geochemischen Milieu (z. B. pH-Wert) eines Standortes abhängig. Dies trifft auch für Wirkung der Huminsäure als Migrationsbeschleuniger oder Inhibitor von Metallen zu. Die Gegenwart von Huminstoffen wirkt bei pH-Erniedrigung einer Mobilisierung von Metallen nur dann entgegen, wenn sie terrestrischer Herkunft sind. Hat die Aldrich-Huminsäure im niedrigen pH-Bereich den Senkencharakter einer Geomatrix für Schwermetalle verstärkt, so kann sie bei alkalischen Bedingungen dagegen eine Schadstoffquelle begünstigen. Der Effekt einer Schwermetallsenke im pH-Bereich < 7 ist für den untersuchten Kaolinit (KGa-1b) ausgeprägter als für die Geomatrix Granit (Steinbachtal). Der Einfluss der beiden untersuchten Geomatrices Kaolinit und Granit auf die Größe des Verteilungskoeffizienten ist dem Einfluss des pH-Wertes und der Herkunft des Huminstoffs nachgeordnet. Die im System mit Kaolinit bestimmten höheren $\log K_D$ -Werte sind im Vergleich zum Granit primär auf dessen größere spezifische Oberfläche zurückzuführen. Diese erklärt auch, dass im ternären Kaolinit-System die huminstoffgebundene Mobilisierung über weite pH-Bereiche durch die Geomatrix unterbunden ist.

Im ternären System mit Granit ist diese Metall-Immobilisierung durch Huminstoffe ebenfalls vorhanden, wenn auch deutlich geringer als beim Kaolinit. Dies ist auf die mineralische Zusammensetzung des Granits und dessen geringer spezifischer Oberfläche zurückzuführen.

Mit Hilfe des Oberflächenkomplexierungsmodells (SCM) wird die pH-abhängige Speziesverteilung exemplarisch im binären System Zink / Granit sehr gut beschrieben.

Die Variierung der Huminstoff- bzw. Metallionenkonzentrationen hat nur wenig Einfluss auf die Größe und Bandbreite des $\log K_D$ -Wertes für Huminstoff und Metall. So beeinflusst z. B. im naturnahen pH-Bereich (6 - 7) bei nicht sättigungsbeladenem Huminstoff eine Änderung der Metallionenkonzentration die Größe des $\log K_D$ -Wertes nur geringfügig. Erst wenn die Konzentration von Metallionen in Lösung sehr stark ansteigt, ist ein Einfluss auf den Verteilungskoeffizienten bemerkbar. Bei konstanter Metallionenkonzentration nimmt dann der Anteil an komplexiertem Metall mit steigender Huminsäurekonzentration linear zu

Der Einfluss der Reaktionszeit auf die Größe und die Bandbreite des Verteilungskoeffizienten $\log K_D$ ist dem Einfluss von Huminstoff- bzw. Änderung der Metallionenkonzentration nachgeordnet. Bei allen Systemen mit Zink oder Kupfer kommt es zu einer kontinuierlichen Zunahme der $\log K_D$ -Werte in Abhängigkeit von der Zeit. In den Systemen mit Eisen wird hingegen eine Abnahme des $\log K_D$ mit der Zeit beobachtet. Dies wird auf eine schnelle Adsorption von Fe^{3+} und anschließender Reduktion und Wiederfreisetzung zu Fe^{2+} zurückgeführt. In den Systemen mit Granit ist der Einfluss der Reaktionszeit auf die Bandbreite der $\log K_D$ -Werte größer als in den Systemen mit Kaolinit.

Die Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten ergab, dass es bei der Adsorption von Huminstoffen bzw. Metallen an der Geomatrix Granit innerhalb von 24 h zuerst zu einer schnellen Reaktion (k_1) und anschließend zu einer langsamen Reaktion (k_2) kommt. Eine mögliche Erklärung für dieses unterschiedliche Adsorptionsverhalten in Abhängigkeit von der Zeit liegt im Ablauf zweier oder mehr unterschiedlich schneller Prozesse, z. B. die Adsorption des Huminstoffs an den Kanten inklusive der möglichen Umlagerung des Huminstoffs an der Granitoberfläche. Andererseits ist eine Beteiligung der aluminium- bzw. siliziumhaltigen funktionellen Gruppen und der daraus resultierende Beitrag von schwachen Bindungsstellen denkbar. Sind die starken Bindungsstellen gesättigt, kann es zur weiteren Reaktion mit den schwachen Bindungsstellen kommen. Dagegen ist am Kaolinit die Huminstoffadsorption mit einer schnellen Reaktion innerhalb von 24 h in einem Einstufenprozess abgeschlossen.

Der Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten für die Adsorption von Zink bzw. Eisen an Granit bei Anwesenheit von Humin- bzw. Fulvinsäure ergab, dass die Zinkadsorption an

Granit grundsätzlich langsamer verläuft (Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten) als die Eisenadsorption. Die aquatische Fulvinsäure FS 3 beschleunigt die Adsorption von Eisen an Granit und hat damit einen stärkeren Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit als die terrestrische Aldrich-Huminsäure.

Die zeitabhängigen Desorptionsstudien von Huminsäure, Zink bzw. Zink-Humat an Granit zeigten, dass dieser Prozess nicht signifikant und somit die Adsorption im Rahmen der experimentellen Randbedingungen als permanent angesehen werden kann.

Um eine Übertragbarkeit binärer auf ternäre Systeme im Batchexperiment zu prüfen, wurde eine Kombination von Daten binärer Randsysteme zum ternären System (kombiniertes K_D -Modell) mit Hilfe des Linear additive model (LAM) durchgeführt. Der berechnete Verlauf des Verteilungskoeffizienten als Funktion des pH-Wertes für die Systeme Zn / HS / Granit und Cu / HS / Kaolinit gibt den Trend der experimentellen Werte korrekt wieder (qualitativ), beschreibt diesen jedoch nicht quantitativ. Der berechnete Verlauf des Verteilungskoeffizienten als Funktion der Reaktionszeit deckt sich im Rahmen der Versuchsbedingungen (pH 6) auch quantitativ mit den experimentellen Daten.

3. Im letzten Arbeitsabschnitt wurde der Einfluss verschiedener Parameter auf die Retardation (Verzögerung) und den Wiedererhalt von Metallionen bzw. von gelösten Huminstoffen in Säulensystemen mit Granit bestimmt und wie folgt bewertet (*Abb. 83 - 3*):

Der pH-Wert beeinflusst den Wiedererhalt und die Retardation der eingesetzten Substanzmengen im Vergleich zu allen untersuchten Einflussparametern am stärksten. Der Wiedererhalt von Zink bzw. Zink-Humat nimmt mit zunehmendem pH-Wert ab und die Retardation zu. Diese Trends stimmen mit den Ergebnissen der Batchexperimente überein. Dagegen kommt es im binären System HS /Granit bei unveränderter Retardation zu einem Anstieg des Wiedererhaltes von Aldrich-Huminsäure mit steigendem pH-Wert. Dieses Verhalten entspricht der im Batchexperiment bestimmten Erniedrigung des K_D -Wertes bei steigendem pH-Wert. Zink adsorbiert mit Huminsäure und bei höheren Retardationszeiten stärker als ohne Aldrich-Huminsäure. Bei pH 4 wird mit terrestrischer Aldrich-Huminsäure mehr Zink-Humat transportiert und der Wiedererhalt der Radiotracerlösung ist höher als bei pH 5. Mit zunehmendem pH-Wert wird Zink immobilisiert und die Aldrich-Huminsäure begünstigt eine Schadstoffsenke. Hier ist die Herkunft der terrestrischen Huminsäure entscheidend.

Der Einfluss der Wertigkeit der in den Säulenversuchen eingesetzten Metalle auf die Retardation ist ausgeprägt. So beträgt bei pH 4 die Retardation des dreiwertigen Eisens das 17-fache der Retardation des zweiwertigen Zinks.

Der Einfluss von Huminsäure auf Retardation und Wiedererhalt von Zink ist dem starken Einfluss des pH-Wertes und der Wertigkeit der untersuchten Metalle nachgeordnet. Grundsätzlich führt die Anwesenheit von Aldrich-Huminsäure im untersuchten pH-Bereich (4 - 6) bei den Säulenversuchen zu einer stärkeren Zinkretardation.

Übertragbarkeiten binärer auf das ternäre System im Säulenexperiment mit dem Linear additive model sind nicht möglich. Die Ergebnisse lassen sich nicht additiv beschreiben, da in den dynamischen Systemen (Säulenexperimente) keine Gleichgewichtseinstellung erfolgte.

Die vorliegende Arbeit stellt aufgrund der hier eingesetzten nachweisstarken Radiotracer-technik und der umfangreichen Experimente im Bereich niedriger Metallionen- und Huminstoffkonzentrationen eine Besonderheit dar.

Die unterschiedlich ausgeprägten Abhängigkeiten der Koeffizienten $\log \beta$ und $\log K_D$ von den Einflussparametern legen nahe, dass „ K_D -Modelle“ für die Berechnung von Systemen nur äußerst überlegt Anwendung finden sollten. Vor allem, da Nichtgleichgewichtsbedingungen in meist strukturell und chemisch heterogenen Fließpfaden in Geosystemen eher die Regel und nicht die Ausnahme sind. Insofern dient diese Studie der Quantifizierung und Bewertung verschiedener Einflussparameter auf Größe und Bandbreite z. B. des Verteilungskoeffizienten K_D , auch um darauf hinzuweisen beim Einsatz solcher Größen in einfachen Stofftransportrechnungen sehr kritisch zu sein. Im Vergleich mit anderen Studien konnte festgestellt werden, dass das bereits gut untersuchte Verhalten von Schwermetallen und Huminstoffen mit Geomatrices in binären und ternären Systemen auch im Bereich niedriger Metallionen- und Huminstoffkonzentrationen Gültigkeit besitzt. Sowohl in den Komplexbildungsstudien, als auch in den Batch- und Säulenexperimenten ist der pH-Wert der entscheidende Einflussparameter.

Ausblickend ist zu bemerken, dass vor allem das ternäre System noch weitere umfassende Untersuchungen benötigt. Auch die Säulenexperimente bilden nur teilweise eine Erweiterung der Batchstudien, da es sich um eigenständige Systeme mit neuen noch nicht vollständig erfassten Prozessen handelt. Es gilt Möglichkeiten für die Übertragbarkeit der Ergebnisse von Batchexperimenten auf Säulenstudien zu finden.

„Man merkt nie, was schon getan wurde, man sieht immer nur, was noch zu tun bleibt.“

Marie Curie (1867-1934)

Literaturverzeichnis

Abbt-Braun, G. (2002): *Huminstoffe - Vorkommen, Charakterisierung und Reaktionen*, Wasser- und Geotechnol. 4, 41-49.

Allen, H. E., Perdue, E. M., Brown, D. S. (1993): *Metals in groundwater*, Chelsea / USA (Lewis Publishers) 1-337.

Alloway, B. J. (2004): *Zinc in soils and crop nutrition*, International Zinc Association.

Alloway, B. J., Ayres, D. C. (1996): *Schadstoffe in der Umwelt*, Spektrum, Heidelberg.

Altmaier, M., Brendler, V., Hagemann, S., Herbert, H.-J., Kienzler, B., Marquardt, C. M., Moog, H. C., Neck, V., Richter, Voigt, A., W., Wilhelm, S., Wollmann, G. (2008): *Entwicklung einer thermodynamischen Referenzdatenbasis zur Beschreibung von geochemischen Prozessen in Endlagern nuklearer und nichtnuklearer Abfälle in Deutschland*, Wissenschaftliche Berichte - FZKA-PTE Nr. 10, 301 ff.

ANDRA: Dossier (2005) : *Synthèse Argile — Evaluation de la faisabilité du stockage géologique en formation argileuse*, Châtenay-Malabry, www.andra.frN.

Arias, M., Barral, M. T., Mejuto, J. C. (2002) : *Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids*, Chemosphere 48, 1081-1088.

Arnold, T., Zorn, T., Zänker, H., Bernhard, G., Nitsche, H. (2001): *Sorption behavior of U(VI) on phyllite: experiments and modeling*, J. of Cont. Hydrol. 47, 219-231.

Artinger, R., Kienzler, B., Schüßler, W., Kim, J. I. (1998): *Effects of humic substances on the ²⁴¹Am migration in a sandy aquifer: Column experiments with Gorleben groundwater/sediment*, J. Contam. Hydrol. 35, Elsev., 261-275.

Artinger, R., Buckau, G., Geyer, S., P. Fritz, P. M. Wolf, M., Kim, J. I., (2000): *Characterization of groundwater humic substances: Influence of sedimentary organic carbon*, Appl. Geochem. 15, 97-116.

Artinger, R., Rabung, T., Kim, J. I., Sachs, S., Schmeide, K., Heise, K. H., Bernhard, G., Nitsche, H. (2002): *Humic colloid-borne migration of uranium in sand columns*, J. Contam. Hydrol. 58, 1-12.

Ashley, J. T. F. (1996): *Adsorption of Cu(II) and Zn(II) by estuarine, riverine and terrestrial humic acid*, Chemosphere 33, No. 11, 2175-2186.

Atkins, P. W., (1998): *"Physical Chemistry"*, Oxford University Press, 6. Auflage.

Avena, M. J., Koopal, L. (1999): *Kinetics of humic acid adsorption at solid-water interfaces*, Environ. Sci. Technol. 33, 2739-2744.

Baes, C. F., Mesmer, R. E. (1981): *The thermodynamics of cation hydrolysis*, Am. J. Sci. 281, 935-962.

Ball, W. J., Nordstrom, D. K., (1991): *User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters*, Menlo Park/ California (U.S. Geological Survey), 189.

Baltes, B., Brewitz, W., Rothfuchs, T. (2002 / 2003): GRS - Jahresbericht, 103.

- Baltes, B., Altes, B., Heuser, H., Kindt, A., Thomas, W. (2002): *Präzisierung und Weiterentwicklung der Sicherheitskriterien für die Endlagerung radioaktiver Abfälle in einem Bergwerk*, Gesellschaft für Reaktorsicherheit Köln.
- Barrow, N. J. (1986): *Testing a mechanistic model. IV. Describing the effects of pH on zinc retention by soils*, J. Soil Sci. 37, 295-302.
- Benedetti, M. F., Milne, C. J., Kinniburgh, D. G., van Riemsdijk, W. H., Koopal, L. K. (1995): *Metal-ion binding to humic substances - application of the nonideal competitive adsorption model*, Environ. Sci. Technol. 29, 446-457.
- Benedetti, M. F., Van Riemsdijk, W. H., Koopal, L. K. (1996): *Humic substances considered as a heterogeneous donnan gel phase*, Environ. Sci. Technol. 30, 1805-1813.
- Benek, R. (1967): *Der Bau des Ramberg-Plutons im Harz - Abh. Dt. Akad. Wiss., Kl. Bergbau, Hüttenwes. und Montangeol., Berlin, 7-80.*
- Benes, P., Štamberg, K., Široký, Mizera, J. (2002): *Radiotracer study of sorption of europium on Gorleben sand from aqueous solutions containing humic substances*, J. of Radioanal. Nucl. Chem. 254, No. 2, 231-239.
- Bereznitski, Y., Jaroniec, M., Maurice, P. (1998): *Adsorption characterization of two clay minerals society standard kaolinites*, J. Coll. Interf. Sci. 205 (2), 528-530.
- Beudert, G. (1988): *Mikromorphologische, nasschemische und ¹³C-NMR-spektroskopische Kennzeichnung der organischen Substanz von Waldhumusprofilen nach Dichtefraktionierung*, - Bodenkdl. Ber. 8, Bayreuth, 145.
- BGR - Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (1994), *Endlagerungen stark wärmeentwickelnder Abfälle in tiefen geologischen Formationen Deutschlands, Untersuchung und Bewertung in nichtsalinaren Formationen*, Hannover.
- BGR - Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (2007), *Endlagerungen stark wärmeentwickelnder Abfälle in tiefen geologischen Formationen Deutschlands, Untersuchung und Bewertung von Tongesteinsformationen*, Berlin/Hannover.
- Bock, R. (2001): *Handbuch der analytisch-chemischen Aufschlussmethoden*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim.
- Bowen, H. J. M. (1979): *Environmental chemistry of the elements*, Academic, Press, New York - London.
- Brandenburger Liste (1993): *Prüfwerte für die Einleitung von unkontaminiertem Wasser bzw. gereinigtem Grundwasser in die wassergesättigte Zone*, Brandenburg.
- Brandt, F. (2003): *Heterogene Reaktionsmechanismen und deren Kinetik an Schichtsilikatoberflächen*, Dissertation, Universität Karlsruhe.
- Brendler, V., Vahle, A., Arnold, T., Bernhard G., Fanghänel, T. (2003): *Res³T - Rossendorf expert system for surface and sorption thermodynamics*, J. Contam. Hydrol., 61, 281-291.
- Brooks, S. C., Herman, J. S. (1998): *Rate and extent of cobalt sorption to representative aquifer minerals in the presence of a moderately strong organic ligand*, Appl. Geochem. 13, 77-88.
- Bruemmer G. W., Gerth, J., Herms, U. (1986): *Heavy metal species, mobility and availability in soils*, Zeitschr. f. Pflanzenernährg. u. Bodenk. 149, Issue 4, 382-398.

- Bruemmer G. W., Gerth, J., Tiller, K. G. (1988): *Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals*, Europ. J. Soil Sci. 39, Issue 1, 37-52.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. (1938): *Adsorption of gases on multimolecular layers*, J. Am. Chem. Soc., 60, 309-319.
- Buchheim, B., von Fellenberg, H., Rohr, D. (2005): *Ermittlung von Art und Menge chemotoxischer Stoffe in allen Arten radioaktiver Abfälle und Bewertung ihrer Freisetzung im Hinblick auf das Schutzziel des Wasserhaushaltsgesetzes*, Abschlussbericht Bundesamt für Strahlenschutz (BfS) Salzgitter, Buchheim Engineering, Fällanden / Schweiz, 12 ff, Anhang F 4 ff.
- Buckau, G., Artinger, R., Geyer, S., Wolf, M., Fritz, P., Kim, J. I. (2000): *Groundwater in-situ generation of aquatic humic and fulvic acids and the mineralization of sedimentary organic carbon*. Appl. Geochem. 15, 819-832.
- Buckau, G., Artinger, R., Geyer, S., Wolf, M., Fritz, P., Kim, J. I. (2000): *¹⁴C-dating of Gorleben groundwater*, Appl. Geochem. 15, 583-597.
- Buerge-Weirich, D., Hari, R., Yue, H., Behra, P., Sigg, L. (2002): *Adsorption of Cu, Cd and Ni on Goethite in the presence of natural groundwater ligands*, Environ. Sci. Technol. 36, 328-336.
- Buffle, J. (1988): *Complexation reactions in aquatic systems - an analytical approach*, Ellis Horwood Ltd., New York, 16-89.
- Buffle, J. (1990): *The analytical challenge posed by fulvic and humic compounds*, Anal. Chim. Acta 232, 1-2.
- Burba, P., Aster, B., Nifant'eva, T. I., Shkinev, V., Spivakov, B. Ya. (1998): *Membrane filtration studies of aquatic humin substances and their metal species: a concise overview, Part 1*, Talanta 45, 977-988.
- Bürger, S., Banik, N. L., Kratz, J. V., Trautmann, N. (2004): *Untersuchungen zur Ultrafiltration von Huminsäure und Fulvinsäure für die Bestimmung von Komplexbildungskonstanten mit Metallionen*, Jahresbericht, Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- Chen, Y., Senesi, N., Schnitzer, M. (1977): *Information provided on humic substances by E4/E6 ratios*, Soil Sci. Soc. Am. J. 41, 352-358.
- Chen, X., Wright, J. V., Conca, J. L., Peurrung, L. M. (1997): *Effects of pH on heavy metal sorption on mineral apatite*, Environ. Sci. Technol. 31, 624-631.
- Christensen, J. B., Christensen, T. H. (2000): *The effect of pH on the complexation of Cd, Ni and Zn by dissolved organic carbon from leachate-polluted groundwater*, Wat. Res. 34, 3743-3754.
- Covelo, E. F., Álvarez, N., Andrade Couce, M. L., Vega, F. A., Marcet, P. (2004b): *Zn adsorption by different fractions of Galician soils*, J. Coll. and Int. Sci. 280, 343-349.
- Delbrück, M. (1997): *Großflächiges Bromidtracereperiment zur räumlichen und zeitlichen Variabilität des Wassertransports an einem Lößhang*, Dissertation, Universität Heidelberg.
- Dhillon, K. S., Sinha, M. K., Randhawa, N. S. (1975): *Organo-metallic phosphates V. complexation of zinc and phosphorus by humic compounds*, Plant and Soil 43, 317-326.
- Dimmock, P. W., Warwick, P., Robbins, R. A. (1995): *Approaches to predicting stability constants*, Analyst 120, 2159-2170.

- Dişli, E. (2010): *Batch and column experiments to support heavy metals (Cu, Zn and Mn) in alluvial sediments*, Chin. J. Geochem. 29, 365-374.
- Dueker, A., Ledin, A., Karlsson, S., Allard, B. (1995): *Adsorption of zinc on colloidal (hydr)oxides of Si, Al and Fe in the presence of a fulvic acid*, Appl. Geochem. 10, 197-205.
- Duursma, E. K., Bosch, C. J. (1970): *Theoretical, experimental and field studies of radioisotopes concerning diffusion in sediments and suspended particles in the sea. Part B. Methods and experiments*, Netherl. J. Sea Res. 4, 395-469.
- Einax, J., Kunze, C. (1996): *Complexation capacity of aquatic systems in dependence on different ligands and heavy metals – Electroanalytical investigations and statistical evaluation*, Fresenius J. Anal. Chem. 354, 895-899.
- Elzinga, E. J., Van Grinsven, J. J. M., Swartjes, F. A. (1999): *General purpose Freundlich isotherms for cadmium, copper and zinc in soils*, Europ. J. Soil Sci. 50, 139-149.
- Fiedler, H.-J., Rösler, H.-J, editors. (1987): *Spurenelemente in der Umwelt*, Gustav Fischer Verlag, Jena, 278.
- Finger, W., Klamberg, H. (1993): *Wechselwirkungen zwischen Boden-Huminstoffen und Metall-Ionen III. Komplexbildung von Boden-Huminstoffen und Boden-Fulvosäuren mit Metallionen*, Marburg / Lahn, Zeitschr. für Pflanzenernährg. und Bodenk. 156, 19-24.
- Firestone, R. B., Chu, S. Y. F., Baglin, C. M. (1998): *8th Edition of the table of isotopes*, John Wiley, New York, 5.
- Fitch, A., Stevenson, F. J., Chen, Y. (1986): *Complexation of Cu(II) with a soil humic acid: Response characteristics of the Cu(II) ion-selective electrode and ligand concentration effects*, Org Geochem. 9, No. 3, 109-116.
- Fohrmann, G. (2002): *Untersuchungsergebnisse zur Mobilität und Remobilisierung von Kupfer und Antimon in wasserwirtschaftlich relevanten, porösen Lockergesteinen durch Säulenversuche und mit reaktiver Transportmodellierung*, Dissertation München, 33 ff.
- Franke, K., Rößler, D., Gottschalch, U., Kupsch, H. (2000): *Mobilization and retardation of uranium DOC species at three mine piles in Schlema/Alberoda, Saxony, Germany*. Isotopes Environ. Health Stud. 36, 223-239.
- Franke, K., Kupsch, H. (2001a): *Charakterisierung der Oberflächenwässer im Hochmoor kleiner Kranichsee*, Institut für Interdisziplinäre Isotopenforschung Leipzig, Jahresbericht 2000, 34-37.
- Franke, K., Kupsch, H. (2001b): *Einsatz von Indium-111 und Iod-131 zur Charakterisierung von Humin- und Fulvinsäuremolekülen*, Institut für Interdisziplinäre Isotopenforschung Leipzig, Jahresbericht 2000, 48-55.
- Franke, K. (2003a): *Radioanalytische Untersuchung von geochemischen Barrieren für toxische und radiotoxische Stoffe im Bereich von Altbergbauhalden*. Dissertation, Universität Leipzig.
- Franke, K., Kupsch, H. (2003b): *Geochemical characterization of fossil enclosures in Kupferschiefer*. Institut für Interdisziplinäre Isotopenforschung Leipzig, Jahresbericht, 61-67.
- Franke, K., Rößler, D., Lippold, H., Kupsch, H. (2004): *Comparative studies of metal humates of floodes former coal mines in the central german coal field and the Lusatian mining district*, Institut für Interdisziplinäre Isotopenforschung Leipzig, Annual Report 2003, 51-55.
- Freundlich, H., (1907): *Über die Adsorption in Lösungen*, Z. Phys. Chem. 57, 385-470.

- Frimmel, F. H., Geywitz, J. (1983): *Zur koordinativen Bindung von Metallionen an Gewässerhuminstoffe*, Fresenius Z. Anal. Chem. 316, 582-588.
- Frimmel, F. H., Huber, L. (1996): *Influence of humic substances on the aquatic adsorption of heavy metals on defined mineral phases*, Environment International 22, 507-517.
- Frimmel, F. H., Abbt-Braun, G., Heumann K.G., Hock B., Lüdemann H.-D., Spitteller M. (2002): *Refractory organic substances in the environment*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- FZKA (1997): *Statusgespräch des Projektträgers Entsorgung im Forschungszentrum Karlsruhe*, Technik und Umwelt.
- FZK-INE (2004): *Sichtung, Zusammenstellung und Bewertung von Daten zur geochemischen Modellierung, Geochemische Prozesse bei der Ausbreitung von Schadstoffen aus einem Endlager für radioaktive Abfälle*, Institut für nukleare Entsorgung (INE) Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Radiochemie (IfR) Forschungszentrum Dresden-Rossendorf, 106, Kapitel 6 ff.
- FZKA 7407 Wissenschaftliche Berichte (2008): *Migration of actinides in the system clay, humic substances*, aquifer, Marquardt, C. Edit., Karlsruhe, 217-262.
- Goldberg, S. (1992): *Use of surface complexation models in soil chemical systems*, Adv. Agron. 47, 233-329.
- Goldstein, S. J., Slemmons, A. K., Canavan, H. E. (1996): *Energy-dispersive x-ray fluorescence methods for environmental characterization of soils*, Environ. Sci. Technol. 30, 2318-2321.
- Gottschalch, U. (1997): *Die Charakterisierung von Huminstoffen mit Hilfe der Ionenfokussierenden Elektrophorese sowie die Untersuchung komplexer Wechselwirkungen zwischen Huminstoffen mit Aluminium-, Mangan- und Uranionen*, Dissertation, Fakultät für Chemie und Mineralogie der Universität Leipzig, 20 ff.
- Gottschalch, U., Birke, M., Kupsch, H., Stärk, H.-J., Lippold, H. (2007): *Characterization of urban NOM in a municipal area with disused toxic waste sites*, Appl. Geochem. 22, 2435 - 2455.
- Grimm, W.-D. (1990): *Bildatlas wichtiger Denkmalgesteine der Bundesrepublik Deutschland*, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, Arbeitsheft 50, München.
- GRS - Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit - Kull, H., Helmig, R., Jacobs, H., Jockwer, N., Kröhn, K.-P., Zimmer, U. (2002): *Two-phase-flow experiments in the fractured crystalline rock of the Äspö hard rock laboratory*, Abschlussbericht, Braunschweig.
- Gu, X., Evans, Les J. (2008) : *Surface complexation modelling of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) adsorption onto kaolinite*, Geochim. and Cosmochim. Acta 72, 267-276.
- Güngör, E. B. Ö., Bekbölet, M. (2010): *Zinc release by humic and fulvic acid as influenced by pH, complexation and DOC sorption*, Geoderma 159, 131-138.
- Hanna, K., Rusch, B., Lassabatero, L., Hofmann, A., Humbert, B. (2010): *Reactive transport of gentisic acid in a hematite-coated sand column: Experimental study and modelling*, Geochim. et Cosmochim. Acta 74, 3351-3366.
- Hanulík, J. (2006): *Verfahren zur Regeneration von Dekontaminationsmitteln*, Patent EP 1 665 289 B1, WO 2005/024847 (17.03.2005 Gazette 2005/11), Zürich.
- Heidmann, I. (2004): *Influence of fulvic acid on ion binding and colloidal stability of kaolinite particles*, Universität Kiel, Dissertation ETH No. 15531.

- Heidmann, I., Christl, I., Leu, C., Kretzschmar, R. (2005) *Competitive sorption of protons and metal cations onto kaolinite: Experiments and modeling*, Elsevier - J. Coll. Int. Sci. 282, 270-282.
- Herbert, H.-J., Reichelt, C. (2008): *GRS ESTER Entwicklung einfacher Strategien zur Reduzierung der Mobilisierbarkeit von Schwermetallen aus untertägig abgelagerten Abfällen*, 25.
- Hiemstra, T., van Riemsdijk, W. H. (2006): *Biogeochemical speciation of Fe in ocean water*, Mar. Chem. 102, 181-197.
- Hizal, J., Apak, R. (2006): *Modeling of copper(II) and lead(II) adsorption on kaolinite-based clay minerals individually and in presence of humic acid*, J. Coll. Interface Sci. 295, 1-13.
- Höll, K., Hrsg. Grohmann, A., (2002): *Wasser - Nutzung im Kreislauf Hygiene, Analyse und Bewertung*, 8. Aufl., Berlin/New York.
- Hohl, H., Stumm, W. (1976): *Interaction of Pb^{2+} with hydrous $\gamma-Al_2O_3$* , J. Coll. Int. Sci. 55, No. 2, 281-288.
- Holleman, A. F., Wiberg, E., Wiberg, N. (2007): *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, 1434.
- Hu, J., Xu, D., Chen, L. Wang, X. (2009): *Characterization of MX-80 bentonite and its sorption of radionickel in the presence of humic and fulvic acids*, J. of Radioanal. and Nucl. Chem. 279, No.3, 701-708.
- Huebers, H. A. (1991): Iron. In: Merian, E. (Herausgeber): *Metals and their compounds in the environment*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 945-958.
- Hummel, W., Berner, U., Curti, E., Pearson, F. J., Thoenen, T. (2002): *Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01*, Radiochim. Acta 90, 805-813.
- Jeyaseelan, S., Chen, X. G., (2000): *Study of leaching and adsorption of heavy metals by the activated carbon derived from sewage sludge*, Proceedings of the World Congress and Exhibition of the Association on Resources, Recycling and Regeneration, Toronto Convention Center, Toronto, Canada, 2-5 June.
- Jia, R., Liu, D., Fu, J. (1990): *Relationships between organic matter and metalliferous deposits in lower palaeozoic carbonate formations in China*, In: Sediment-Hosted Mineral Deposits, Spec. Publ. int. Ass. Sediment. 11, 193-202.
- Jordan, R. N., Yonge, D. R., Hathhorn, W. E. (1997): *Enhanced mobility of Pb in the presence of dissolved natural organic matter*, J. Contam. Hydrol. 29, 59-80.
- Kan, A., Fu, G., Tomson, M. (1994): *Adsorption / desorption hysteresis in organic pollutant and soil / sediment interaction*, Env. Sci. and Tech. 28, 859-867.
- Karlsson, T. (2005): *Complexation of cadmium, copper and methyl mercury to functional groups in natural organic matter - studied by x-ray absorption spectroscopy and binding affinity experiments*, Dissertation, Swedish University of Agricultural Sciences, Umeå.
- Karlund, O., Muurinen, A., Domènech, C., Arcos, D., Bruno, J. (2003): *Geochemical model of the granite - bentonite - groundwater at Aspö (LOT Experiment)*, in Material Research Society Symposium Proceedings 807, 850-860.
- Kautenburger, R., Beck, H. P. (2007): *Complexation studies with lanthanides and humic acid analyzed by ultrafiltration and capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry*, J. Chrom. A 1159, 75-80.

- Kautenburger, R. (2010): *Endstation Tonstein ?*, Geochem. Anal., GdCH, Nachrichten aus der Chemie, 58.
- Kent, D. B., Abrams, R. H., Davis, J. A., Coston, J. A., LeBlanc, D. R. (2000): *Modeling the influence of variable pH on the transport of zinc in a contaminated aquifer using semiempirical surface complexation models*, Water Resources Research 36, No. 12, 3411-3425.
- Kerndorff, H., Schnitzer, M. (1980): *Sorption of metals on humic acid*, Geochim. Cosmochim. Acta 44, 1701-1708.
- Keuth, U. (1996): *Untersuchungen zur Komplexierung von Zinkionen in geringen Konzentrationen mit Huminsäure*, Diplomarbeit, Universität Saarbrücken, 32 ff.
- Kienzler, B., Römer, J., Schild, D., Bernotat, W. (2004): *Sorption of actinides onto granite and altered material from Aspö HRL*, FZ-Karlsruhe, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 807.
- Kim, J. I., Buckau, G. (1988): *Characterization of reference and site specific humic acids*, TU München Report RCM 02188.
- Kim, J. I., Buckau, G., Li, G. H., Duschner, H., Psarros, N. (1990): *Characterization of humic and fulvic acids from Gorleben groundwater*, Fresen. J. Anal. Chem. 338, 245-252.
- Kim, J. I., Czerwinski, K.R. (1996): *Complexation of metal ions with humic acid: Metal ion charge neutralization model*, Radiochim. Acta 73, 5-10.
- Kim, M. A., Panak, P. J., Breban, D. C., Priemyshev, A., Yun, J. I., Mansel, A., Kim, J. I. (2007): *Interaction of actinides(III) with aluminosilicate colloids: Part IV. influence of humic acid*, Coll. and Surf. A 296, 206-215.
- Klinger, R. (2005): *Der Mikrowellenaufschluss als richtungsweisendes Totalaufschlussverfahren in der geochemischen Analytik*, UWSF - Z Umweltchem. Ökotox 17 (3) 151-158.
- Knödel, K., Lange, G. (2002): *Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten*, Band 8, Erkundungspraxis, BGR - Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Springer, Berlin,
- Knox, R. C., Sabatini, D. A., Canter, L. W. (1993): *Subsurface transport and fate processes*, Lewis Publishers, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo, 430.
- Koß, V. (1997): *Umweltchemie - Eine Einführung für Studium und Praxis*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 288.
- Kuhl, T. (2004): *Kompetitive Sorption, Diffusionsprozesse und Transport von Kationen in Böden: Experimentelle Erfassung und Modellierung von binären Stoffsystemen*, Dissertation, Universität Bonn.
- Kupsch, H., Franke, K., Degering, D., Trüger, W., Butz, T. (1996): *Speciation of aquatic heavy metals in humic acids by $^{111m}\text{Cd}/^{199m}\text{Hg}$ TDPAC*, Radiochim. Acta 73, 145-147.
- Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Herausgeber) (1996): *Schwermetalle in den Sedimenten der Fließgewässer Baden-Württembergs*, Karlsruhe.
- Langmuir, L. (1932), *Surface Chemistry*, Nobel Lecture, December 14, 1932, In: Nobel Lectures, Chemistry 1922-1941, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1966 PDF auf nobelprize.org.
- Langmuir, L. (1918): *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*, J. Am. Chem. Soc. 40 (9), 1361-1403.

- Lassen, P., Carlsen, L., Warwick, P., Randall, A., Zhao, R. (1994): *Radiative labelling and characterisation of humic materials*, Environ. Int. 20, No. 1, 127-134.
- Le Maitre, R. W., Streckeisen, A., Zanettin, B. (2004): *Igneous rock, a classification and glossary of terms*, 2nd edition, Cambridge, 21 ff.
- Lewandowski, J., Leitschuh, S., Koß, V. (1997): *Schadstoffe im Boden. Eine Einführung in Analytik und Bewertung*, Springer Verlag, Berlin.
- Li, A., Dai, J. (2006): *Effects of fulvic fractions on the pH-dependent sorption of Cu(II) to kaolinite*, Water Research 40, 1951-1956.
- Liebezeit, G. (2003): *Meereschemie I*, Vorlesungsskript WS 2003/04, Forschungszentrum Terramare, http://www.terramare.de/files/MC1_Salinitaet.
- Lippold, H., Rößler, D., Kupsch, H. (2001): *Untersuchungen zur Lipophilie von Huminstoffen*, Institut für Interdisziplinäre Isotopenforschung Leipzig, Jahresbericht 2000, 52-55.
- Lippold, H., Rößler, D., Kupsch, H. (2003): *Comparative investigations on hydrophilicity and mobility of humic substances using radiolabelling techniques*, - In: P. Warwick (Hrsg.), Environmental Radiochemical Analysis II, Royal Society of Chemistry, Cambridge (UK), 349-353.
- Lippold, H., Mansel, A., Kupsch, H. (2005a): *Influence of trivalent electrolytes on the humic colloid-borne transport of contaminant metals: competition and flocculation effects*, J. Contam. Hydrol. 76, 337-352.
- Lippold, H., Müller, N., Kupsch, H. (2005b): *Effect of humic acid on the pH-dependent adsorption of terbium(III) onto geological materials*, Appl. Geochem. 20, 1209 - 1217.
- Lippold, H., Evans, N. D. M., Warwick, P., Kupsch, H. (2007): *Competitive effect of iron(III) on metal complexation by humic substances: Characterisation of ageing processes*, Chemosph. 67, 1050-1056.
- Lippold, H., Lippmann-Pipke, J.; (2009): *Effect of humic matter on metal adsorption onto clay materials: Testing the linear additive model*, J. Contam. Hydrol. 109, 40-48.
- Lofts, S., Tipping, E. (1998): *An assemblage model for cation binding by natural particulate matter*, Geochim. and Cosmochim. Acta 62, 2609-2625.
- LUA - Landesumweltamt (2003): *Bodenschutz und Altlastenbearbeitung 2: Untersuchung und Bewertung von altlastverdächtigen Flächen und Verdachtsflächen*, Heft-Nr. 81.
- Mack, B., Heise, K. H., Baraniak, L., Bernhard, G., Nitsche, H. (1999): *Iron(III) reduction by synthetis and natural humic acids*, Annual Report, Institut für Radiochemie FZR-247, 32.
- Mack, B. (2002): *Redox Eigenschaften von Lignin und Huminsäuren und deren Wechselwirkungen mit Eisen (Redox properties of lignine and humic acids and their interactions with iron)*, Dissertation, TU Dresden.
- Majzik, A., Tombácz, E. (2007): *Interaction between humic acid and montmorillonite in the presence of calcium ions I. Interfacial and aqueous phase equilibria: Adsorption and complexation*, Org. Geochem. 38, 1319-1329.
- Majzik, A., Tombácz, E. (2007): *Interaction between humic acid and montmorillonite in the presence of calcium ions II. Colloidal interactions: Charge state, dispersing and/or aggregation of particles in suspension*, Org. Geochem. 38, 1330-1340.

Mansel, A., Kupsch, H. (2003): *Geochemische Untersuchungen zur Retention von reaktiven Kohlenstoffverbindungen für toxische Schwermetalle*, Abschlussbericht, Institut für Interdisziplinäre Isotopenforschung Leipzig.

Mansel, A., Kupsch, H. (2003b): *Influence of geochemical parameters on the mobility of metal-humate complexes*, In: Environmental radiochemical analysis II, Special publications No. 291, edited by Warwick, P., 386-372.

Mansel, A., Kupsch, H. (2007): *Georadiochemische Untersuchungen zur Rückhaltung und Mobilisierung von chemotoxischen Schwermetallspezies durch Natural Organic Matter (NOM)*, Abschlussbericht, Institut für Interdisziplinäre Isotopenforschung Leipzig.

Mansel, A., Kupsch, H. (2007b): *Radiolabelling of humic substances with ^{14}C by azo coupling [^{14}C]phenyldiazonium ions*, Appl. Rad. Iso. 65, 793-797.

Marang, L., Eidner, S., Kumke, M. U., Benedetti, M. F., Reiller, P. E. (2009): *Spectroscopic characterization of the competitive binding of Eu(III), Ca(II), and Cu(II) to a sedimentary originated humic acid*, Chem. Geol. 264, 154-161.

Markl, G. (2008): *Minerale und Gesteine: Mineralogie - Petrologie - Geochemie*, Spektrum Akadem. Verl., Heidelberg, 359-363.

Marquardt, C. M., Herrmann, G., Trautmann, N. (1996): *Complexation of neptunium (V) with humic acids at very low metal concentrations*, Radiochim. Acta 73, 119-125.

Marquardt, C. M., Kim, J. I. (1998): *Complexation of Np(V) with humic acid: Intercomparison of results from different laboratories*, Radiochim. Acta 80, 129-137.

Marquardt, C. M., (Ed.), (2004): *Influence of humic acids on the migration behaviour of radioactive and non-radioactive substances under conditions close to nature*, Wissenschaftliche Berichte, FZK 6999, Forschungszentrum Karlsruhe, Germany, 7.

Matusiewicz, H., Sturgeon, R. E., Berman, S. S. (1989): *Trace element analysis of biological material following pressure digestion with nitric acid - hydrogen peroxide and microwave heating*, - J. Anal. At. Spectrom. 4, 323-327.

Mayer, M, Irmeler, S., Dahmke, A. (1998): *Development of a reactive tracer for iron oxide / hydroxid quantification in sediments*, Groundwater quality, Remediation and Protection, GQ'98 Conference Tübingen, IAHS Publ. No. 250.

Meinrath, G., Merkel, B., Ödegaard-Jensen, A., Ekberg, C. (2004): *Sorption von Eisen an Oberflächen: Modellierung, Datenauswertung und Messunsicherheit*, Acta hydrochim. hydrobiol. 32; 2, 154-160.

Möbus, G. (1966): *Abriss der Geologie des Harzes*, Dt. Akad. der Wissenschaften, Berlin, Teubner Verlag Leipzig, 101 ff.

Mohr, K. (1993): *Geologie und Minerallagerstätten des Harzes*, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung Stuttgart, 244 ff.

Mortimer, C. E. (1996): *Basiswissen der Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York.

Murphy, E. M., Zachara, J. M. (1995): *The role of sorbed humic substances on the distribution of organic and inorganic contaminants in groundwater*, Geoderma 67, 103-124.

- NAGRA (2002): *Project Opalinus Clay: Safety Report. Demonstration of Disposal Feasibility (Entsorgungsnachweis) for Spent Fuel, vitrified High-level Waste and Long-lived Intermediate-level Waste*, Nagra Technical Report NTB 02-05. Nagra, Wettingen, Switzerland.
- Nifant'eva, T. I., Shkinev, V. M., Spivakov, B. Ya., Burba, P. (1999): *Membrane filtration studies of aquatic humic substances and their metal species: a concise overview. Part 2. Evaluation of conditional stability constants by using ultrafiltration*, *Talanta* 48, 257-267.
- Nifant'eva, T. I., Burba, P., Fedorova, O., Shkinev, V. M., Spivakov, B. Ya (2001): *Ultrafiltration and determination of Zn- and Cu-humic substances complexes stability constants*, *Talanta* 53, 1127-1131.
- Norden, M., Ephraim, J. H., Allard, B. (1997): *Europium complexation by an aquatic fulvic acid - effects of competing ions*, *Talanta* 44, 781-786.
- Novotka, K. (2004): *Kinetische und thermodynamische Untersuchungen im System Huminsäure / Kaolinit*, Diplomarbeit Universität des Saarlandes Saarbrücken.
- Novotka, K. (2007): *Untersuchungen zur Migration von Europium und Gadolinium in Kaolinit als Modellmineral für eine Endlagerstätte*, Dissertation, Universität des Saarlandes Saarbrücken.
- O'Day, P. A., Parks, G. A., Brown Jr., G. E. (1994): *Molecular structure and binding sites of cobalt (II) surface complexes on kaolinite from x-ray absorption spectroscopy*, *Clays and Clay Minerals* 42, No. 3, 337-355.
- Ohnesorge, F. K., Wilhelm, M. (1991): *Zinc*, In: Merian, E. (Herausgeber): *Metals and their compounds in the environment*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 309-342.
- Okrusch, M., Matthes, S. (2005): *Mineralogie* (7. Aufl.), Springer Verlag, Berlin.
- Osaki, S., Miyoshi, T., Sugihara, S., Takashima, Y. (1990): *Adsorption of Fe(III), Co(II) and Zn(II) onto particulates in fresh waters on the basis of the surface complexation model - I. stabilities of metal species adsorbed on particulates*, *The science of the total environment* 99, 105-114.
- Pandeya S. B., Singh A. K., Dhar P. (1998): *Influence of fulvic acid on transport of iron in soils and uptake by paddy seedlings*, *Plant and Soil* 198, 117-125.
- Papelis, C., Roberts, P. V., Leckie, J. O. (1995) *Modeling the rate of cadmium and selenite adsorption on micro- and mesoporous transition aluminas*, *Environ. Sci. Technol.* 29, 4, 1099-1108.
- Papelis, C. (2001): *Cation and anion sorption on granite from the Project Shoal Test Area, near Fallon, Nevada, USA*, *Advances in Environmental Research* 5, 151-166.
- Payne, T. E., Hatje, V., Itakura, T., McOrist, G. D., Russel, R. (2004): *Radionuclide applications in laboratory studies of environmental surface reactions*, *J. of Environ. Radioactiv.* 76, 237-251.
- Petrovic, M., Kaštelan-Macan, M., Horvat, A. J. M. (1999): *Interactive sorption of metal ions and humic acids onto mineral particles*, *Water, air and soil Pollut.* 111, 41-56.
- Pignatello, J. J. (1989): *Sorption dynamics of organic compounds in soils and sediments - In: Sawhney, B.L. and Brown, K. (Hrsg.): Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils. Soil Sci. Soc. Am. Special Publ. No. 22, 45-80.*
- Pignatello, J. J. und Xing, B. (1996): *Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles*, *Environ. Sci. Technol.* 30, 1-11 .
- Pilling, M. J., Seakins, P. W. (1995): *Reaction Kinetics*, Oxford University Press.

- Prasad, B., Sinha, M. K. (1980): *Physical and chemical characterisation of soil and poultry litter humic and fulvic metal complexes*, Plant and Soil 54, 223-232.
- Pruett, R. J., Webb, H. L. (1993): *Sampling and analysis of KGa-1B well-crystallized kaolin source clay*, Clays and Clay Minerals 41, 514-519.
- Pyle, S. M., Nocerino, J. M., Deming, S. N., Palasota, J. A., Palasota, J. M., Miller, E. L. (1996): *Comparison of AAS, ICP-AES, PSA and XRF in determining lead and cadmium in soil*, Environ. Sci. Technol. 30, 204-213.
- Qinyan, Y., Baoyu, L. Y. (2009): *Impact factors and thermodynamic characteristics of aquatic humic acid*, Coll. and Surf. B: Biointerfaces 72, 241-247.
- Ramamoorthy, S., Manning, P. G. (1974): *Equilibrium studies of metal-ion-complexes of interest to natural waters - VIII*, J. Inorg. Chem. 36, 695-698.
- Rößler, D., Stottmeister, U., Kupsch, H. (2000): *Untersuchungen zum Reaktions- und Sorptionsverhalten von immobilisierten Huminstoffen*, Institut für Interdisziplinäre Isotopenforschung Leipzig Jahresbericht 1999, 6-9.
- Rößler, D., Kupsch, H. (2003): *Mobility of coal derived humic substances in flooded former coal mines*, Institut für Interdisziplinäre Isotopenforschung Leipzig Annual Report 2002, 13-16.
- Samadfam, M., Sato, S., Ohashi, H. (1998): *Effects of humic acid on the sorption of Eu(III) onto kaolinite*, Radiochim. Acta 82, 361-365.
- Samadfam, M., Jintoku, T., Sato, S., Ohashi, H., Mitsugashira, T., Hara, M. (2000): *Effects of humic acid on the sorption of Am(III) and Cm(III) on kaolinite*, Radiochim. Acta 88, 717-721.
- Satisha, G. C., Devarajan, L. (2005): *Humic substances and their complexation with phosphorus and calcium during composting of pressmud and other biodegradables*, Communications in Soil Sci. and Plant Anal. 36, 805-818
- Schachtschabel, P., Blume, H.-P., Brümmer, G., Hartge, K. H., Schwertmann, U. (1998): *Scheffer / Schachtschabel - Lehrbuch der Bodenkunde*, 14. Aufl., Enke-Verlag, Stuttgart.
- Schachtschabel, P., Blume, H.-P., Brümmer, G., Hartge, K. H., Schwertmann, U. (2010): *Scheffer / Schachtschabel - Lehrbuch der Bodenkunde*, 16. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 145-150 ff.
- Schimming, C.-G. (1990): *Belastung mit Metallen*, In: Blume H.-P. (ed.): *Handbuch des Bodenschutzes*. 258-298.
- Schmidt, C. (1996): *Untersuchungen zum Einfluss präferentieller Fließwege auf die Verlagerung des Herbizids Isoproturon im Boden*, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe.
- Schmitt, D. (2002): *Charakterisierung der Bindung von Metallionen an natürliche organische Substanzen und deren Auswirkungen auf Adsorption und Transport*, Dissertation, Karlsruhe, 17 ff.
- Schulten, H.-R., Schnitzer, M. (1993): *A state of the art structural concept for humic substances*, Naturwissenschaften 80, 29-30.
- Schüth, C. (1994): *Sorptionskinetik und Transportverhalten von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Grundwasser - Laborversuche*, Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA) Reihe C.

- Sebastian, U. (2009): *Gesteinskunde - Ein Leitfaden für Einsteiger und Anwender*, Spekt. Akad. Verl. Heidelberg, 40 ff.
- Seibert, A., Kratz, J. V., Kuczewski, B., Marquardt, C., Trautmann, N. (2000): *Komplexierung von Np(V) durch Huminstoffe: Vergleich von natürlicher Aldrich-Huminsäure mit synthetischen Huminsäuren*, Jahresbericht, Institut für Kernchemie, Universität Mainz.
- Seibert, A., Mansel, A., Marquard, C. M., Keller, H., Kratz, J. V., Trautmann, N. (2001): *Complexation behaviour of neptunium with humic acid*, Radiochim. Acta 89, 505-510.
- Seffner, W. (1995): *Natürliche Wasserinhaltsstoffe und endemische Struma - eine Übersicht*, Zentralbl. Hyg. Umweltmed. 196, 381-398.
- Sillen, L. S., Martell, A. E., Bjerrum, J. (1964): *Stability constants of metal-ion complexes*, Spec. Pub. No. 17, The chemical Society, London.
- Silva, da Esteves, J. C. G., Machado, A. A. S. C., Oliveira, C. J. S., Pinto, M. S. S. D. S. (1998): *Fluorescence quenching of anthropogenic fulvic acids by Cu(II), Fe(III) and UO₂²⁺*, Talanta 45, 1155-1165.
- Singh, B. K., Jain, A., Kumar, S., Tomar, B. S., Tomar, R., Manchanda, V. K., Ramanathan, S. (2009): *Role of magnetite and humic acid in radionuclide migration in the environment*, J. of Contam. Hydrol. 106, 144-149.
- Skoog, D. A., Leary, J. J. (1996): *Instrumentelle Methoden*, Springer-Verlag, Berlin, 387 ff.
- Spark, K. M., Wells, J. D., Johnson, B. B. (1997): *The interaction of a humic acid with heavy metals*, Austr. J. of Soil Res. 35(1), 89-102.
- Steinfeld, J. I., Francisco, J. S., Hase, W. L. (1998): *Chemical Kinetics and Dynamics*, 2. Aufl., Prentice Hall.
- Stevenson, F. J. (1982): *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*, John Wiley & Sons, New York.
- Stevenson, F. J. (1994): *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York.
- Strawn, D. G., Scheidegger, A. M., Sparks, D. L. (1998): *Kinetics and mechanisms of Pb(II) sorption and desorption at the aluminum oxide-water interface*, Environ. Sci. Technol. 32, 2596-2601.
- Streckeisen, A. L. (1976): *Classification of the common igneous rocks by means of their chemical composition: a provisional attempt*. Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte, H. 1, 1-15.
- Strübel, G. (1986): *Einführung in die Mineralogie*, Wiss. Buchgesell, Darmstadt, 129-139.
- Swart, C. (2005): *Analyse römischer Ziegel mit ICP-OES/-MS*, Dissertation, FU Berlin.
- Tanaka, T., Sakamoto, Y., Mukai, M., Maeda, T., Nakayama, S. (2004): *Influence of humic substances on the ⁶³Ni migration through crushed rock media*, Radiochim. Acta 92, 725-729.
- Takeno, N. (2005): *Atlas of Eh-pH diagrams, intercomparison of thermodynamic databasis*, Report No. 419, 85 ff.
- Taube, H., (1984): *Elektronenübertragung zwischen Metallkomplexen – ein Rückblick* (Nobel-Vortrag), Angewandte Chemie 96 (5), 315-326.

- Temminghoff, E. J. M., Van Der Zee, S. E. A. T. M., De Haan, F. A. M. (1997): *Copper mobility in a copper-contaminated sandy soil as affected by pH and solid and dissolved organic matter*, Environ. Sci. Technol. 31, 1109-1115.
- Tipping, E., (1993): *Modeling the competition between alkaline earth cations and trace metal species for binding by humic substances*, Environ. Sci. Technol. 27, 520-529.
- Tipping, E. (1998): *Humic-ion-binding model VI: An improved description of the interaction of protons and metal ions with humic substances*, Aquatic Geochem. 4, 3-48.
- Tipping, E., (2002): *Cation binding by humic substances*, Cambridge environ. chem. series 12. - Cambridge university press, 144 ff.
- Thurman Earl, M., Malcom, R. L. (1981): *Preparative isolation of humic substances*, Environ. Sci. Technol. 15, 463-466.
- Tuovinen, O. H., Bhatti, T. M. (1999): *Microbiological leaching of uranium ores*. In: Min. and Metall. Process. 16, 51-60.
- Van Loon, L. R., Baeyens, B., Bradbury, M. H. (2005): *Diffusion and retention of sodium and strontium in opalinus clay: Comparison of sorption data from diffusion and batch sorption measurements, and geochemical calculations*, Appl. Geochem. 20, 2351-2363.
- Vejmelka, P., Fanghaenel, Th., Kienzler, B., Korthaus, E., Roemer, J., Schuessler, W. Artinger, R., (2000): *Sorption and migration of radionuclides in granite (HRL ÄSPÖ)*, Sweden, Institut für nukleare Entsorgung, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6488, Karlsruhe.
- Vinx, R. (2005): *Gesteinsbestimmung im Gelände*, Elsevier, Spektrum Akademischer Verlag, München.
- Wang, S., Mulligan, C. N. (2009): *Enhanced mobilization of arsenic and heavy metals from mine tailings*, Chemosphere 74, 274-279.
- Wilson, M. A., Philp, R. P., Gillam, A. H., Gilbert, T. D., Tate, K. R. (1983): *Comparison of the structures of humic substances from aquatic and terrestrial sources by pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry*, Geochim. et Cosmochim. Acta 47, 497-502.
- Wolf, M., Buckau, G., Geyer, S. (2004): *Isolation and characterization of new batches of Gohy- 573 humic and fulvic acids*. In: Buckau, G. (Ed.), Humic substances in performance assessment of nuclear waste disposal: actinide and iodine migration in the far-field. second technical progress report, Report FZKA, vol. 6969. Forschungszentrum Karlsruhe - Institut für Nukleare Entsorgung, Karlsruhe, 111-124.
- Wu, J., West, L. J., Stewart, D. I. (2001): *Copper(II) humate mobility in kaolinite soil*, Engineer. Geol. 60, 275-284.
- Wu, C.-H. (2007): *Studies of the equilibrium and thermodynamics of the adsorption of Cu²⁺ onto as-produced and modified carbon nanotubes*, J. Coll. Int. Sci. 311, 338-346.
- Yang, R., Van den Berg, C. M. G. (2009): *Metal complexation by humic substances in seawater*, Environ. Sci. Technol. 43, 7192-7197.
- Yin, Y., Allen, E. H., Huang, C. P., Sparks, D. L., Sanders, P. F. (1997b): *Kinetics of mercury(II) adsorption and desorption on soil*, Environ. Sci. Technol., 31, 496-503.

Yoshida, T., Suzuki, M. (2006): *Migration of strontium and europium in quartz sand column in the presence of humic acid: Effect of ionic strength*, J. of Radioanal. and Nucl. Chem. 270, No. 2, 363-368.

Yoshida, T., Suzuki, M. (2008): *Effects of humic acid on migration of montmorillonite and alumina colloid in a quartz sand column*, Coll. and Surf. A, Physicochem. Eng. Aspects 325, 115-119.

Zeit, M., (2003): *Untersuchungen zur Verteilung von toxischen Schwermetallen im System: Schwermetall, Huminsäure und Seesand unter natürlichen Bedingungen*, Dissertation Universität des Saarlandes, Saarbrücken.

Ziechmann, W., Kempf, W. (1980): *Huminstoffe - Probleme, Methoden, Ergebnisse*, Verl. Chem. 33, Weinheim.

Ziechmann, W., Müller-Wegener, U. (1990): *Bodenchemie*, BI Wissenschaftsverlag, Mannheim, 326.

Ziechmann, W. (1996): *Huminstoffe und ihre Wirkungen*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.

Online-Quellen

http://umwelt-online.eu/regelwerk/wasser/98_83gs.htm

<http://www.giessereilexikon.de>

<http://www.clays.org/SOURCE%20CLAYS/SCdata.html>

http://www.terramare.de/files/MC1_Salinitaet

<http://www.andra.frN>

http://www.chemie.uni-regensburg.de/Organische_Chemie/Didaktik/Keusch/Kinetik.htm

Sonstige Quellen

DIN 4022

Mineralogietlas

Trinkwasserrichtlinie

Abbildungsverzeichnis

Abb. a): Flussbild der Vorgehensweise und Bewertung aller durchgeführten Studien im Überblick	III
Abb. 1: Granit Streckeisendiagramm nach <i>Le Maitre et al. (2004), Vinx (2005)</i>	6
Abb. 2: Microscan von Granit (Steinbachtal)	7
Abb. 3: Theoretischer Aufbau eines Schichtsilikates (<i>www.giessereilexikon.de</i>)	8
Abb. 4: Strukturvorschlag einer Huminsäure nach <i>Schulten / Schnitzer (1993)</i>	10
Abb. 5: Geochemische Systeme und Gleichgewichte im Überblick (<i>Mansel, 2003</i>)	18
Abb. 6: Deprotonierung als Funktion vom pH-Wert für Aldrich Huminsäure (<i>Mansel, 2003</i>)	18
Abb. 7: k-Werte für verschiedene Komplexierungs-, Adsorptions- und Desorptions- reaktionen)	30
Abb. 8: Reaktionsschema der Azokupplung von Huminstoffen mit [U- ¹⁴ C]Phenyldiazoniumionen (<i>Mansel et al., 2007b</i>)	44
Abb. 9: Zerfallsschema für [⁶⁵ Zn]Zn ²⁺ aus <i>Table of Isotopes (Firestone, 1998)</i>	45
Abb. 10: Zerfallsschema aus <i>Table of Isotopes</i> für [⁶⁴ Cu]Cu ²⁺ (<i>Firestone, 1998</i>)	46
Abb. 11: Zerfallsschema für [⁵⁹ Fe]Fe ³⁺ aus <i>Table of Isotopes (Firestone, 1998)</i>	47
Abb. 12: Veranschaulichung der Durchführung von Batchexperimenten (<i>nach Novotka, 2007</i>))	51
Abb. 13: Schematischer Aufbau der AUCOBRA zur Bestimmung von Durchbruch- kurven	55
Abb. 14: Experimentelle Säule mit Granit (0,2-0,3 mm)	56
Abb. 15: Flussbild der Vorgehensweise und Bewertung von Komplexbildungsstudien	59
Abb. 16: Komplexierung von 2 µmol/l [⁶⁵ Zn]Zn ²⁺ mit 10 mg/l Aldrich-Huminsäure bei pH 6 in Abhängigkeit von der Zeit	60
Abb. 17: Komplexierung von 0,2 µmol/l [⁶⁵ Zn]Zn ²⁺ mit 10 mg/l Aldrich-Huminsäure in Abhängigkeit vom pH-Wert (<i>Mansel, 2007</i>)	61
Abb. 18: Hydrolyse, Karbonat- und Humat-Komplexierung, relativer Anteil der jeweiligen Zn(II)-Spezies als Funktion des pH-Wertes, elektrolytischer Hintergrund 0,1 M NaClO ₄ , und einem Partialdruck von CO ₂ = 10 ^{-3,5} atm	62

Abb. 19: Komplexierung von $[^{64}\text{Cu}]\text{Cu}^{2+}$ mit 10 mg/l HS-Aldrich bei pH 5 und 6 in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration, Daten von LSC- und OES-Messungen (<i>Mansel et al., 2003</i>)	64
Abb. 20: Hydrolyse, Karbonat- und Humat-Komplexierung, relativer Anteil der jeweiligen Cu(II)-Spezies als Funktion des pH-Wertes bei einem elektrolytischen Hintergrund von 0,1 M NaClO_4 und einem Partialdruck von $\text{CO}_2 = 10^{-3,5}$ atm	65
Abb. 21: Komplexierung von 50 $\mu\text{mol/l}$ $[^{59}\text{Fe}]\text{Fe}^{3+}$ mit 100 mg/l und 200 mg/l FS 3 bei pH 2 in Abhängigkeit von der Zeit	66
Abb. 22: Komplexierung von 50 $\mu\text{mol/l}$ $[^{59}\text{Fe}]\text{Fe}^{3+}$ mit FS 3 bei pH 2 in Abhängigkeit von der Fulvinsäurekonzentration	68
Abb. 23: Komplexierung von 1 $\mu\text{mol/l}$ $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}^{2+}$ mit FS-GoHy-573 bei pH 7 in Abhängigkeit von der Fulvinsäurekonzentration (<i>Mansel, 2007</i>)	69
Abb. 24: Komplexierung von $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}^{2+}$ mit GoHy-573-FS bei pH 7 in Abhängigkeit von der Zinkkonzentration (<i>Mansel, 2007</i>)	70
Abb. 25: Flussbild der Vorgehensweise und Bewertung von Adsorptionsstudien	73
Abb. 26: Adsorptionsisothermen von $[^{14}\text{C}]\text{Aldrich-Huminsäure}$ an Granit (Steinbachtal) bei pH 6 in Abhängigkeit von der Huminsäurekonzentration bei Ab- und Anwesenheit von 2 $\mu\text{mol/l}$ $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}^{2+}$	74
Abb. 27: Prozentualer Anteil in Lösung befindlicher Zinkspezies in Abhängigkeit von der HS-Konzentration im ternären System bei pH 6 nach Adsorption an Granit (Steinbachtal)	75
Abb. 28: Adsorptionsisothermen von $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}^{2+}$ an Granit (Steinbachtal) bei pH 6 in Abhängigkeit von der Zinkkonzentration in Ab- und Anwesenheit von 10 mg/l Aldrich-Huminsäure	76
Abb. 29: Prozentualer Anteil in Lösung befindlicher Zinkspezies in Abhängigkeit von der Zn-Konzentration im ternären System bei pH 6 nach Adsorption an Granit (Steinbachtal)	77
Abb. 30: Adsorptionsisotherme von $[^{14}\text{C}]\text{Aldrich-Huminsäure}$ an Kaolinit (KGa-1b) bei pH 6 in Abhängigkeit von der Huminsäurekonzentration	77
Abb. 31: Adsorptionsisotherme von $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}^{2+}$ und Aldrich-Huminsäure an Kaolinit (KGa-1b) bei pH 6 in Abhängigkeit von der Huminsäurekonzentration (<i>Mansel, 2007</i>)	78

Abb. 32: Prozentualer Anteil in Lösung befindlicher Zinkspezies in Abhängigkeit von der HS-Konzentration im ternären System bei pH 6 nach Adsorption an Kaolinit (KGa-1b)	79
Abb. 33: Adsorptionsisotherme von $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}^{2+}$ an Kaolinit (KGa-1b) bei pH 7 in Abhängigkeit von der Zinkkonzentration (<i>Mansel, 2007</i>)	80
Abb. 34: Adsorptionsisothermen von $[^{64}\text{Cu}]\text{Cu}^{2+}$ an Kaolinit (KGa-1b) bei pH 6 in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration bei Ab- und Anwesenheit von 10 mg/l Aldrich-Huminsäure	81
Abb. 35: Prozentualer Anteil in Lösung befindlicher Kupferspezies in Abhängigkeit von der Cu-Konzentration im ternären System bei pH 6 nach Adsorption an Kaolinit (KGa-1b)	82
Abb. 36: Prozentuale Adsorption von $[^{14}\text{C}]\text{Aldrich-Huminsäure}$ an Granit (Steinbachtal) in Abhängigkeit vom pH-Wert	85
Abb. 37: Adsorption von $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}^{2+}$ (0,1 $\mu\text{mol/l}$) an Granit (Steinbachtal) in Abhängigkeit vom pH-Wert bei Ab- und Anwesenheit von 10 mg/l Aldrich-Huminsäure	85
Abb. 38: Prozentualer Anteil von Zinkspezies in Abhängigkeit vom pH-Wert nach Adsorption an Granit (Steinbachtal) bei Anwesenheit von Aldrich-Huminsäure	86
Abb. 39: Prozentuale Adsorption von $[^{14}\text{C}]\text{Aldrich-Huminsäure}$ an Kaolinit (KGa-1b) in Abhängigkeit vom pH-Wert	87
Abb. 40: Prozentuale Adsorption von $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}^{2+}$ (2 $\mu\text{mol/l}$) an Kaolinit (KGa-1b) in Abhängigkeit vom pH-Wert bei Ab- und Anwesenheit von 10 mg/l Aldrich-Huminsäure	88
Abb. 41: Prozentualer Anteil von Zinkspezies nach Adsorption von 10 mg/l Aldrich-Huminsäure und 2 $\mu\text{mol/l}$ $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}^{2+}$ an Kaolinit (KGa-1b) in Abhängigkeit vom pH-Wert	89
Abb. 42: Prozentuale Adsorption von $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}^{2+}$ (0,1 $\mu\text{mol/l}$) an Kaolinit (KGa-1b) in Abhängigkeit vom pH-Wert bei Ab- und Anwesenheit von 30 mg/l Aldrich-Huminsäure (<i>Mansel, 2007</i>)	90
Abb. 43: Prozentualer Anteil von Zinkspezies nach Adsorption von 30 mg/l Aldrich-Huminsäure und 0,1 $\mu\text{mol/l}$ $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}^{2+}$ an Kaolinit (KGa-1b) in Abhängigkeit vom pH-Wert	91

Abb. 44: Adsorption von $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}^{2+}$ an verschiedenen Geomatrices in Abhängigkeit vom pH-Wert (<i>Mansel, 2007</i>)	91
Abb. 45: Prozentuale Adsorption von $[^{64}\text{Cu}]\text{Cu}^{2+}$ (1 $\mu\text{mol/l}$) an Kaolinit (KGa-1b) in Abhängigkeit vom pH-Wert bei Ab- und Anwesenheit von 10 mg/l Aldrich-Huminsäure	92
Abb. 46: Zeitabhängige Zunahme der log K_D -Werte von $[^{14}\text{C}]\text{Aldrich-Huminsäure}$ in Lösung bei Adsorption an Granit (Steinbachtal) bei pH 6	96
Abb. 47: Zeitabhängige Abnahme der Konzentration von $[^{14}\text{C}]\text{Aldrich-Huminsäure}$ in Lösung bei Adsorption an Granit (Steinbachtal) bei pH 6	97
Abb. 48: Zeitabhängige Zunahme der log K_D -Werte von $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}^{2+}$ in Lösung bei Adsorption an Granit (Steinbachtal) in Ab- und Anwesenheit von Aldrich-Huminsäure bei pH 6	98
Abb. 49: Zeitabhängige Abnahme der Konzentration von $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}^{2+}$ in Lösung bei Adsorption an Granit (Steinbachtal) in Ab- und Anwesenheit von Aldrich-Huminsäure bei pH 6	98
Abb. 50: Zeitabhängige Abnahme der Konzentration von $[^{14}\text{C}]\text{Aldrich-Huminsäure}$ in Lösung bei Adsorption an Kaolinit bei pH 6	100
Abb. 51: Zeitabhängige Abnahme der Konzentration von $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}^{2+}$ in Lösung bei Adsorption an Kaolinit in Ab- und Anwesenheit von Huminsäure bei pH 6	100
Abb. 52: Zeitabhängige Abnahme der Konzentration von $[^{14}\text{C}]\text{FS 3}$ in Lösung bei Adsorption an Granit bei pH 2	102
Abb. 53: Zeitabhängige Abnahme der K_D -Werte von Eisen bei Adsorption von 1 $\mu\text{mol/l}$ $[^{59}\text{Fe}]\text{Fe}^{3+}$ an Granit in An- und Abwesenheit von Fulvinsäure FS 3 bei pH 2	103
Abb. 54: Zeitabhängige Abnahme der Konzentration von $[^{59}\text{Fe}]\text{Fe}^{3+}$ in Lösung bei Adsorption an Granit in Ab- und Anwesenheit von Fulvinsäure und pH 2	103
Abb. 55: Zeitabhängige Zunahme der log K_D -Werte für die Adsorption von ^{14}C -markierter Aldrich-HS im Korngrößenvergleich verschiedener Geomatrices bei pH 6	104
Abb. 56: Zeitabhängige Abnahme der Konzentration von $[^{14}\text{C}]\text{Aldrich-Huminsäure}$ in Lösung im Korngrößenvergleich bei pH 6	105
Abb. 57: Zeitabhängige Abnahme von an Granit adsorbierter $[^{14}\text{C}]\text{Aldrich-Huminsäure}$ bei pH 6	109

Abb. 58: Zeitabhängige Abnahme von an Granit adsorbiertem $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}^{2+}$ bei pH 6	110
Abb. 59: Zeitabhängige Abnahme von an Granit adsorbiertem $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}^{2+}$ bei pH 6 in Anwesenheit von Aldrich-Huminsäure	111
Abb. 60: Adsorption und Desorption von $[^{14}\text{C}]\text{AHS}$ an Granit bei pH 6 in Abhängigkeit von der Zeit	113
Abb. 61: Adsorption und Desorption von $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}$ an Granit bei pH 6 in Abhängigkeit von der Zeit	113
Abb. 62: Adsorption und Desorption von $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}$ und Zink-AHS an Granit bei pH 6 in Abhängigkeit von der Zeit	114
Abb. 63: Zeitabhängige Adsorption von $[^{14}\text{C}]\text{Aldrich-Huminsäure}$ und anschließender Traceraustausch mit unmarkierter Huminsäure an Granit bei pH 6	116
Abb. 64: Gemessene pH-abhängige Adsorption von Zink an Granit und Modellierung aller Spezies nach dem Surface Complexation Model (SCM)	117
Abb. 65: Vergleich der experimentellen $K_{D\text{Zn}}$ -Werte im System Zn / HS / Granit mit dem LAM in Abhängigkeit vom pH-Wert	118
Abb. 66: Vergleich der experimentellen $K_{D\text{Zn}}$ -Werte im System Zn / HS / Kaolinit mit dem LAM in Abhängigkeit vom pH-Wert	118
Abb. 67: Vergleich der experimentellen $K_{D\text{Zn}}$ -Werte im System Zn / HS / Granit mit dem LAM bei pH 6 in Abhängigkeit von der Zeit	119
Abb. 68: Vergleich der experimentellen $K_{D\text{Zn}}$ -Werte im System Zn / HS / Kaolinit mit dem LAM bei pH 6 in Abhängigkeit von der Zeit	120
Abb. 69: Flussbild der Vorgehensweise und Bewertung von Durchflussexperimenten	121
Abb. 70: Experimentelle Durchbruchkurve für Natrium-Bromid an einer 13,5 cm langen mit Granitgranulat (0,2-0,3 mm) gefüllten Säule, UV-Signal, pH-Wert und Ionenstärke	122
Abb. 71: pH-abhängiger Säulendurchbruch von $[^{14}\text{C}]\text{Aldrich-Huminsäure}$ in einer Granitsäule	123
Abb. 72: Ausschnitt des pH-abhängigen Säulendurchbruchs von $[^{14}\text{C}]\text{Aldrich-HS}$ in einer Granitsäule	124
Abb. 73: Durchbruchkurven von $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn}$ in einer Granitsäule in Abhängigkeit vom pH-Wert	126

Abb. 74: Durchbruchkurven von [⁶⁵ Zn]Zn in einer Granitsäule in Abhängigkeit vom - pH-Wert in Anwesenheit von Aldrich-Huminsäure	127
Abb. 75: Durchbruchkurven von [⁶⁵ Zn]Zn an einer Granitsäule in Anwesenheit von Huminsäure bei pH 4 mit anschließender Kontrolldesorption der Säule bei pH 11 und 2,5 (Gesamtchromatogramm)	128
Abb. 76: Durchbruchkurven von [⁵⁹ Fe]Fe an einer Granitsäule in Abhängigkeit vom pH-Wert	128
Abb. 77: Durchbruchkurve von [⁵⁹ Fe]Fe an einer Granitsäule bei pH 2	129
Abb. 78: Durchbruchkurve von [⁵⁹ Fe]Fe an einer Granitsäule bei pH 3	130
Abb. 79: Durchbruchkurve von [⁵⁹ Fe]Fe an einer Granitsäule bei pH 4	130
Abb. 80: Prozentuale Substanzmenge in Lösung - Durchbruchkurven zweier binärer Systeme und des ternären Systems bei pH 4	132
Abb. 81: Prozentuale Substanzmenge in Lösung - Durchbruchkurven zweier binärer Systeme und des ternären Systems bei pH 5	133
Abb. 82: Prozentuale Substanzmenge in Lösung - Durchbruchkurven zweier binärer Systeme und des ternären Systems bei pH 6	133
Abb. 83: Flussbild der Vorgehensweise und Bewertung aller durchgeführten Studien im Überblick	138

Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Bestandteile des Steinbachtal-Granits <i>Mohr (1993)</i> nach <i>Benek (1967)</i>	6
Tab. 2:	Zusammensetzung des KGa-1b <i>Pruett et al. (1993)</i> und der <i>Clay Minerals Society (2003)</i>	8
Tab. 3:	Funktionelle Gruppen in Huminstoffen (<i>Ziechmann, 1990; Frimmel et al. 1983, Stevenson, 1982</i>)	10
Tab. 4:	Zusammensetzung einzelner Huminstoff-Fractionen, nach <i>Scheffer / Schachtschabel (1998)</i>	11
Tab. 5:	Funktionelle Gruppen von HS Aldrich und FS 3 (<i>FZD - Forschungsstelle Leipzig, 2009</i>)	13
Tab. 6:	CHNS-Gehalte von Aldrich Huminsäure und FS 3 in Gewichtsprozent, Referenzbereich (<i>Stevenson, 1994; Kim et al., 1988</i>)	38
Tab. 7:	RFA-Daten des Granits für unterschiedliche Korngrößen	39
Tab. 8:	Elementgehalte von Granit (Steinbachtal) in mg/kg - Originalstück und nach Aufbereitung mittels Backenbrecher im Vergleich	41
Tab. 9:	Elementgehalte von Granit (Steinbachtal) in mg/kg - Fraktionen G1 (0,2-0,3 mm) und G2 (< 0,15 mm) im Vergleich	42
Tab. 10:	Elementgehalte der HS-Aldrich in mg/kg (<i>FZD - Forschungsstelle Leipzig</i>)	42
Tab. 11:	Elementgehalte der FS 3 in mg/kg (<i>Gottschalch, 2007</i>)	42
Tab. 12:	Spezifische Oberflächen für verschiedene Geomatrices	43
Tab. 13:	Säulenparameter und experimentelle Vorgaben	56
Tab. 14:	Reaktionsgleichungen der mittels Speziationsrechnung betrachteten Zn(II)-Spezies, Konstanten nach <i>Baes / Mesmer (1981)</i> und <i>Sillen / Martel (1964)</i>	63
Tab. 15:	Reaktionsgleichungen der mittels Speziationsrechnung betrachteten wichtigen Kupfer-Spezies und verwendete Komplexbildungskonstanten (<i>Fohrmann, 2002; Ball / Nordstrom, 1991; Baes / Mesmer, 1981;</i> <i>Sillen / Martell, 1964</i>)	65
Tab. 16:	Überblick der Komplexbildungskonstanten log β der analysierten Systeme (<i>Literaturstellen im Text</i>)	71

Tab. 17:	Verteilungskoeffizienten der Freundlich-Isothermen für Zink / HS / Granit (Steinbachtal) bei pH 6	76
Tab. 18:	Verteilungskoeffizienten der Freundlich-Isothermen für Zink / Kaolinit (KGa-1b) bei pH 6	81
Tab. 19:	Verteilungskoeffizienten der Freundlich-Isothermen für Kupfer / HS / Kaolinit (KGa-1b) bei pH 6	82
Tab. 20:	Überblick über die Verteilungskoeffizienten $\log K_D$ der analysierten Systeme für die Abhängigkeit von Huminsäure- bzw. Metallionen- konzentration	83
Tab. 21:	Überblick über die einzelnen $\log K_D$ -Werte der pH-abhängigen Studien bei verschiedenen pH-Werten	94
Tab. 22:	Geschwindigkeitskonstanten für die Adsorption von [^{14}C]Aldrich-HS an Granit bei pH 6	97
Tab. 23:	Geschwindigkeitskonstanten für die Adsorption von [^{65}Zn]Zn $^{2+}$ an Granit (Steinbachtal) in Ab- und Anwesenheit von Aldrich-Huminsäure bei pH 6	99
Tab. 24:	Geschwindigkeitskonstanten für die Adsorption von [^{65}Zn]Zn $^{2+}$ an Kaolinit in Ab- und Anwesenheit von Huminsäure	101
Tab. 25:	Geschwindigkeitskonstanten von [^{59}Fe]Fe $^{2+}$ bei Ab- und Anwesenheit von Fulvinsäure	104
Tab. 26:	Geschwindigkeitskonstanten für die zeitabhängige Adsorption von ^{14}C -markierter Aldrich-HS an verschiedenen Geomatrices bei pH 6 . . .	106
Tab. 27:	Übersicht über die $\log K_D$ -Werte für Zn / Fe bzw. HS / FS der zeitabhängigen Adsorptionsstudien	106
Tab. 28:	Geschwindigkeitskonstanten aller untersuchten Systeme in h^{-1} und s^{-1} .	107
Tab. 29:	Geschwindigkeitskonstanten der 1. und 2. Desorption von HS an Granit .	110
Tab. 30:	Vergleich Geschwindigkeitskonstanten für Adsorption und Desorption .	115
Tab. 31:	Ermittelte Peakparameter für Säulendurchbruch [^{14}C]HS Aldrich an Granit	125
Tab. 32:	Ermittelte Peakparameter für Säulendurchbruch [^{65}Zn]Zn an Granit . .	126
Tab. 33:	Ermittelte Peakparameter für Säulendurchbruch [^{65}Zn]Zn an Granit bei Anwesenheit von Huminsäure	127
Tab. 34:	Ermittelte Peakparameter für Säulendurchbruch [^{59}Fe]Fe an Granit . .	129

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abb.	Abbildung
ads	adsorbiert
AHS	Aldrich-Huminsäure
AIX	Anionenaustausch
AUCOBRA	Automatic Column Breakthrough Apparatus
aq	in Lösung
β	Beta-Strahlung
BET	Brunauer-Emmet-Teller-Analyse
bzw.	beziehungsweise
C	Konzentration
ca.	circa
cm	Zentimeter
C/N-Verhältnis	Kohlenstoff-Stickstoff-Verhältnis
cpm	Counts pro Minute
cps	Counts pro Sekunde
d	Tag
kDa	Kilo Dalton
d. h.	das heißt
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff (eng.: dissolved organic carbon)
EC	Elektronen-Einfang (engl.: electron capture)
et al.	bei Zitaten: und andere
etc.	und so weiter
FS	Fulvinsäure
γ	Gamma-Strahlung
g	Gramm
Gew.%	Gewichtsprozent
G 1	Granit (Steinbachtal) Fraktion 0,2-0,3 mm
G 2	Granit (Steinbachtal) Fraktion kleiner 0,15
h	Stunde
HEPES	2-[4-Hydroxyethyl)-1-piperaziny]-ethansulfonsäure
HS	Huminsäure
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry
IHSS	International Humic Substance Society
k	Geschwindigkeitskonstante
K_D	linearer Nernst-Verteilungskoeffizient für Verhältnis fest/flüssig
keV	Kilo-Elektronenvolt
K_F	Freundlich-Koeffizient
kg	Kilogramm
K_L	Löslichkeitsprodukt, aber auch Langmuir-Koeffizient
l	Liter
LAM	Linear Additive Model
LC	Ladungskapazität
LF	Leitfähigkeit
$\log \beta$	Komplexbildungskonstante
LSC	Flüssigszintillationszählung (eng.: liquid scintillation counting)
M	molar

MBq	MegaBecquerel
MES	2-Morpholino-ethansulfonsäure
meq	Milliäquivalent
mg	Milligramm
mm	Millimeter
µl	Mikroliter
mMol	millimolar
min	Minute
n	Freundlich-Exponent, aber auch Neutron
n. d.	nicht detektiert
nMol	nanomolar
NOM	natürliches organisches Material (eng.: natural organic matter)
NIST	National Institute of Standards and Technology
NWG	Nachweisgrenze
PEC	Protonenaustauschkapazität
PTFE	Polytetrafluorethylen (Teflon)
pH	negativ dekadischer Logarithmus der Konzentration an Hydronium (H_3O^+)
ppm	parts per million (hier: mg/l)
%	Prozent
R	Retardationskoeffizient
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
rpm	Umdrehungen pro Minute (eng.: rounds per minute)
s	Sekunde
SCM	Surface Complexation Model
St	Stammlösung
Stabw	Standardabweichung
t	Zeit
$T_{1/2}$	Halbwertszeit
TA	Totalazidität
Tab.	Tabelle
u.a.	unter anderem
UF	Ultrafiltration
UV/VIS	Spektroskopie für ultraviolettes und sichtbares Licht
uva.	und viele andere
vgl.	vergleiche
z. B.	zum Beispiel

Anhang

A 1 Messdaten, Tabellen und Spektren

A 2 Verwendete Geräte und Chemikalien

A 1 Messdaten und Diagramme

Diffraktogramme - Granit (Steinbachtal)

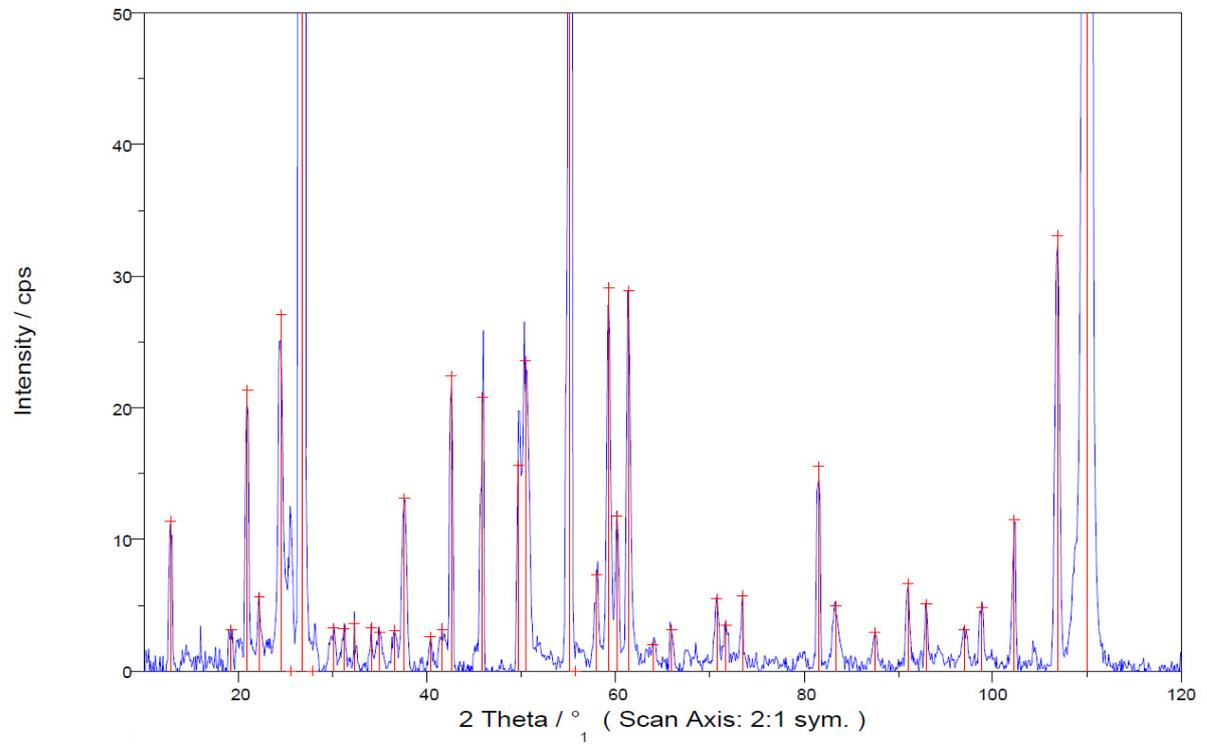


Abb. 1a: Röntgendiffraktogramm Granit (Steinbachtal)

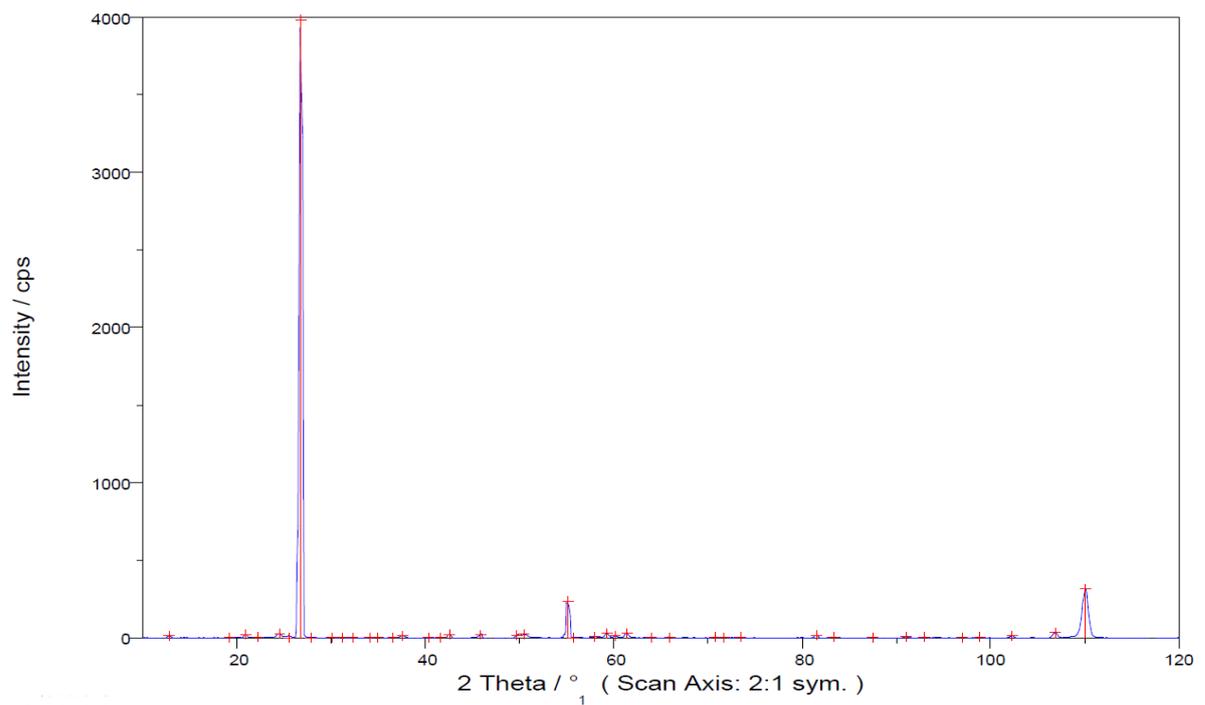
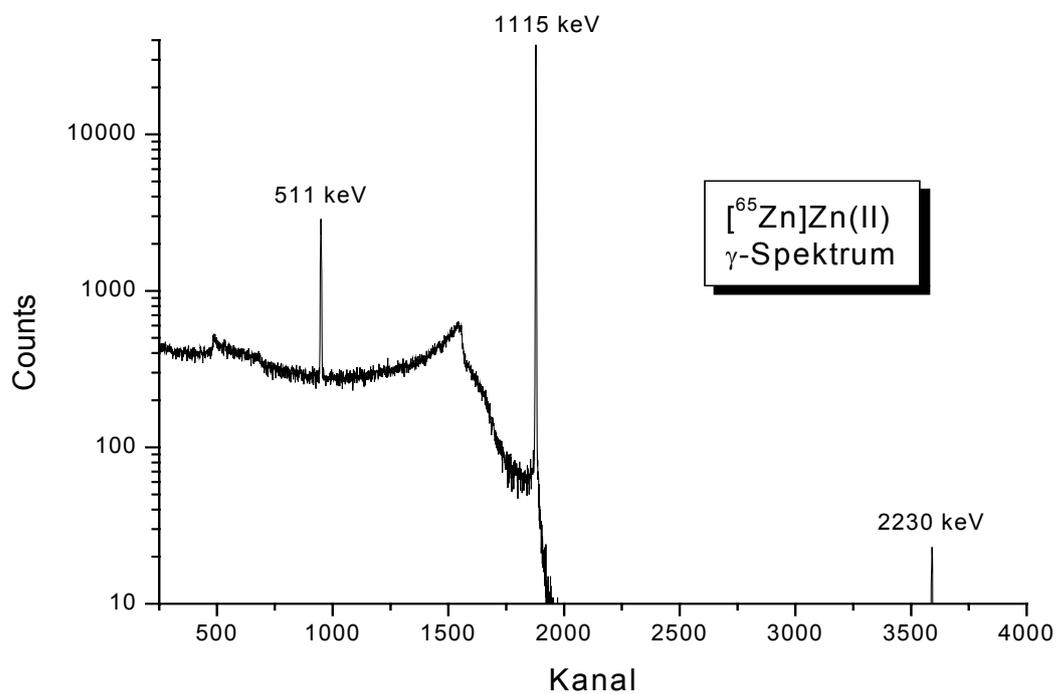
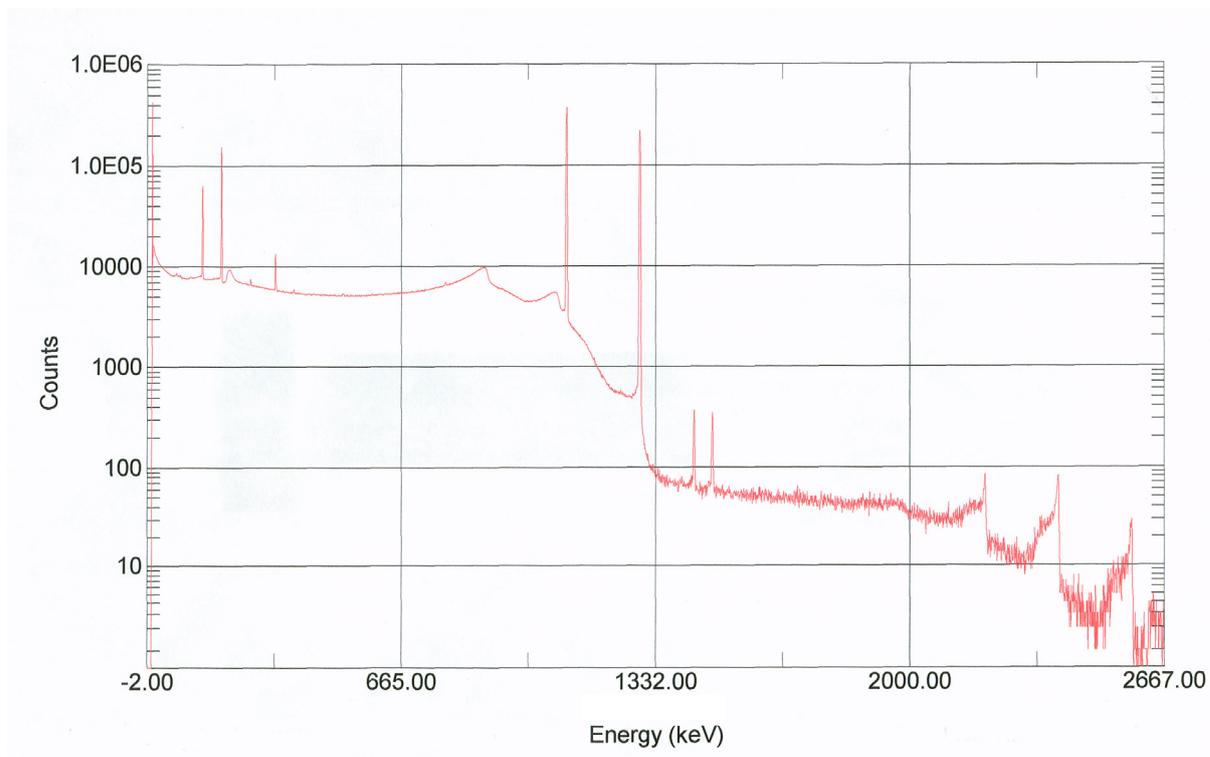


Abb. 2a: Röntgendiffraktogramm Granit (Steinbachtal) Hauptbestandteile

Gammaspektren - Radionuklide

Abb. 3a: Gammaspektrum von $[^{65}\text{Zn}]\text{Zn(II)}$ Abb. 4a: Gammaspektrum von $[^{59}\text{Fe}]\text{Fe(III)}$

Standarts für RFA und OES

Linie	Montana Soil 2711 / 1	Montana Soil 2711 / 2	MW mg/l	Fehler %
K 766.491	15.173,96	16.879,82	16.026,89	12,06
Al 396.152	18.409,67	18.876,00	18.642,84	3,30
Cr 267.716	42,76	41,17	41,96	0,01
Fe 239.563	25.448,05	26.188,15	25.818,10	5,23
Mn 257.610	657,08	662,52	659,80	0,04
Pb 220.353	1.166,71	1.177,37	1.172,04	0,08
Zn 213.857	354,65	358,05	356,35	0,02
Cu 327.395	115,70	113,95	114,82	0,01
Sr 460.733	174,51	169,86	172,18	0,03

Tab. 1a: OES-Daten in Doppelbestimmung des Referenzstandarts Montana Soil 2711

Linie	SG 1a / 1	SG 1a / 2	MW mg/l	Fehler %
K 766.491	30.047,10	31.119,64	30.583,37	7,58
Al 396.152	3.843,24	3.031,20	3.437,22	5,74
Cr 267.716	8,95	7,97	8,46	0,01
Fe 239.563	13.410,78	11.548,90	12.479,84	13,17
Mn 257.610	1.264,14	1.407,08	1.335,61	1,01
Pb 220.353	359,28	307,37	333,33	0,37
Zn 213.857	378,97	329,36	354,17	0,35
Cu 327.395	41,37	35,67	38,52	0,04
Sr 460.733	0,29	4,32	2,30	0,03

Tab. 2a: OES-Daten in Doppelbestimmung des Referenzstandarts SG 1a

Proben Granit Steinbachtal

Linie	Original Granit / 1	Original Granit / 2	MW mg/l	Fehler %
K 766.491	30.174,78	32.316,54	31.245,66	15,14
Al 396.152	1.326,00	1.156,86	1.241,43	1,20
Cr 267.716	6,20	5,08	5,64	0,01
Fe 239.563	4.992,72	3.665,39	4.329,05	9,39
Mn 257.610	182,04	217,19	199,62	0,25
Pb 220.353	13,39	12,96	13,17	0,00
Zn 213.857	25,67	27,46	26,57	0,01
Cu 327.395	19,36	19,09	19,23	0,00
Sr 460.733	3,10	10,49	6,79	0,05

Tab. 3a: OES-Daten in Doppelbestimmung eines Originalbruchstückes von Granit aus dem Steinbachtal (Harzvorland)

Linie	nach Backenbrecher / 1	nach Backenbrecher / 2	MW mg/l	Fehler %
K 766.491	37.068,46	36.883,04	36.975,75	1,31
Al 396.152	684,61	1.756,98	1.220,80	7,58
Cr 267.716	8,94	9,45	9,19	0,00
Fe 239.563	6.403,27	8.499,28	7.451,27	14,82
Mn 257.610	257,45	277,86	267,65	0,14
Pb 220.353	21,92	21,46	21,69	0,00
Zn 213.857	28,92	32,66	30,79	0,03
Cu 327.395	4,14	5,42	4,78	0,01
Sr 460.733	12,59	9,18	10,89	0,02

Tab. 4a: OES-Daten in Doppelbestimmung des Granits aus dem Steinbachtal (Harzvorland) nach Zerkleinerung durch Backenbrecher

Linie	G1 0,2-0,3 mm / 1	G1 0,2-0,3 mm / 2	MW mg/l	Fehler %
K 766.491	38.318,85	36.313,35	37.316,10	14,18
Al 396.152	2.835,89	4.728,28	3.782,09	13,38
Cr 267.716	1,19	11,11	6,15	0,07
Fe 239.563	4.801,11	6.783,26	5.792,19	14,02
Mn 257.610	133,09	142,91	138,00	0,07
Pb 220.353	22,26	21,69	21,97	0,00
Zn 213.857	18,91	22,00	20,46	0,02
Cu 327.395	3,26	3,08	3,17	0,00
Sr 460.733	7,37	7,95	7,66	0,00

Tab. 5a: OES-Daten in Doppelbestimmung der Siebfraction G1 (0,2-0,3 mm) von Granit aus dem Steinbachtal (Harzvorland)

Linie	G2 < 0,15 mm / 1	G2 < 0,15 mm / 2	MW mg/l	Fehler %
K 766.491	38.213,18	40.341,07	39.277,12	15,05
Al 396.152	2.473,68	974,62	1.724,15	10,60
Cr 267.716	57,74	85,23	71,49	0,19
Fe 239.563	7.994,45	6.296,45	7.145,45	12,01
Mn 257.610	251,42	288,74	270,08	0,26
Pb 220.353	26,24	24,73	25,49	0,01
Zn 213.857	27,77	30,39	29,08	0,02
Cu 327.395	5,37	10,99	8,18	0,04
Sr 460.733	9,29	20,25	14,77	0,08

Tab. 5a: OES-Daten in Doppelbestimmung der Siebfraction G2 (< 0,15 mm) von Granit aus dem Steinbachtal (Harzvorland)

Proben Aldrich Huminsäure

Probenname	Al	K	Ca	Cr	Fe
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
HS Aldrich	399,28	43,04	267,39	26,52	5.552,17
HS Aldrich	376,44	64,92	129,15	24,92	5.584,75
HS Aldrich	381,55	48,45	274,65	25,35	5.633,80
HS Aldrich	396,42	93,96	123,40	21,13	5.743,40
HS Aldrich	408,00	129,73	218,40	24,40	5.825,33
HS Aldrich	379,15	58,94	456,17	17,66	5.712,77
Mittelwert HS Aldrich	390,1	73,2	244,9	23,3	5675,4
Stabw	12,8	32,9	122,4	3,3	103,6
RSD	3,3%	45,0%	50,0%	14,2%	1,8%

Tab. 6a: Hauptelemente der OES in Mehrfachbestimmung der Aldrich Huminsäure

Probe	V	Cr	Co	Cu	Zn	Ga	Sr	Ag	Ba	Pb	U	Li
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
HS Aldrich	2,78	22,98	0,30	13,84	10,09	0,83	0,90	0,46	9,70	2,27	0,73	0,22
HS Aldrich	2,92	23,42	0,31	14,15	0,00	0,87	0,43	0,35	10,12	2,15	0,76	0,23
HS Aldrich	2,81	22,89	0,30	13,49	0,00	0,81	0,23	0,35	9,77	2,18	0,73	0,20
HS Aldrich	2,70	21,26	0,28	11,83	0,00	0,78	0,44	0,32	9,54	2,10	0,72	
HS Aldrich	2,74	21,49	0,28	12,77	0,00	0,80	0,75	0,35	9,60	2,04	0,72	
HS Aldrich	2,71	22,27	0,29	12,79	0,98	0,79	0,74	0,32	9,51	2,27	0,72	
HS Aldrich	2,66	28,44	0,29	17,32	0,00	0,76	0,64	0,32	9,44	3,38	0,73	0,34
HS Aldrich	2,68	27,90	0,27	17,37	12,44	0,74	0,71	0,30	9,39	3,18	0,74	0,37
HS Aldrich	2,79	28,02	0,27	17,33	0,00	0,75	0,26	0,32	9,60	2,00	0,76	0,39
HS Aldrich	2,51	27,48	0,31	17,29	0,00	0,77	0,88	0,00	9,65	2,20	0,74	
HS Aldrich	2,36	25,63	0,29	15,76	0,00	0,71	0,09	0,00	8,83	2,63	0,71	
HS Aldrich	2,35	26,24	0,30	17,64	2,56	0,73	0,52	0,00	8,93	3,03	0,70	
MW HS Aldrich	2,7	24,8	0,3	15,1	2,2	0,8	0,5	0,3	9,5	2,5	0,7	0,3
Stabw	0,2	2,7	0,0	2,2	4,3	0,0	0,3	0,2	0,3	0,5	0,0	0,1
RSD	6,6%	11,0%	4,3%	14,5%	199,9%	5,9%	48,2%	62,3%	3,7%	19,6%	2,5%	28,9%

Tab. 7a: Nebenelemente in Mehrfachbestimmung der Aldrich Huminsäure

A 2 Verwendete Geräte und Chemikalien

Geräte:

Analysensiebmaschine Thyr2, MLW Labortechnik

Backenbrecher BB 51 Retsch

Einwaagen: Sartorius Waage MC1 Analytic AC 210 S

Elementaranalyse CHNS-O - Elementar Analysensystem, Fa. Vario EL

Gamma-Counter mit Probenwechsler 1480 Wizard 3", Wallac / PerkinElmer

Gefriertrocknungsanlagen FreeZone 2.5 Labconco; Christ Alpha 1-4

Handschuhbox Basic Glove Box 818-GB, PlasLabs

Horizontalschüttler HS 250basic, IKA Labortechnik

Leitfähigkeitsmessgerät WTW, inoLab

Liquid-Scintillation-Counting (LSC) LS 6000 Beckman, Wallac, TriCarb 2910TR PerkinElmer

Mikrowellenaufschlussgerät (MLS-Ethos Plus)

Natrium-Jodid-Detektor Mainz

Optische Emissionsspektroskopie mit gekoppeltem Plasma (ICP-OES) Fa. Varian 725-ES

pH-Messungen mit WTW inoLab pH-Meter, Einstabmesskette WTW SenTix 41

Planeten-Kugelmühle PM 100, Retsch, Wolframcarbideinsätze

Reinstwasseranlage Ultra Clear, UniEquip, Mille Q

Röntgenfluoreszenzanalysator (RFA) DX-95, Fa. EDAX

Spezifische Oberflächenbestimmung nach BET Nova Surface Area Analyzer - Sorptomatic 1900, Carlo Erba Instruments

TitratortitroLine Alpha

Trockenschrank WTC Binder

Ultrafilter Amicon 1 kDa Microsep Centrifugal Devices Pall Life Science

UV/Vis-Spektrometrie: Spektralphotometer Lambda 25, PerkinElmer

Zentrifuge Sorvall Super T 21

Komponenten AUCOBRA:

Degasser, Knauer

Solvent Organizer K-1500, Knauer

HPLC Pumpe K-1001, Knauer

Autosampler Basic Marathon, Knauer

Gamma Flow Cell GABI Star, Raytest

UV-Detektor WellChrom DAD K-2700, Knauer
Leitfähigkeitsdurchflussszelle LDM/s, WTW
pH-Durchflussszelle 611, Mettler Toledo
Peristaltische Pumpe Perimax 12, Spetec
Interface Box, Knauer
Fraktionssammler Retriever 500, ISCO

Chemikalien:

Sephadex DEAE (Fluka) Firma Aldrich
Szintillationscocktail Ultima Gold™ Firma PerkinElmer
MES (2-Morpholino-ethansulfonsäure) Merck
HEPES (2-[4-Hydroxyethyl]-1-piperazinyl]-ethansulfonsäure) Merck
NaClO₄
NaOH und HCl zur Einstellung des pH-Wertes
NaNO₂ p.A.
3 %-ige und 65 %-ige HNO₃ Suprapur
30 %-ige H₂O₂
48 %-ige HF

Geomatrizes und Standarts:

Granit Steinbachtal (Harzvorland)
Kaolinit SGA-1b - Clay Minerals Society (CMS) Source Clays Repository, Columbia USA
Multielementstandardlösung für OES (Multi IV von Merck)
Referenzmaterialien (Granit SG-1a und Montana II Soil, SRM 2711, NIST)

Huminstoffe:

Aldrich-Huminsäure, Natriumsalz, Charge Nr. 01816-054 Firma Aldrich
FS 3 Probenahme Kleiner Kranichsee durch IIF Leipzig

Radionuklide:

[U-¹⁴C]Anilinhydrochlorid Amersham Bioscience Europe (Freiburg)
[⁶⁵Zn]Zn(II) Isotope Products Europe GmbH (Berlin)
[⁵⁹Fe]Fe(III) Isotrak (Braunschweig)
[⁶⁴Cu]Cu(II) hergestellt am TRIGA-Forschungsreaktor der Universität Mainz

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als den angegebenen Hilfsmittel angefertigt und dass die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken in der Arbeit als solche kenntlich gemacht wurden.

Leipzig, den 24.01.2011

Friederike Fellmer



Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich ganz besonders bei meinem Betreuer, Herrn Dr. Alexander Mansel, für seine kompetente Vorortbetreuung während der gesamten Promotionszeit in Leipzig bedanken, die mich nicht nur der Forschungsthematik, sondern auch speziell der radiochemischen Analytik auf vielfältige Weise näher gebracht hat. Die gute Zusammenarbeit im Labor, das geduldige Korrekturlesen, die vielen wertvollen Hinweise und anregenden Diskussionen haben wesentlich zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen.

Meinen beiden Gutachtern, Herrn Prof. Dr. Dr. Herbert Pöllmann und Herrn Professor Dr. Dr. Manfred Frühauf von der Martin-Luther-Universität Halle / Wittenberg, danke ich recht herzlich dafür, dass sie die universitäre Betreuung dieser Arbeit übernommen haben und mir mit guten Fragen und Gesprächen halfen, ihr den letzten Schliff zu geben.

Ein großes Dankeschön geht auch an M. Burckhardt, C. Crustewitz, C. Schössler und N. Willnow für die tatkräftige und mentale Unterstützung im Labor, dem Beheben von Schwierigkeiten an den Geräten und das Aufmuntern in der Mittagsrunde. Frau Dr. J. Lippmann-Pipke gebührt der Dank für intensives Korrekturlesen und zahlreiche Gespräche mit Anregungen und Ideen für diese Arbeit. Frau Dr. M. Stockmann und Herrn Dr. H. Lippold danke ich ebenfalls vielmals für das Korrekturlesen und den damit verbundenen neuen Einblicken in Sachen Kinetik. Ebenso möchte ich mich bei Frau Dr. U. Gottschalch und Herrn Dr. K. Franke für ihre kritischen Anregungen bedanken. Frau D. Rößler, Frau K. Gerstner und Frau Meinken danke ich herzlichst für das Kümmern um alle organisatorischen, finanziellen und praktischen Belange, dazu jederzeit ein aufmunterndes Lächeln, was meine Zeit hier sehr erleichtert hat.

Bei allen nicht namentlich genannten Kollegen der Forschungsstelle Leipzig möchte ich mich recht herzlich für den guten Zuspruch bedanken, vor allem, wenn mal wieder alles nicht so glatt lief. Die Arbeit in diesem Institut hat mir durch die familiäre Atmosphäre und die große Hilfsbereitschaft der Kollegen sehr viel Freude gemacht. Meinen Mitstreitern Martin Wolf, Uta Funke und Cornelius Donat danke ich für eine gute Zeit mit allzeit regem Austausch und gegenseitigem Aufbauen.

Ein besonderer Dank gilt zudem all denjenigen, die mich außerhalb des Institutes unterstützt haben. Dazu gehört das Team um Prof. Dr. Jens-Volker Kratz von der Universität Mainz für die Möglichkeit am Forschungsreaktor Proben zu bestrahlen und vor Ort Experimente durchzuführen, sowie Herr Bauer und Herr Gerlach vom Institut für Oberflächenmodifizierung Leipzig (IOM) für das Anfertigen der Granitschnitte, des Microscans und die Röntgenphasendiffraktogramme.

Nicht zuletzt möchte ich Hagen und meinen Eltern ein großes Dankeschön für das geduldige Korrekturlesen, sowie die seelische und moralische Unterstützung aussprechen, vor allem zu den Zeiten, in denen die guten Laborergebnisse und das Vorankommen der Dissertation auf sich warten ließen.

Lebenslauf

Name: Friederike Fellmer
Geburtsdatum: 26. 05. 1980
Geburtsort: Karl-Marx-Stadt (Chemnitz)
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

1987 - 1991 Grundschole Sachsenburg, Teiloberschule
1991 - 1992 Übergangsstufe Erich-Vieweg Oberschule
1992 - 1999 Martin Luther Gymnasium Frankenberg / Sa
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife (Abitur)

Wissenschaftlicher Werdegang

Oktober 1999 Studium der Archäometrie an der Technischen Universität Bergakademie Freiberg
2003 Studienarbeit: "Geochemische Untersuchungen von Obsidian aus Ostanatolien mit der Neutronenaktivierungsanalyse (NAA)"
2005 Diplomarbeitsthema: "Geochemische und metallkundliche Analysen von frühbronzezeitlichen Artefakten aus den Gräberfeldern Hulin und Slavonin (Mähren)"
6. Mai 2006 Abschluss: Diplom in Archäometrie (Dipl. Arch.) bzw. Master of Science
Juni - Oktober 2006 Tätigkeit als wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Hydrogeologie der TU Bergakademie Freiberg
2006 - 2010 wissenschaftliche Mitarbeiterin (Doktorandin) des Forschungszentrums Dresden-Rossendorf e. V. (FZD), Forschungsstelle Leipzig ehemals Institut für Interdisziplinäre Isotopenforschung Leipzig e. V. (IIF)
September 2009 Erwerb der Fachkunde im Strahlenschutz
Juli 2011 Promotion an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Geowissenschaften
Thema der Dissertation "Untersuchung der Wechselwirkungen zweiwertiger chemotoxischer Schwermetalle und deren Huminstoffspezies (Metall-Humatkomplexe) mit Geomaterialien unter Verwendung von Radioisotopen"