

FZR-155

Oktober 1996

*H. Zänker, W. Richter, G. Hüttig, H. Nitsche  
W. Wiesener und A. Mende*

**Charakterisierung der Submicron-Partikel  
in einem umweltrelevanten Wasser:  
Stauwasser in einer Kommunalmülledeponie  
über einem Schlammteich (Tailing) der  
Uranerzaufbereitung in Freital/Sachsen**

*[Faint, illegible handwritten text]*

**Forschungszentrum Rossendorf e.V.**

**Postfach 51 01 19 · D-01314 Dresden**

**Bundesrepublik Deutschland**

**Telefon (0351) 260 3209**

**Telefax (0351) 260 3553**

**E-Mail [zaenker@fz-rossendorf.de](mailto:zaenker@fz-rossendorf.de)**

# Charakterisierung der Submicron-Partikel in einem umweltrelevanten Wasser: Stauwasser in einer Kommunalmülldeponie über einem Schlamnteich (Tailing) der Uranerzaufbereitung in Freital/Sachsen

H. Zänker<sup>1</sup>, W. Richter<sup>1</sup>, G. Hüttig<sup>1</sup>, H. Nitsche<sup>1</sup>, W. Wiesener<sup>2</sup>, A. Mende<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Forschungszentrum Rossendorf, Institut für Radiochemie  
01314 Dresden, Postfach 510119

<sup>2</sup>Forschungszentrum Rossendorf, Zentralabteilung Analytik  
01314 Dresden, Postfach 510119

<sup>3</sup>Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf  
01314 Dresden, Postfach 510119

**Keywords:** colloids, environmental particles, photon correlation spectroscopy

## Kurzfassung

Es wird eine Strategie für die Charakterisierung von Submicron-Partikeln in Wässern aus der Umwelt vorgeschlagen, welche sich in ihrem Kern auf die Filtration, die Zentrifugation und die Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) stützt. Die ersten beiden Methoden werden nicht als Charakterisierungsmethoden genutzt, sondern dienen lediglich als Grobtrenntechniken. Ihr Einsatz erfolgt so zurückhaltend und nichtinvasiv wie möglich und lediglich mit dem Ziel, die Proben so weit zu vereinfachen, daß sie mit den eigentlichen Meßmethoden, vor allem der PCS, gut vermeßbar werden (Demaskierung streulichtschwacher kleiner Partikel, Zerlegung der Probe in Partikelkollektive, deren Größenverteilung maximal bimodal ist). Die vorgeschlagene Strategie ist also die Suche nach dem Optimum von möglichst guter Vermeßbarkeit durch die PCS und minimaler Beeinflussung der Proben durch Vorbereitungsschritte. Ein weiteres Kernelement dieser Strategie ist der parallele Einsatz von komplementären Methoden sowohl zur Probenaufbereitung als auch zur Partikelmessung (Filtration/Zentrifugation, PCS/REM, Gravimetrie/ICP-MS etc.). Dieser erlaubt eine gewisse Validierung der Ergebnisse "gegeneinander" und erhöht die Wahrscheinlichkeit, Artefakte zu erkennen. Ausgehend von den experimentellen Erfahrungen wird eine Arbeitsvorschrift für PCS-Messungen an niedrigkonzentrierten Kolloiden mit dem Gerätesystem BI 90/Korrelator Bi 9000AT der Fa. Brookhaven Instruments Corp. herausgearbeitet. Sie zielt vor allem auf die Gewinnung von Autokorrelationsfunktionen mit hinreichend guter Photocount-Zählstatistik (dem Hauptproblem bei der PCS an partikelarmen kolloidalen Lösungen). Eine Meßkampagne an einem umweltrelevanten Wasser (Stauwasser aus

einer Mülldeponie über einem Tailing der stillgelegten Uranerzaufbereitung in Freital/Sachsen) ergab die Anwesenheit von 1 bis 2 mg/l an Submicron-Partikeln des Partikelgrößenbereiches 30 bis 300 nm und ca. 5 mg/l an Schwebstoffen (>1000 nm). Trotz der kleineren Massekonzentration repräsentieren die Submicron-Partikel bei den gegebenen Partikelgrößenverhältnissen in diesem Falle wahrscheinlich eine größere Oberfläche als die Schwebstoffe (die Oberfläche, nicht die Masse, ist meist entscheidend für die Frage eines eventuellen kolloidinduzierten Schadstofftransportes in der Umwelt). Bei den Submicron-Partikeln handelt es sich vorwiegend um Teilchen aus anorganischem Material. Die bei unserem Meßprogramm zum Einsatz gebrachten Meßmethoden PCS, REM/EDX, Gravimetrie, ICP-MS und TOC-Analyse lieferten ein konsistentes Bild von der Natur der Partikel in der untersuchten Probe.

## Summary

**Characterization of Submicron Particles in an Environmentally-Relevant Water: Backwater From a Sanitary Landfill on a Uranium Mine Tailing at Freital, Saxony.** A strategy for characterizing submicron particles in environmental waters based on filtration, centrifugation and photon correlation spectroscopy (PCS) is proposed. Filtration and centrifugation are not used here as methods for particle characterization but serve merely as techniques of a rough separation of the sample. They are applied as cautiously and non-invasively as possible and are only aimed at separating the sample sufficiently for measurements by primarily PCS. The separation should unmask small particles that scatter little light and divide the sample into populations of particles that have monomodal or bimodal size distributions. In this way, the strategy optimizes subsequent particle-size determinations by PCS and minimizes the influence of sample preparation on the samples. A further essential feature of this strategy is the parallel application of complementary methods for both sample preparation and particle characterization (filtration/centrifugation, PCS/SEM, gravimetry/ICP-MS etc.). This facilitates the validation of results and increases the probability for recognizing artifacts. Based on our experimental experience, a guideline for PCS measurements on low-concentration colloids with the BI 90/Correlator BI 9000 AT system from Brookhaven Instruments Corp. was developed. This guideline is aimed at obtaining autocorrelation functions of sufficiently good photon counting statistics which is crucial in PCS on colloidal solutions poor in particles. A measuring campaign on an environmentally-relevant water (backwater from a sanitary landfill on a uranium mine tailing at Freital, Saxony) showed the presence of about 1 to 2 mg/l of submicron particles having a particle size of 30 to 300 nm and of about 5 mg/l of suspended matter (>1000 nm). In spite of the lower mass concentration, the submicron particles likely represent a larger surface than the suspended matter due to the particle size relation between the two classes of particles. This result is important because the surface, not the mass, is decisive in most cases for the question of a possible colloid-facilitated transport of toxicants in the environment. The submicron particles consist primarily of inorganic material. Consistent results of the nature of the particles in the sample were obtained by all methods used in our experiment (PCS, SEM/EDX, gravimetry, ICP-MS, and TOC). (In German)

## **Inhalt**

	<b>Seite</b>
1. Zielsetzung	4
2. Herkunft und Beschreibung der Wasserprobe	5
3. Untersuchungsstrategie	6
4. Experimentelles	11
4.1. Probenvorbereitung	11
4.2. Streulichtintensität	13
4.3. Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS)	14
4.4. Gravimetrie	15
4.5. Induktiv-gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS)	15
4.6. Total Organic Carbon (TOC)	16
4.7. Bestimmung des Gehaltes an Huminsäure	16
4.8. Raster-Elektronenmikroskopie (REM)/Energiedispersive Elektronenstrahlmikroanalyse (EDX)	16
5. Ergebnisse und Diskussion	16
5.1. Streulichtintensität	16
5.2. Photonenkorrelationsspektroskopie	17
5.3. Gravimetrie	23
5.4. ICP-MS	24
5.5. TOC	28
5.6. Huminsäure	29
5.7. REM/EDX	29
6. Schlußfolgerungen	38
7. Literatur	41
Dank	46
Anlage 1: Vorläufige Vorschrift für die Aufnahme und Bewertung von PCS-Partikelgrößenverteilungen an Umweltproben	47

## 1. Zielsetzung

Während die quantitative Beschreibung des Transportes von toxischen und radiotoxischen Schadstoffen in der Umwelt über den Wasserpfad heute bereits relativ gut gelingt wenn diese Substanzen in gelöster Form im Wasser vorliegen, bereitet die Quantifizierung des kolloidinduzierten Schadstofftransportes noch große Schwierigkeiten /1-6/. Die Probleme bei der mathematischen Modellierung des Kolloideinflusses auf den Schadstofftransport resultieren vor allem daraus, daß die wissenschaftliche Datenbasis für das Kolloidverhalten noch schlecht ist. Unter "Kolloiden" sollen hier jedwede Partikel in einer Wasserprobe im Größenbereich von 1nm bis 1µm, die sog. "Submicron-Partikel" also, verstanden werden. Vor allem wegen ihrer Kleinheit spielen die Partikel dieser Kategorie eine hervorstechende Rolle: ihr Masseanteil ist zwar nicht selten wesentlich niedriger als der der größeren Partikel (der sog. "Schwebstoffe"), wegen ihres kleinen Durchmessers haben sie aber meist eine größere spezifische Oberfläche als die größeren Partikel. Die Oberfläche, nicht der Masseanteil, entscheidet meist über die Wahrscheinlichkeit von Adsorptionsvorgängen und chemischen Reaktionen und somit über die Einflußnahme von Partikeln auf das Transportverhalten der Spurenelemente in Wässern.

Um sich in die Lage zu versetzen, künftig einen experimentellen Beitrag zur Aufklärung kolloidchemischer Vorgänge in der natürlichen Umwelt leisten zu können, hat das Institut für Radiochemie in den vergangenen Monaten ein Kolloidlabor aufgebaut. Da Kolloiduntersuchungen ein erhebliches Maß an Know-how erfordern, das an relativ wohldefinierten Partikelsystemen erworben werden sollte, setzten wir unsere Untersuchungsmethoden zunächst vorzugsweise an "Modellpartikeln" ein. Wir testeten sie an monodispersen Standardpartikeln aus Polystyrenlatex sowie an Polymerkieselsäurepartikeln, welche wir durch Ansäuern von Natriumsilikatlösungen herstellten /7/. Hier nun stand zum ersten Mal das Ziel, das uns zur Verfügung stehende Methodenrepertoire auf eine reale Umweltprobe anzuwenden.

Die von uns ausgewählte und in Abschnitt 2 näher beschriebene Probe kann bezüglich des Schwierigkeitsgrades von Kolloiduntersuchungen wie folgt charakterisiert werden:

- bezüglich des Verhältnisses zwischen partikulären und gelösten Wasserinhaltsstoffen war die Probe als schwierig einzustufen: die Kolloidpartikel waren vor dem Hintergrund eines großen Überschusses an echt gelösten Substanzen zu untersuchen,
- bezüglich des absoluten Partikelgehaltes war die Probe nicht dezidiert schwierig; konzentrationsbedingte Nachweisprobleme, wie sie z. B. bei Grundwässern aus Granitformationen auftreten, waren nicht zu erwarten; die Konzentration an Submicron-Partikeln war vergleichbar mit der von Grundwässern aus Sandsteinformationen /8/ oder der von Flußwasser /9/.

Primäres Ziel des hier beschriebenen Versuches war die Testung unserer experimentellen Methoden an einer Realprobe sowie die Arbeit an einem allgemeinen Konzept für Kolloiduntersuchungen an Wasserproben aus der Umwelt (Oberflächenwässer, Sickerwässer, Grubenwässer, Grundwässer etc.). Wichtig war uns auch, auf der Basis der an der Realprobe gewonnenen Ergebnisse (und unter Einbeziehung der Erfahrun-

gen mit den vorher untersuchten Modellpartikelsystemen) eine erste, intern verbindliche Vorschrift für die Durchführung von Messungen mittels Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) abzuleiten. Daneben kann die Untersuchung der von uns ausgewählten Probe natürlich auch einen Einstieg in eine systematische Bewertung der kolloidchemischen Situation im Bereich der betroffenen Mülldeponie darstellen.

## 2. Herkunft und Beschreibung der Wasserprobe

Die von uns ausgewählte Wasserprobe stammt aus einer Hausmülldeponie des Deponiegeländes Freital-Döhlen. Abb. 1 zeigt eine vereinfachte schematische Darstellung dieser Mülldeponie (vgl. /10, 11/).

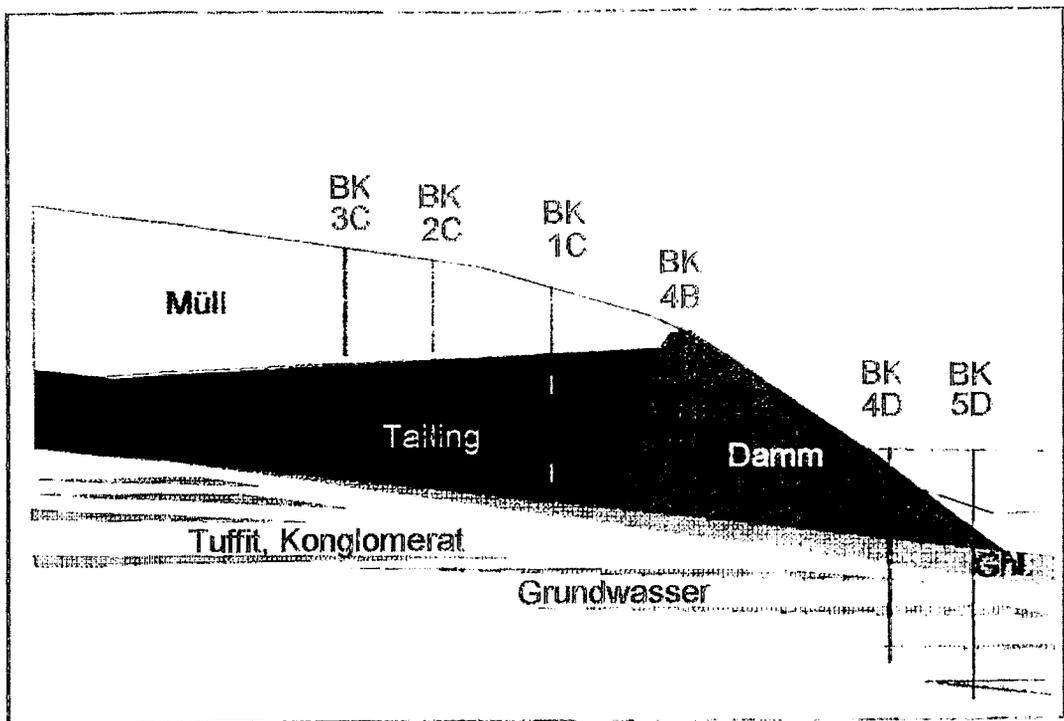


Abb 1:  
Schematische Darstellung der Mischdeponie Schlammteich 2 auf dem Deponiegelände Freital-Döhlen mit den beprobten Bohrungen

Die Deponie befindet sich über dem Schlammrückstand einer von der Sowjetisch-Deutschen Aktiengesellschaft WISMUT (SDAG WISMUT) betriebenen sog. Industriel-Absetzanlage (IAA), der IAA Freital 2. Der Uranerz-Aufbereitungsschlamm (Tailing), welcher in Dammnähe eine Mächtigkeit von über 15m aufweist, wird von einer bis zu 15m mächtigen Müllschicht überlagert. Im Rahmen der bisherigen Erkundungen des Standortes wurde eine größere Anzahl Erkundungsbohrungen, die sich über das

gesamte Deponiegelände verteilen, niedergebracht.

Folgende Proben können genommen werden:

Stauwasser Müllschicht:	Pegel BK 2C und BK 3C
Sickerwasser Schichtfuge Tailing/Gehängelehm:	Pegel BK 4B
Sickerwasser unterhalb Gehängelehm bzw. Grundwasser:	Pegel BK 4D und BK 5D

Die von uns analysierte Probe entstammt Pegel BK 2C, stellt also Stauwasser aus der Müllschicht dar. Zum Einsatz kam für die Probenahme eine frequenzgesteuerte Pegelpumpe MP 1 der Firma Grundfos. Bevor die eigentliche Abfüllung der Probe erfolgte, wurde zunächst ein größeres Wasservolumen (200l) abgepumpt und verworfen (Klarpumpen des Pegels). Die Pumpgeschwindigkeit betrug 3 bis 5l/min. Der Transport der Probe erfolgte in einer PE-Flasche, die weitere Verarbeitung begann unmittelbar nach Ankunft im Labor. Es wurde zunächst eine Eingangsuntersuchung vorgenommen, die folgende Vorabcharakterisierung ergab:

pH:	9,27
E <sub>n</sub> :	-130mV
Leitfähigkeit:	5,8mS/cm
Sauerstoff:	0,0 mg/l
Temperatur:	18,5°C
Geruch:	nach H <sub>2</sub> S
Farbe:	leicht gelblich

Aus dem hohen pH-Wert des Stauwassers kann gefolgert werden, daß sich die untere Schicht der Deponie in der stabilen Methanphase befindet, mit deren Eintreten nach einem Zeitraum von 1 - 3 Jahren zu rechnen ist /12/. Die in der Müllschicht herrschenden Temperaturen um 20°C belegen das Ablaufen exothermer Umsetzungen.

### 3. Untersuchungsstrategie

Charakterisierung der Submicron-Partikel meint im Falle des hier beschriebenen Versuches die Bestimmung von Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung und Partikelkonzentration. Anliegen war bis zu gewissem Grade auch die Aufklärung der Partikelformen und der chemischen Zusammensetzung der Partikel. Darüber hinausgehende Partikelcharakterisierungen, wie z. B. die Bestimmung der elektrophoretischen Mobilität oder die Untersuchung des Sorptionsverhaltens von Schadstoffen an Submicron-Partikeln, müssen späteren Experimenten vorbehalten bleiben.

Als naheliegend für die Lösung einer Aufgabe, wie der hier beschriebenen, erscheint dem klassischen Wasserchemiker die Nutzung von Filtrationsmethoden. Für simple Abtrennungen von Partikeln, beispielsweise für die Trennung des "Gelösten" vom "Ungelösten", ist die Filtration auch sehr erfolgreich - die Verwendung von Filtern mit hinreichend kleinen Filterporen vorausgesetzt. Will man die Filtration jedoch für die Bestimmung der Partikelgröße und der Partikelgrößenverteilung einsetzen, so stößt diese Methode schnell an Grenzen. Anders als eine einfache Partikelabtrennung

erfordert die Größenklassifizierung von Kolloidpartikeln eine *fraktionierte* Filtration. Dabei ist, um eine gute "Auflösung" des Verfahrens zu erreichen, eine möglichst große Anzahl von Filtrationsstufen zu fordern. Abb. 2 zeigt ein Beispiel für ein Filtrationsschema zur Partikelgrößenklassifizierung. Bei artefaktfreier Arbeit der dargestellten Anordnung wäre eine Klassifizierung der Submicron-Partikel in 4 Größengruppen möglich, deren Untergrenzen sich um Faktor 2,5, 8 bzw. 3,3 von der der jeweils benachbarten Klasse unterschieden.

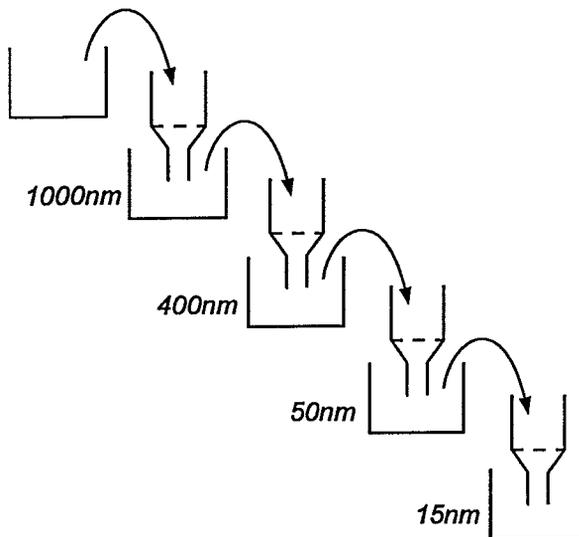


Abb. 2:  
Filtrationsschema für eine fraktionierte Filtration von Kolloidpartikeln mit Kernspurfiltern (Dead-End-Filtration)

Leider ist die artefaktfreie Wirkungsweise einer Filtrationsanordnung wie in Abb. 2 nicht zu erwarten. Die Kolloidcharakterisierung durch Filtration wird beeinträchtigt durch Filterverstopfen (Clogging) /13, 14/, "Selbstkoagulation" infolge der Konzentrationspolarisation über der Filtermembran /9, 15-18/, Adsorption von kleinen Partikeln an großen und am Filtermaterial /18, 19/, elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und dem Filter /8/, Formveränderungen der Partikel während der Filtration, zu breite Porengrößenverteilungen und herstellungsbedingte Membranfehler. Wir verwenden für die Kolloidcharakterisierung Polycarbonat-Kernspurfilter. Diese haben den großen Vorteil, ziemlich definierte und uniforme Porengrößen zu besitzen und weniger Partikeladsorption als andere Filter zu zeigen. Jedoch sind sie mehr als andere Filter durch Clogging-Probleme betroffen /13, 20/. Karlsson et al. demonstrierten, daß Nucleopore-Filter der Porenweite 200nm und 400nm bereits nach der Filtration von 2 bis 3ml Wasser pro cm<sup>2</sup> Filterfläche (Seewasser, Risten-See in Bersbo, Schweden) eine effektive Porenweite von nur noch 50nm aufwiesen /13/. Dies allein erklärt, daß Partikelgrößenverteilungen, die nur aus Filtrationsergebnissen abgeleitet wurden, oft als halbquantitativ einzuschätzen sind /8/. Ein wahrscheinlich noch größeres Problem ist nach unserer Erfahrung die "Selbstkoagulation". Dieses Phänomen resultiert aus der erhöhten Kolloidkonzentration in der Diffusionsschicht an der Membranoberfläche infolge der nur langsamen Rückdiffusion der Partikel gegen den Flüssigkeitsstrom in den Bulk der Lösung. Die Kolloidkonzentrationen an der Filteroberfläche können um einige Größenordnungen höher sein als im Inneren der Lösung, was zu fast sofortiger Koagulation führt /17/. Die Störung kann teilweise (nicht vollständig)

beseitigt werden durch möglichst kleine Filtrationsgeschwindigkeiten /17/, durch möglichst geringe Aufkonzentrierung im Überstehenden, d. h. durch Verzicht auf das Filtrieren bis zur Trockene (Verzicht auf Dead-End-Filtration) und durch die Anwendung möglichst weniger Filtrationsstufen (die Artefakte akkumulieren sich von Stufe zu Stufe). Letzteres konterkariert allerdings die Forderung nach einer hohen "Auflösung" des Verfahrens durch die Wahl möglichst enger Partikelgrößenklassen.

Mit Hilfe von künstlichen Kieselsäurepartikeln, deren mittlere Größe der Photonenkorrelationsspektroskopie zufolge bei 60nm lag, konnten wir den Einfluß der Selbstkoagulation sehr deutlich zeigen /7/. Filtrierten wir nach dem Schema in Abb. 2, so wurde der überwiegende Teil der Partikel vom 400nm-Filter zurückgehalten. Verzichteten wir dagegen auf das Filtrieren bis zur Trockene (Dead End) und auf das Hintereinanderschalten der Filtrationsstufen (Abb. 3), so passierten die Partikel das 400nm-Filter fast vollständig und wurden - wie nach den Ergebnissen der PCS zu erwarten - erst durch das 50nm-Filter zurückgehalten. Die erste Filtrationsvariante mißdeutete die Partikelgröße also um fast eine Größenordnung. Dies bestätigte Erfahrungen, die wir mit der Filtration nach dem Schema von Abb. 2 an einem Grundwasser aus dem aufgelassenen Uranbergwerk Königstein/Sachsen gemacht hatten /21/. Bei diesem Versuch konnten wir elektronenmikroskopisch auf jeder Filtermembran (selbst der letzten) Partikel nachweisen, die so groß waren, daß bereits das erste Filter sie eigentlich hätte entfernen müssen, was ganz offensichtlich auf Selbstkoagulation zurückzuführen war.

Deutlich weniger invasiv als die Filtration ist die Zentrifugation. Trotzdem wird auch die Zentrifugation meist nur für simple Partikelabtrennungen, nicht für die Partikelgrößenbestimmung, genutzt. Der Grund liegt hier weniger in Verfälschungen des Ergebnisses durch Artefakte (obwohl auch solche nicht völlig auszuschließen sind /20, 22/) als in der Komplexität der Auswertung von Zentrifugationsexperimenten (Zentrifugen haben keine "Porengrößen"! ). Eine Bestimmung der Partikelgrößenverteilung mit der Zentrifuge erfordert das Verfolgen des Sedimentationsverhaltens der Partikel im Kraftfeld als Funktion von Ort und Zeit. Die Lösung dieser Aufgabe würde für eine normale Zentrifuge eine in der Praxis nicht zu bewältigende Anzahl von Zentrifugationsschritten bedingen. Lösbar ist dieses Problem mit einer sog. analytischen Zentrifuge, bei der mittels In-situ-Extinktionsmessung (Licht, Röntgenstrahlung) während der Zentrifugation kontinuierlich die raum-zeitlichen Veränderungen der Partikelkonzentration verfolgt werden /23, 24/. Die Berechnung der Partikelgrößenverteilung aus den Sedimentationskurven ist aber selbst für analytische Zentrifugen kompliziert und fehleranfällig. Im Falle von Umweltpartikeln ist zu bedenken, daß die Partikelgemische eine inhomogene materielle Zusammensetzung aufweisen und die Dichte der Komponenten meist nur geschätzt werden kann. Außerdem liegt die Untergrenze der Partikelkonzentration, bei der eine analytische Zentrifuge arbeitet, oberhalb der Konzentration typischer natürlicher Wässer. Die Anwendung einer analytischen Zentrifuge würde also in der Regel eine Kolloidkonzentrierung erforderlich machen - ein Arbeitsschritt, der allerdings die Gefahr erheblicher Artefakte heraufbeschwört.

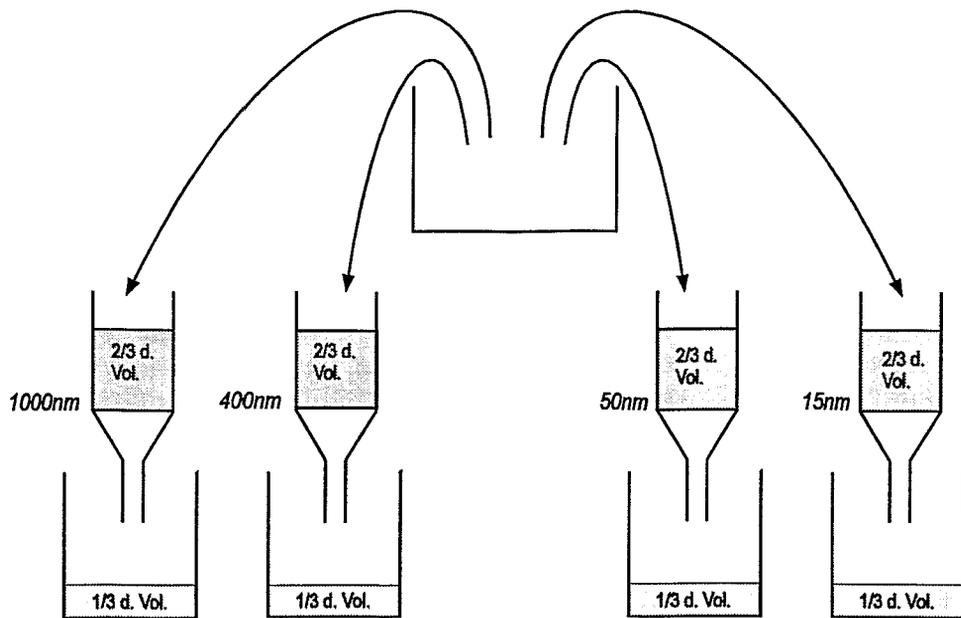


Abb. 3 :

Schema für Filtrationen mit variierender Porengröße aus der Originalprobe (nur 1/3 des aufgegebenen Volumens wird filtriert, der Rest wird verworfen)

Es folgt, daß die beiden verbreitetsten Methoden für die Untersuchung von Kolloiden, die Filtration und die Zentrifugation, auf einen unlösbaren Konflikt hinführen. Versucht man eine ausreichend "hochauflösende" Partikelgrößenklassifizierung, trägt man so schwerwiegende Probenbeeinflussungen ein, daß die erhaltenen Resultate zwar detailliert, jedoch nicht repräsentativ für den Originalzustand der Probe sind. Versucht man möglichst artefaktarm zu arbeiten, erhält man zwar recht repräsentative Ergebnisse, die Methoden degenerieren aber zu simplen Grobtrennverfahren und sind weit von einer Partikelgrößenklassifizierung entfernt. Benötigt wird eine Methode, die sowohl nichtinvasiv ist als auch eine detaillierte Bestimmung der Partikelgrößenverteilung erlaubt.

In Rossendorf entschieden wir uns für die Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) als Methode zur weitgehend nichtinvasiven Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen. Diese Methode basiert auf der Messung der sog. "dynamischen Lichtstreuung", der Messung von Intensitätsfluktuationen des Streulichtes also, welche durch die Brownsche Bewegung der Kolloidpartikel verursacht werden (vgl. Abschn. 4.3.). Die PCS ist eine typische Submicron-Methode, der Größenbereich der durch sie nachweisbaren Partikel liegt zwischen 2nm und 2 bis 3µm. Anders als z.B. die Elektronenmikroskopie gibt sie nicht die Größe einzelner Partikel, sondern eine gewichtete mittlere Größenverteilung des gesamten Partikelkollektivs wieder. Mit ihrer Untergrenze von 2nm ist die PCS eine der leistungsfähigsten Kolloidmeßmethoden überhaupt. Leider stößt man bei Umweltproben auch mit der PCS an Grenzen. Zum Beispiel relativiert sich die außerordentlich niedrige Größenuntergrenze von 2nm erheblich, weil für Partikel unter etwa 50nm die erforderliche Mindestkonzentration der Partikel stark zunimmt. Wässer aus der Umwelt weisen aber meist relativ niedrige

Partikelkonzentrationen auf. Begrenzend ist auch, daß in aller Regel nur monomodale und bimodale Partikelgrößenverteilungen richtig vermessen werden können, bei noch komplizierteren Verteilungen versagt die Methode (Verteilungen mit mehr als zwei Modi treten in der Natur zum Glück aber eher selten auf). Ein großes Problem erwächst aus der starken Abhängigkeit der Streulichtintensität vom Partikelradius (vgl. Abschn. 4.2.). Die Anwesenheit großer Partikel führt wegen dieser Radiusabhängigkeit zur Maskierung lichtschwacher kleiner Partikel (unterer Submicron-Bereich). Diesem Problem begegnet man mit folgenden Maßnahmen:

- Vor der PCS-Analyse werden stets die Schwebstoffe (Partikel im Micron- bis Millimeterbereich) abgetrennt.
- Der Zutritt von Staub (Partikel von vielen  $\mu\text{m}$  Größe) zu den Proben wird peinlichst vermieden.
- Wenn die Messung anders nicht erfolgreich verläuft, werden gewisse Trennoperationen auch im Submicron-Bereich durchgeführt.

Eine Restriktion für den *oberen* Submicron-Bereich wiederum ist, daß bei niedrigen Kolloidkonzentrationen das Streulicht nicht nur durch die alternierenden Phasenverschiebungen der Lichtwellen (Interferenzen) sondern durch simple Fluktuationen der Partikelanzahl im Streuvolumen beeinflusst wird. Die PCS-Theorie in ihrer allgemeinen Form basiert auf der Annahme, daß die Partikelanzahl im Streuvolumen groß ist und die Anzahlfluktuationen gegenüber den interferenzbedingten Fluktuationen vernachlässigt werden können. Bei größeren Submicron-Partikeln ist dies im Niedrigkonzentrationsbereich nicht mehr unbedingt gewährleistet (es gibt jedoch Wege, die PCS-Theorie zu modifizieren und bis zu gewissem Grade auch den Fall einer Überlagerung von Interferenz- und Anzahlfluktuation mathematisch zu behandeln; kommerziell erwerbende Auswertesoftware enthält solche Modifikationen selbstverständlich nicht).

Vor dem Hintergrund dieser Randbedingungen entwickelten wir eine Strategie für die Charakterisierung von Kolloidpartikeln in Wässern aus der Umwelt. In ihrem Kern stützt sie sich auf die Filtration, die Zentrifugation und die PCS. Die ersten beiden Methoden werden jedoch nicht als Charakterisierungsmethoden verwendet, sondern dienen als Grobabtrenntechniken. Wenn auf sie verzichtet werden kann, kommen sie nicht zum Einsatz. Kann man auf sie nicht verzichten, werden sie so nichtinvasiv wie möglich gestaltet (einstufige, höchstens zweistufige Filtrationen, Vermeidung von Dead-End-Filtrationen, Bevorzugung der Zentrifugation gegenüber der Filtration etc.). Ziel dieser Operationen ist ausschließlich, die Proben so weit zu "vereinfachen", daß sie gut mit der PCS vermessbar werden. "Vereinfachen" meint dabei z.B. das Sichtbarmachen von zunächst maskierten kleinen Partikeln oder die Zerlegung der Probe in Partikelkollektive, die maximal bimodal sind. Die eigentliche Partikelcharakterisierung wird dann durch die PCS vorgenommen. Unsere Strategie ist also die Suche nach dem Optimum von möglichst guter Vermeßbarkeit durch die PCS bei minimaler Beeinflussung der Proben durch Vorbereitungsschritte. Ein weiteres Kernelement unserer Strategie ist der parallele Einsatz von komplementären Methoden (z.B. die parallele Anwendung von Filtration und Zentrifugation). Dieser erlaubt eine gewisse Validierung der Ergebnisse "gegeneinander" und erhöht die Wahrscheinlichkeit, Artefakte zu erkennen. Außer den genannten Analysetechniken wird von uns auf die Rasterelektronenmikroskopie (Partikelgröße, Partikelform), die Gravimetrie (Filterbelegungen), die ICP-MS und AAS (Filterbelegungen, Elementkonzentrationen in Wasser) und die TOC-Analyse (Konzentration von organischem Kohlenstoff in Wasser) zurück-

gegriffen. Künftig werden uns auch die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und die Partikelinduzierte Röntgenemissionsspektrometrie (PIXE) zur Verfügung stehen.

## 4. Experimentelles

### 4.1. Probenvorbereitung

Da Kolloidpartikel thermodynamisch instabile Gebilde darstellen (zur Koagulationskinetik von Umweltkolloiden vgl. z. B. /9/), unterliegen Kolloide in Umweltwässern permanenten Veränderungen. Während sich diese Veränderungen in der Natur bis zu gewissem Grade im stationären Zustand befinden (Quellen und Senken in den Massebilanzgleichungen für die einzelnen Partikelgrößenklassen heben sich zahlenmäßig gerade auf), besitzen sie vom Moment der Probenahme an eine eindeutige Richtung: die Konzentration der kleinen Partikel sinkt und die der großen nimmt zu. Es ist deshalb wichtig, Kolloidproben so schnell wie möglich zu untersuchen.

Wir begannen unser Experiment sofort nach Anlieferung der Probe in Rossendorf, d.h. 4 Stunden nach Probenahme. Auf den Zusatz von Kolloidstabilisatoren, wie Natriumhexametaphosphat, wurde verzichtet. Systematische Untersuchungen von Perret et al. haben gezeigt, daß solche Substanzen eher Artefakte auslösen als Probenveränderungen verhindern /15/. Abb. 4 zeigt die von uns angewandten Trennoperationen. Das Schema spiegelt die in Abschn. 3 entwickelte Untersuchungsstrategie wieder. Zur Filtration kamen Nuclepore-Filter des Durchmessers 47mm von der Firma Costar zum Einsatz. Es wurde ein Edelstahl-Druckfiltrationsgerät SM 16249 von der Fa. Sartorius verwendet. Der aufgegebene Filtrationsüberdruck betrug 4 bar für die 15nm-Filtration. Für die 50nm-Filtration war nur eine kurzzeitige leichte Druckerhöhung (0,1- 0,2 bar) nötig. Bei den übrigen beiden Filtrationen genügte die Wirkung der Schwerkraft. Die Zentrifugationsschritte wurden mit einer Hochgeschwindigkeitszentrifuge des Typs Centrikon T-124 der Firma Kontron Instruments realisiert. Die Zentrifugenröhrchen bestanden aus Polycarbonat. Es wurde bei einer Temperatur von 25°C gearbeitet.

Wie man aus Abb. 4 ersieht, vermieden wir Dead-End-Filtrationen möglichst; Ausnahme ist Filtrationsversuch I. Analog zu Abb. 3 wurden die Filtrationen nicht sequentiell durchgeführt, d.h. nicht als fraktionierte Filtration gestaltet. Auch Filtrationsversuch I ist nicht wirklich eine Zweistufenfiltration. Für die Partikelcharakterisierung interessierte nur das erste Filtrat; die 15nm-Filtration diente lediglich zur Sammlung aller Submicron-Partikel, sie wurde sogar bewußt so gestaltet, daß maximales Filter-Clogging auftrat (Filtrationsdruck 4 bar, Filtrationsdauer für 100ml 11h). Auf ein Auswaschen der Dead-End-Filter mit neutralem, salzfreiem Wasser wurde verzichtet. Die Möglichkeit, daß sich die Kolloide auf dem Filter durch starke Änderungen des pH-Wertes und der Ionenstärke verändern, sollte ausgeschlossen werden.

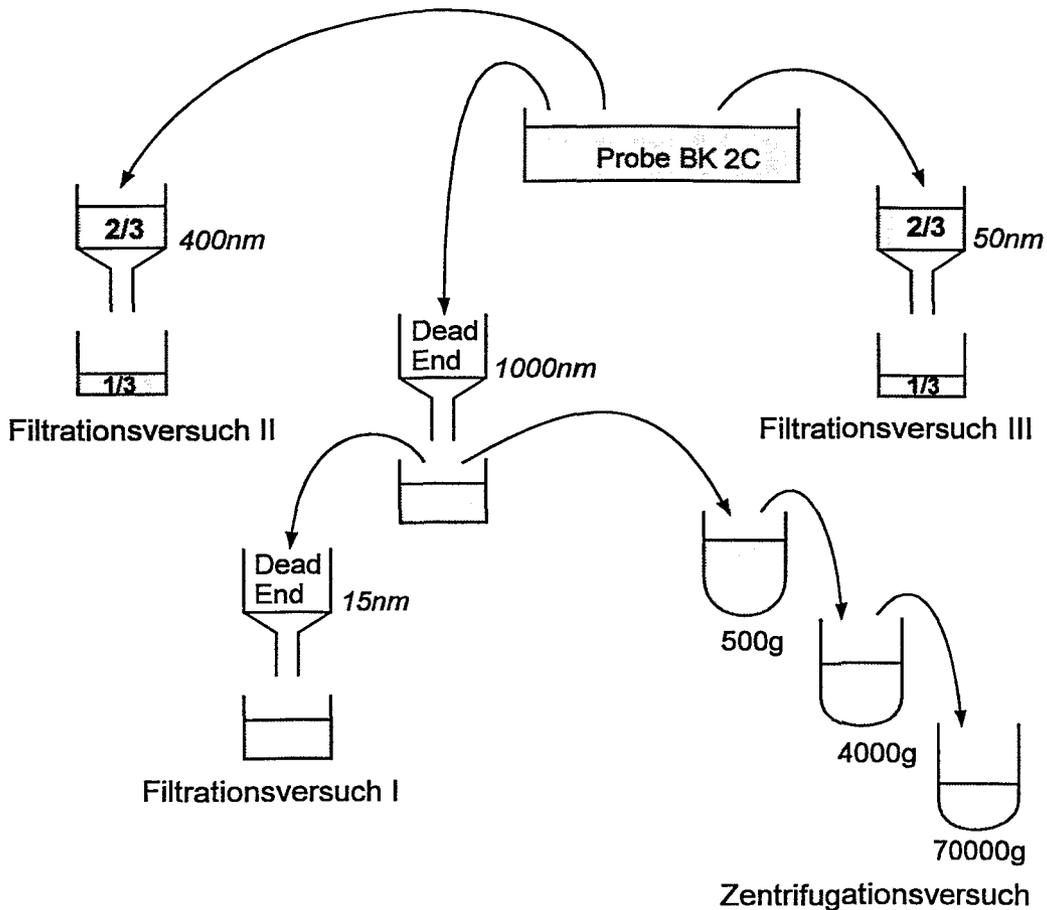


Abb. 4:

Schema zur Probenvorbereitung für Kolloiduntersuchungen an einer Stauwasserprobe aus der Hausmülldeponie über Schlammteich 2 des Deponiegeländes Freital-Döhlen

Wie die Abbildung zeigt, wurde bei der Zentrifugation eine Kaskaden-Abfolge nicht vermieden. Anders als bei der Filtration ist bei der Zentrifugation sequentielles Arbeiten kein Grund für Befürchtungen. Die Entfernung der großen Partikel im vorangegangenen Schritt kann im Gegenteil die Gefahr von Artefakten im nächsten Zentrifugationsschritt nur reduzieren. Ein entscheidender Arbeitsschritt bei der Zentrifugation ist die Entnahme der Zentrifugatproben (Gefahr der Aufwirbelung!). Die Probenahme erfolgte - sehr vorsichtig - mit einer Fortuna-Pipette. Zunächst wurde eine Wassersäule von ca. 1cm Höhe aus dem oberen Bereich des Zentrifugenröhrchens zur PCS-Messung entnommen (Gesamthöhenstand im Zentrifugenröhrchen bei der ersten Zentrifugation ca. 6cm). Die Entnahme der allerobersten Wasserschicht, die in Kontakt mit Luft steht, wurde dabei vermieden. Danach wurden jeweils ca. zwei Drittel des noch vorhandenen Zentrifugats mit einer Fortuna-Pipette in das Zentrifugenröhrchen für den nächsten Zentrifugationsschritt gefüllt. Auf diese Weise ergaben sich für die drei Zentrifugationsschritte 500g, 4000g und 70 000g Probevolumina von 40, 25 bzw. 15ml.

Um die notwendige Staubfreiheit zu gewährleisten, wurden Manipulationen mit offenen Probelösungen in einer Laminarbox mit vertikaler Luftführung (Typ 5117. 21.01 der Firma ZFTM Dresden), welche der Staubklasse 100 des US Federal Standard 209 b entspricht, durchgeführt.

## 4.2. Streulichtintensität

Für unsere photonenkorrelationsspektroskopischen Messungen (siehe 4.3.) benutzen wir ein Gerät des Typs BI-90 mit dem Hochleistungskorrelator BI-9000 AT von der Firma Brookhaven Instruments Corporation, welches bei einem fixen Winkel von  $90^\circ$  arbeitet. Da wir auf die Untersuchung partikelarmer kolloidaler Lösungen orientieren, setzen wir zur Bestrahlung der Proben einen leistungstärkeren als den projektgemäßen Laser ein (2-Watt-Argonionenlaser von der Firma LEXEL Laser, Inc.). Wir arbeiten mit streulichtarmen rechteckigen Quarzküvetten (SUPRASIL) von der Firma Hellma (mit diesen Küvetten erreichten wir für Milli-Q-Wasser Photomultiplier-Zählraten von nur 0.7kcps bei 400mW Laserleistung). Die Messungen erfolgten bei einer Laserlichtwellenlänge von 514.5nm und bei Laserleistungen von 100mW sowie 400mW.

Beim Arbeiten mit einem Photonenkorrelationsspektroskop fällt stets auch eine Angabe über die relative Intensität des von der Probe abgegebenen Streulichtes an (Zählrate des Photomultipliers). Sie enthält bereits Informationen über die untersuchte Kolloidprobe. Beispielsweise ist die Streulichtintensität ein Maß für die Partikelkonzentration. Neben dieser Konzentrationsabhängigkeit der Streulichtintensität existiert jedoch auch eine ausgeprägte Abhängigkeit der Streulichtmenge vom Partikeldurchmesser. Dies macht die Streulichtintensität zu einer komplexen, nicht einfach interpretierbaren Größe. Vergleicht man die Streulichtintensität zweier kolloidaler Lösungen (z.B. die einer unbekanntenen Probe mit der eines Standards), so darf diese Überlagerung des Konzentrations- und Partikelgrößeneinflusses keineswegs vernachlässigt werden.

Im Bereich der Rayleigh-Streuung (Partikeldurchmesser  $\ll$  Lichtwellenlänge) gilt zum Beispiel, daß die Streulichtintensität

- a) bei konstanter Partikelanzahl proportional zu  $r^6$  vom Partikelradius und
- b) bei konstantem Feststoffgehalt proportional zu  $r^3$  vom Partikelradius

abhängt. Abb. 5 illustriert die beiden Fälle; Fall b) ist der für die Praxis meist relevantere. Im Bereich der Mie-Streuung (Partikelgröße  $\approx$  Lichtwellenlänge) ist die Radiusabhängigkeit der Streulichtintensität günstigerweise weit weniger stark; die mathematische Formulierung dieser Abhängigkeit ist hier wesentlich komplexer (Mie-Theorie). Bedenkt man, daß außer dieser Uneindeutigkeit Partikelkonzentration/Partikeldurchmesser auch noch eine Abhängigkeit der Streulichtmenge vom Brechungsindex der Partikel und von der Partikelform vorliegt, so wird klar, daß die Interpretation von schieren Streulichtintensitätsmeßwerten eher schwierig ist. Ganz besonders trifft dies auf das Arbeiten mit Festwinkelgeräten wie dem von uns genutzten BI-90 zu. Das Bestechende an der Größe Streulichtintensität ist ihre gute Reproduzierbarkeit und ihre empfindliche Reaktion auf Veränderungen im Kolloidsystem. *In Kombination mit den Ergebnissen der PCS* kann sie sehr hilfreich bei der Auswertung von Kolloidmeßdaten sein (vgl. z.B. /25, 26/).

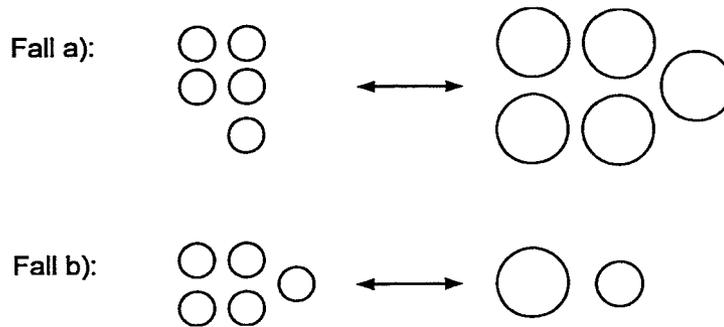


Abb. 5:

Schematischer Vergleich von Partikelsystemen mit unterschiedlichem Partikelradius bei a) konstanter Partikelzahl und b) konstantem Feststoffgehalt. Die Radiusabhängigkeit der Streulichtintensität im Wellenlängenbereich der Rayleigh-Streuung ist im Fall a) proportional zu  $r^6$  und im Fall b) proportional zu  $r^3$

Alle Angaben zur Streulichtintensität in diesem Bericht beziehen sich auf das Streulicht bei einer Laserleistung von 400mW und sind somit untereinander direkt vergleichbar.

#### 4.3. Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS)

Der eigentliche Zweck eines Photonenkorrelationsspektroskops ist die Bestimmung der sog. "dynamischen" Lichtstreuung, also der *zeitlichen Fluktuationen* der Streulichtintensität, welche durch die Brownsche Bewegung der Kolloidpartikel verursacht werden. Diese zeitlichen Streulichtfluktuationen enthalten die interessierende Information (d. i. der Diffusionskoeffizient der Kolloidpartikel). Die vom Photomultiplier des Photonenkorrelationsspektroskops registrierten Lichtfluktuationen, welche letztlich mit einer "verrauschten Meßwertserie" vergleichbar sind, werden mit den Methoden der Korrelationsrechnung behandelt. Sie werden durch zeitabhängige Autokorrelationsfunktionen beschrieben, deren Abklinggeschwindigkeit ein Maß für die Diffusionsgeschwindigkeit der angeleuchteten Kolloidpartikel ist. Im Falle von monodispersen Partikelsystemen ist es relativ einfach, aus dem Abklingverhalten (Relaxationsverhalten) der Autokorrelationsfunktion den Diffusionskoeffizienten der Partikel und daraus - über die Gleichung von Stokes und Einstein - den Partikelradius zu ermitteln. Weit schwieriger ist die Dekonvolution von Autokorrelationsfunktionen, die an polydispersen Partikelpopulationen gewonnen werden. Solche Autokorrelationsfunktionen können durch Fredholm-Integralgleichungen beschrieben werden. Sie repräsentieren ein im mathematischen Sinne "inkorrekt gestelltes Problem" (ill-conditioned problem), bei dem kleine Änderungen der experimentellen Daten große Änderungen in der Lösung verursachen können. Dort liegt der Grund für den in Abschn. 3 diskutierten Umstand, daß man mit einem Photonenkorrelationsspektroskop in der Praxis kaum mehr als zwei Modi in einer Partikelgrößenverteilung (kompliziertere als bimodale Verteilungen) identifizieren kann. Bezüglich der Theorie der Photonenkorrelationsspektroskopie sei auf die Fachliteratur verwiesen /27-30/.

Die PCS-Messungen (vgl. auch 4.2.) wurden - je nach Lichtstärke der Proben - bei 100 und/oder bei 400mW Laserleistung durchgeführt. Es wurde bei einer Laserwellenlänge von 514,5nm und einer Temperatur von 25°C gearbeitet. Das Streulicht wird beim BI-

90 im Winkel von 90° gemessen. Der Brechungsindex der Partikel wurde mit 1,6 angenommen. Die uns von Brookhaven Instruments zusammen mit dem Gerät verkaufte Auswertesoftware bietet parallel 5 verschiedene Verfahren zur Dekonvolution der Autokorrelationsfunktionen zur Auswahl an. Es wurde mit den Methoden "NNLS" und "CONTIN" gearbeitet.

Wie erwähnt, erfordert die PCS an Umweltproben ein gewisses Maß an Erfahrung. Ein Problem für den Anwender ist, daß man immer ein Ergebnis für die Partikelgrößenverteilung erhält - auch wenn die Probe objektiv gar nicht vermessbar ist. Es ist der Operator, der über die Glaubwürdigkeit solcher Ergebnisse entscheiden muß. Für den Unerfahrenen ist die PCS daher eher irreführend. Wir entwickelten eine vorläufige interne Vorschrift für die Durchführung von PCS-Messungen an Umweltproben, welche auf unseren bisherigen Erfahrungen basiert und die vor allem auf eine "solide Zählstatistik" zielt (Punkt 5.2. und Anlage 1). Alle PCS-Ergebnisse, auf die im vorliegenden Bericht zurückgegriffen wird, erfüllen die Kriterien dieser Vorschrift.

#### 4.4. Gravimetrie

Die Masse der bei Filtrationsversuch I (vgl. Abb. 4) abgeschiedenen Partikel wurde durch Wägen bestimmt. Dazu wurden die beiden Filter vor dem Einsatz gewogen, nach Abschluß der Filtration 2 Tage lang im Exsikkator getrocknet und dann erneut gewogen. Die filtrierte Probenvolumina betragen 250ml für das 1µm-Filter und 100ml für das 15nm-Filter. Um die bei dieser Prozedur auftretenden Gewichtsunterschiede abzuschätzen, welche *nicht* auf die Partikelabscheidung zurückzuführen sind, wurden in einem Parallelversuch an fünf 15nm-Kernspurfiltern die durch Störeinflüsse verursachten Gewichtsunterschiede ermittelt. Die fünf unbeladenen Filter wurden dazu gewogen, über unterschiedliche Zeitspannen in Milli-Q-Wasser eingelegt, 2 Tage im Exsikkator getrocknet und erneut gewogen. Aus den Gewichtsunterschieden resultiert eine Standardabweichung von 54µg. Bei einem Konfidenzniveau von 95% entspricht dies einem Vertrauensintervall von etwa ±110µg.

#### 4.5. Induktiv-Gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS)

Wird bei der Kolloidfiltration eine hinreichend große Filterbeladung erreicht, so ist die Gravimetrie die Methode der Wahl für die Bestimmung der Partikelkonzentration. Ist die Filterbeladung jedoch gering, so wird die gravimetrische Bestimmung sehr ungenau. In solchen Fällen muß die Filterbelegung durch eine chemische Analyse ermittelt werden.

Für die ICP-MS an den Proben von Filtrationsversuch I (Abb. 4) wurde ein Gerät des Typs Elan 5000 von der Firma Perkin Elmer eingesetzt. Die wäßrigen Proben wurden angesäuert und ohne weitere Probenvorbereitung in Form eines Probenaerosols der Plasmafackel zugeführt. Die Filterproben wurden nach dem Wägen zerschnitten. Der ICP-MS wurden Filterstücke von 53.3% bzw. 64.9% der Gesamtfläche des 1µm- bzw. 15nm-Filters unterzogen (ermittelt durch Wägen vor und nach dem Zerschneiden). Die Filterbeläge auf den Filterstücken wurden zunächst mit konzentrierter HNO<sub>3</sub> in der Mikrowelle aufgeschlossen. Nach dem Verdünnen der Lösungen erfolgte die Bestimmung der Elementgehalte für das partikuläre Material in analoger Weise.

Die Bestimmung der Elemente Na, K und Fe in den wäßrigen Proben erfolgte wegen der günstigeren Nachweisgrenzen nicht mittels ICP-MS sondern mit Hilfe der Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie (F-AAS).

#### 4.6. Total Organic Carbon (TOC)

In den wäßrigen Proben wurde mit Hilfe eines "Analysator Multi NC" von der Firma Analytik Jena GmbH der organische Gesamtkohlenstoff bestimmt. Das Gerät erfaßt den Dispersionsbereich von molekulardispers bis zu Partikeln von einigen 100µm. Über eine Methode zur Bestimmung des TOC in den Filterbelägen verfügen wir zur Zeit nicht.

#### 4.7. Bestimmung des Gehaltes an Huminsäure

Mit Hilfe eines Adsorptionsverfahrens, das von Mende an Stau- und Sickerwässern aus dem Bereich der Freitaler Mülldeponie getestet worden war /10/, wurde der Gehalt an Huminsäure und Fulvinsäure bestimmt. Vor Durchführung des Trennprozesses wurden alle Proben einheitlich mittels Druckfiltration durch Celluloseacetat-Membranfilter mit einer Trenngrenze von 450nm filtriert und mittels Salzsäure auf einen pH-Wert von 2,0 gebracht. Zum Einsatz kamen für die Trennung Säulen mit einem inneren Durchmesser von 38mm und einer Länge von 500mm. Die Harzfällung betrug 500ml. Als Adsorber wurde das Harz EP 61 (Chemiekombinat Wolfen) verwendet.

#### 4.8. Raster-Elektronenmikroskopie (REM)/Energiedispersive Elektronenstrahlmikroanalyse (EDX)

Die verbliebenen Filterstücken von Filtrationsversuch I (vgl. Abb. 4) wurden mittels eines Rasterelektronenmikroskops Zeiss DSM 962 untersucht. Dazu wurden die Filterbelegungen mit Kohlenstoff bedampft. Einzelne Partikel im Größenbereich von einigen µm wurden einer Elementaranalyse mittels energiedispersiver Röntgenstrahlanalyse (EDX) unterzogen (die laterale Auflösung der EDX-Methode liegt im Bereich von einigen µm).

### 5. Ergebnisse und Diskussion

#### 5.1. Streulichtintensität

Abb. 6 zeigt noch einmal das zur Anwendung gebrachte Trennschema. Es enthält die Photomultiplier-Zählraten, die bei einer Laserleistung von 400mW an den wäßrigen Fraktionen erhalten wurden. Man erkennt, daß die Filtration über das 1µm-Filter zu einer sehr deutlichen Abnahme der Zählrate führt. Die Filtration über ein 400nm-Filter und über ein 50nm-Filter bewirkt eine noch stärkere Abnahme der Streulichtmenge. Nach der Filtration über das 15nm-Filter hat sich die Qualität des Wassers bezüglich des Partikelgehaltes etwa der von tridestilliertem Wasser angenähert. Auch die Zentrifugation führt, wie Abb. 6 demonstriert, zu signifikanter Abnahme der Streulicht-

intensität. Offenbar sind die Zentrifugationsstufen 500g, 4000g und 70 000g bezüglich der Zählratenreduktion grob mit den Filtrationsschritten 1µm, 50nm und 15nm vergleichbar.

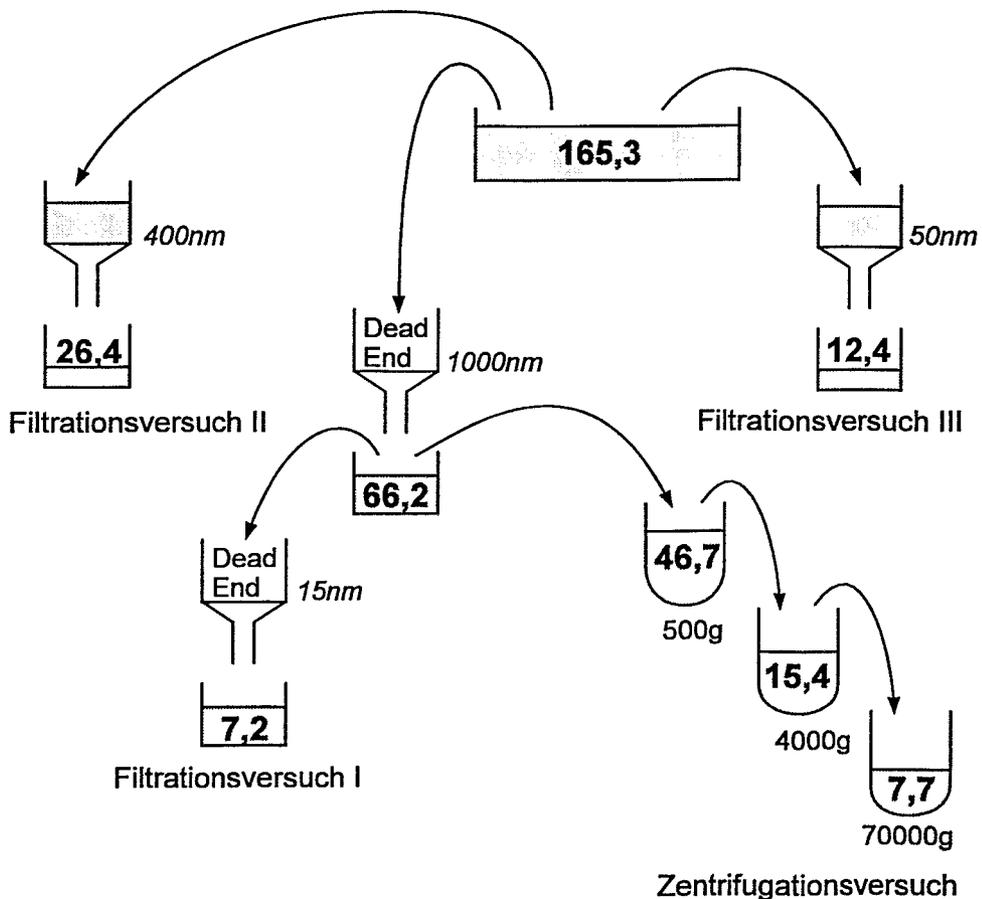


Abb.6:  
Photomultiplier-Zählraten der Filtrate und Zentrifugate von der Haldenwasserprobe BK 2C bei einer Laserleistung von 400 mW (kcps)

## 5.2. Photonenkorrelationsspektroskopie

Auf der Grundlage von hier nicht näher ausgeführten Vorversuchen an der Freitaler Haldenwasserprobe und unseren Erfahrungen mit der PCS an den eingangs erwähnten Modellpartikeln wurde eine erste interne Vorschrift für die Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen an Umweltproben mit dem Gerätesystem BI 90/Korrelator BI 9000 erarbeitet. Sie wird in Anlage 1 wiedergegeben. Diese Vorschrift (die offen für weitere Verbesserungen ist) trägt dem Umstand Rechnung, daß das zentrale Problem einer Messung an niedrigkonzentrierten kolloidalen Lösungen die Aufnahme einer Autokorrelationsfunktion mit "guter Statistik" ("guter Count Rate History") ist. Gute Statistik bedeutet dabei das Sammeln einer möglichst großen Anzahl von Zählimpulsen (Realisierung einer möglichst langen Meßzeit, Anwendung einer ausreichenden

Laserleistung) bei Minimierung der Anzahl von Zählratenausreißern durch Staubpartikel und ähnliche Störungen (Abbruch und Neustart der Messung sobald die Count Rate History einen signifikanten Ausreißer aufweist). Es ist besser, 9 von 10 Messungen vorzeitig abzubrechen und zu verwerfen, als eine Partikelgrößenanalyse auf eine unbefriedigende Zählstatistik zu gründen<sup>1</sup>. Gelingt es nicht, die in Anlage 1 genannten Minimalanforderungen an die Zählstatistik zu erfüllen, so ist die Probe als durch PCS nicht vermessbar einzustufen. Bei unserem Versuch traf letzteres auf die Rohwasserprobe, das letzte Filtrat und das letzte Zentrifugat zu (vgl. Abb. 4).

Ein Beispiel für eine Autokorrelationsfunktion gibt Abb. 7 (alle Autokorrelationsfunktionen wurden von uns mit einer First Delay Time von 5µs und einer Last Delay Time von 0,5s aufgenommen). Aus der Autokorrelationsfunktion kann durch Dekonvolution die Partikelgrößenverteilung abgeleitet werden. Für das Beispiel aus Abb.7 wird dies in Abb. 8 gezeigt, wobei die Dekonvolutionsmethoden NNLS und CONTIN genutzt wurden (lichtintensitätsgewichtete Partikelgrößenverteilung).

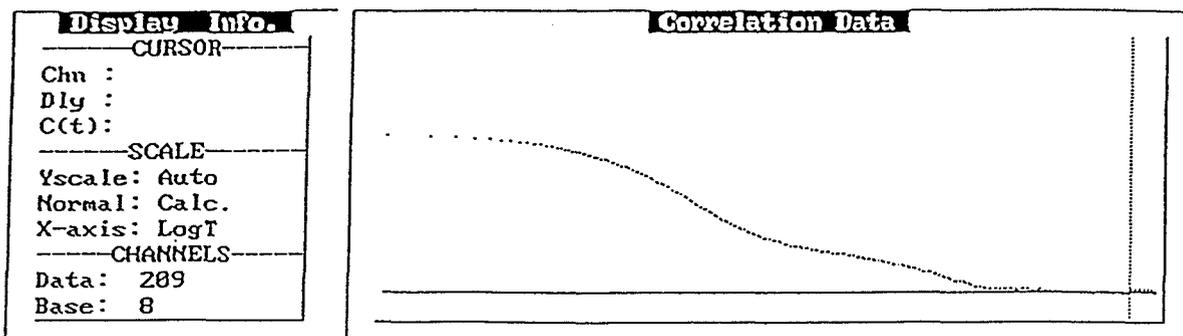


Abb. 7:  
Beispiel für eine Autokorrelationsfunktion: Haldenwasserprobe nach der Filtration über ein 1µm-Filter

<sup>1</sup> Zu wenig Wachsamkeit gegenüber der Zählstatistik ist wohl der Grund dafür, daß Umweltforschungslabors an der Nutzung der PCS für natürliche Wässer zuweilen gescheitert sind (die Geräte mancher Hersteller bieten allerdings auch zu wenige Möglichkeiten, die Zählstatistik niedrigkonzentrierter Proben kritisch zu bewerten).

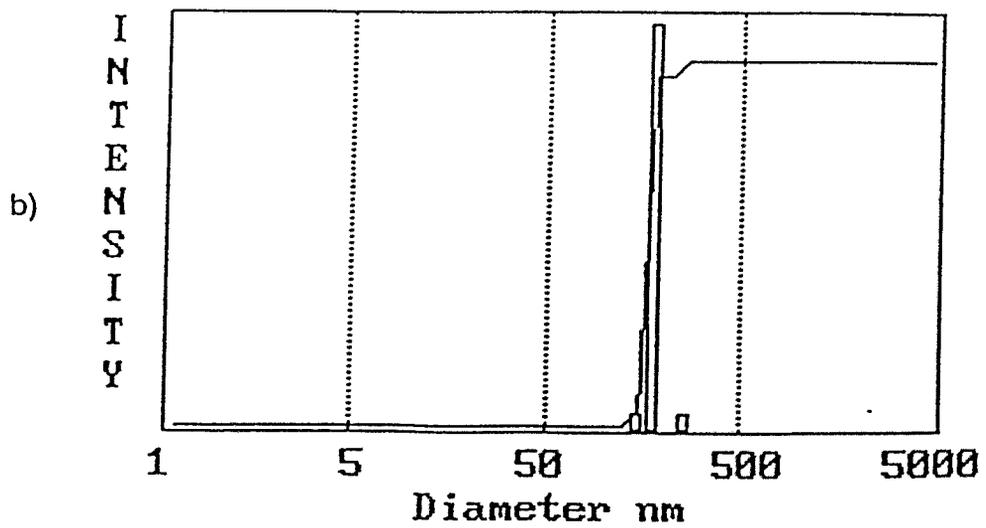
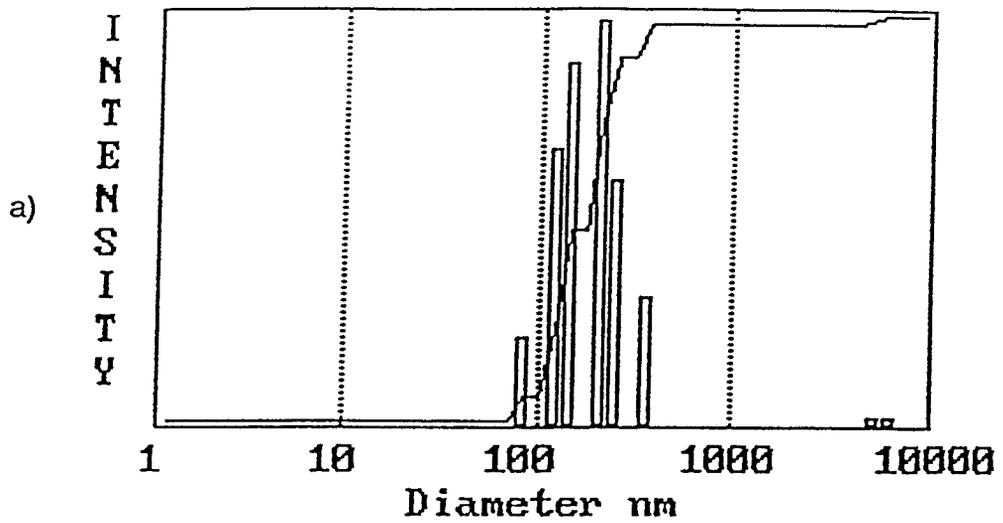


Abb. 8:  
 Dekonvolution der Autokorrelationsfunktion aus Abb. 7 nach a) der NNLS-Prozedur  
 und b) der CONTIN-Prozedur

Die Wirkung der Trennoperationen Filtration und Zentrifugation wird anschaulich in den Abbildungen 9 und 10, in denen typische Partikelgrößenverteilungen nach CONTIN wiedergegeben sind. Zu bedenken ist bei diesen Darstellungen, daß die Abszissen einen logarithmischen Maßstab tragen, die Verteilungen also schmäler wirken, als sie wirklich sind. Es könnte die Frage aufkommen, weshalb nach den Trennschritten jeweils Partikel in Größenbereichen auftauchen, für die vor diesen Trennungen keine Partikel nachweisbar waren und ob diese Partikel eventuell durch die Trennschritte erst erzeugt wurden. Die Erklärung ist, daß die kleinen Partikel vor der entsprechenden Trennoperation durch die lichtstarken größeren Partikel *maskiert* waren. Nach der Entfernung der großen Partikel ist die allgemeine Streulichtintensität der Probe gesunken (vgl. auch das Zählratenverhalten in Abb. 6) und die kleineren Partikel kommen zum Vorschein. Der eigentliche Zweck der von uns angewandten Trennoperationen ist also die Demaskierung der kleinen Partikel. Die große Ähnlichkeit zwischen den Ergebnissen der Filtrationsversuche und denen der Zentrifugationsversuche bestätigt die Richtigkeit der für die Filtration gegebenen Erklärung noch einmal und liefert ein konsistentes Bild von den wirklichen Verhältnissen in der Probe.

Sieht man die Ergebnisse im Zusammenhang, so relativiert sich das Bild von einer sehr schmalen Partikelgrößenverteilung, welches sich auf den ersten Blick ergibt, weiter. Aus den Meßserien folgt, daß die Probe Submicron-Partikel im Bereich von ca. 30nm bis ca. 300nm enthält.

Der Fehler der Partikelgrößenbestimmung hängt vor allem von der Qualität der Photocount-Zählstatistik ab. Angesichts der niedrigen Count Rates unserer Proben dürfte kaum mehr als eine Faktor-2-Genauigkeit erreichbar sein. Damit ist die PCS als Particle-Sizing-Methode immerhin wesentlich besser als die fraktionierte Filtration, bei der Fehldeutungen von z. B. einer Größenordnung auftreten können /7/.

Die Dekonvolutionsmethode CONTIN lieferte reproduzierbar etwas höhere Werte für die Partikelgröße als die NNLS-Prozedur. Bei der Messung am 50nm-Filtrat deutete sich an, daß die NNLS-Ergebnisse die "richtigeren" sein könnten: nur NNLS fand in allen Fällen eindeutig Partikel mit Durchmessern unter 50nm. Unter den gegebenen Bedingungen einer "Faktor-2-Genauigkeit" ist der Unterschied zwischen den beiden Dekonvolutionsmethoden aber wohl eher zweitrangig.

Beim Filtrationsversuch könnte auch die Frage aufkommen, weshalb das 400nm-Filter überhaupt eine Veränderung der Probe bewirkt hat. Für ein Partikelgrößenspektrum von 30 bis 300nm könnte man vermuten, daß 400nm-Filter keine Partikel zurückhalten. Die Realität sieht offensichtlich anders aus. Dies ist keine Überraschung - aus unseren bisherigen Untersuchungen an natürlichen Wässern /21/ und an synthetischen Kieselsäurepartikeln /7/ wissen wir, daß Filtermembranen nicht nur Partikel festhalten, welche größer als die Porenweiten sind (Abschn. 3).

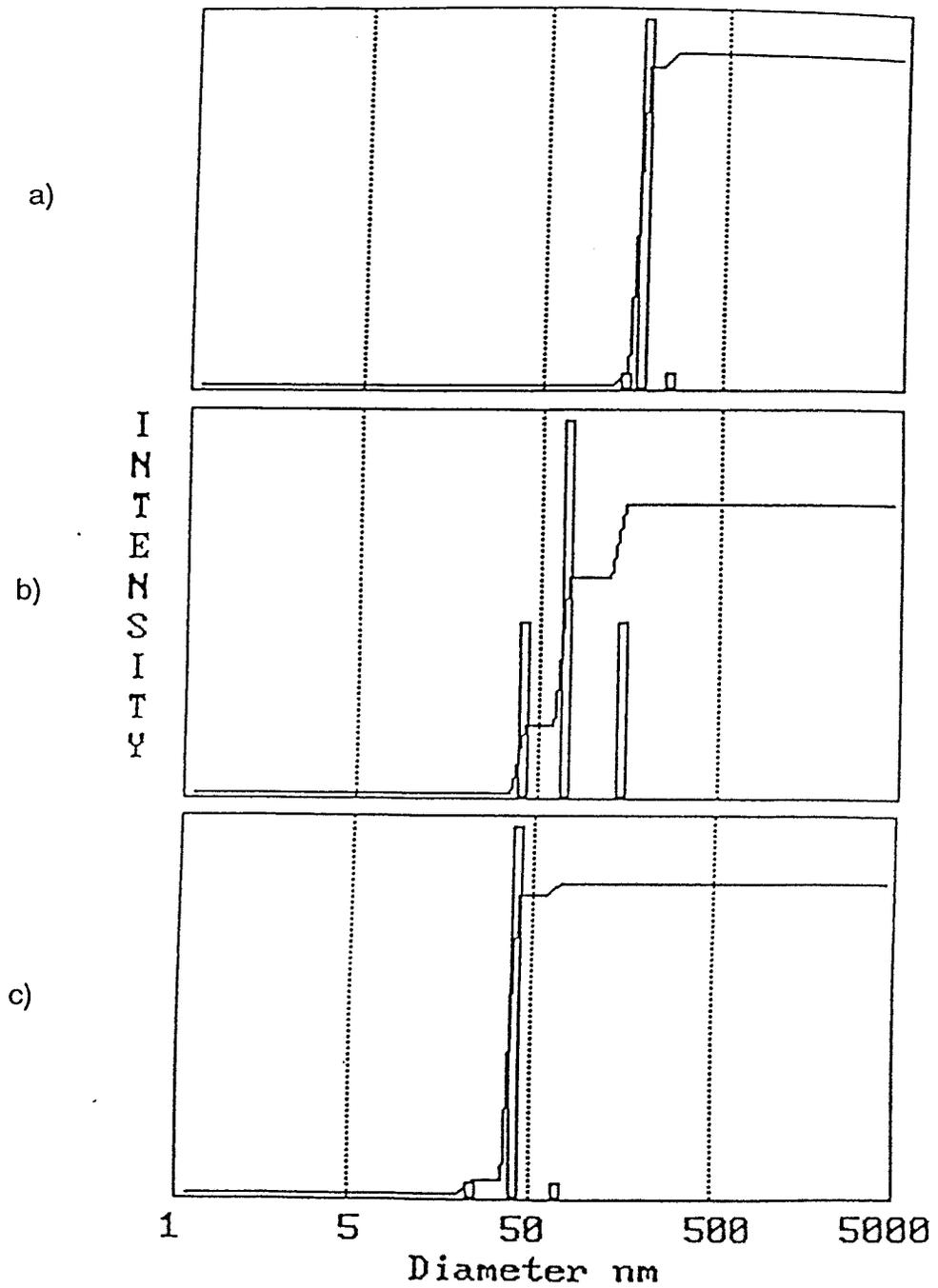


Abb. 9:  
 Partikelgrößenverteilung nach Filtration über a) ein 1µm-Filter, b) ein 400nm-Filter und  
 c) ein 50nm-Filter (Dekonvolutionsmethode CONTIN)

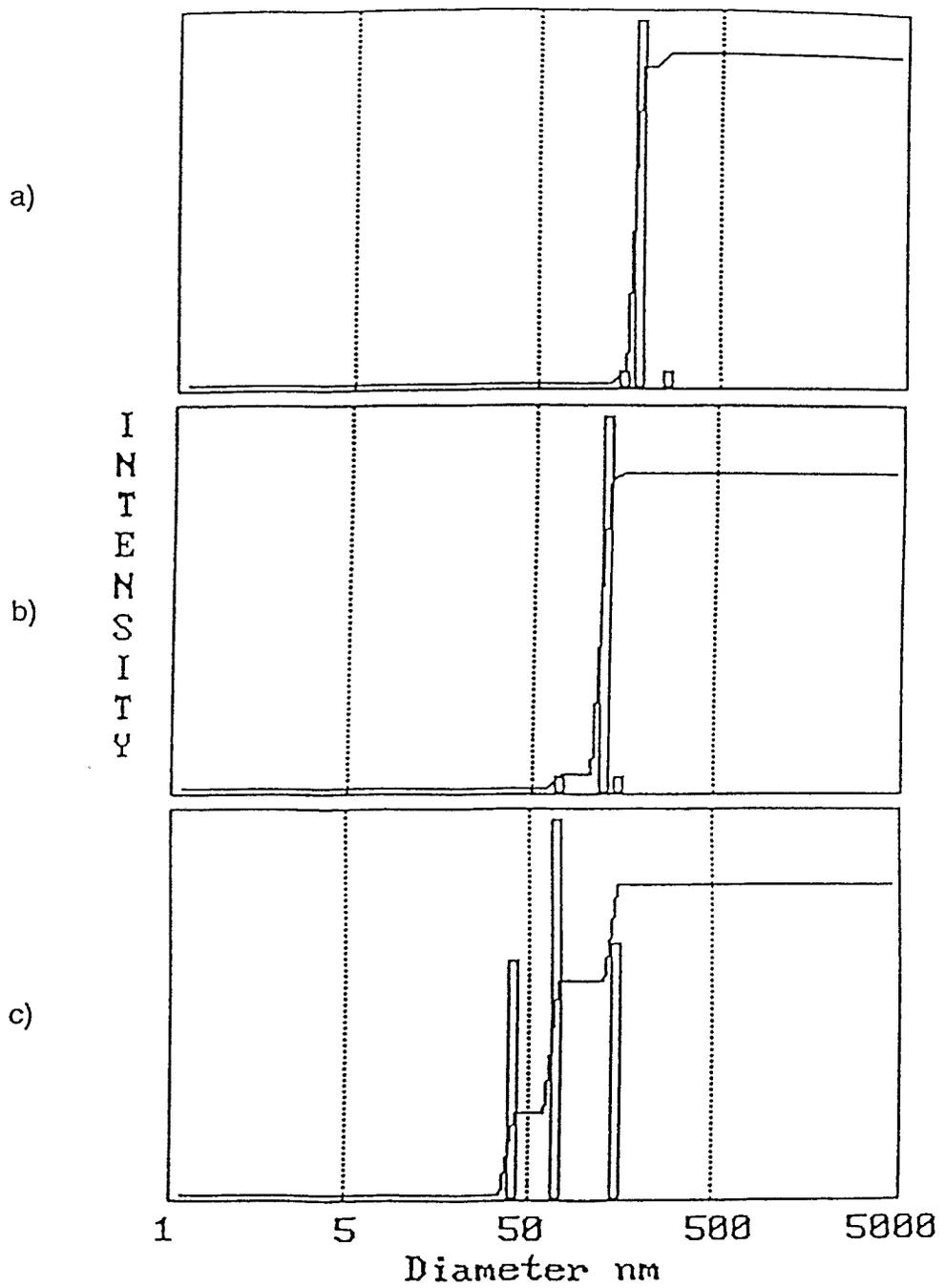


Abb. 10:  
 Partikelgrößenverteilung nach a) Filtration über 1 $\mu$ m-Filter und anschließender Zen-  
 trifugation bei b) 500g und c) 4000g (Deconvolutionsmethode CONTIN)

### 5.3. Gravimetrie

In den Abschnitten 5.1. und 5.2. wurde die Frage geklärt, ob unsere Müllhaldenwasserprobe Submicron-Partikel enthält und wie groß diese Partikel sind. Noch keine Information wurde zu der Frage geliefert, wie hoch die Konzentration an kolloidaler Materie im Submicron-Bereich ist. Im Vergleich zur Partikelgrößenbestimmung stellt die Bestimmung der Kolloidkonzentration das einfachere Problem dar. Es wurde durch die Zweistufenfiltration in Filtrationsversuch I (Abb. 4) und die Ermittlung der auf dem 15nm-Filter abgeschiedenen Partikelmasse gelöst. Systematische Fehler sind in dem Schema in Abb. 4 an zwei Stellen denkbar. Zum einen kann das 15nm-Filter die Submicron-Partikel mit Durchmessern unter 15nm passieren lassen, welche dann in der Massebilanz fehlen. Nach unseren PCS-Ergebnissen sollten so kleine Partikel in unserer Probe allerdings nur eine untergeordnete Rolle spielen. Auch wurden bei der 15nm-Filtration die sonst gefürchteten Artefakte Selbstkoagulation und Filterverstopfen bewußt provoziert (Dead-End-Filtration, Filtration eines relativ großen Volumens, Arbeiten unter erhöhtem Druck). Aus der beobachteten Strömungsgeschwindigkeit bei der 15nm-Filtration kann in Anlehnung an Karlsson /13/ gefolgert werden, daß die "effektive Porenweite" unseres Filters schon nach ganz kurzer Zeit weit unter 15nm gelegen hat. Die vom Filtrat dieses Filtrationsschrittes abgegebene Streulichtmenge (vgl. Abb. 6) bestätigte, daß Tridestqualität erreicht wurde und die Partikelentfernung sehr effektiv gewesen sein sollte. Problematischer ist allerdings der erste Filtrationsschritt. Er dient der Entfernung der Partikel des Größenbereiches oberhalb der Submicron-Partikel (Schwebstoffe). Aus den diskutierten Gründen ist nicht zu bezweifeln, daß ein 1µm-Filter auch Submicron-Partikel entfernt (hier dürfte vor allem Adsorption eine große Rolle spielen). Unsere elektronenmikroskopischen Untersuchungen am 1µm-Filter bestätigen diese Befürchtung auch (Abschn. 5.7.).

Unter Berücksichtigung des in 4.4. diskutierten Fehlers der gravimetrischen Methode ergab die Wägung:

Belegung 1µm-Filter:	(1460±110) µg
Belegung 15nm-Filter:	(160±110) µg

Daraus resultieren folgende Partikelgehalte in der Haldenwasserprobe:

Schwebstoffe:	(5.84±0.44) mg/l
Submicron-Partikel:	(1.6±1.1) mg/l

Die Fehlerabschätzung zeigt, daß die gravimetrische Bestimmung der Konzentration an Submicron-Partikeln eher halbquantitativen Charakter trägt. Belastbar ist allerdings die Festlegung einer Konzentrationsobergrenze: die Partikelkonzentration im Filtrat der 1µm-Filtration hat mit großer Wahrscheinlichkeit 3mg/l nicht überschritten.

### 5.4. ICP-MS

Unter Berücksichtigung der Größe der abgeschnittenen Filterstücke und der jeweils filtrierten Probevolumina wurden alle Ergebnisse der ICP-MS auf mg pro Liter Probe (ppm) hochgerechnet, so daß die Ergebnisse für die wäßrigen Proben und für die partikulären Anteile auf den Filtern direkt vergleichbar sind. Tab. 1 zeigt die Bilanzen,

die für die "gesteinsbildenden" Elemente Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe und Ba gefunden wurden, welche den Hauptanteil der Masse der Filterbelegungen ausmachen. Eine bildliche Darstellung, die das Lesen dieser Tabelle erleichtert, gibt für das Beispiel Silizium die Abb. 11. Man erkennt sofort, daß die Beladung der Deponiewasserprobe durch gelöste Spezies ca. drei Größenordnungen höher ist als die durch partikuläres Material. Der hohe Gehalt an gelöstem Material nach der ICP-MS wird vor allem durch die Elemente Na, K, Mg, Si und Ca bestritten. Die Meßergebnisse für die gesteinsbildenden Elemente sind konsistent und ergeben, wenn man die Fehlergrenzen der Analysenmethode bedenkt, sinnfällige Bilanzen für den Filtrationsversuch. Problematisch ist der hohe Natriumwert für das zweite Filter. Natrium liegt in sehr hoher Konzentration in gelöster Form vor; wahrscheinlich sind die Na-Werte für die Filterbelegungen durch anhaftende Natriumsalzspuren verfälscht. Gehalte an gelöstem Natrium im Bereich von g/l sind typisch für Müllhaldenwässer /31/; an der von uns untersuchten Probenahmestelle BK2C wurden 1994 1,08g/l Na gefunden /10/. Hohe Werte für das gelöste Material wurden weiterhin beim Kalium, Magnesium und Kalzium gefunden. Auch die Filterwerte dieser Elemente können deshalb etwas verfälscht sein. Die Eisenbilanz wird beeinträchtigt durch eine relativ schlechte Nachweisgrenze der ICP-MS für Eisen; stellt man letztere in Rechnung, so ergibt sich aber eine ähnlich sinnvolle Bilanz wie bei den übrigen gesteinsbildenden Elementen. Das Eisen trägt schon nur noch unbedeutend zur Masse der Filtrationsrückstände bei.

Tab. 1:  
Konzentrationsbilanzen der gesteinsbildenden Elemente nach den Ergebnissen der ICP-MS und AAS <sup>1)</sup>

Element	Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]				
	Rohwasser	1 $\mu\text{m}$ -Filter	Erstes Filtrat	15nm-Filter	Zweites Filtrat
Na	972000	90	962000	420,7	952000
Mg	129000	117,8	128000	84,14	127000
Al	1430	272,3	716	194,2	735
Si	10300	287,3	9380	215,7	8673
K	326000	73,50	273000	161,8	301000
Ca	8770	78,0	8777	35,13	8578
Ti	11,3	1,82	11,9	0,46	11,4
Mn	18,4	0,74	19,0	0,59	10,2
Fe	50,0	35,0	<20	25,1	<20
Ba	69,0	3,2	60,5	2,0	52,0

<sup>1)</sup> Zum Fehler der ICP-MS-Werte vgl. Text

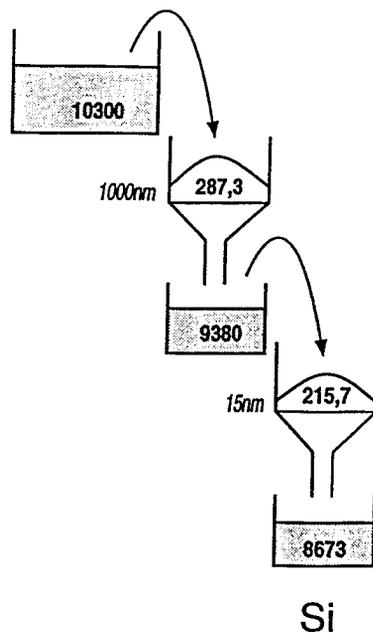


Abb. 11:  
Beispiel für eine Konzentrationsbilanz nach den Ergebnissen der ICP-MS:  
Silizium (in µg/l)

Größer sind die Fehler und somit auch die Widersprüche in den Bilanzen für die "Spurenelemente" Cd, Co, Ni, Cu, Zn, As, Pb, Th und U (Tab. 2). Zur Gesamtmasse der Kolloidpartikel leisten diese Elemente keinen nennenswerten Beitrag. Relativ widerspruchsfrei sind die Bilanzen des Co, Ni, Zn und Pb. Die Elemente Cd und Th konnten nicht bilanziert werden, weil bei den meisten Proben die Nachweisgrenzen unterschritten waren. Unverständlich sind der hohe Cu-Wert für das zweite Filter, der hohe As-Wert für das letzte Filtrat und der relativ hohe U-Wert für das letzte Filtrat. Es ist bekannt, daß die Elemente Kupfer und Arsen bei Proben komplexer Zusammensetzung zu spektralen Interferenzen neigen /32/. Der Grund für den hohen Uranwert ist unklar.

Tab. 2:  
Konzentration der Spurenelemente nach den Ergebnissen der ICP-MS und AAS <sup>1)</sup>

Element	Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]				
	Rohwasser	1 $\mu\text{m}$ -Filter	Erstes Filtrat	15nm-Filter	Zweites Filtrat
Cd	<0,3	<0,01	<0,3	<0,01	1,0
Co	0,47	0,14	0,47	0,25	0,49
Ni	14,0	1,0	20,1	2,32	17,7
Cu	0,97	0,44	1,0	22,7	3,8
Zn	5,5	16,0	9,3	13,8	8,6
As	14,0	0,14	15,9	n.n.	58,8
Pb	3,5	1,27	3,0	1,63	3,2
Th	<0,1	0,032	<0,1	<0,01	<0,1
U	3,54	0,032	3,91	0,039	6,94

<sup>1)</sup> Zum Fehler der ICP-MS-Werte vgl. Text

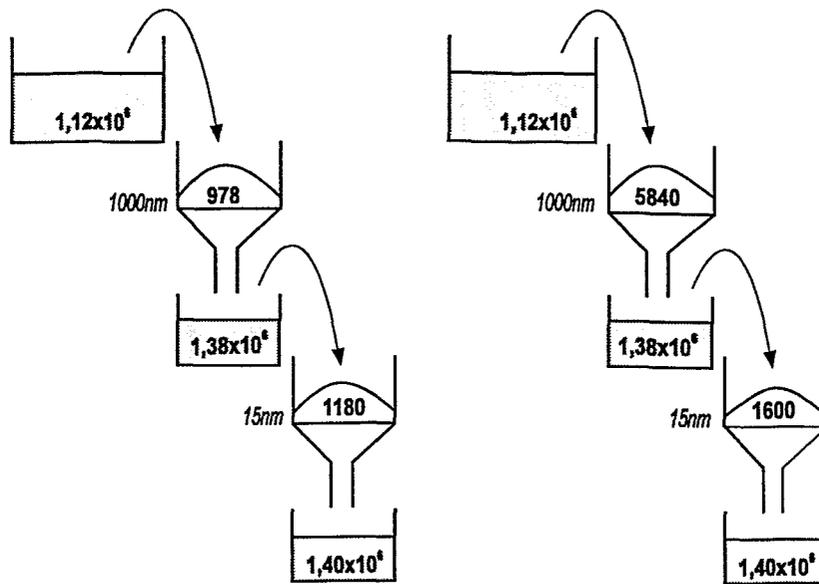
Abb. 12a zeigt die Gesamtmassebilanz der durch ICP-MS und AAS bestimmten chemischen Elemente. Dieses Schema macht noch einmal den großen Überschuß deutlich, in dem die echt gelösten Substanzen im Vergleich zum Kolloidanteil in der Deponiewasserprobe vorlagen. Die Gesamtmassebilanz gibt auch Abb. 12b wieder. Hier sind für die Filterbelegung aber statt der ICP/AAS-Werte die Ergebnisse der gravimetrischen Bestimmung angegeben. Vergleicht man die Abbildungen 12a und 12b, so erkennt man, daß die nach den beiden Methoden bestimmten Filterbelegungen voneinander abweichen. Dies ist nicht verwunderlich. Eine Rolle spielt hier naturgemäß der Fehler der beiden Bestimmungsmethoden. Bei der Gravimetrie resultiert der Fehler vor allem daraus, daß eine Differenz großer Zahlen gebildet werden muß. Bei der ICP-MS gibt es einen Fehler der Einzelbestimmungen, der sich durch die Addition der Ergebnisse zu einer Gesamtmasse nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz aufbaut. Aus dem genannten Grunde ist besonders bei den Natriumwerten für die Filterbelegungen mit einem erheblichen systematischen Fehler zu rechnen. Wesentlicher ist aber, daß durch unsere ICP/AAS-Analysen nicht das gesamte Spektrum der in der Probe vorhandenen Substanzen erfaßt wurde. Nicht enthalten ist in den Filterbelegungen nach ICP-MS naturgemäß der Sauerstoff - ein in fast allen Salzen und Gesteinen signifikant vertretenes Element. Nicht enthalten sind weiterhin Phosphor, Schwefel, Chlor und Stickstoff, die Hauptbausteine der Phosphate, Sulfate, Chloride, Nitrate/Nitrite und Ammoniumsalze. Ausschlaggebend ist aber vermutlich, daß die ICP-MS-Daten den Kohlenstoff, und somit die Karbonate sowie alle organischen Verbindungen nicht implizieren. All diese Defizite führen dazu, daß die Filterbelegungen nach der ICP-MS signifikant niedriger als nach der Gravimetrie sein sollten, was tatsächlich auch gefunden wurde. Am ausgeprägtesten ist der Unterschied im Bereich der

“Schwebstoffe” (1000nm-Filter). Wahrscheinlich bestehen diese Substanzen zu großen Anteilen aus leicht filtrierbarem organischen Material, was für Wasser aus einer Müllhalde plausibel wirkt. Bedenkt man das Fehlen des Sauerstoffs in der Bilanz, so deutet der Vergleich von Abb. 12a und 12b darauf hin, daß die Submicron-Partikel hingegen zum größten Teil aus anorganischem Material bestehen. Vergleicht man die Zusammensetzung der Submicron-Fraktion z.B. mit der von Kolloiden in Grundwässern aus kristallinen Granitformationen der Schweizer Alpen oder mit reinem Illit /33/, so erweisen sich die Partikel aus der Freitaler Mülldeponie als ärmer an Si und Fe, etwas reicher an Al und reicher an K, Ca und Mg als die dort beobachteten Teilchen. Dabei ist ein eventueller Einfluß des Anhaftens von Spuren löslicher K-, Ca- und Mg-Salze zu bedenken.

Das Ziel der ICP-MS-Versuche war primär, Gesamtbilanzen für den kolloidalen Anteil der Wasserinhaltsstoffe aufzustellen, letztlich ein Pendant zur Gravimetrie zu schaffen. Da die “gesteinsbildenden” Elemente (sieht man einmal von der Problematik eines eventuellen Anhaftens löslicher Alkali- und Erdalkalisalze ab) relativ störungsfrei bestimmt werden konnten, erhielten wir Bilanzen, die formal sinnfällig sind. Die Aufstellung von Bilanzen für die “Spurenelemente” war bei diesem Versuch noch eher ein “Nebenziel”. (Da die Spurenelemente u.a. die Schadstoffe - z.B. U, Ra oder As - repräsentieren, wird ihre Bilanzierung allerdings schon bei den nächsten Meßkampagnen ein “Hauptziel” werden). Wir stellen fest, daß die von uns angewandte Versuchsführung für die zuverlässige Bilanzierung der Spurenelemente überfordert war. Künftige Versuche mit verstärkter Beachtung der Spurenelemente werden hier andere Wege einschlagen müssen (z. B. die Filtration wesentlich größerer Kolloidmengen /34-37/).

Geprüft werden muß künftig auch, ob die Filterbeläge nach der Filtration mit sauberem Wasser gespült werden sollten um adsorbierte Substanzen auszuwaschen. Ein solcher Spülschritt kann allerdings seinerseits auch Probenverfälschungen auslösen. Das Spülwasser sollte, um kolloidchemische Veränderungen zu minimieren, dem Probenwasser möglichst ähnlich sein. Es sollte vor allem den gleichen pH-Wert wie die Probe aufweisen (die Ionenstärke der Probe kann im Spülwasser nicht simuliert werden - dies würde den eigentlichen Spüleffekt verhindern). Durch Parallelversuche mit und ohne Auswaschen der Filter sollte der Einfluß eines solchen Arbeitsschrittes untersucht werden.

Zu untersuchen ist weiterhin, ob der Mikrowellenaufschluß vor der ICP-MS für die belegten Filter immer zu einer quantitativen Auflösung der Filterbeläge führt, oder ob noch Optimierungen nötig sind.



a) Summe Elemente  
(ICP-MS, AAS)

b) Summe Elemente/Filterbelegung  
(ICP-MS, AAS, Gravimetrie)

Abb.12:  
Gesamtbilanz für Filtrationsversuch I (in µg/l).

### 5.5. Total Organic Carbon (TOC)

In den Proben wurden folgende Kohlenstoffgehalte gefunden:

Rohwasser:	148mg/l
Filtrat 1µm:	145mg/l
Filtrat 15nm :	143mg/l

Bedenkt man, daß die organischen Stoffe in einer Hausmülldeponie außer Kohlenstoff auch Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff usw. enthalten, so kann man den Gehalt an organischen Stoffen in der Probe auf 200 bis 300mg/l hochrechnen. Man erkennt, daß diese Substanzen zum überwiegenden Teil chemisch gelöst zu sein scheinen. Somit tragen auch die organischen Stoffe wesentlich dazu bei, daß die Konzentration der echt gelösten Stoffe die der Kolloidpartikel um mehrere Zehnerpotenzen übertrifft. Eine Aussage über organische Anteile in den Kolloidpartikeln kann aus den TOC-Ergebnissen nicht abgeleitet werden; die leicht fallende Tendenz der Werte von Filtrationsschritt zu Filtrationsschritt bewegt sich innerhalb der Fehlergrenze der Methode.

## 5.6. Huminsäuregehalt

Der Huminsäuregehalt wurde zu 2,2mg/l bestimmt. Diese Substanz trägt somit nur geringfügig zum Gesamtinventar an organischen Stoffen bei. Bei den hier angewandten Kolloidmeßmethoden sollte sie nur dann in merklichem Maße die Meßergebnisse beeinflußt haben, wenn sie zu großen bis überwiegenden Anteilen in Form von Partikeln des Durchmessers >30nm vorgelegen hätte (vgl. Abbn. 9 und 10). Mende konnte 1994 zeigen, daß aus dem Stauwasser des Pegels BK 2C gewonnene Huminsäure zum überwiegenden Anteil durch ein Ultrafilter der Trenngrenze 10000 Dalton abgetrennt wurde, ein 30nm-KernspurfILTER aber passierte /10/. Ist dieses an chemisch abgetrennter Huminsäure gewonnene Ergebnis auf den In-situ-Zustand der Huminsäure übertragbar, so dürften die von uns mit der PCS beobachteten Partikel vor allem anorganische Partikel gewesen sein, welche die Huminstoffpartikel (Moleküle, kleine Molekülaggregate) maskierten. Dies legen auch unsere Filtrationsversuche nahe. Die Maskierung wäre nach dieser Vorstellung im Filtrat von der 15nm-Filtration zwar aufgehoben gewesen. Auf Grund der schwachen Streulichtintensität (Kombination "geringe Partikelgröße und niedrige Konzentration") waren Huminstoffkolloide mittels PCS aber auch in dieser Probe nicht nachweisbar. Kolloidchemische Untersuchungen zur Humin- und Fulvinsäureproblematik (z.B. mit Streulicht) wären im Falle der Müllhaldenwasser-Probe nur nach Abtrennung der anorganischen Partikel und Aufkonzentrierung der Huminstoffe um ein bis zwei Größenordnungen erfolgversprechend.

## 5.7. REM/EDX

Abb. 13 zeigt die REM-Aufnahme von einem Teil des belegten 1µm-Filters (Schwebstofffilter). Die Aufnahme gibt einen Bereich von ca. 200µmx200µm wieder. Ähnliche Aufnahmen, allerdings in stärkerer Vergrößerung, repräsentieren die Abbn. 14 und 15. Abb. 14 läßt das Vorhandensein größerer Partikel von ca. 20µm Länge (der Form nach vermutlich Quarz) neben einer Vielzahl von kleineren Partikeln erkennen. Abb. 15 (es handelt sich um einen Ausschnitt aus Abb. 13) wiederum demonstriert die Anwesenheit von biologischem Material. Bei dem wurmartigen Partikel rechts im Bild handelt es sich um eine Diatomee (Kieselalge), wahrscheinlich um die Art Nitzschia. Alle drei Aufnahmen machen deutlich, daß die von uns gewählten Filtrationsbedingungen für die Elektronenmikroskopie nicht optimal waren: das Filter ist viel zu stark mit Partikeln belegt. Gute Bedingungen für die Auswertung von REM-Aufnahmen fanden wir nur in ausgewählten kleinen Bereichen des untersuchten Filters. Ein Beispiel dafür gibt Abb. 16. Sie illustriert sehr anschaulich das erwähnte Problem der Abscheidung von Partikeln, welche weit kleiner als die Filterporenweite sind.

Die Abbn. 17 bis 19 zeigen die Ergebnisse von EDX-Analysen und die REM-Aufnahmen der Partikel, an denen diese Analysen durchgeführt wurden. Es handelt sich durchweg um größere Partikel: an Submicron-Partikeln ist die EDX leider nicht realisierbar. Oberflächenanalysenmethoden wie EDX, ESCA usw. bieten bis zu gewissem Grade die Möglichkeit, Rückschlüsse auf die mineralogische Natur von Partikeln zu ziehen /38-44/. Bei dem Teilchen in Abb. 17 kann man auf Grund der Form vermuten, daß es aus Quarz besteht. Durch die EDX-Analyse wird dies bestätigt. Offenbar hat man es mit einem winzigen Sandkorn zu tun. Komplizierter ist das EDX-Spektrum in Abb. 18. Kaplan et al. /40/ gewannen durch Messungen an Referenzmineralien Regeln bezüglich der Peakverhältnisse für Al, Si und K, mit deren Hilfe sie die Zusammenset-

zung unbekannter Partikel zu identifizieren versuchten. Wendet man diese Regel hier an, so sollte das Partikel in Abb. 18 aus einem 2:1-Aluminosilikat wie Illit oder Vermiculit bestehen. Einfacher ist wieder die Identifizierung der Zusammensetzung des Partikels in Abb. 19. Hier handelt es sich ganz offensichtlich um Kalziumkarbonat.

Einen Überblick über das Erscheinungsbild des Filterbelages auf dem 15nm-Filter gibt Abb. 20. Man erkennt, daß das abgeschiedene Material feinkörniger als das auf dem 1µm-Filter (Abb. 14) ist. Abb. 20 legt aber auch die Anwesenheit einzelner größerer Partikel nahe, die bei der 15nm-Filtration durch Selbstkoagulation entstanden oder aber auch im Filtrat von der 1µm-Filtration noch anwesend gewesen sein könnten. Letzteres wäre durch kleinste Filterdefekte im 1µm-Filter oder durch Staubkontamination nach der Filtration erklärbar. Trifft das zu, böte es eine Erklärung für die gelegentlichen Count-Rate-Ausreißer bei der PCS am ersten Filtrat. Das "feinkörnige Material" auf dem 15nm-Filter in Ausschnitten starker Vergrößerung zeigen die Abbildungen 21 bis 23.

Bei ausreichender Vergrößerung legen die REM-Aufnahmen an den beiden Filtern nahe, daß für die Partikelfiltration folgende Prozesse eine Rolle spielen:

- die eigentliche "Siebwirkung" der Filterporen (Straining),
- die Adsorption von Partikeln am Filtermaterial,
- die Selbstkoagulation kleiner Partikel zu größeren Agglomeraten.

Die REM löste die Struktur von Einzelpartikeln und Partikelanhäufungen/Agglomeraten bis etwa in den 50nm-Bereich auf. Aus den Abbildungen 16, 21, 22 und 23 folgt, daß die kleinen Einzelpartikel und die Bausteine der Agglomerate Durchmesser von etwa 100 bis 300nm aufweisen. Wenn man folgerichtig unterstellt, daß sich diese "Elementarpartikel" im In-situ-Zustand als unagglomerierte Individuen durch die Lösung bewegt haben, stimmt dies gut mit den Ergebnissen der PCS überein. Letztere hatte, wie in Abschn. 5.2. gezeigt, einen Partikelgrößenbereich von 30 bis 300 nm ergeben. Der Unterschied zwischen den beiden Methoden für die kleinsten Partikel könnte mit den Auflösungsgrenzen der REM unter den gegebenen Bedingungen zusammenhängen.

Eine gewisse Unsicherheit erwächst aus der Problematik einer eventuellen Abscheidung echt gelöster Salze auf den Filtern, da die Filter aus den diskutierten Gründen nicht mit salzfreiem Wasser ausgespült wurden. Die allgemeine Morphologie der Filterbeläge spricht aber eher gegen die Annahme, daß auskristallisierte Salze einen entscheidenden Einfluß auf das abgeschiedene Material genommen haben. Die beobachteten Partikel erwecken nicht den Eindruck wohldefinierter Kristalle. Ein Dominieren von Salzkristallisation könnte schwer den "Körnigkeitsunterschied" zwischen dem Schwebstofffilter und dem 15nm-Filter (Abb. 14 und Abb.22) erklären. Große, völlig partikelfreie Flächen, wie man sie in Abb.16, 20, 21, 22 und 23 sieht, können durch die Vorstellung einer Abscheidung aus ionogendisperser Lösung kaum erklärt werden. Vor allem folgt aus dem Streulichtverhalten (Abb. 6) und der Übereinstimmung der PCS-Ergebnisse (Abb. 9 und 10) mit den REM-Ergebnissen, daß auf den Filtern nicht nur gelöste Salze, sondern in entscheidendem Maße vorgebildete Partikel abgeschieden wurden.

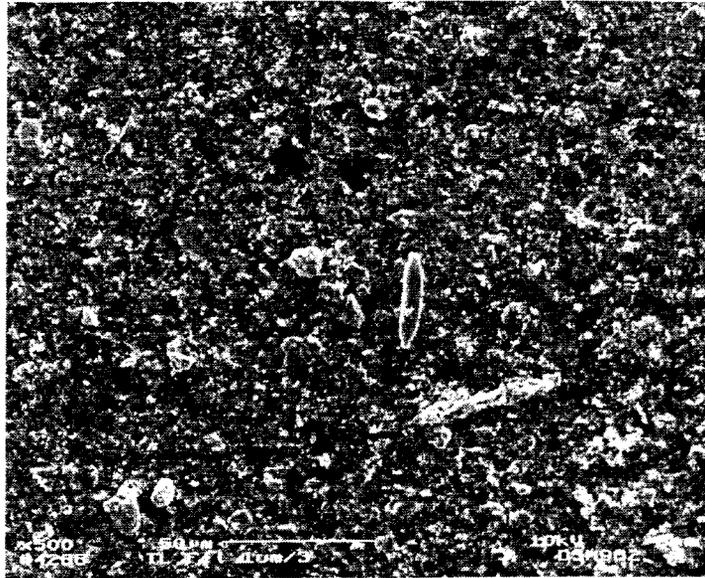


Abb. 13:  
REM-Aufnahme vom belegten 1µm-Filter des Filtrationsversuches I.  
Vergrößerung 1:500

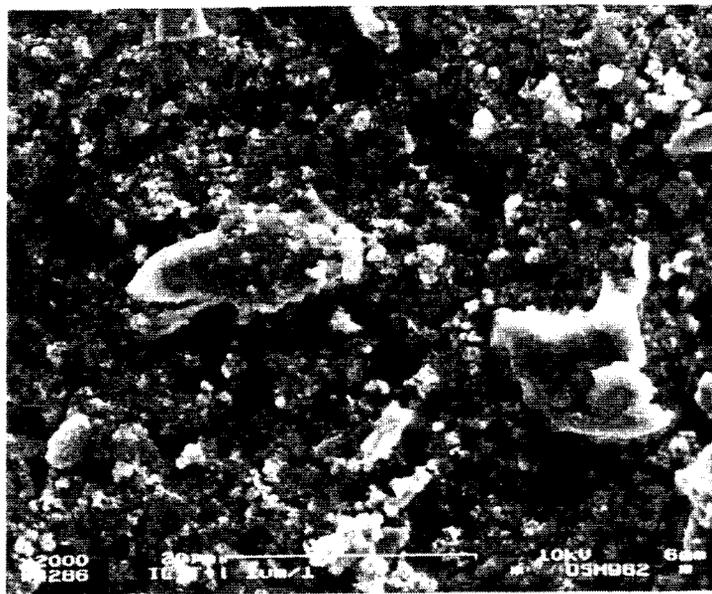


Abb. 14:  
REM-Aufnahme vom belegten 1µm-Filter des Filtrationsversuches I.  
Vergrößerung 1:2000

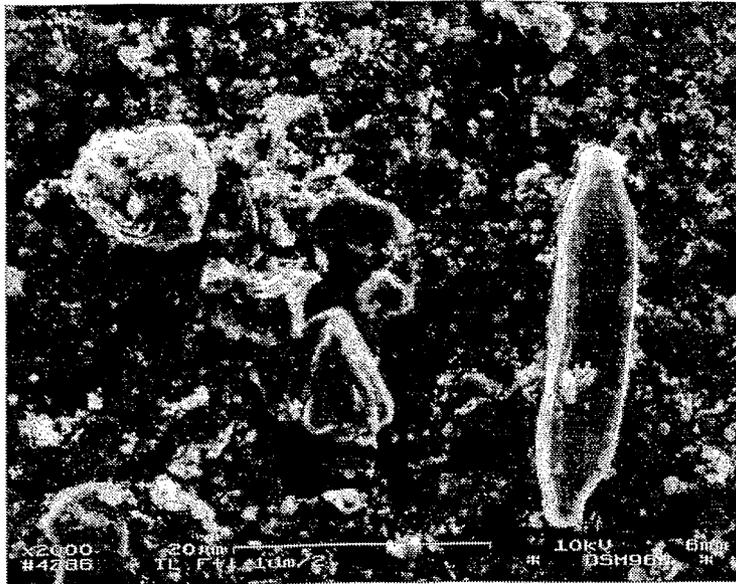


Abb.15:  
REM-Aufnahme vom belegten 1µm-Filter des Filtrationsversuches I. (Ausschnitt aus dem mittleren Bereich von Abb. 12). Vergrößerung 1:2000

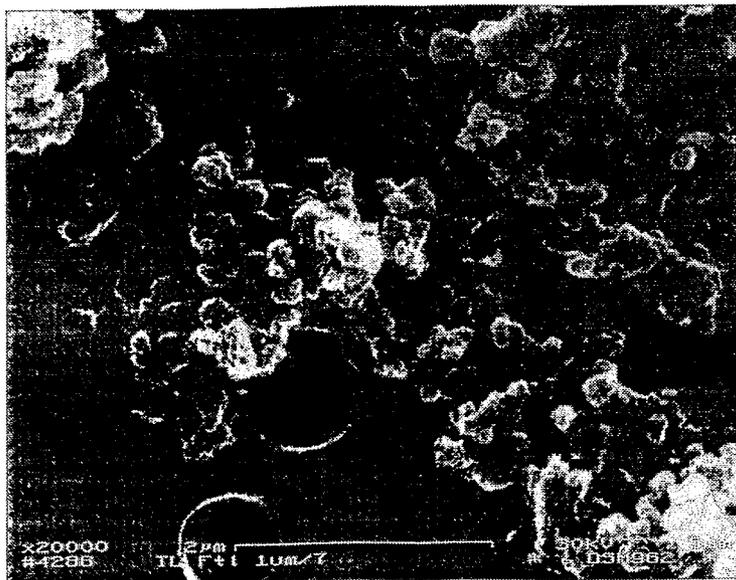


Abb. 16:  
REM-Aufnahme vom belegten 1µm-Filter des Filtrationsversuches I.  
Vergrößerung 1:20 000

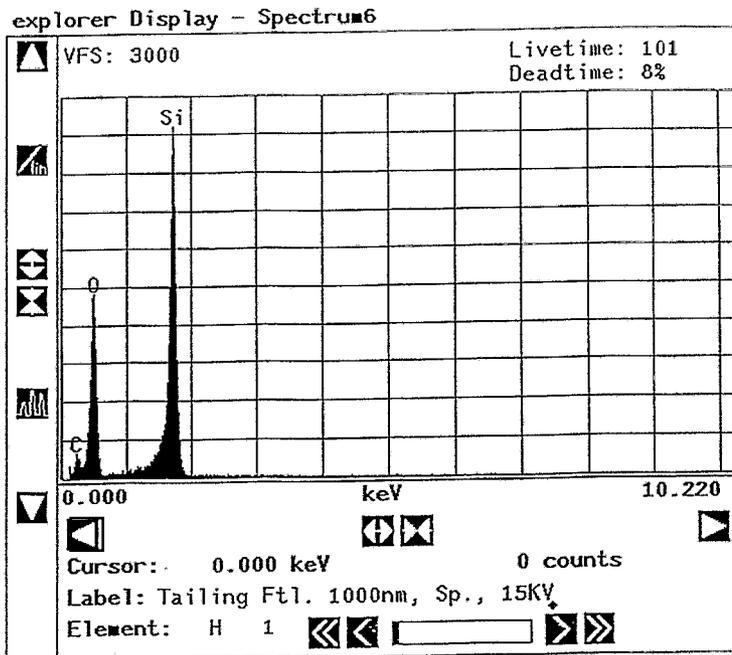


Abb. 17:  
EDX-Spektrum an einem Partikel auf dem 1µm-Filter des Filtrationsversuches I  
(offensichtlich Quarz)

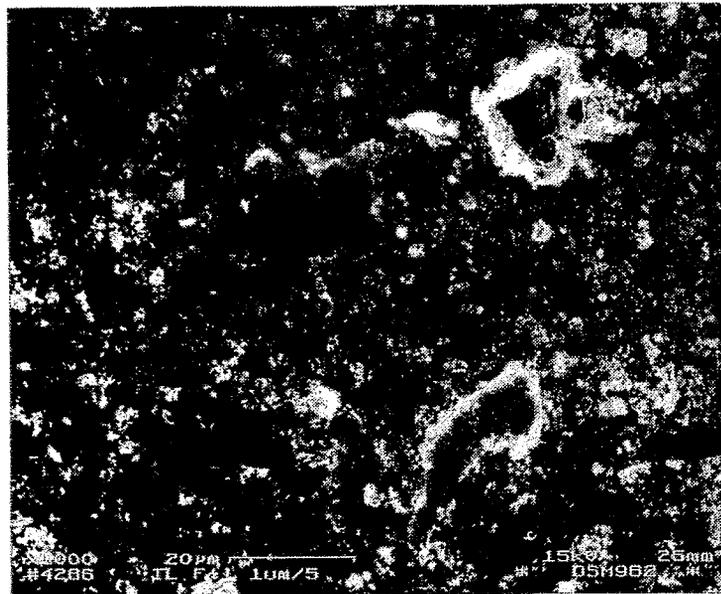
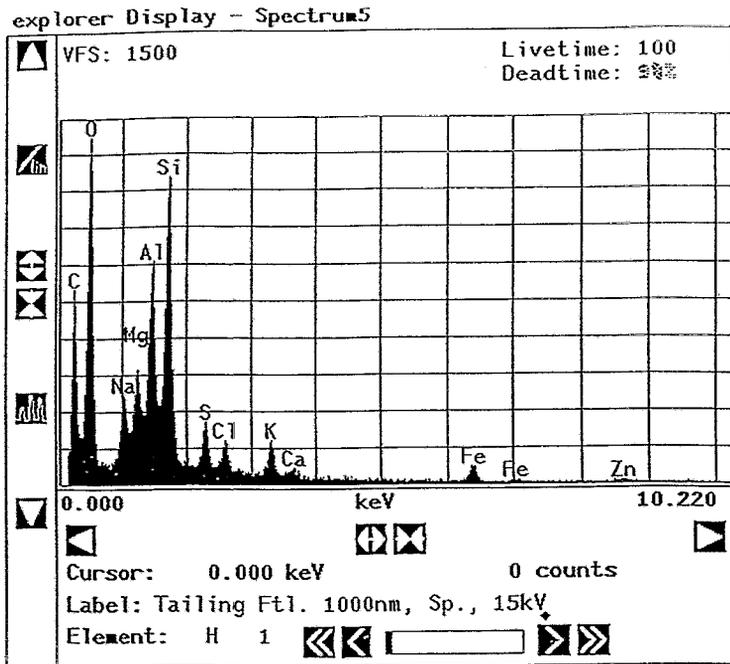


Abb. 18:  
EDX-Spektrum an einem Partikel auf dem 1µm-Filter des Filtrationsversuches I.  
Unteres großes Partikel der REM-Aufnahme (vermutlich ein 2:1-Aluminosilikat)

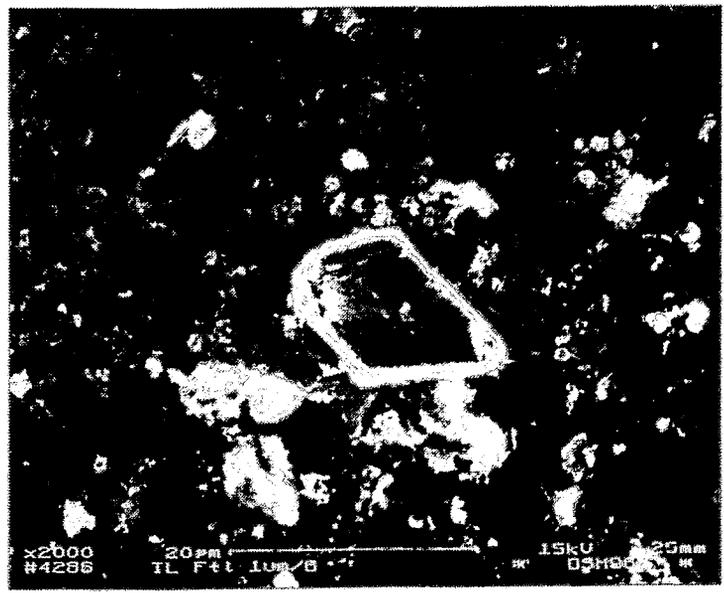
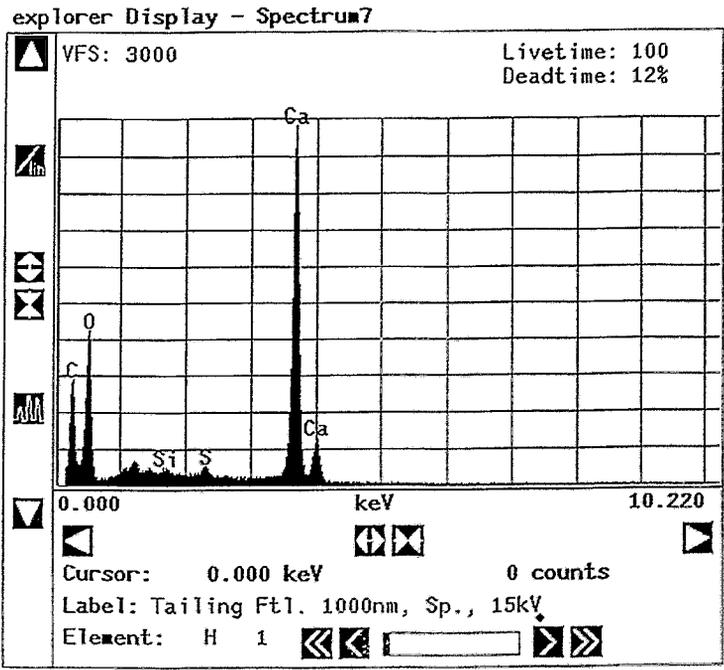


Abb. 19:  
EDX-Spektrum an einem Partikel auf dem 1µm-Filter des Filtrationsversuches I  
(offensichtlich Kalziumkarbonat)

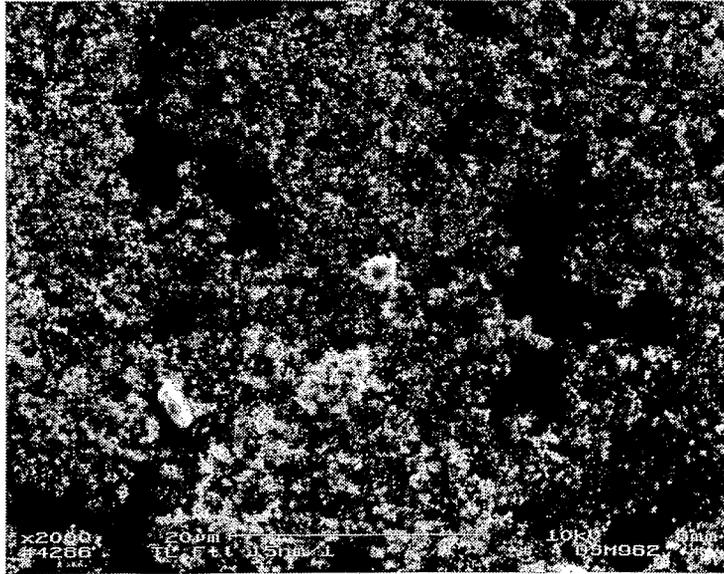


Abb. 20:  
REM-Aufnahme vom belegten 15nm-Filter des Filtrationsversuches I.  
Vergrößerung 1:2000

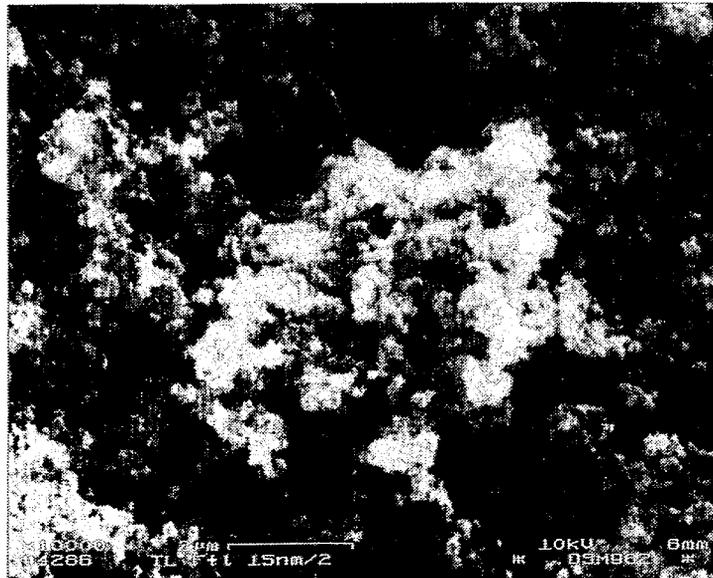


Abb. 21:  
REM-Aufnahme vom belegten 15nm-Filter des Filtrationsversuches I.  
Vergrößerung 1:10 000

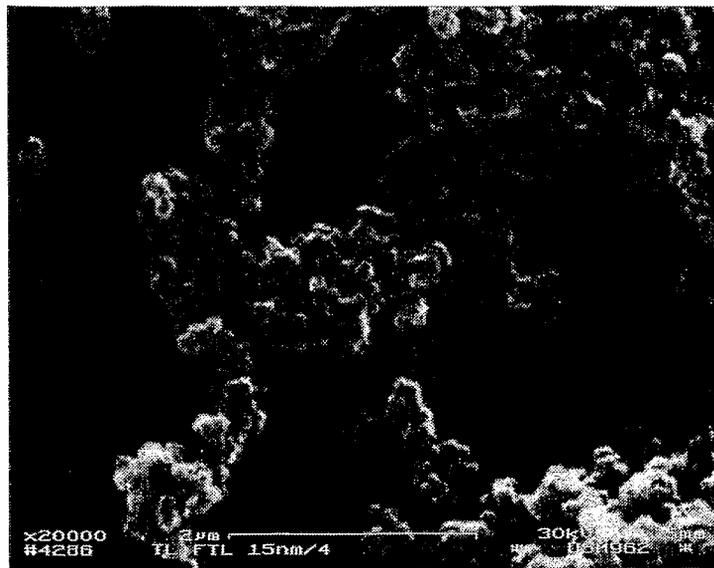


Abb. 22:  
REM-Aufnahme vom belegten 15nm-Filter des Filtrationsversuches I.  
Vergrößerung 1:20 000

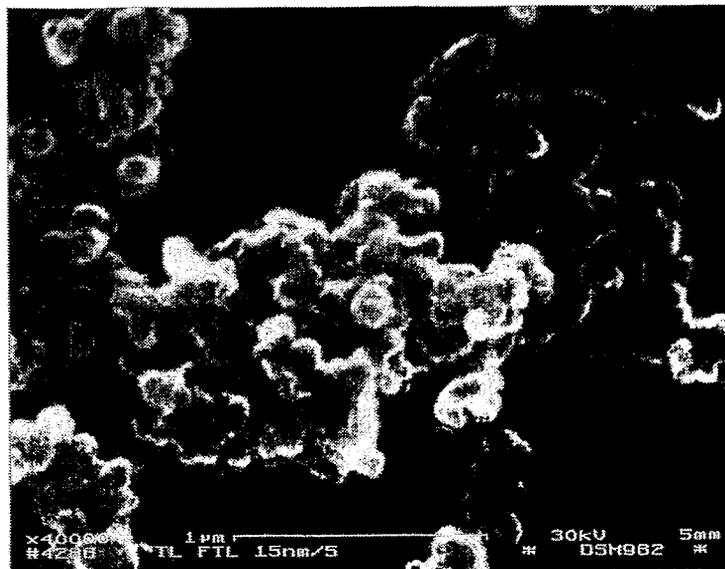


Abb. 23:  
REM-Aufnahme vom belegten 15nm-Filter des Filtrationsversuches I.  
Vergrößerung 1:40 000

## 6. Schlußfolgerungen

1. Zum ersten Mal wurde die von uns in den vergangenen Monaten entwickelte Strategie zur Charakterisierung von Umweltkolloiden auf eine Realprobe erheblichen Schwierigkeitsgrades angewandt. In ihrem Kern besteht diese Strategie aus
  - der möglichst sparsamen Nutzung von Grobtrennoperationen (Filtration/Zentrifugation) und der eigentlichen Vermessung der Partikel mittels PCS,
  - dem Einsatz von komplementären (alternativen) Techniken (Filtration/Zentrifugation, PCS/REM, Gravimetrie/ICP-MS) um Ergebnisse "gegeneinander validieren" zu können.

Die Ergebnisse dieses ersten Versuches bestätigen die Richtigkeit des von uns eingeschlagenen Weges; unsere Strategie ist geeignet, die Artefakte, welche Kolloiduntersuchungen stets beeinträchtigen, zu minimieren.

2. Ein wichtiges Ergebnis ist die Ableitung einer ersten internen Arbeitsvorschrift für PCS-Messungen an niedrigkonzentrierten Kolloiden mit dem Gerätesystem BI90/Korrelator BI9000AT. Sie zielt vor allem auf die Gewinnung von Autokorrelationsfunktionen mit hinreichend guter Photocount-Zählstatistik. Die Vorschrift ist offen für weitere Verbesserungen.
3. Es wurde gefunden, daß die untersuchte Stauwasserprobe aus der Mülldeponie über einem Tailing der Uranerzaufbereitung in Freital-Döhlen 1 bis 2mg/l Submicron-Partikel von Durchmessern zwischen 30 bis 300nm sowie ca. 5mg/l Schwebstoffe (>1000nm) enthält.
4. Die PCS-Ergebnisse zeigen, daß die Submicron-Partikel in der flüssigen Phase überwiegend als isolierte, unagglomerierte Individuen vorliegen. In den REM-Aufnahmen erkennbare Partikelanhäufungen haben sich erst beim Abfiltrieren gebildet.
5. Eine gewisse Unsicherheit besteht für den Partikelgrößenbereich zwischen 300 und 1000nm. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die 1µm-Filtration vor der PCS-Messung in diesem Bereich überproportional Partikel entfernt und somit die Größenverteilung der Submicron-Partikel etwas verschoben hat. Außerdem kann bei den niedrigen Partikelkonzentrationen unserer Lösungen nicht ausgeschlossen werden, daß Partikelanzahlfluktuationen im Streuvolumen des Laserstrahls eine Rolle gespielt haben (die Theorie der PCS gilt erst streng, wenn die Partikelanzahl im Streuvolumen so hoch ist, daß die Anzahlfluktuationen gegenüber den interferenzbedingten Fluktuationen vernachlässigbar werden). Auch dies könnte einen systematischen Fehler bei Partikeln verursachen, die größer als 300nm sind.
6. PCS-Ergebnisse sollten immer - wenigstens stichprobenartig - mit den Ergebnissen von bildgebenden Verfahren, wie der Elektronenmikroskopie,

verglichen werden. Dabei müssen die Artefaktgefahren der mikroskopischen Verfahren bedacht werden. Mikroskopische Aufnahmen geben nur sehr kleine (und subjektiv ausgewählte) Ausschnitte aus einem Probenpräparat wieder und sind somit oft nicht ausreichend repräsentativ für die Gesamtprobe. Die Probenpräparation (Filtrieren, Trocknen, Aufenthalt im Vakuum, Bedampfen mit Gold oder Kohlenstoff) führt zu Probenverfälschungen. In unserem Falle korrelieren die PCS-Ergebnisse und die REM-Ergebnisse für die Einzelpartikel sehr gut miteinander.

7. Das untersuchte Wasser kam aus einem anoxischen Bereich der Müllhalde. Kolloiduntersuchungen an anoxischen Proben erfordern das Arbeiten unter anaeroben Bedingungen, denn Luftzutritt zur Probe kann das Kolloidinventar verändern. Die wichtigsten Kolloidbildungsreaktionen beim Zutritt von Luft an eine luftfreie Umweltprobe sind die Ausscheidung von unlöslichen Eisen-(III)-Verbindungen und die Bildung von partikulären Ca-Mg-Karbonaten wie Calcit, Aragonit oder Dolomit /25, 26, 39/. Wir verzichteten auf anearobe Versuchsbedingungen, stellten aber trotzdem keine Anzeichen von Partikelbildung an Luft (z.B. zeitliche Trends der Streulichtintensität) fest. Der Grund dürfte sein, daß die Eisenkonzentration des Wassers sehr niedrig war und eine eventuelle Eisenhydroxidbildung keinen merklichen Einfluß auf die Gesamtkolloidkonzentration nehmen konnte und daß die Probe zwar anoxisch aber stark CO<sub>2</sub>-haltig (Mülldeponie!) war, so daß Karbonatbildung durch Luft-CO<sub>2</sub> keine Rolle spielen konnte.
8. Das gefundene Konzentrationsverhältnis zwischen Submicron-Partikeln und Schwebstoffen ist keineswegs ein Hinweis darauf, daß die Submicron-Partikel in unserem Fall für potentielle Schadstofftransportprozesse eine geringere Rolle als die Schwebstoffe spielen. Für Sorptionsvorgänge und chemische Reaktionen ist meist nicht die Masse sondern die Oberfläche der kolloidalen Materie ausschlaggebend. Nimmt man (hypothetisch und spekulativ) an, daß alle Partikel in unserer Probe näherungsweise kugelförmig seien und daß der Durchmesser der Schwebstoffpartikel etwa 5 µm beträgt, so besitzen die von uns nachgewiesenen 1 bis 2 mg/l an Submicron-Partikeln des von uns gefundenen Durchmessers eine ca.10 mal so große Oberfläche wie die gefundenen 5 mg/l an Schwebstoffen.
9. Aussagen über die Rolle von Kolloidpartikeln beim Schadstofftransport im Bereich der Mülldeponie, des Tailings und des Grundwassers unter dem Tailing sind aus diesem Versuch an einer einzigen Probe nicht ableitbar. Das Experiment hatte ausschließlich das Ziel, die Machbarkeit von Kolloidmessungen an einer solchen Probe zu demonstrieren. Für Aussagen über die Situation in und unter der Mülldeponie wären Kolloiduntersuchungen an Proben aus allen verfügbaren Probenahmestellen (vgl. Abb. 1), das Verfolgen von Zeitabhängigkeiten des Kolloidinventars (z.B. von Jahreszeitabhängigkeiten) sowie chemische Untersuchungen an den Kolloiden (Sorptionsverhalten von Schadstoffen) nötig.
10. Problematisch ist die von uns bei diesem Versuch noch praktizierte Probenahmetechnologie. Die Probe fiel als "Nebenprodukt" bei der Probenahme für chemische Analysen an. Die Entnahme von Proben für die

Untersuchung von echt gelösten Spezies und von Kolloiden ist aber nicht miteinander kombinierbar. Kolloidprobenahme ist ein kaum weniger diffiziles Problem wie Kolloidprobenaufbereitung; elaborate Probenahmeverrichtungen und Probenahmeregimes wurden entwickelt, um repräsentative Kolloidproben von natürlichen Wässern zu gewinnen [8, 37, 39, 40, 44-46]. Hauptanliegen solcher Probenahmetechniken ist das Vermeiden von Partikelresuspendierung im Nahbereich der Entnahmeverrichtung sowie, bei anaeroben Proben, des Zutritts von Luft. Wesentlich geringere Pumpgeschwindigkeiten (z.B. 100 ml/min) und längere Pumpzeiten vor der eigentlichen Probenahme (z.B. einige Tage) wären in unserem Falle Minimalanforderungen an eine wirklich repräsentative Probenahme gewesen. Die von uns verwendete Probe war sicher geeignet, wie geplant unsere Kolloidmeßmethoden zu testen. Die Repräsentativität der Probe für den In-situ-Zustand in der Mülldeponie dürfte aber noch begrenzt sein.

11. Die Kombination unterschiedlicher Probenvorbereitungsschritte und die Durchführung unterschiedlicher Messungen am gleichen Probenpräparat ist zwar verlockend, weil zeitsparend, führt aber meist nicht zu optimaler Problemlösung. So erfordern die PCS und die REM z. B. die Filtration möglichst kleiner Probenvolumina, während die Gravimetrie, die ICP-MS sowie die PIXE große Filtrationsvolumina zur Bedingung machen. Die PCS wiederum präferiert die Zentrifugation oder zumindest den Verzicht auf Dead-End-Filtration, die REM dagegen ist an die Dead-End-Filtration gebunden. In Zukunft sollten alle Probenvorbereitungsschritte ausschließlich von den Erfordernissen der am Ende eingesetzten Kolloidcharakterisierungsmethode her festgelegt werden und sollte, wenn notwendig, für jede Methode ein individuelles Präparat hergestellt werden.
12. Trotz der in den beiden vorgenannten Punkten diskutierten Restriktionen besteht ein Zwang zu rationeller Gestaltung von Kolloiduntersuchungen. Bei vollem Einsatz der vorhandenen Untersuchungsmethoden und optimaler Gestaltung aller Randbedingungen wird der schiere Zeit- und Personalaufwand zum begrenzenden Faktor für Kolloidexperimente.
13. Für künftige Meßkampagnen sind Parallelversuche vorzusehen, bei denen die Filterbeläge a) unbehandelt und b) nach Auswaschen mit salzfreiem Wasser untersucht werden.
14. In nächster Zeit sollten die in Rossendorf im Prinzip vorhandenen Methoden TEM und PIXE für die Kolloidforschung verfügbar gemacht werden.

## Literatur

- /1/ Morel, F.M.M. and P.M. Gschwend  
The Role of colloids in the Partitioning of Solutes in Natural Waters.  
In: Stumm, W. (Ed.), Aquatic Surface Chemistry, John Wiley & Sons,  
New York etc. 1987, p. 405-422
- /2/ Mc Carthy, J.F. and J.M. Zachara  
Subsurface transport of contaminants  
Environ. Sci. Technol. **23** (1989) 496-502
- /3/ Moulin, V. and G. Ouzounian  
Role of colloids and humic substances in the transport of radioelements through  
the geosphere  
Appl. Geochem. **Suppl. 1** (1992) 176-186
- /4/ Read, D. and E. Falck  
Long-Term Uranium Migration Behavior - an Overview of the Natural Analogue  
Studies Carried Out in the British Isles.  
Proceedings of the International Conference 'GeoCongress 1' on Uranium-  
Mining and Hydrology,  
Freiberg, Oct 1995, p. 473-482
- /5/ Gunten, H.R. von and P. Benes  
Speciation of Radionuclides in the Environment  
Radiochimica Acta, **69** (1995) 1-29
- /6/ Ivanovich, M. et al.  
Development and testing of a coupled-process model incorporating colloidal  
phase: A study of thorium transport in the presence of silica colloids  
DOE Report No: DOE/HMIP/RR/94/036, Harwell, Oct 1993
- /7/ Zänker, H., G. Hüttig, H. Nitsche und H. Moll  
Comparison of two Methods for Colloid Particle Sizing: Sequential Filtration and  
Photon Correlation.  
In Vorbereitung
- /8/ Mc Carthy, J.F. and C. Degueldre  
Sampling and Characterisation of Colloids and Particles in Groundwater for  
Studying Their Role in Contaminant Transport.  
In: Buffle, J. and H.P. van Leeuwen, Environmental Particles, Lewis Publishers,  
Boca Raton etc. 1993, Vol. 2, p. 247
- /9/ Newman, M.E. , M. Filella, Y. Chen, J.-C. Nègre, D. Perret, and J. Buffle  
Submicron Particles in the Rhine River - II. Comparison of Field Observations  
and Model Predictions.  
Wat. Res. **28** (1994) 107-118

- /10/ Mende, A.  
Mobilisierung von Radionukliden in einem Tailing durch mit dem Sickerwasser eingetragene Huminkolloide über Komplexbildung und Adsorption.  
Bericht des Vereins für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e.V. ,  
Rossendorf, 1995 (unveröffentlicht)
- /11/ Knappig, R.  
Untersuchungen zum Chemismus in überlagerten Tailings und zur Wechselwirkung der Schadstoffe im Untergrund.  
Proceedings of the International Conference 'GeoCongress 1' on Uranium-Mining and Hydrology, Freiberg, Oct. 1995, p. 325-332
- /12/ Förstner, U.  
Umweltschutztechnik.  
Springerverlag, Berlin etc. 1993, S. 380
- /13/ Karlsson, S. , A. Peterson, K. Hakansson, and A. Ledin  
Fractionation of Trace Metals in Surface Water with Screen Filters.  
Sci. Total Environ. **149** (1994) 215-223
- /14/ Horowitz, A.J. , K.A. Elrick, and M.R. Colberg  
The Effect of Membrane Filtration Artifacts on Dissolved Trace Element Concentrations  
Wat. Res. **26** (1992) 753-763
- /15/ Perret, D. , M.E. Newman, J.-C. Nègre, Y. Chen, and J. Buffle  
Submicron Particles in the Rhine River - I. Physico-Chemical Characterization  
Wat. Res. **28** (1994) 91-106
- /16/ Gschwend, P.M. and M.D. Reynolds  
Monodisperse Ferrous Phosphate Colloids in an Anoxic Groundwater Plume.  
J. Contaminant Hydrol. **1** (1987) 309-327
- /17/ Buffle, J. and G.G. Leppard  
Characterization of Aquatic Colloids and Macromolecules. 2. Key Role of Physical Structures on Analytical Results.  
Environ. Sci. Technol. **29** (1995) 2176-2184
- /18/ Stumm, W.  
Chemistry of the Solid-Water Interface.  
John Wiley & Sons, New York etc. 1992, p. 282
- /19/ Logan, B.E.  
Comment on "Investigation of a Sequential Filtration Technique for Particle Fractionation"  
Environ. Sci. Technol. **29** (1995) 2166-2167

- /20/ Salbu, B. , H.E. Bjørnstad, N. S. Lindstrøm, and E. Lydersen  
Size Fractionation Techniques in the Determination of Elements Associated with  
Particulate or Colloidal Material in Natural Fresh Waters  
*Talanta* **32** (1985) 907-913
- /21/ Zänker, H., G. Hüttig, E. Christalle, and W.Richter  
First Results of Sequential Filtration of Groundwater From an Aquifer in the  
Upper Elbe Valley Sandstone.  
Report FZR-123, Annual Report 1995 of Institute of Radiochemistry, For-  
schungszentrum Rossendorf, Feb 1996, p.50
- /22/ Salim, R. and B.G. Cooksey  
The Effect of Centrifugation on the Suspended Particles of River Waters  
*Wat. Res.* **15** (1981) 835-839
- /23/ Rees, T.F.  
Comparison of Photon Correlation Spectroscopy with Photosedimentation  
Analysis for the Determination of Aqueous Colloid Size Distribution.  
*Wat. Res. Res.* **26** (1990) 2777
- /24/ Reid, P.M., A.E. Wilkinson, E. Tipping, and M.N. Jones  
Determination of molecular weights of humic substances by analytical (UV  
scanning) ultracentrifugation.  
*Geochim. Cosmochim. Acta* **54** (1990) 131-138
- /25/ Ledin, A. , S. Karlsson, A. Düker, and B. Allard  
Applicability of Photon Correlation Spectroscopy for Measurement of  
Concentration and Size Distribution of Colloids in Natural Waters.  
*Anal. Chim. Acta* **281** (1993) 421-428
- /26/ Ledin, A., S. Karlsson, A. Düker, and B. Allard  
Measurements *In Situ* of Concentration and Size Distribution of Colloidal Matter  
in Deep Groundwaters by Photon Correlation Spectroscopy  
*Wat. Res.* **28** (1994) 1539-1545
- /27/ Grabowski, E.F. and I.D. Morrison  
Particle Size Distributions from Analysis of Quasi-Elastic Light-Scattering Data.  
In: Dahneke, B.E. (Ed.), *Measurement of Suspended Particles by Quasi-Elastic  
Light Scattering*.  
Wiley-Interscience, New York etc., 1983, p. 199
- /28/ Weiner, B.B  
Particle Sizing Using Photon Correlation Spectroscopy.  
In: Barth, H.G. (Ed.), *Modern Methods of Particle Size Analysis*.  
John Wiley & Sons, New York etc., 1984, p. 93

- /29/ Ford, N.C. Jr.:  
Light Scattering Apparatus.  
In: Pecora, R. (Ed.), Dynamic Light Scattering. Plenum Press, New York and London 1985, p. 7
- /30/ Schurtenberger, P. and M.E. Newman  
Characterisation of Biological and Environmental Particles Using Static and Dynamic Light Scattering  
In: Buffle, J. and H.P. van Leeuwen, Environmental Particles, Lewis Publishers, Boca Raton etc. 1993, Vol. 2, p. 37
- /31/ Rautenbach, R. and T. Linn  
Aufarbeitung von Konzentrat aus der Deponiesickerwasser-Behandlung mittels Nanofiltration  
Entsorgungspraxis 9/95, S. 44
- /32/ Begerow, J. und L. Dunemann  
ICP-MS bei biologischen Proben.  
Nachr. Chem. Techn. Lab. 44 (1996) 739-743
- /33/ Degueldre, C.A.  
Colloid Properties in Groundwaters from Crystalline Formations  
PSI-Bericht Nr. 94-21, Paul Scherrer Institut Würenlingen and Villigen, September 1994
- /34/ Sauer, C. und K.H. Lieser  
Spurenelemente in Schwebstoffen, in Kolloiden und in molekulardispenser Form in einem Rohwasser und in einem Trinkwasser  
Vom Wasser 66 (1986) 285
- /35/ Lieser, K.H., A. Ament, R. Hill, R.N. Singh, U. Stingl, and B. Thybusch  
Colloids in Groundwater and Their Influence on Migration of Trace Elements and Radionuclides  
Radiochim. Acta 49 (1990) 83-100
- /36/ Brook, E.J. and J.N. Moore  
Particle-Size and Chemical Control of As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn in Bed Sediment From the Clark Fork River, Montana (U.S.A.)  
Sci. Total. Environ. 76 (1988) 247-266
- /37/ Freedman, Y.E., D. Ronen, and G.L. Long  
Determination of Cu and Cd Content of Groundwater Colloids by Solid Sampling Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry  
Environ. Sci. Technol. 30 (1996) 2270-2277
- /38/ Hofmann, B.  
Genese, Alteration und rezentes Fließ-System der Uranlagerstätte Krunkelbach (Menzenschwand, Südschwarzwald). Dissertation Universität Bern, Bern 3.11.1988 (Nagra Technischer Bericht 88-30, Baden 1989)

- /39/ Ryan, J., N. and P.M. Gschwend  
Colloid Mobilization in Two Atlantic Coastal Plain Aquifers: Field Studies  
Water Res. Res. **26** (1990) 307-322
- /40/ Kaplan, D.I., D.B. Hunter, P.M. Bertsch, S. Bajt, and D.C. Adriano  
Application of Synchrotron X-ray Fluorescence Spectroscopy and Energy  
Dispersive X-ray Analysis to Identify Contaminant Metals on Groundwater  
Colloids  
Environ. Sci. Technol. **28** (1994) 1186-1189
- /41/ Miekeley, N., H. Coutinho de Jesus, C.L. Porto da Silveira, and C. Degueudre  
Chemical and physical characterisation of suspended particles and colloids in  
waters from the Osamu Utsumi mine and Morro do Ferro analogue study sites,  
Pocos de Caldas, Brazil., Pocos de Caldas Report No. 9 (NAGRA NTB90-  
27, SKB TR90-18/UK DOE WR90-049), Jan 1991
- /42/ Alexander, W.R., R. Brütsch, C. Degueudre, and B. Hofmann  
Evaluation of long distance transport of natural colloids in a crystalline  
groundwater  
PSI-Report TM-43-90-20, Paul Scherrer Institut, Würenlingen and Villigen,  
2.4.1990
- /43/ Bernhard, P.C., R.E. van Grieken, and D. Eisma  
Classification of Estuarine Particles Using Automated Electron Microprobe  
Analysis and Multivariate Techniques  
Environ. Sci. Technol. **20** (1986) 467-473
- /44/ Vilks, P., J.J. Cramer, T.A. Shewchuk, and J.P.A. Larocque  
Colloid and Particulate Matter Studies in the Cigar Lake Natural-Analog  
Program  
Radiochim. Acta **44/45** (1988) 305-310
- /45/ Ronen, D., M. Magaritz, U. Weber, and A.J. Amiel  
Characterization of Suspended Particles Collected in Groundwater Under  
Natural Gradient Flow Conditions  
Water Res. Res. **28** (1992) 1279-1291
- /46/ Kritzner, W.  
Verfahren und Techniken zur Entnahme repräsentativer teufenorientierter  
Grundwasserproben  
Wasserwirtschaft **82** (1992) 13-16

## Dank:

Für die Mitwirkung an der Aufarbeitung der Proben sowie der technischen Fertigung des vorliegenden Berichtes danken die Autoren sehr herzlich Frau C. Fröhlich. Der Dank der Autoren gilt weiterhin Frau E. Christalle für die Untersuchungen am Elektronenmikroskop und Herrn D. Birnstein für die Bestimmung der TOC-Werte. Bedanken möchten sich die Autoren auch bei Frau Prof. Röske (TU Dresden) für die Identifizierung des biologischen Objektes in Abb. 14.

# Anlage 1

## Vorläufige Vorschrift für die Aufnahme und Bewertung von PCS-Partikelgrößenverteilungen an Umweltproben

- 1 Die Meßzeit beträgt 300 s. Die Count Rate History darf während dieser Zeit keine Count-Rate-Ausreißer von mehr als Faktor 2 über dem Count-Rate-Mittelwert aufweisen (Abb. A1a). Tritt während der Messung ein solcher Ausreißer auf, so ist die Messung abubrechen und neu zu starten (Abb. A1b und c). Es sind 5 bis 10 Versuche durchzuführen, um diese Bedingung einzuhalten (bei sehr schlecht vermeßbaren Proben kann aus Zeitgründen evtl. bereits nach weniger Versuchen abgebrochen werden). Konnte eine Messung erfolgreich abgeschlossen werden, so ist ihre Qualität nach folgenden Kriterien weiter zu differenzieren:
  - Die Count Rate muß über 10 kcps liegen (Quarzküvette, Lasereinstellung 400mW, Attenuator 1)
  - Die Anzahl der Modi in der Partikelgrößenverteilung muß nach den Auswerteverfahren NNLS und CONTIN gleich sein (der häufig auftretende Peak bei >5000nm nach der NNLS-Dekonvolution ist der Tabellenangabe für "dust" nach der CONTIN-Methode gleichzusetzen; die *graphische Darstellung* enthält bei NNLS also in der Regel einen Peak mehr als bei CONTIN; dies ist als normal anzusehen). Toleriert wird ein Peak, der nur in einer der beiden Dekonvolutionsmethoden auftritt, wenn er extrem klein ist - er wird dann als Artefakt bewertet. Sind zwei Peaks in einem Histogramm durch nur *eine* Null voneinander getrennt, so sind sie in der Regel als *ein* Modus (*ein* Peak) zu bewerten.

Sind diese zwei weiteren Kriterien erfüllt, so ist die Messung als *Messung guter Qualität zu bewerten*. Ist eines dieser Kriterien nicht erfüllt, handelt es sich um eine Messung von eingeschränkter Qualität.
- 2 Gelingt es nicht, eine 300s-Messung nach 1. erfolgreich abzuschließen, so ist die Meßzeit auf 60 s zu reduzieren. In diesen 60 s dürfen keine Count-Rate-Ausreißer von mehr als Faktor 2 über dem Count-Rate-Mittelwert auftreten. Zur Erfüllung dieser Randbedingung sind mindestens 10 Versuche durchzuführen, bevor abgebrochen wird. Eine unter dieser Bedingung erfolgreiche Messung ist als *Messung mit begrenzter Aussagefähigkeit* einzustufen.
- 3 Gelingt auch die Messung nach 2. nicht, so muß die Meßzeit auf 30 s reduziert werden. Die Toleranz für noch zulässige Count-Rate-Ausreißer beträgt wieder Faktor 2. Eine erfolgreiche 30 s-Messung ist als *Messung fragwürdiger Qualität* einzustufen. Ihr Ergebnis hat nur orientierenden Charakter.
- 4 Eine Probe, an der selbst eine 30 s-Messung mit dem o. g. Count-Rate-Kriterium nicht gelingt, ist durch die PCS nicht vermeßbar.

**Anmerkung:**

Alle Messungen (auch die Messungen guter Qualität!) sind nach Finden der optimalen Meßbedingungen mindestens fünf mal durchzuführen. Die fünf oder mehr erhaltenen NNLS- bzw. CONTIN-Histogramme dienen als Grundlage für statistische Betrachtungen zum Zufallsfehler der Partikelgrößenbestimmung. Falls nicht vom wissenschaftlichen Versuchsziel her Gegengründe vorliegen, muß bei schlechter Qualität der Messung versucht werden, die Qualität durch Probenvorbereitung (z.B. erneute Filtration über 1- $\mu$ m-Filter oder Zentrifugation mit geringer Beschleunigung) verbessert werden. Allerdings ist dabei die Verfälschung des Partikelsystems in der Probe so gering wie möglich zu halten. Die Kriterien "Qualität der Messung" und "Unversehrtheit der Probe" sind im konkreten Fall gegeneinander abzuwägen.

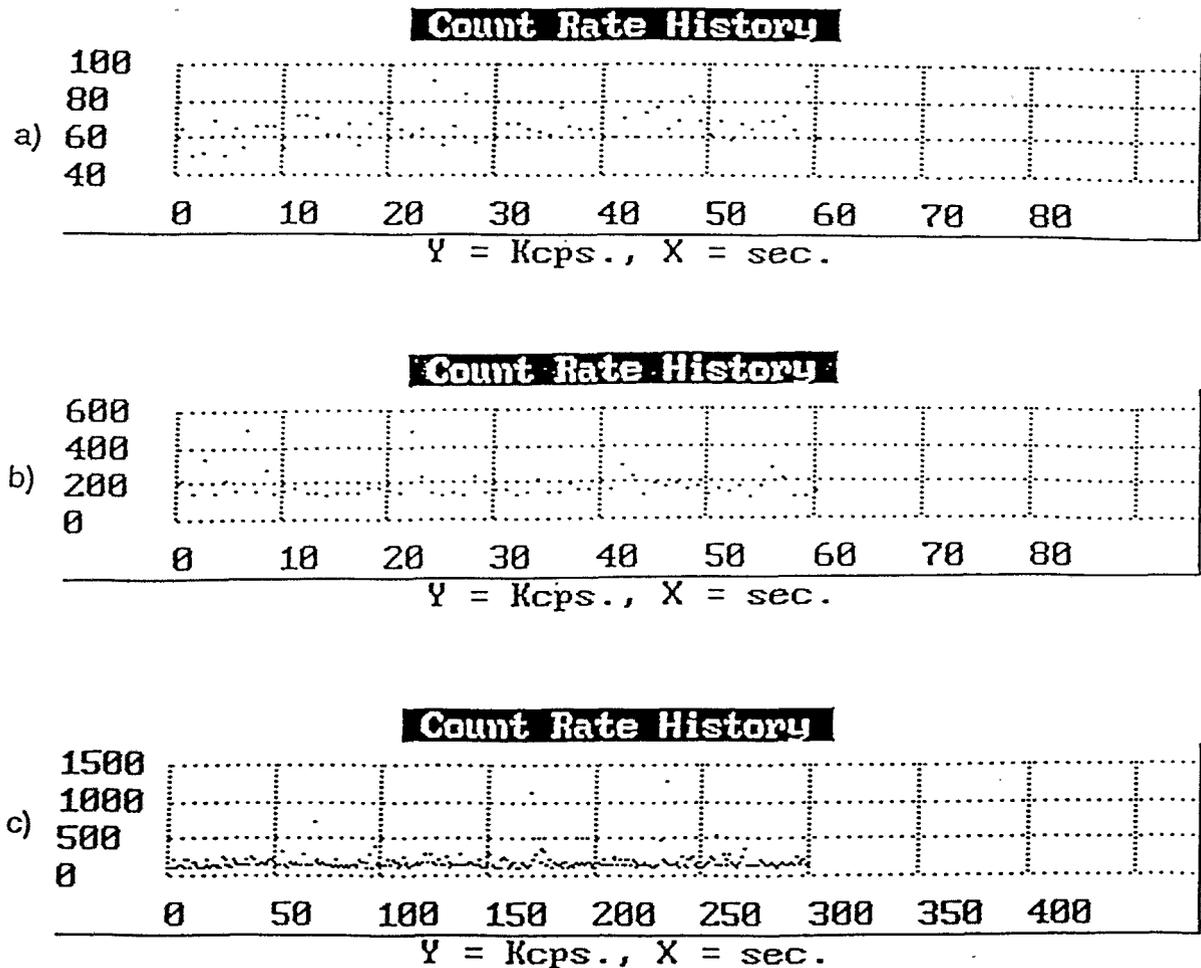


Abb. A1:  
Beispiel für a) eine gute, b) eine schlechte und c) eine sehr schlechte Count Rate History [a): Müllhaldenwasserprobe nach der Filtration über einen 1 $\mu$ m-Filter; b) und c): unvorbehandelte Müllhaldenwasserprobe]