
Wissenschaftlich-Technische Berichte

FZR- 395

Januar 2004

ISSN 1437-322X



Karsten Opel, Gudrun Hüttig, Harald Zänker

Anorganische Kolloide im Wasser der Elbe

- Methodenvergleich -



**Forschungszentrum
Rossendorf**

Mitglied der Leibniz-Gemeinschaft

Wissenschaftlich-Technische Berichte
FZR-395
Januar 2004

Karsten Opel, Gudrun Hüttig, Harald Zänker

**Anorganische Kolloide im Wasser
der Elbe**
- Methodenvergleich -



Forschungszentrum
Rossendorf

Bibliothek FZ Rossendorf



01054668

Kurzfassung

Zentrifugation, Filtration, PCS, ICP-MS, AAS, REM und EDX werden im Rahmen eines Methodenvergleichs verwendet, um Aussagen zum anorganischen Kolloidinventar der Elbe zu treffen. Die Elementanalyse durch ICP-MS und AAS an durch Zentrifugationen erhaltenen Probefraktionen erweist sich als die geeignetste Methodenkombination.

Demnach enthält das Wasser der Elbe auf der Höhe von Dresden neben Schwebstoffen auch anorganische Kolloidpartikel, deren Partikelgrößenverteilung nahezu den gesamten kolloidalen Definitionsbereich (1 nm bis 1 μm) überstreicht und die vor allem aus sekundär ausgeschiedener amorpher Kieselsäure sowie aus Oxyhydroxiden des Fe, Al und Mn bestehen. Ihre Konzentration liegt unter $5 \cdot 10^{-1}$ mg/l, um etwa Faktor 30 unter der Konzentration der Schwebstoffe des Elbwassers (Partikel >1 μm). Als wichtigstes toxisches Schwermetall führen sie Zn.

Wegen ihrer hohen spezifischen Oberfläche sind die Kolloidpartikel als potentielle Träger für Schadstoffe trotz dieser geringeren Massekonzentration nicht gegenüber den Schwebstoffen zu vernachlässigen. Im „Bulk“ eines Flusses sind kolloidgetragene Schadstoffe - anders als schwebstoffgetragene - fast genauso mobil wie echt gelöste. Unterschiede zwischen den Transportgeschwindigkeiten der kolloidgetragenen und der echt gelösten Spurenstoffe treten in bestimmten Situationen auf, in denen das Wasser den „Bulk“ eines Flusses verlässt (Sickerbereich unter dem Fluss, Ästuar).

Es werden Schlussfolgerungen über die Rolle von Kolloidpartikeln im Ökosystem eines Flusses gezogen und noch bestehende Forschungsdesiderate benannt.

Abstract

Centrifugation, filtration, PCS, ICP-MS, AAS, SEM and EDX were compared to each other to characterize the inorganic colloids in the Elbe river. The ICP-MS and AAS-analysis of fractions obtained by centrifugation was found to be the most appropriate combination of methods.

Thus the water of the Elbe river at Dresden contains inorganic colloids beside suspended matter. The particle size distribution of the colloids covers almost the whole colloidal range (1 nm to 1 μm). They mainly consist of amorphous silicic acid as well as of Fe, Al and Mn oxyhydroxides. The concentration of the inorganic colloids is below $5 \cdot 10^{-1}$ mg/l, about 30 times lower than the concentration of the so-called “suspended matter” of the Elbe (particles >1 μm). The most important toxic heavy metal they carry is Zn.

Because of their high specific surface area, the colloidal particles are not negligible as potential carriers of contaminants in spite of this low mass concentration. In the bulk of a river, colloid-borne contaminants are presumably almost as mobile as truly dissolved contaminants (which is different from the behavior of suspended-matter-borne contaminants). Differences between the transport velocities of colloid-borne trace substances and the transport rates of truly dissolved trace substances are encountered in particular situations in which the water leaves the bulk of a river (seepage region below the river, estuary).

Conclusions on the role of colloid particles in the ecological system of a river are drawn and deficiencies of knowledge are indicated.

Inhalt

1	Einleitung.....	3
2	Experimentelles.....	5
2.1	Probenahme.....	5
2.2	Untersuchungen an der Rohprobe.....	5
2.3	Trennmethoden.....	5
2.3.1	Zentrifugation.....	5
2.3.2	Filtration.....	6
2.3.3	Ultrafiltration.....	6
2.4	Analytik.....	6
2.4.1	Streulichtintensität, PCS.....	6
2.4.2	ICP-MS, AAS.....	6
2.4.3	Ionenchromatographie.....	6
2.4.4	TOC-Analysen.....	7
2.4.5	Visualisierung von Kolloidpartikeln, Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX).....	7
3	Ergebnisse.....	8
3.1	Charakterisierung der Rohprobe.....	8
3.1.1	Streulichtintensität, PCS.....	8
3.1.2	ICP-MS, AAS, Ionenchromatographie.....	8
3.1.3	Ionenbilanz.....	9
3.2	Zentrifugationsversuche.....	9
3.2.1	Streulichtmessungen an den Zentrifugaten, PCS.....	9
3.2.2	Abschätzung von Partikelgrößen aus dem Sedimentationsverhalten.....	10
3.2.3	Elementbestimmungen an den Zentrifugaten mittels ICP-MS und AAS.....	11
3.3	Filtrationsversuche.....	14
3.3.1	Streulichtmessungen an den Filtraten, PCS.....	14
3.3.2	Elementbestimmungen an den Filtraten mittels ICP-MS und AAS.....	15
3.4	Ultrafiltrationen.....	18
3.5	Untersuchung von Filterbelägen durch REM und EDX-Analysen.....	19
3.6	Organischer Kohlenstoff.....	20
4	Diskussion.....	26
4.1	Methodenvergleich.....	26
4.2	Erste Folgerungen zum Kolloidverhalten in der Elbe.....	29
5	Schlussfolgerungen.....	33
6	Literatur.....	34

1 Einleitung

Flüsse sind sensitive Ökosysteme mit einer charakteristischen Flora und Fauna. Sie sind auch wichtige Transportwege für natürliche Wasserinhaltsstoffe und anthropogene Spurenstoffe. So können sie anorganische und organische Spurenschadstoffe in Alluviallandschaften verteilen, in Ästuaren deponieren oder in das offene Meer befördern (vgl. z.B. [1]-[3]).

Flüsse sind stets als ein System zu betrachten, welches aus Flusswasser und Flussbett (Benthos) besteht. Die wichtigste Form des Materialtransports in einem Fluss ist die Advektion, die Fortbewegung des „Bulks“ des Flusswassers durch die Hangabtriebskraft. Wasserinhaltsstoffe können in einem Fluss in drei verschiedenen Formen vorliegen: in echt gelöster Form (<1 nm), in kolloidaler Form (Partikel von 1 nm bis 1 μ m) oder als Schwebstoffe (Partikel >1 μ m). Es ist klar, dass die Transportgeschwindigkeit der echt gelösten Materialien nahezu der Advektionsgeschwindigkeit des Flusses entspricht. Die Transportgeschwindigkeit der Schwebstoffe dagegen ist durch Sedimentations-Resuspensierungs-Vorgänge merklich langsamer. Kolloide allerdings sind so klein, dass sie in Flüssen nicht merklich sedimentieren, und die Fortbewegungsgeschwindigkeit der Kolloide unterscheidet sich in der Regel nur unwesentlich von der echt gelöster Substanzen. Die Unterscheidung, ob eine Substanz (ein Schadstoff) in echt gelöster oder in kolloidgetragener Form vorliegt, ist aus anderen Gründen bedeutsam:

- Kolloidgetragene Spurenstoffe können im Sickerbereich unterhalb eines Flusses ein anderes Verhalten als echt gelöste zeigen (mobilisierende Wirkung von Kolloiden auf Spurenstoffe, vgl. [4], [5]). Dies kann für flussnahe Grundwasserleiter, Uferfiltrate usw. wesentlich sein.
- Kolloide können sich im „Bulk“ des Flusses durch Aggregation in Schwebstoffe umwandeln (Flockulation), wobei Spurenschadstoffe „mitgerissen“ werden.
- Im Bereich der Zusammenflüsse von Flussarmen kann es durch Kolloidbildung, Spurenstoffadsorption, Mitfällung, Kolloidaggregation usw. zu Unterschieden zwischen dem Verhalten von echt gelösten und dem Verhalten von kolloidgetragenen Stoffen kommen ([6]-[9]).
- Die Ähnlichkeit des Verhaltens von Ionen/Molekülen und Submicron-Partikeln geht auch im Bereich von Flussmündungen verloren. Durch den Anstieg der Ionenstärke koagulieren hier viele Kolloidpartikel und flocken aus. Transportieren die Partikel Schadstoffe, so kann es im Ästuar zur Entladung von erheblichen Schadstofffrachten kommen (vgl. z.B. [10]).
- Die Bioverfügbarkeit oder die Toxizität von kolloidgetragenen Formen eines Schadstoffs können stark von denen der echt gelösten Formen dieses Schadstoffs abweichen ([11]-[15]).

Untersuchungen zur Identifizierung kolloidgetragener Stoffe in Flüssen wurden bisher an Wässern aus verschiedenen europäischen, amerikanischen und australischen Flüssen ([13], [16]-[39]), Wässern aus Ästuaren ([10], [13], [14], [27], [40]-[49]) sowie an Meerwässern aus Off-Shore-Bereichen ([3], [50]-[54]) ausgeführt. Die Ergebnisse variieren; sie hängen vor allem von der Geologie und Hydrogeologie der Flussumgebung ab.

An der Elbe wurden noch relativ wenige Kolloidversuche durchgeführt. Ludwig et al. ([55], [56]) charakterisierten vor einiger Zeit an zwei Punkten (Meißen und Torgau) die hydrophilen organischen Kolloide im Elbwasser. Systematische Untersuchungen zum Verhalten von anorganischen Kolloiden in der Elbe gibt es noch kaum.

Im vorliegenden Bericht werden an einer Einzelprobe von Elbwasser verschiedene Methoden der Kolloidcharakterisierung angewendet, die bisher vorzugsweise für die Untersuchung von Bergwerkswässern eingesetzt wurden [57]. Ihre Eignung für die Untersuchung natürlicher Flusswässer wird vergleichend eingeschätzt. Im Ergebnis werden Aussagen zum anorganischen Kolloidinventar der Elbe getroffen, die im Rahmen einer Einzelprobenuntersuchung möglich sind.

2 Experimentelles

2.1 Probenahme

Die Probenahme erfolgte durch Schöpfen vom Ufer aus einem strömenden Flussbereich.

Ort:	Elbe, südlich des Hafens Dresden-Pieschen (s. Abb. 1)
Probegefäß:	HDPE-Schraubgefäß (2 l)
Gefäßvorbehandlung:	Spülen mit verd. HCl, anschließend mit Milli-Q-Wasser
Probenahmezeit:	07.05.2002, 6:00 Uhr
Beginn der Messungen:	07.05.2002, 8:00 Uhr



Abb. 1: Probenahmestelle

2.2 Untersuchungen an der Rohprobe

Im Labor wurden der pH-Wert gemessen, eine Untersuchung per Photonenkorrelationspektroskopie (PCS) vorgenommen sowie Proben für induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS), Atomabsorptionsspektroskopie (AAS), Ionenchromatographie (IC) und Messung des Gesamtgehalts an organisch gebundenem Kohlenstoff (TOC) vorbereitet.

2.3 Trennmethoden

2.3.1 Zentrifugation

Es wurden je 2 mal 25 ml Rohprobe 1 h bei folgenden Drehzahlen mit einer Zentrifuge Centrikon T-124 (Kontron Instruments) in einem mit 50-ml-Zentrifugenröhrchen bestückten Ausschwenkrotor AS 4.7 zentrifugiert: 300 rpm, 500 rpm, 900 rpm, 3000 rpm, 5000 rpm und 7000 rpm (parallele Zentrifugation). Die oberen 12,5 ml wurden jeweils abgenommen und per PCS, ICP-MS und AAS untersucht. Analoge Untersuchungen erfolgten an 2 mal 25 ml Rohprobe nach einstündiger Sedimentation. Die Zentrifugationsprozedur entspricht der in [57]-[60] beschriebenen.

2.3.2 Filtration

Über Kernspurfilter (Fa. Costar, Durchmesser 47 mm) der Porenweiten 5 μm , 1 μm , 400 nm, 100 nm und 50 nm wurden jeweils 100 ml Rohprobe filtriert (parallele Filtration). Zuvor wurden die Filter 3 mal mit je 20 ml Milli-Q-Wasser gewaschen, um Glycerin zu entfernen, in welchem die Filter zur Erhaltung ihrer Flexibilität getränkt sind. Die Filtrate wurden per PCS, ICP-MS und AAS untersucht, vgl. auch [57]-[60].

2.3.3 Ultrafiltration

Zwei mal 15 ml Rohprobe wurden in Centriprep-Konzentratoren mit 3-kD-YM-Membranen von Amicon (Rotor A 6.14, 5000 rpm) ultrafiltriert. Vom Hersteller wird eine geometrische Porenweite der 3-kD-Membranen von etwa 1,3 nm angegeben. Die durch Umkehrzentrifugation gewonnenen 0,65 ml Retentat wurden auf 15 ml verdünnt. Die Ultrafiltrate und Retentate wurden per PCS, ICP-MS und AAS untersucht.

2.4 Analytik

2.4.1 Streulichtintensität, PCS

Die entsprechenden Proben wurden bei 400 mW Laserleistung an einem BI-90 Particle Sizer (Photonenkorrelationsspektroskop) mit einem Multi-J-Korrelator vom Typ BI-9000 AT (Brookhaven Instruments Corporation) in streulichtarmen Quarzküvetten mehrfach jeweils 3 min lang vermessen. Als Lichtquelle kam ein 2-Watt-Argonionenlaser (Fa. LEXEL Laser Inc.) mit einer Wellenlänge von 514,5 nm zum Einsatz. Zum Prinzip der PCS siehe [61]-[63].

Die Dekonvolution der resultierenden Autokorrelationsfunktionen wurde mittels der Verfahren CONTIN und NNLS vorgenommen ([65], [66]). Deren Ergebnisse sind jedoch nur belastbar, wenn die zu Grunde liegende Messung eine gute Zählstatistik ohne wesentliche Ausreißer aufweist.

2.4.2 ICP-MS, AAS

Jeweils 12,5 ml Probe wurden mit 125 μl destillierter konzentrierter HNO_3 versetzt. Die Messungen erfolgten in der Abt. Analytik, die ICP-MS an einem Gerät vom Typ ELAN 6000 (Perkin Elmer), die Flammen-AAS an einem AAS 4100 (Perkin Elmer), die Graphitrohrtechnik an einem ZEEnit 60 (Analytik Jena GmbH). Folgende Elemente sollten bestimmt werden: Fe, Al, Pb, Na, K, As, Cu, Zn, Mg, Ca, Si, Cd, Y, U, Mn, W, Mo, Sb, in der Rohprobe außerdem: Li, B, F, Ta, Ti, Sr, Ba, Ag, Br, Th, Hg, Tl, Ga, Co, Ni, Bi, V, In, Se, Te, Zr, Nb, S und Cr.

2.4.3 Ionenchromatographie

Für die Bestimmung der anionischen Bestandteile Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , und S^{2-} kam ein Ionenchromatograph mit Suppressortechnik (Fa. Metrohm) zum Einsatz.

2.4.4 TOC-Analysen

Alle Filter wurden vor der Beaufschlagung mit Probe 3 mal mit je 50 ml Milli-Q-Wasser gewaschen. 120 ml Rohprobe wurden (sequentiell) über ein 5- μm - und dann ein 50-nm-Filter filtriert. Nach jeder Filtration wurden 50 ml Probe der TOC-Analyse zugeführt, außerdem das dritte Waschwasser des 50-nm-Filters zur Prüfung auf Glycerinfreiheit. Die TOC-Analysen wurden an einem Analysator Multi NC (Analytik Jena GmbH) durchgeführt. An diesem erfolgte außerdem die Bestimmung des CO_3^{2-} -Gehaltes der Probe.

2.4.5 Visualisierung von Kolloidpartikeln, Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)

Jeweils 12 ml Rohprobe wurden über ein 5- μm - bzw. ein 50-nm-Filter filtriert, die belegten Filter zum Entfernen löslicher Salze 3 mal mit je 20 ml Milli-Q-Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Rasterelektronenmikroskopie (REM) und EDX-Analysen wurden an einem DSM 962 (Fa. Zeiss Oberkochen) durchgeführt. Zur Visualisierung der Kolloidpartikel wurden die Proben mit Gold bedampft, zur Durchführung der EDX-Analysen mit Kohlenstoff.

3 Ergebnisse

3.1 Charakterisierung der Rohprobe

Die Probe war leicht getrübt und geruchlos. Ihr pH-Wert betrug 8,4.

3.1.1 Streulichtintensität, PCS

Die Ergebnisse der Streulichtmessungen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Count Rate lag bei durchschnittlich 267,5 kcps.

Tabelle 1: Streulichtintensitäten der Rohprobe

Messung	Count Rate [kcps]
1	278,6
2	256,1
3	267,9

Im Normalfall sind über die PCS Partikel im Größenbereich von ca. 2 nm bis 3 µm nachweisbar. Voraussetzungen für reproduzierbare Ergebnisse sind jedoch das Vorliegen einer maximal bimodalen Verteilung sowie eine gute Zählstatistik. Einzelne Ausreißer der Streulichtintensität sollten deren Mittelwert nicht um mehr als Faktor 2 überschreiten. Bei den vorliegenden Messungen liegen einzelne Ausreißer mindestens um Faktor 4 über dem Mittelwert, eine Auswertung der Daten hinsichtlich der Partikelgröße ist daher nicht sinnvoll. Da bereits mit bloßem Auge Schwebstoffe sichtbar waren, ist ohnehin zu erwarten, dass diese zu einer Maskierung der kleineren Partikel führen.

3.1.2 ICP-MS, AAS, Ionenchromatographie

Die Ergebnisse der ICP-MS- und AAS-Analysen sowie der Ionenchromatographie zeigt Tabelle 2. Es erfolgte auch eine Bestimmung von As (<1 µg/l), Cd, W, Ta, Ti, Th, Hg, Tl, Bi, In, Se, Te, Nb, Br, und F; die Konzentration dieser Elemente liegt jedoch unterhalb ihrer Nachweisgrenzen.

Tabelle 2: Nachgewiesene Bestandteile in der Rohprobe, Angaben in µg/l

Ag	2,03E-01	Li	2,10E+01	V	2,25E+00
Al	4,10E+02	Mg	8,90E+03	Y	2,91E-01
B	7,39E+01	Mn	1,32E+02	Zn	2,33E+01
Ba	3,63E+01	Mo	8,07E-01	Zr	1,18E-01
Ca	5,38E+04	Na	1,70E+04	Carbonat	8,68E+04
Co	6,35E-01	Ni	2,01E+00	Chlorid	2,37E+04
Cr	1,44E+00	Pb	1,96E+00	Nitrat	1,52E+04
Cu	5,15E+00	Sb	3,60E-01	Phosphat	<5,00E+02
Fe	5,06E+02	Si	1,66E+03	S (ICP-MS)	2,38E+04
Ga	1,03E+00	Sr	2,65E+02	Sulfat (IC)	6,71E+04
K	4,95E+03	U	1,59E+00	Sulfid (IC)	<1,00E+02

Potenzielle Kolloidbildner wie Fe, Al und Mn liegen in Konzentrationen vor, die deutlich geringer sind als die der ionisch gelösten Elemente (Na, K, Mg).

Eine Trennung von Carbonat und Hydrogencarbonat war nicht möglich, abgesehen von Carbonatmineralen (CaCO_3) sollte jedoch bei einem pH-Wert von 8,4 der größte Teil der CO_3^{2-} -Ionen als Hydrogencarbonat vorliegen. Die nachgewiesene Sulfatkonzentration von 67,1 mg/l (entspricht 22,4 mg/l Schwefel) steht in sehr guter Übereinstimmung mit der über ICP-MS bestimmten Schwefelkonzentration von 23,8 mg/l.

3.1.3 Ionenbilanz

Tabelle 3 zeigt die Ionenbilanz. Es ist erkennbar, dass ein „Überschuss“ an Kationen von ca. 15% besteht. Dieses Phänomen ist nicht vollständig zu erklären. Mögliche Ursachen sind die Anwesenheit komplexbildender organischer Species, das Vorliegen eines Teiles des Hydrogencarbonates als zweiwertiges Carbonat sowie oxidische und hydroxidische Species in der Wasserprobe, deren Kationen in die Ionenbilanz eingehen, deren Anionen jedoch über die Ionenchromatographie nicht nachweisbar sind.

Tabelle 3: Ionenbilanz

Kationen				Anionen			
	c [$\mu\text{g/l}$]	z ₊	q ₊ [$\mu\text{val/l}$]		c [$\mu\text{g/l}$]	z ₋	q ₋ [$\mu\text{val/l}$]
Ca	5,38E+04	2	2,68E+03	Carbonat	8,68E+04	1	1,45E+03
K	4,95E+03	1	1,27E+02	Chlorid	2,37E+04	1	6,69E+02
Mg	8,90E+03	2	7,32E+02	Nitrat	1,52E+04	1	2,45E+02
Na	1,70E+04	1	7,37E+02	Sulfat	6,71E+04	2	1,40E+03
Summe			4,28E+03				3,76E+03

z: Wertigkeit, q: Ladungskonzentration

3.2 Zentrifugationsversuche

3.2.1 Streulichtmessungen an den Zentrifugaten, PCS

Die Ergebnisse der Streulichtmessungen an den Zentrifugaten in Abhängigkeit von der Zentrifugalbeschleunigung sind in Tabelle 4 aufgeführt. Gezeigt werden die Mittelwerte der Streulichtintensitäten über die Messzeit von je 3 min. Die Messungen waren häufig durch hohe Abweichungen einzelner Streulichtintensitäten vom Mittelwert gekennzeichnet. Die durchschnittliche Streulichtintensität nimmt erwartungsgemäß mit zunehmender Zentrifugalbeschleunigung ab, da die als Lichtstreuwer wirkenden Partikel sukzessive entfernt werden.

Tabelle 4: Ergebnisse der Streulichtmessungen an den Zentrifugaten

n [min^{-1}]	a _r [$\times \text{g}$]	Count Rate [kcps]
Rohprobe	0	267,5
Sedimentation	1	256,9
300	13	138,7
500	35	136,5
900	110	132,6
3000	1250	73,7
5000	3500	41,7
7000	6800	25,1

a_r: Zentrifugalbeschleunigung, Zentrifugationsdauer: 1 h

Abb. 2 zeigt eine Autokorrelationsfunktion von der Rohprobe und eine von einem Zentrifugat (3000 rpm, 1250 x g). Es ist erkennbar, dass die Relaxationszeit mit zunehmender Zentrifugalbeschleunigung abnimmt. Die dargestellten Funktionen sind als Beispiele zu betrachten, bei denen die Messung nicht durch stark abweichende, einzelne Streulichtintensitäten gestört wurde.

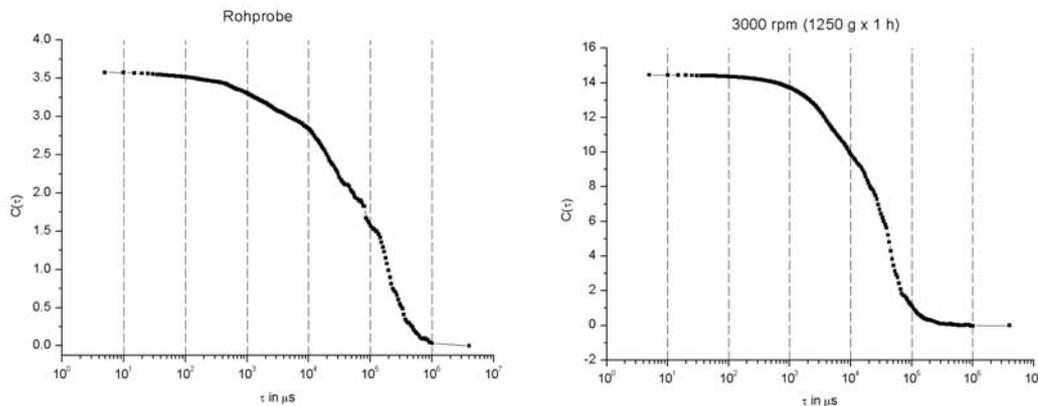


Abb. 2: Autokorrelationsfunktionen der Rohprobe und des 1250-g-Zentrifugates

Als problematisch hinsichtlich der Bestimmung von Partikelgrößen durch die PCS erweist sich die Tatsache, dass bereits wenige große Partikel zu einer starken Verlängerung der Relaxationszeit führen und damit das Inventar an kleinen Partikeln wirksam maskieren. Die Dekonvolution der Autokorrelationsfunktion mit den Methoden NNLS und CONTIN ergab daher keine reproduzierbaren Ergebnisse.

3.2.2 Abschätzung von Partikelgrößen aus dem Sedimentationsverhalten

Ein grobe Abschätzung der durch eine Zentrifugation abtrennbaren Partikelgrößen lässt sich über folgende Gleichung vornehmen [67]:

$$t = \frac{18\eta \ln \frac{r}{r_0}}{(\rho_s - \rho_l)\omega^2 d^2}$$

t gibt die Zeit an, die ein kugelförmiges Partikel des Durchmessers d benötigt, um in einer Flüssigkeit der Dichte ρ_l und der Viskosität η von der axialen Zentrifugenposition r_0 auf die Position r zu gelangen. Die Zentrifugalbeschleunigung bzw. Drehzahl geht in ω , die Winkelgeschwindigkeit der Zentrifuge, ein. Die nach dem Modell errechenbare Größe der abgetrennten Partikel ist außerdem maßgeblich von deren Dichte ρ_s abhängig. Tabelle 5 zeigt die bei verschiedenen Zentrifugalbeschleunigungen abtrennbaren Partikelgrößen beispielhaft für die Minerale Gibbsit, Muskovit und Goethit, die den für Umweltwässer interessanten Dichtebereich abdecken.

Bei konstanter Zentrifugalbeschleunigung schwankt die Größe der abtrennbaren Partikel abhängig von ihrer Dichte um ca. 50%. Daher sind auf Grund der heterogenen Zusammensetzung des Kolloidinventars natürlicher Wässer nur orientierende Aussagen möglich. Eine einstündige Zentrifugation bei 500 min⁻¹ sollte formal in etwa einer 1-μm-Filtration, eine Zentrifugation bei 5000 min⁻¹ sollte einer 100-nm-Filtration entsprechen.

Unterschiede treten beispielsweise wegen Abweichungen der Teilchen von der Kugelform sowie des Mitreißens kleinerer durch größere Partikel auf [69].

Tabelle 5: Durch Zentrifugation abtrennbare Partikelgrößen einiger Minerale

n [min ⁻¹]	a _r [g]	Gibbsit	Muskovit	Goethit
		$\rho_s = 2,34 \text{ g/cm}^3$ d _{max} [nm]	$\rho_s = 2,82 \text{ g/cm}^3$ d _{max} [nm]	$\rho_s = 3,80 \text{ g/cm}^3$ d _{max} [nm]
300	13	1685	1446	1165
500	35	1011	867	699
900	110	562	482	388
3000	1250	168	145	117
5000	3500	101	87	70
7000	6800	72	62	50

konstante Parameter: $\eta = 0,89 \text{ mPa}\cdot\text{s}$; $\rho_l = 1 \text{ g/cm}^3$; $r_0 = 7,4 \text{ cm}$; $r = 17,2 \text{ cm}$; $t = 1 \text{ h}$
Dichte der Minerale nach [68]

3.2.3 Elementbestimmungen an den Zentrifugaten mittels ICP-MS und AAS

Die chemische Zusammensetzung der einzelnen Zentrifugate gibt Tabelle 6 wieder.

Tabelle 6: Konzentration der nachgewiesenen Elemente in verschiedenen Zentrifugaten, Zentrifugationszeit 1 h, Mittelwert von 2 Proben, Angaben in $\mu\text{g/l}$

Element	Rohprobe	1 g	13 g	35 g	110 g	1250 g	3500 g	6800 g
Al	4,10E+02	1,12E+02	6,73E+01	5,04E+01	5,63E+01	4,10E+01	4,07E+01	3,62E+01
Ca	5,38E+04	4,85E+04	4,88E+04	4,75E+04	4,73E+04	4,74E+04	4,77E+04	4,85E+04
Cu	5,15E+00	4,54E+00	3,86E+00	3,44E+00	3,65E+00	4,10E+00	3,79E+00	3,38E+00
Fe	5,06E+02	2,25E+02	1,41E+02	7,23E+01	7,30E+01	3,86E+01	3,42E+01	1,63E+01
K	4,95E+03	4,74E+03	4,69E+03	4,60E+03	4,63E+03	4,64E+03	4,60E+03	4,67E+03
Mg	8,90E+03	8,90E+03	8,79E+03	8,77E+03	8,71E+03	8,69E+03	8,83E+03	8,83E+03
Mn	1,32E+02	6,72E+01	4,08E+01	2,46E+01	2,02E+01	7,41E+00	5,43E+00	4,14E+00
Mo	8,07E-01	5,66E-01	6,17E-01	6,22E-01	6,16E-01	5,46E-01	5,82E-01	6,66E-01
Na	1,70E+04	1,70E+04	1,69E+04	1,65E+04	1,66E+04	1,66E+04	1,67E+04	1,67E+04
Pb	1,96E+00	1,28E+00	1,77E+00	7,14E-01	1,28E+00	7,20E-01	8,34E-01	1,06E+00
Sb	3,60E-01	7,94E-01	8,14E-01	8,03E-01	8,28E-01	8,40E-01	7,71E-01	8,12E-01
Si	1,66E+03	1,53E+03	1,44E+03	1,38E+03	1,39E+03	1,30E+03	1,22E+03	1,21E+03
U	1,59E+00	1,22E+00	1,21E+00	1,19E+00	1,21E+00	1,20E+00	1,22E+00	1,23E+00
Y	2,91E-01	1,09E-01	5,48E-02	2,34E-02	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Zn	2,33E+01	1,79E+01	1,23E+01	1,05E+01	1,00E+01	8,88E+00	7,65E+00	7,81E+00

Abb. 3 zeigt den Verlauf der Streulichtintensität bei PCS-Messungen an verschiedenen Zentrifugaten. Außerdem sind die Konzentrationen kolloidal vorliegender Elemente in Abhängigkeit von der Zentrifugationsgeschwindigkeit aufgetragen. Fast ausschließlich partikulär liegen Fe, Al, Mn und Y vor. Si und Zn sind teilweise kolloidal, teilweise echt gelöst, ebenso Pb. Dessen Messwerte streuen zwar aufgrund der Nähe zur Nachweisgrenze sehr stark, die sinkende Tendenz ist jedoch erkennbar und wird durch die Ergebnisse der Filtrationsversuche bestätigt. Die über einen weiten Drehzahlbereich von Zentrifugationsstufe zu Zentrifugationsstufe immer weiter fortschreitende Abnahme der Fe-, Al- und Mn-Konzentration (für Fe von 1 x g bis 6800 x g) zeigt an, dass die anwesenden Kolloidpartikel eine breite Partikelgrößenverteilung aufweisen.

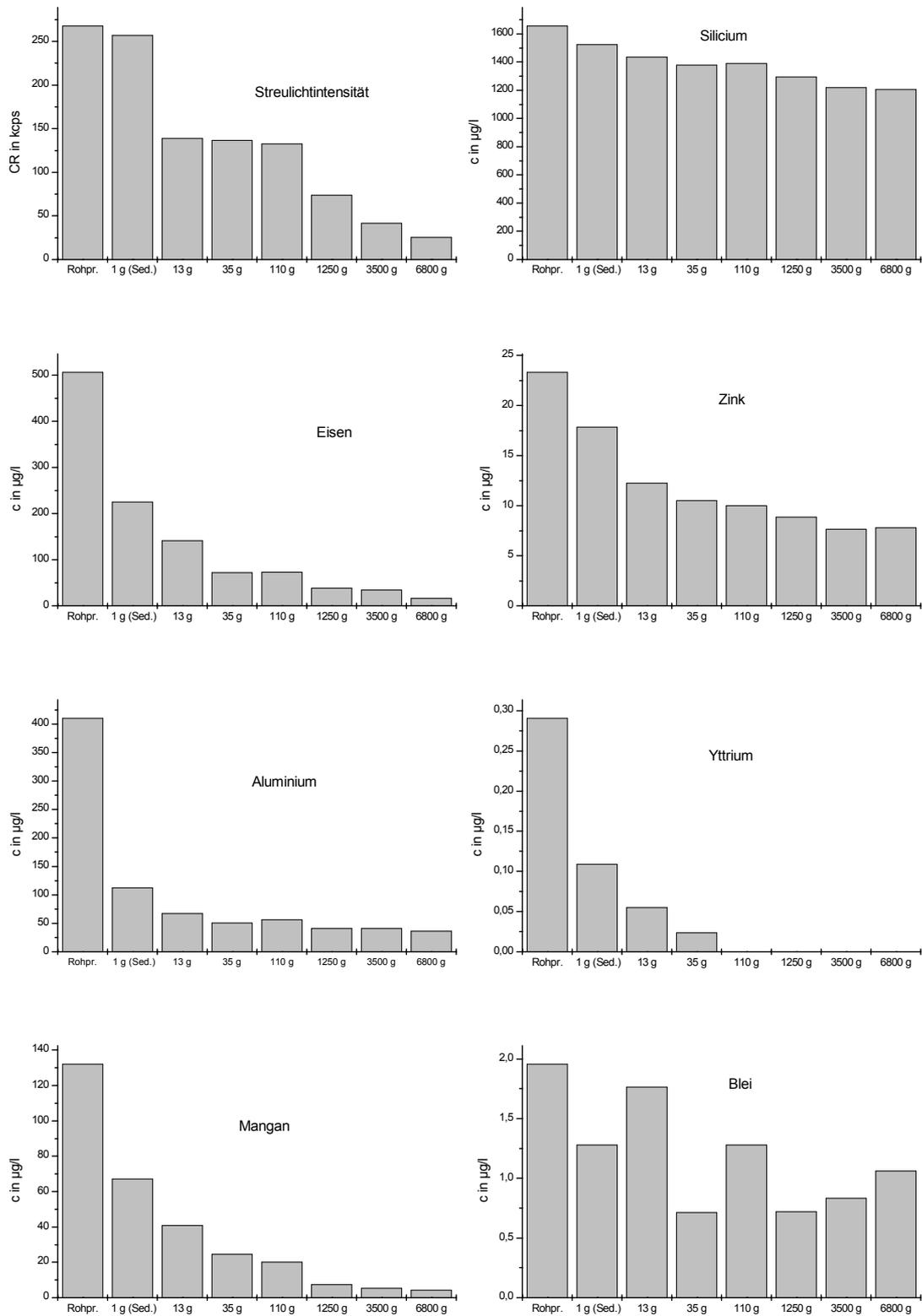


Abb. 3: Streulichtintensität und Konzentration kolloidal vorliegender Elemente in den Zentrifugaten (Mittelwerte von 2 Proben)

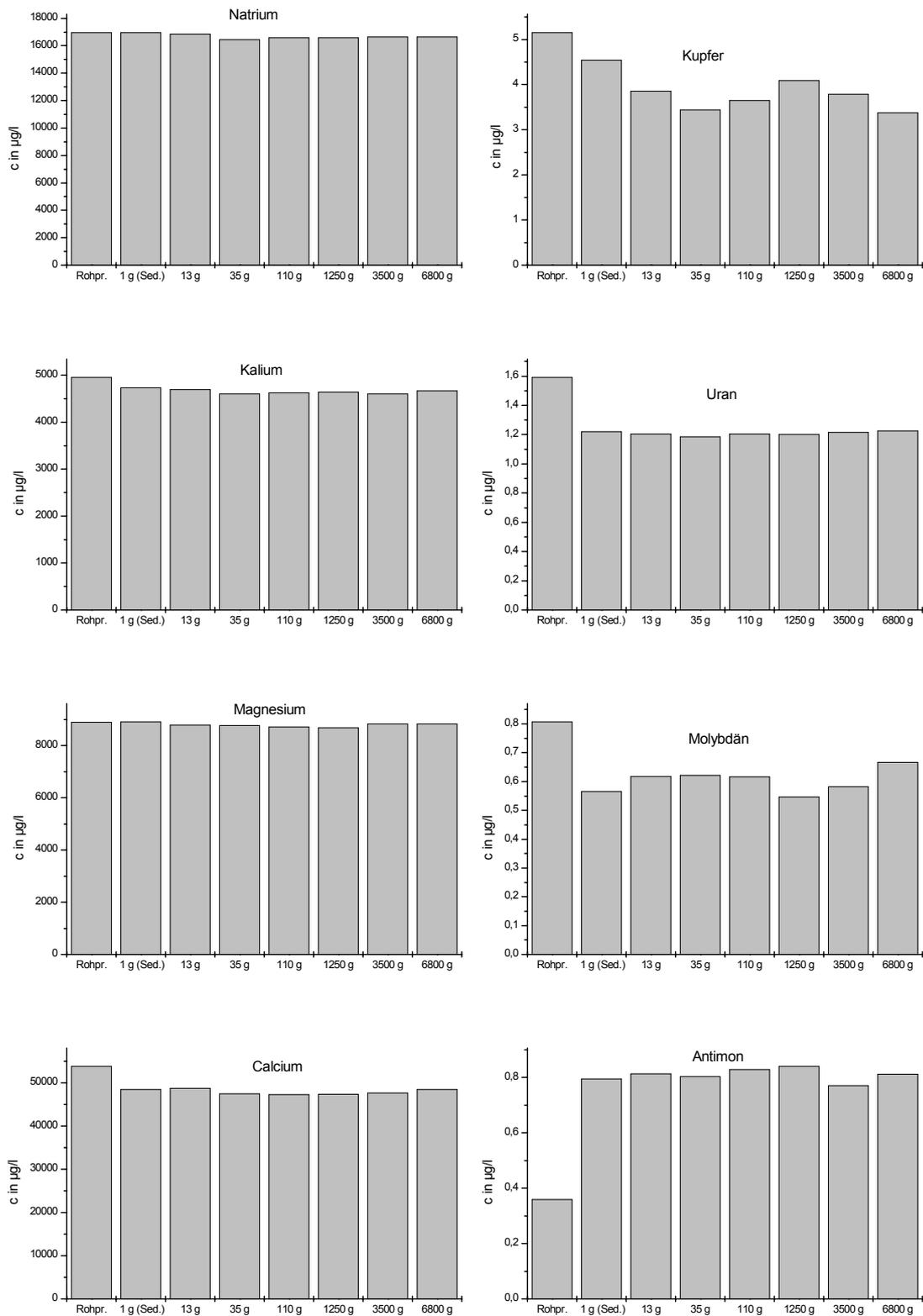


Abb. 4: Konzentration größtenteils echt gelöster Elemente in den Zentrifugaten (Mittelwerte von 2 Proben)

Abb. 4 demonstriert, dass K, Mg, Ca und Na mindestens in großen Teilen echt gelöst vorliegen. Im Falle des Ca und des K ist jeweils ein Konzentrationsabfall zwischen Rohprobe und Sedimentationsversuch erkennbar, der prozentual relativ gering ausfällt, auf Grund der hohen Absolutkonzentration dieser Elemente jedoch nicht vernachlässigt werden kann. Da die Calciumkonzentration bei höheren Beschleunigungen nicht weiter abnimmt, dürfte es sich um mineralische Partikel handeln, die nicht in den Größenbereich der Kolloide (1 nm – 1 µm) fallen. Die Verringerung der Kaliumkonzentration weist auf die Anwesenheit von Aluminosilikaten hin (s. auch EDX-Spektren).

Mo, U, Sb und Cu erlauben aufgrund der Nähe der Werte zur Nachweisgrenze keine gesicherten Aussagen. Im Falle von Uran und Kupfer wären zwar ähnliche Interpretationen wie beim Ca möglich, diese werden jedoch durch die Filtrationsversuche nicht bestätigt.

3.3 Filtrationsversuche

3.3.1 Streulichtmessungen an den Filtraten, PCS

Die Mittelwerte der bei den Streulichtmessungen an den Filtraten gewonnenen Count Rates sind in der nachfolgenden Tabelle 7 aufgeführt. Einbezogen ist auch das 3-kD-Ultrafiltrat (s. 3.4). Analog zu den Zentrifugationen verringert sich die Count Rate mit sinkender Porenweite der Filter. Im Falle des 3-kD-Ultrafiltrates ist sie nur ungefähr doppelt so hoch wie die von Milli-Q-Wasser.

Tabelle 7: Ergebnisse der Streulichtmessungen an den Filtraten

Probe	Count Rate [kcps]
Rohprobe	275,1
5-µm-Filtrat	52,0
1-µm-Filtrat	46,4
400-nm-Filtrat	26,2
100-nm-Filtrat	12,5
50-nm-Filtrat	8,5
3-kD-Ultrafiltrat	5,3

Die resultierenden Autokorrelationsfunktionen der Messungen an der Rohprobe und am 1-µm-Filtrat zeigt Abb. 5. Analog zu den Zentrifugationen verschiebt sich durch die Filtrationen der Abfall der Autokorrelationsfunktion in Richtung kürzerer Relaxationszeiten. Die Ergebnisse sind auch hier nicht zuverlässig genug, um reproduzierbare Aussagen über die Partikelgrößen ableiten zu können.

Die unter 3.2 angestellte Betrachtung, dass die Trennwirkung einer einstündigen Zentrifugation bei 5000 rpm formal der einer 100-nm-Filtration entspricht, wird nicht bestätigt. Die Count Rate der Zentrifugation liegt bei 41,7 kcps, die der Filtration bei 12,5. Offenbar werden bei der Filtration auch Partikel entfernt, deren Größe unter dem Porendurchmesser des Filtermaterials liegt.

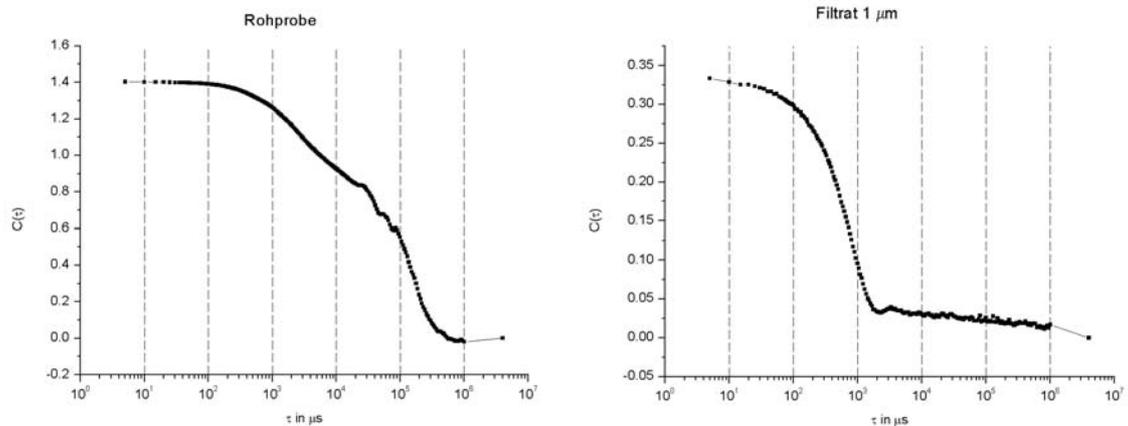


Abb. 5: Autokorrelationsfunktionen der PCS-Messungen an Rohprobe und 1- μm -Filtrat

3.3.2 Elementbestimmungen an den Filtraten mittels ICP-MS und AAS

Aussagen zur chemischen Zusammensetzung der Filtrate finden sich in der folgenden Tabelle 8. Die Rohprobe wurde nicht erneut analysiert. In Abb. 6 und Abb. 7 ist der Verlauf der Konzentrationen in unterschiedlichen Filtraten dargestellt. Einbezogen ist auch das 3-kD-Ultrafiltrat (s. 3.4).

Tabelle 8: Konzentration der in den Filtraten nachgewiesenen Elemente, Angaben in $\mu\text{g/l}$

Element	Rohprobe	Filtrat 5 μm	Filtrat 1 μm	Filtrat 400 nm	Filtrat 100 nm	Filtrat 50 nm
Al	4,10E+02	2,99E+01	2,68E+01	2,56E+01	2,04E+01	2,13E+01
Ca	5,38E+04	4,62E+04	4,65E+04	4,62E+04	4,68E+04	4,60E+04
Cu	5,15E+00	7,56E+00	8,37E+00	6,02E+00	8,58E+00	7,47E+00
Fe	5,06E+02	4,58E+01	2,97E+01	1,41E+01	5,14E+00	5,57E+01
K	4,95E+03	4,53E+03	4,42E+03	4,80E+03	4,67E+03	4,68E+03
Mg	8,90E+03	8,45E+03	8,36E+03	8,10E+03	8,10E+03	8,48E+03
Mn	1,32E+02	1,35E+01	5,22E+00	4,00E+00	2,17E+00	2,74E+00
Mo	8,07E-01	8,82E-01	8,38E-01	7,56E-01	7,48E-01	7,91E-01
Na	1,70E+04	1,93E+04	1,81E+04	1,76E+04	1,64E+04	1,83E+04
Pb	1,96E+00	3,14E-01	2,39E-01	1,86E-01	2,03E-01	<2,00E-01
Sb	3,60E-01	2,58E-01	3,63E-01	3,69E-01	3,79E-01	3,81E-01
Si	1,66E+03	5,15E+02	4,50E+02	3,73E+02	3,59E+02	3,22E+02
U	1,59E+00	5,18E+00	3,57E+00	4,08E+00	4,27E+00	4,65E+00
Y	2,91E-01	9,63E-02	9,68E-02	6,55E-02	6,03E-02	5,68E-02
Zn	2,33E+01	1,07E+01	7,95E+00	1,30E+01	3,23E+00	3,69E+00

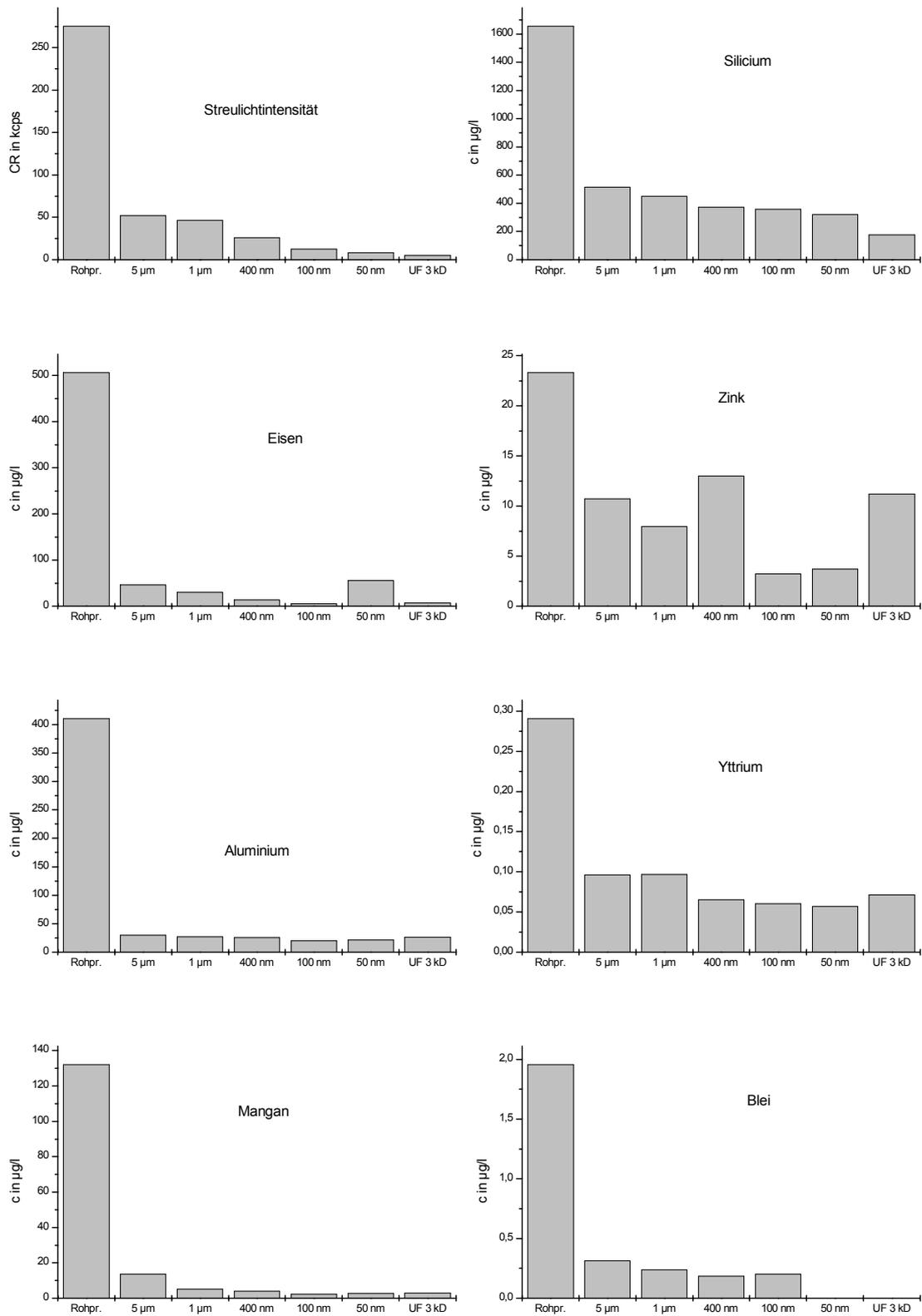


Abb. 6: Streulichtintensität und Konzentration kolloidal vorliegender Elemente in den Filtraten (Porenweite der 3-kD-Ultrafilter: ca. 1,3 nm)

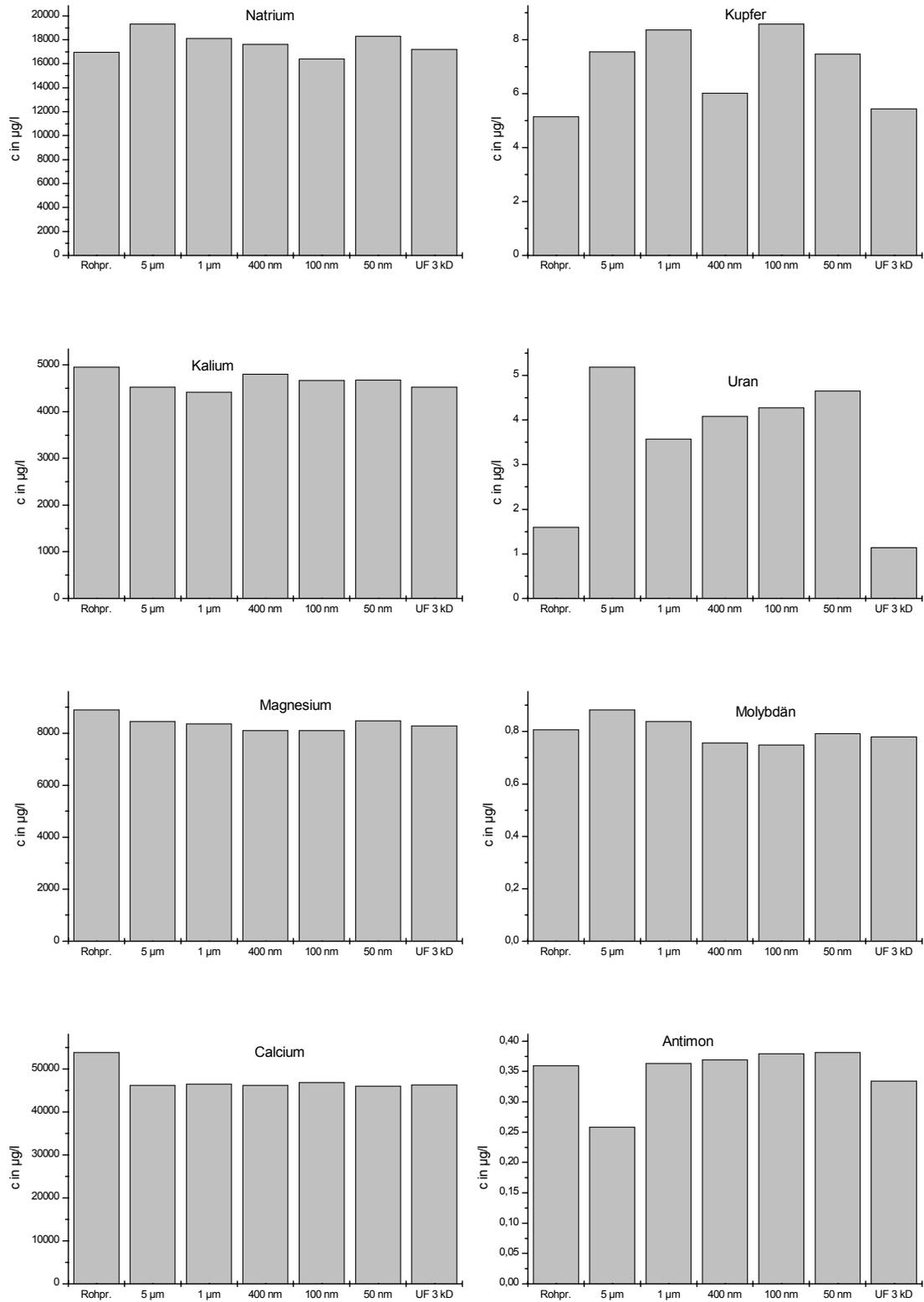


Abb. 7: Konzentration echt gelöster Elemente in den Filtraten

Die Aussagen der Zentrifugationen werden qualitativ bestätigt. Fe, Al, Mn, Zn, Pb, Si und Y liegen in großen Teilen kolloidal vor, Na und Mg sind echt gelöst. Prozentual geringe, auf Grund der hohen Gesamtkonzentration nicht zu vernachlässigende Mengen an K und Ca treten partikulär auf. Die Konzentrationen von Cu, Mo, Sb und U zeigen wie auch bei den Zentrifugationsversuchen keine eindeutige Tendenz, vermutlich liegt der größte Teil dieser Elemente nicht kolloidgetragen vor. Sehr wahrscheinlich ist dies besonders im Falle des Urans, das nach Modellrechnungen unter den gegebenen Bedingungen (pH-Wert, Carbonatkonzentration) in Form von Uranylcarbonatkomplexen vorliegt, die wenig adsorbieren [70].

Bei der Fe-Konzentration von 55,7 µg/l im 50-nm-Filtrat sowie den Zn-Konzentrationen von 13,0 µg/l im 400-nm-Filtrat und von 11,2 µg/l im 3-kD-Filtrat handelt es sich offensichtlich um Analysenfehler.

3.4 Ultrafiltrationen

Die Count Rate der Retentate lag nach Verdünnung von 0,65 ml auf 15 ml bei durchschnittlich 126,5 kcps. Die Count Rate der Ultrafiltrate lag bei durchschnittlich 5,3 kcps, ist also vergleichbar mit der des 50 nm-Filtrates (6,1 kcps) und der von Milli-Q-Wasser. Die Summe der Count Rates ist damit niedriger als die der Rohprobe (275 kcps). Aufgrund des recht hohen Unterschiedes ist von einer Adsorption von Partikeln an die Membranoberfläche auszugehen (begrenzte Wiederfindungsrate; die Partikel bleiben an der Membran haften und werden nicht wieder in die flüssige Retentatfraktion resuspendiert). Tabelle 9 zeigt den Gehalt verschiedener Elemente in Ultrafiltraten und Retentaten sowie die resultierende Massebilanz. Grundlage für diese sind das eingesetzte Volumen (15,0 ml), das Retentatvolumen (0,65 ml verdünnt auf 15 ml) und das Filtratvolumen (14,35 ml).

Erkennbar ist, dass kolloidal vorliegende Elemente (Fe, Al, Mn, Y, Si, Zn) hohe Verluste aufweisen, sie werden zu großem Teil an die Filtermembran adsorbiert. Die echt gelösten Elemente Na und Mg hingegen werden entsprechend ihrem Gehalt im Rohwasser nachgewiesen. Dass beim Na eine Zunahme im Vergleich zum Rohwassergehalt auftritt, ist auf Analysenfehler zurückzuführen. Der Verlust von 100% im Falle des Pb könnte in der Aufteilung der ohnehin geringen Menge auf Filtrat, Retentat und adsorbierte Anteile und einem damit verbundenen Unterschreiten der Nachweisgrenze begründet sein. Die Daten für Cu, U, Mo und Sb sind auch hier als nicht zuverlässig einzustufen. Eine graphische Darstellung der Daten findet sich in Abb. 8, die hohen Verluste kolloidgetragener Elemente sind bei der Interpretation zu berücksichtigen.

Tabelle 9: Ultrafiltration 3 kD, Massebilanz (Mittelwerte von 2 Proben)

Element	c _{Rohw.} [µg/l]	m _{Rohw.} [µg]	c _{Filtr.} [µg/l]	m _{Filtr.} [µg]	c _{Ret.} [µg/l]	m _{Ret.} [µg]	Verlust [%]
Fe	506,000	7,590	7,265	0,104	60,050	0,901	86,8
Al	410,000	6,150	26,450	0,380	38,000	0,570	84,6
Pb	1,955	0,029	n.n.	0,000	n.n.	0,000	100,0
Na	16950,000	254,250	17200,000	246,820	2305,000	34,575	-10,7
K	4950,000	74,250	4530,000	65,006	665,500	9,983	-1,0
Cu	5,150	0,077	5,445	0,078	1,770	0,027	-35,5
Zn	23,300	0,350	11,200	0,161	7,530	0,113	21,7
Mg	8895,000	133,425	8290,000	118,962	1163,000	17,445	-2,2
Ca	53800,000	807,000	46300,000	664,405	5780,000	86,700	6,9
Si	1655,000	24,825	176,000	2,526	78,000	1,170	85,1
Y	0,291	0,004	0,071	0,001	0,071	0,001	52,1
U	1,590	0,024	1,140	0,016	0,135	0,002	22,9
Mn	132,000	1,980	2,840	0,041	22,750	0,341	80,7
Mo	0,807	0,012	0,780	0,011	0,144	0,002	-10,3
Sb	0,360	0,005	0,334	0,005	n.n.	0,000	11,1

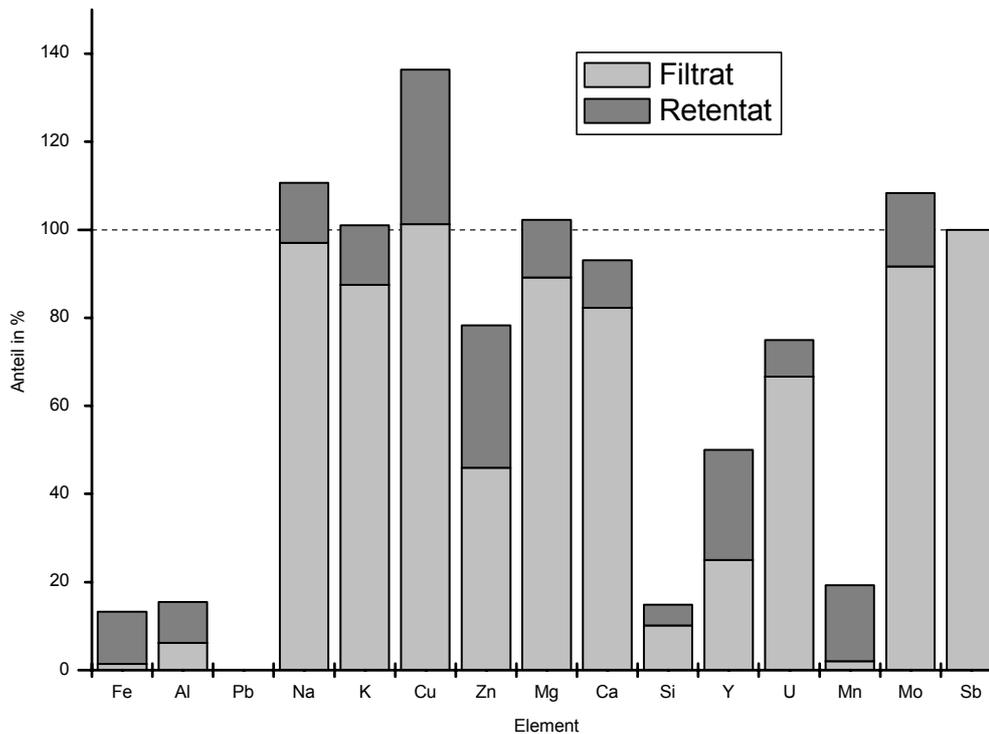


Abb. 8: Verteilung enthaltener Elemente auf Ultrafiltrat 3 kD und Retentat, bezogen auf Rohwassergehalt (Mittelwerte von 2 Proben)

3.5 Untersuchung von Filterbelägen durch REM und EDX-Analysen

Abb. 9 bis Abb. 13 zeigen REM-Aufnahmen von Kolloidpartikeln auf 5-µm- bzw. 50-nm-Kernspurfiltern und die entsprechenden EDX-Spektren.

In Abb. 9 a) und b) sind Diatomeen (Kieselalgen) zu erkennen. Im linken oberen Teil von Abb. 9 c) ist eine Filterpore abgebildet. Der Vergleich mit dem Filterbelag in Abb. 9 c) zeigt, dass vom 5- μ m-Filter auch Partikel einer Größe weit unter 5 μ m zurück gehalten werden. Abb. 9 c) bis f) lassen den Schluss zu, dass es oberhalb der Filtermembran zur Koagulation kleinerer Teilchen kommt (vgl. [20], [71]).

Nach [72] kann man in begrenztem Umfang aus den Peakflächen der EDX-Spektren auf die jeweiligen Minerale schließen. Abb. 10 bis Abb. 13 geben EDX-Spektren von Partikeln wieder, die bezüglich ihrer Größe vorzugsweise den Schwebstoffpartikeln zuzuordnen sind (die Filterbeläge stellen ein Gemisch aus Schwebstoff und Kolloiden dar, wobei letztere wegen der gewählten Vergrößerung im REM-Bild schlecht aufgelöst werden). Fast alle dargestellten Spektren weisen Si-, Al- und K-Peaks im ungefähren Flächenverhältnis von 2 : 1 : 0,1 auf, ein Großteil der Schwebstoffe besteht daher offenbar aus Tonmineralen. Die durch die Zentrifugationsversuche bestimmte Abnahme der Al-, Si- und K-Konzentration vom Rohwasser zum 6800-rpm-Zentrifugat, insbesondere die Abnahme bis zum 500-rpm-Zentrifugat, bestätigt diese Aussage.

In einigen Fällen liegen auch CaCO_3 und SiO_2 vor, der hohe Eisenpeak in Abb. 13, Spektrum 4 weist auf FeOOH hin; wahrscheinlich wurde bei der Aufnahme dieses Spektrums durch den Elektronenstrahl eine größere Ansammlung von Eisenhydroxidpartikeln getroffen. Bei dem jeweils ganz links in den Spektren auftretenden hohen Peak handelt es sich um Kohlenstoff, die Proben wurden mit diesem bedampft.

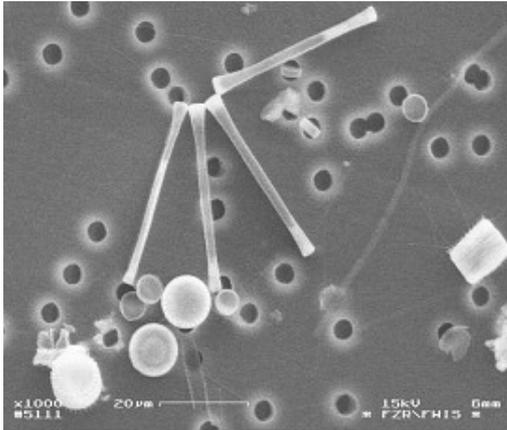
3.6 Organischer Kohlenstoff

Folgende Gehalte an organischem Kohlenstoff wurden bestimmt:

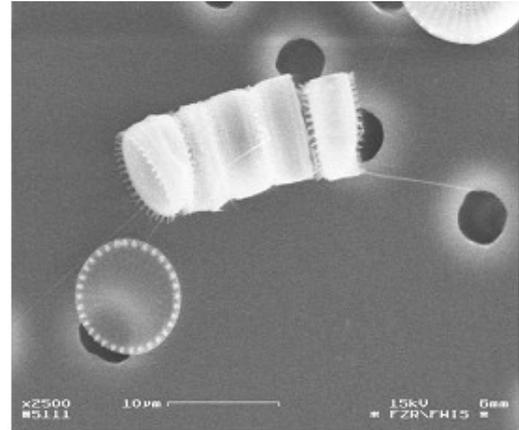
Rohlösung	8,60 mg/l
5- μ m-Filtrat	4,61 mg/l
50-nm-Filtrat	4,32 mg/l

Etwa die Hälfte des organisch gebundenen Kohlenstoffs liegt in Form von Partikeln $>5 \mu$ m vor. Teilchen dieser Größe werden nicht mehr als Kolloide, sondern als Schwebstoffe bezeichnet. Der Rest tritt in einer Größe von unter 50 nm auf (vermutlich molekulardispers), da sich der TOC-Gehalt im 50-nm-Filtrat gegenüber dem 5- μ m-Filtrat nicht wesentlich verringert. Dieses Ergebnis stimmt gut mit Literaturangaben zum „gelösten organischen Kohlenstoff“ (DOC) in der Elbe [55], [56] überein. Danach wurden in der Zeit von 1992 bis 1994 auf der Höhe von Meißen und der Höhe von Torgau 5 bis 6 mg/l DOC gemessen (87 % davon fielen nach Ultrafiltrationsversuchen in die Molekulargewichtsfraction <10 kD).

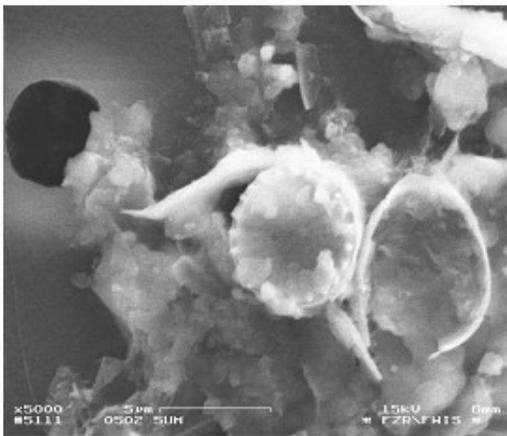
Die Filter waren vor den Filtrationen 3 mal mit je 50 ml Milli-Q-Wasser gewaschen worden, um eine Verfälschung der Ergebnisse durch herstellungsbedingt anhaftendes Glycerin zu vermeiden. Im dritten Waschwasser des 50-nm-Filters wurde die TOC-Konzentration noch zu 0,37 mg/l bestimmt. Das bedingt zwar einen systematischen Fehler von ca. 10% in den Analysen der Filtrate, ändert jedoch nichts an der Grundaussage, dass kaum organische Kolloide >50 nm vorhanden sind.



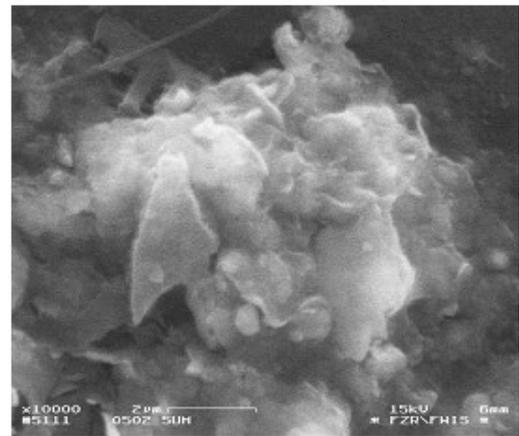
a) 5-µm-Filter, 1:1000



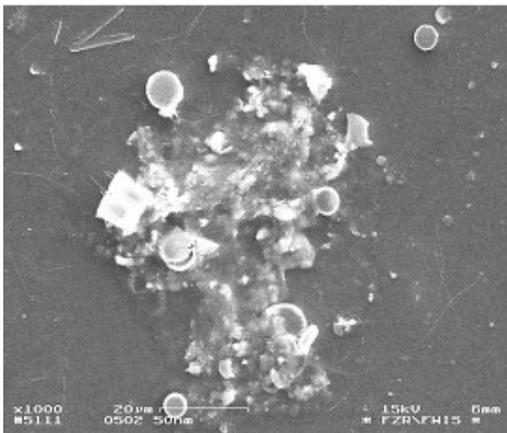
b) 5-µm-Filter, 1:2500



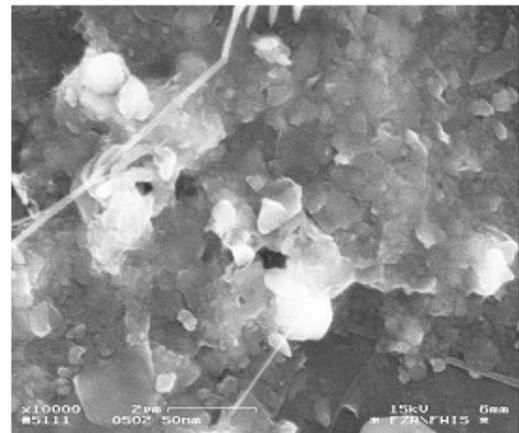
c) 5-µm-Filter, 1:5000



d) 5-µm-Filter, 1:10000



e) 50-nm-Filter, 1:1000



f) 50-nm-Filter, 1:10000

Abb. 9: Visualisierte Kolloidpartikel

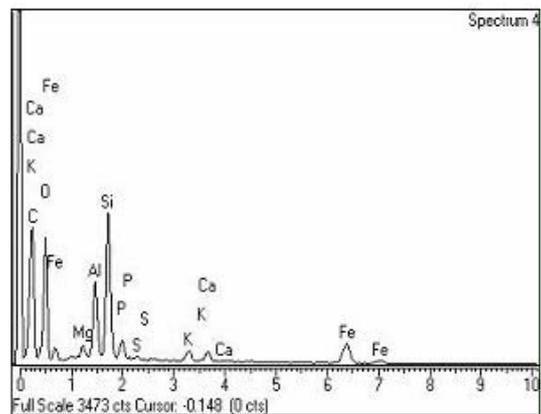
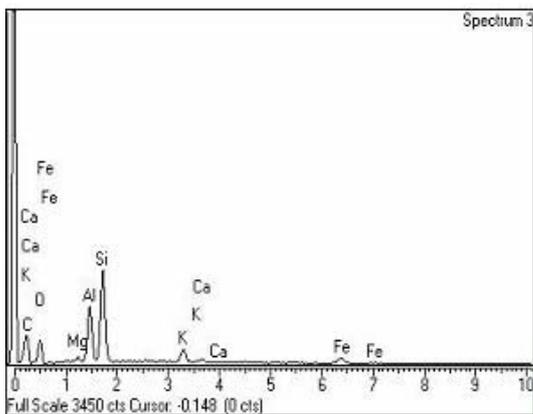
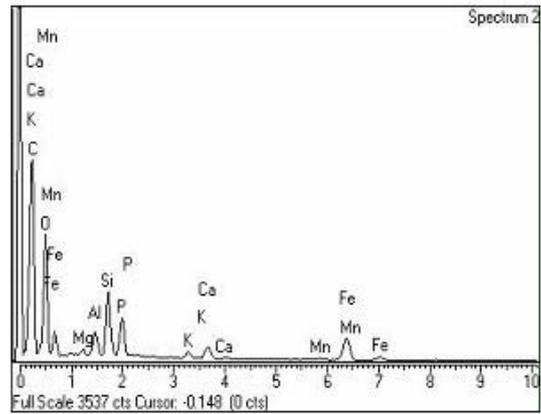
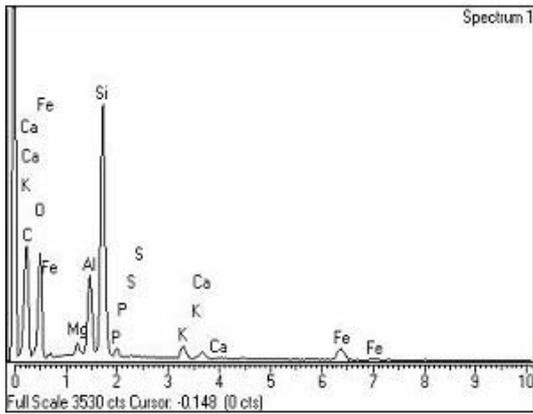
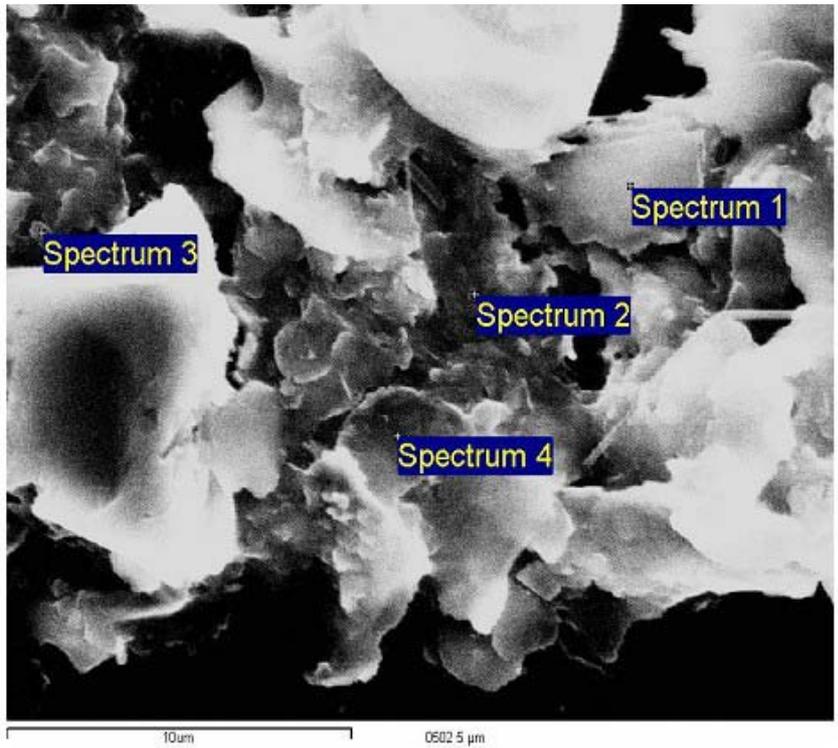


Abb. 10: EDX-Spektren des 5-µm-Retentats (1)

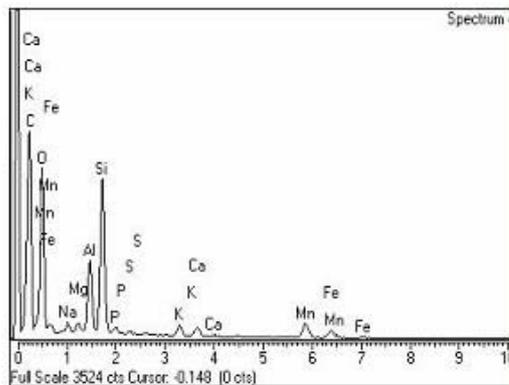
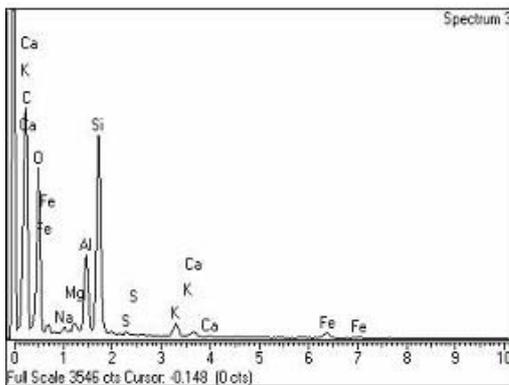
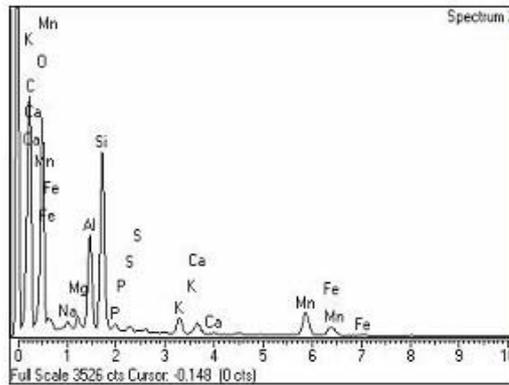
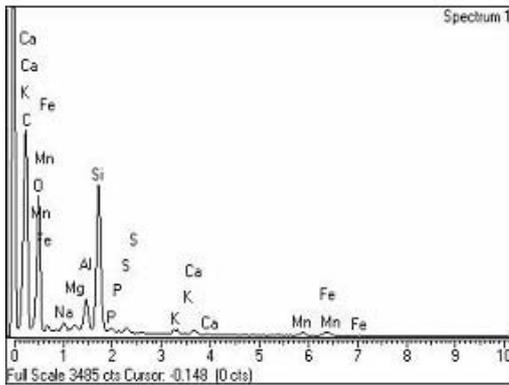
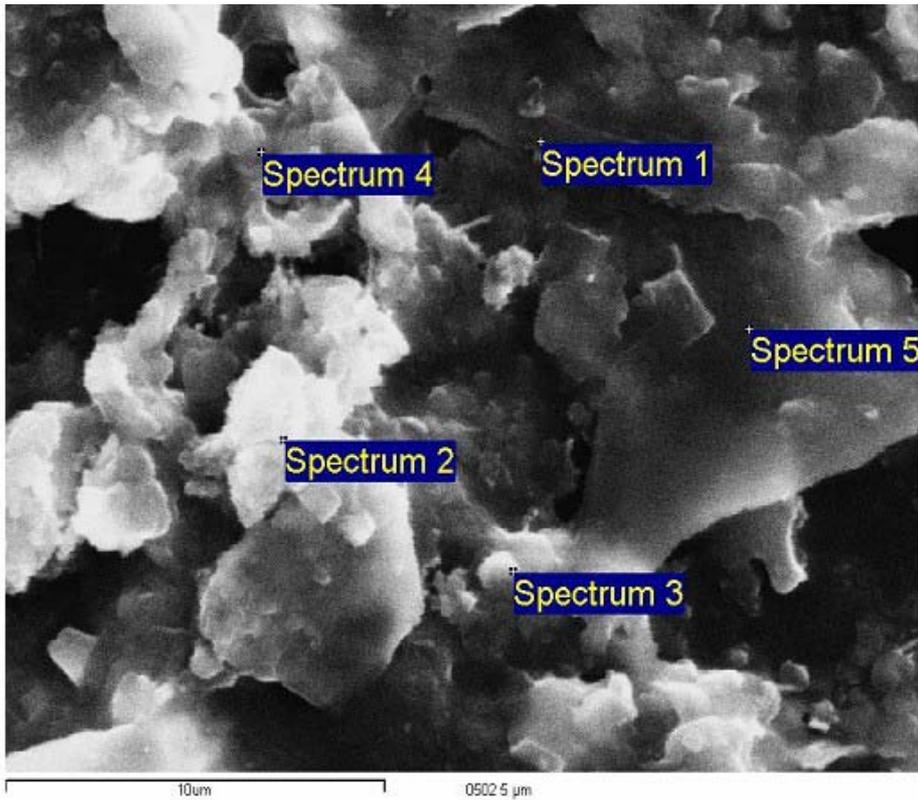


Abb. 11: EDX-Spektren des 5-µm-Retentats (2)

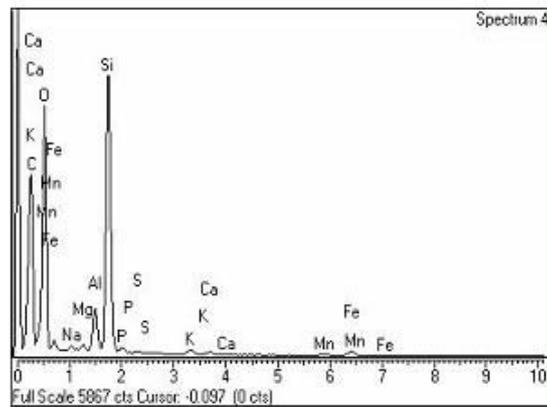
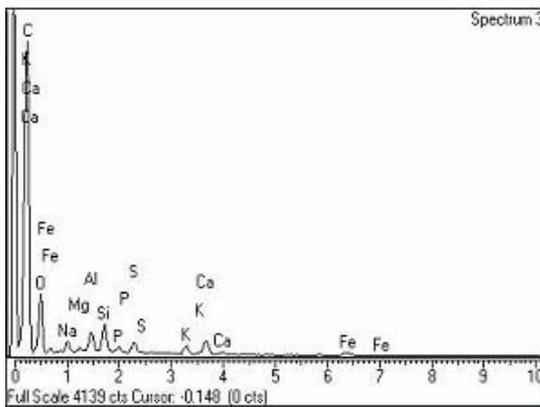
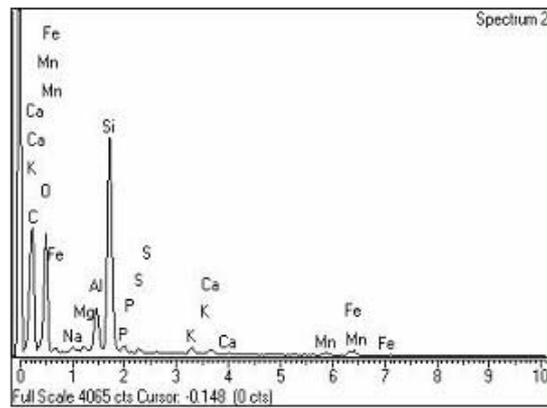
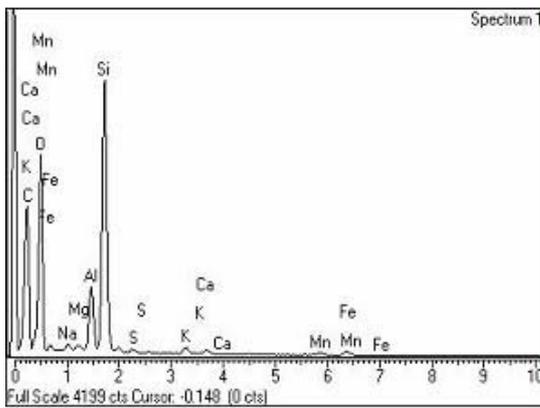
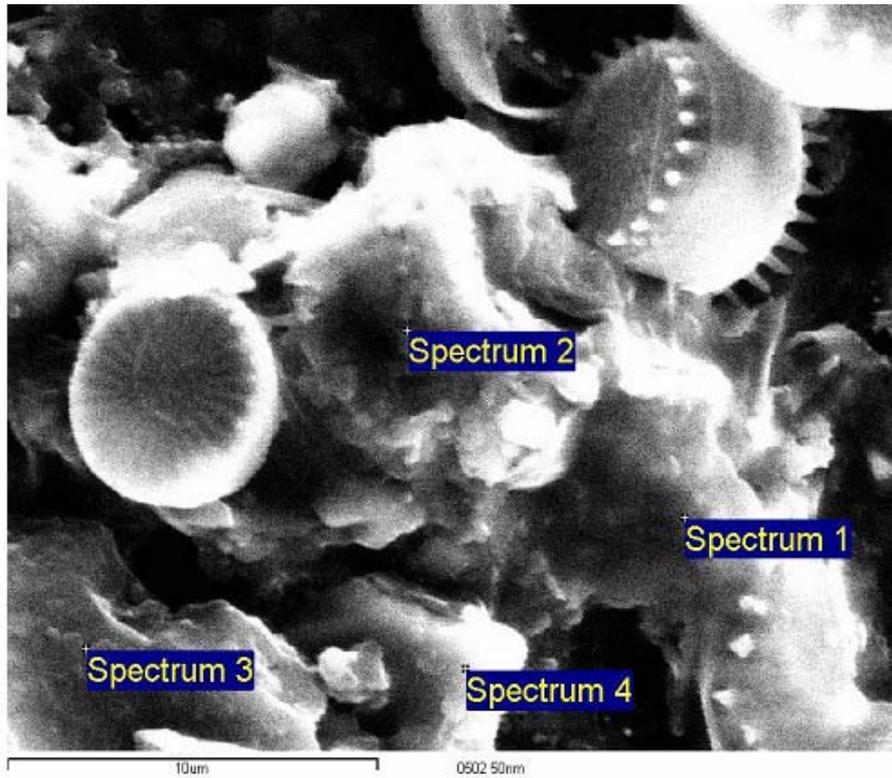


Abb. 12: EDX-Spektren des 50-nm-Retentats (1)

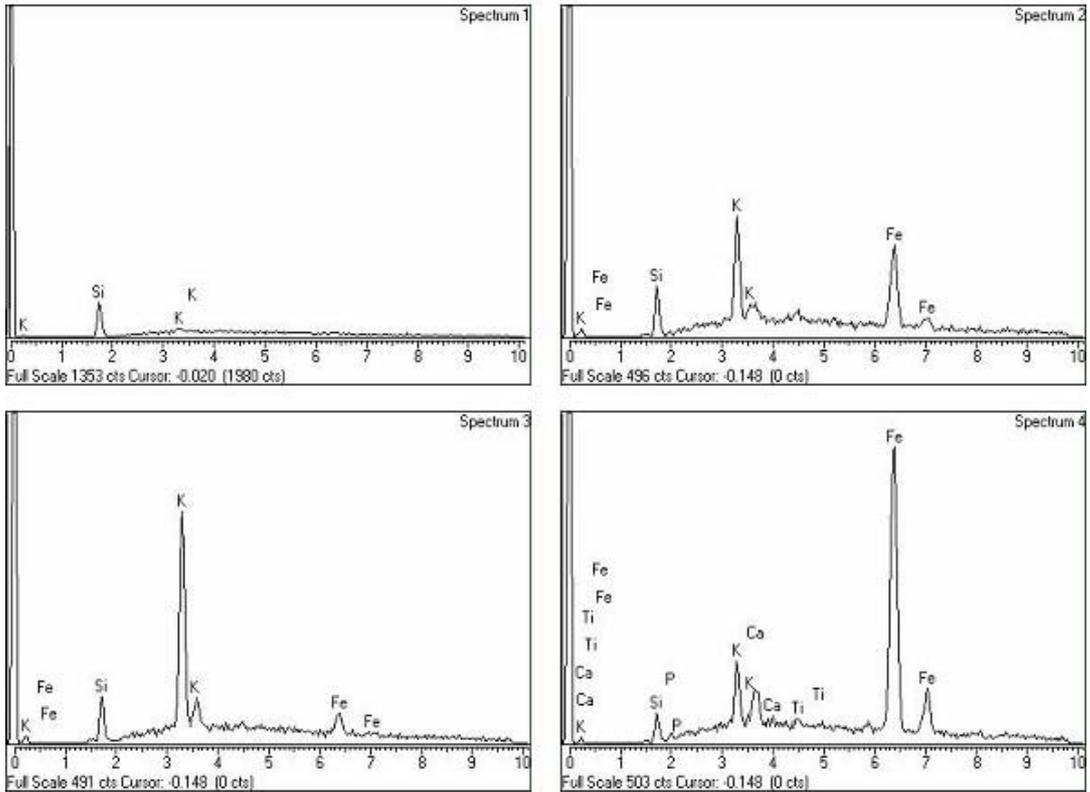
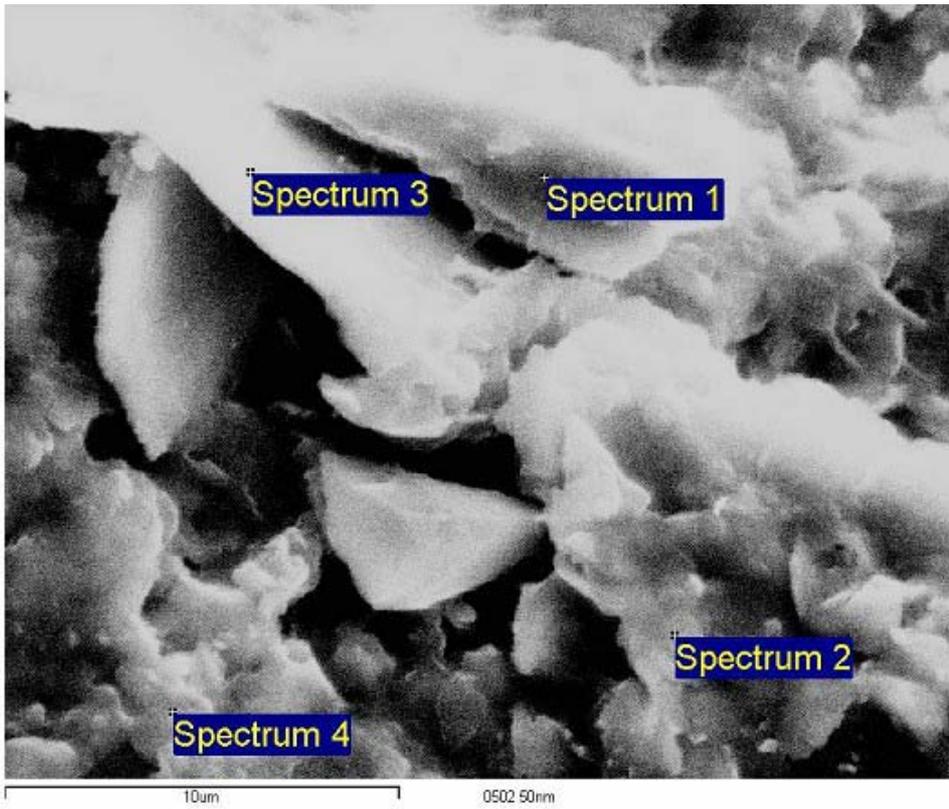


Abb. 13: EDX-Spektren des 50-nm-Retentats (2)

4 Diskussion

4.1 Methodenvergleich

Es wurden fünf Methoden eingesetzt, deren Kombination zur Bestimmung der Größe von Kolloidpartikeln geeignet ist: die Zentrifugation, die Filtration, die PCS, die REM und die Elementanalytik mittels ICP-MS und AAS.

Zentrifugation und Filtration dienen dabei der Fraktionierung der Probe, PCS, REM und Elementanalytik werden zur Untersuchung der einzelnen Fraktionen eingesetzt. Folgende Kombinationen der Methoden wurden angewandt (vgl. 2).

- Zentrifugation + PCS
- Zentrifugation + ICP-MS/AAS
- Filtration + PCS
- Filtration + ICP-MS/AAS
- Filtration + REM/EDX

Die Verwendung der PCS ergab sowohl in Kombination mit der Zentrifugation als auch in Kombination mit der Filtration keine reproduzierbaren Aussagen über die vorliegenden Partikelgrößen. Die Rohprobe wie auch die einzelnen Zentrifugate und Filtrate waren durch polymodale Partikelgrößenverteilungen gekennzeichnet, die mit der PCS nicht zu vermessen sind. Lediglich die durchschnittliche Streulichtintensität verringerte sich mit zunehmend schärferen Trennbedingungen erwartungsgemäß.

Aussagekräftiger als die PCS waren die Ergebnisse der Elementanalysen an Zentrifugaten und Filtraten. Für die einzelnen Elemente konnte zunächst qualitativ bestimmt werden, ob sie - wie z.B. im Falle von Fe, Al, Mn, Si und Zn - in großen Teilen als Schwebstoff bzw. Kolloid oder fast vollständig echt gelöst (Na, K, Mg) vorliegen. In dieser Hinsicht stimmten die Ergebnisse von Zentrifugation und Filtration überein.

Der Versuch, die sukzessive Abtrennung der Partikel von Trennstufe zu Trennstufe durch die Abnahme der einzelnen Elementkonzentrationen zu quantifizieren, führt bei den beiden Trennoperationen zu unterschiedlichen Resultaten. Die in 3.2.2 herausgearbeitete Vermutung, dass eine Analogie zwischen 100-nm-Filtration und 5000-rpm-Zentrifugation bzw. 1- μ m-Filtration und 500-rpm-Zentrifugation besteht, trifft zumindest unter den vorliegenden Bedingungen nicht zu.

Im Falle der Filtration trennt bereits ein 5- μ m-Filter den größten Teil des partikulären Materials ab, die weiteren Filtrationsstufen führen nur zu einer geringfügigen weiteren Abnahme der entsprechenden Elementkonzentrationen. Bei der Zentrifugation dagegen ist mit wachsender Zentrifugalbeschleunigung von Stufe zu Stufe eine deutliche Abnahme der Konzentrationen zu beobachten.

Als Ursache für diesen Unterschied ist die in [20] und [71] beschriebene Artefaktbildung bei Filtrationen anzusehen. Hauptursachen für Artefakte sind Clogging (Verstopfen), Koagulation von Partikeln über der Filtermembran, Adsorptionseffekte und elektrostatische Wechselwirkungen. Auswirkung ist in allen Fällen die Abtrennung von Partikeln, deren Größe unter der Porenweite des Filters liegt. Daher fallen die Konzentrationsunterschiede zwischen den einzelnen Filtraten deutlich geringer aus als zwischen den einzelnen Zentrifugaten. Die Zentrifugation ist also unter den vorliegenden Bedingungen im Vergleich zur Filtration als das besser auflösende Trennverfahren zu betrachten und wird im folgenden in ihrer Kombination mit ICP-MS und AAS verwendet, um näherungsweise

Aussagen über die relative Häufigkeit bestimmter Partikelgrößenklassen und die chemische Zusammensetzung der Partikel in diesen Klassen abzuleiten.

Beim Vergleich des Sedimentationsverhaltens der verschiedenen chemischen Elemente während der Zentrifugation mit den Angaben in Tabelle 5 erkennt man, dass die Kolloidpartikel des Elbwassers eine breite Partikelgrößenverteilung besitzen, welche von einer Untergrenze von 50 bis 70 nm bis zur Obergrenze des kolloidalen Bereiches von 1 μm reicht. Die Partikelgrößenverteilung in der Elbe ähnelt somit der in anderen Flüssen (z.B. [17], [23], [39]). Nimmt man mit Ran et al. [39] eine mittlere Dichte von anorganischen Flusswasserpartikeln von $2,5 \text{ g/cm}^3$ an, so folgt aus Tabelle 5, dass bei einer Drehzahl von 500 rpm ($35 \times g$) die Schwebstoffpartikel abgetrennt werden, während die Kolloide noch zu großen Teilen in Suspension verbleiben. Bei einer Drehzahl von 7000 rpm ($6800 \times g$) dagegen werden die Partikel einer Größe von $\geq 70 \text{ nm}$ abgetrennt und verbleiben nur die echt gelösten Substanzen und die ultrafeinen Partikel $< 70 \text{ nm}$ (zu großen Teilen) in Suspension.

Diese Zuordnung von drei Partikelgrößenklassen „Schwebstoffe“, „Kolloide“ und „Gelöstes/Ultrafeines“ zu definierten Bereichen von Zentrifugationsbedingungen wird zwar den bekannten Unschärfen des Sedimentationsprozesses in einer Zentrifuge nicht gerecht. Da die gewählten drei Partikelgrößenklassen jedoch sehr weit auseinander liegen, können trotzdem interessante halbquantitative Aussagen abgeleitet werden.

Tabelle 10 gibt die ICP-MS/AAS-Messwerte für die Rohprobe, die Konzentrationsabnahme der Elemente von der Rohprobe bis zum 35-g-Zentrifugationsschritt $C_{\text{Roh}}-C_{35g}$ („Schwebstoffe“) und die Konzentrationsabnahme vom 35-g-Schritt bis zum 6800-g-Schritt $C_{35g}-C_{6800g}$ („Kolloide“) wieder. Die Differenzen $C_{\text{Roh}}-C_{35g}$ und $C_{35g}-C_{6800g}$ reflektieren sowohl die Konzentration als auch die chemische Zusammensetzung der Schwebstoffpartikel bzw. der Kolloidpartikel (letztere ist in Abb. 14 grafisch dargestellt).

Man erkennt gravierende Unterschiede zwischen den Partikelklassen. Die Gesamtkonzentration an anorganischen Schwebstoffkomponenten näherte sich nach dieser Abschätzung 8 mg/l ; dazu kommen noch ca. 4 mg/l an organischen Schwebstoffen (vgl. 3.6). Die Gesamtkonzentration der anorganischen Kolloide ist um ca. Faktor 30 geringer als die Gesamtkonzentration anorganischer Schwebstoffe. Außerdem sind auch die chemische und die mineralogische Zusammensetzung der beiden Partikelgrößenklassen sehr unterschiedlich.

Im Schwebstoff sind, wie auch aus den EDX-Spektren folgt, Tonminerale enthalten. Die hohen Abscheideraten von Ca deuten weiterhin auf die Anwesenheit von Calcitpartikeln hin. Auch Fe, Al und Mn sind im Schwebstoff anwesend. In der Kolloidfraktion scheint dagegen das Si zu dominieren. Da die typischen Tonmineralbestandteile Al, K und Ca hier fehlen, sollten Tonminerale in der Kolloidfraktion keine große Rolle spielen. Man könnte die Hypothese aufstellen, dass das Si in der Kolloidfraktion von sehr kleinen Quarzpartikeln herrührt. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass es auf sekundär ausgeschiedene Kieselsäure zurückzuführen ist. Wesentlich stärker als in der Schwebstofffraktion sind in der Kolloidfraktion Fe, Al und Mn vertreten. Vermutlich liegen sie als Hydroxide und/oder Oxyhydroxide vor.

Die Untersuchung von Filterbelägen mittels REM und EDX-Analysen (vgl. 3.5) stützt die Aussagen bzgl. der Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen. Außerdem wird bestätigt, dass durch die Filtration die Koagulation kleinster Partikel verursacht wird und

grobporige Filter Partikel zurückhalten, deren Größe unterhalb der Filterporenweite liegt. Als Einzelmethode für Kolloiduntersuchungen ist REM/EDX jedoch ungeeignet, da durch die Beschränkung auf einzelne Bildausschnitte keine Aussagen zum Partikelinventar in seiner Gesamtheit getroffen werden können.

Tabelle 10: Näherungsweise Zuordnung der Elementkonzentrationen zu drei Partikelgrößenklassen

Element	Konzentration [$\mu\text{g/l}$]			
	Rohprobe	$C_{\text{Roh}}-C_{35\text{g}}$ ("Schwebstoffe")*	$C_{35\text{g}}-C_{6800\text{g}}$ ("Kolloide")*	$C_{6800\text{g}}$ ("Gelöstes/Ultrafeines")
Fe	5,06E+02	4,33E+02	5,60E+01	1,63E+01
Al	4,10E+02	3,60E+02	1,42E+01	3,62E+01
Pb	1,96E+00	1,24E+00	-	1,06E+00
Na	1,70E+04	-	-	1,67E+04
K	4,95E+03	3,50E+02	-	4,67E+03
Cu	5,15E+00	1,72E+00	-	3,38E+00
Zn	2,33E+01	1,28E+01	2,69E+00	7,81E+00
Mg	8,90E+03	-	-	8,83E+03
Ca	5,38E+04	6,35E+03	-	4,85E+04
Si	1,70E+03	2,75E+02	1,75E+02	1,21E+03
Y	2,91E-01	2,68E-01	-	-
U	1,59E+00	4,05E-01	-	1,23E+00
Mn	1,32E+02	1,07E+02	2,05E+01	4,14E+00
Mo	8,10E-01	1,85E-01	-	6,66E-01
Sb	3,60E-01	-	-	8,12E-01
Summe		7,89E+03	2,68E+02	7,99E+04

* Differenzen von weniger als 5% des Ausgangswertes wurden gleich 0 gesetzt.

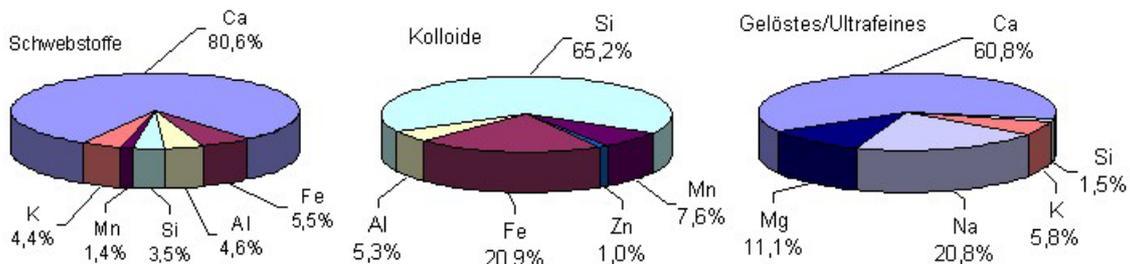


Abb. 14: Grobabschätzung der chemischen Zusammensetzung von „Schwebstoffen“, „Kolloiden“ und „Ultrafeinem/Gelöstem“ (kationische Elemente und Si)

Über die reale Bedeutung der oben angesprochenen Partikelfractionen für den Spurenstofftransport in der Elbe sagt der Unterschied der beiden Fractionen bezüglich ihrer Massekonzentrationen wenig aus. Entscheidend für den Einfluss einer Partikelpopulation auf den Spurenstofftransport ist nicht die Masse der Partikel sondern ihre reaktive Oberfläche. Letztere kann bei entsprechender Partikelgrößenverteilung trotz geringer Massekonzentration für die Kolloide leicht in der gleichen Größenordnung wie die der Schwebstoffe liegen.

Die erwähnte Untergrenze der Kolloidpartikelgröße von 50 bis 70 nm stellt nicht notwendigerweise die untere Größengrenze der wirklich anwesenden anorganischen Kolloide dar. Bei ca. 50 bis 70 nm liegt vielmehr unter den gegebenen Randbedingungen die untere Nachweisgrenze aller von uns eingesetzten Messverfahren außer der Ultrafiltration. Da in anderen Flüssen Partikel unter 50 nm nachgewiesen wurden ([16], [17]), ist

auch für die Elbe die Anwesenheit solcher ultrafeinen Partikel anzunehmen. Die Existenz solcher Partikel in Flüssen ist nicht ohne weiteres zu verstehen, denn nach Koagulationsmodellen (Smoluchowski-Theorie) sollten solch kleine Partikel innerhalb von kürzester Zeit zu größeren Aggregaten koagulieren [18]. Buffle et al. erklärten diesen scheinbaren Widerspruch dadurch, dass sie eine sterische Stabilisierung der ultrafeinen Partikel durch organische Fibrillen und Netzwerke annahmen [73]. Der Anteil einer Fraktion ultrafeiner anorganischer Partikel < 50 nm ist in der Elbe aber offenbar nicht gravierend, denn die 6800-g-Zentrifugation entfernte bei unseren Versuchen den größten Teil der kolloidbildenden Elemente und eine 3-kD-Ultrafiltration konnte, wie ein Vergleich von Tabelle 6 und Tabelle 9 zeigt, nur in geringerem Maße zusätzliches Partikelmaterial abtrennen (Ausnahme: Si; siehe nächster Absatz). Eine signifikante Fraktion < 50 nm liegt gewiss für die organischen Partikel vor (vgl. 3.6). Organische Kolloide waren jedoch nicht Gegenstand dieser Untersuchung.

Es wurde bei obigem Vergleich von Zentrifugation und Filtration darauf hingewiesen, dass die kolloidbildenden Elemente Fe, Al, und Mn schon an überraschend großporigen Filtern stark zurückgehalten werden, was durch Koagulation der Partikel über der Membran, Adsorption und Clogging erklärbar ist. Diese scheinbare Inkonsistenz zwischen Zentrifugation und Filtration tritt beim Fe, Al und Mn im Bereich niedriger/mittlerer Drehzahlen und großer/mittlerer Porenweiten auf. Setzt man hohe Zentrifugalbeschleunigungen ($6800 \times g$) und kleine Porenweiten (50 nm oder 3 kD) ein, so fallen die Abtrennfaktoren wieder in die gleiche Größenordnung. Wie ein Vergleich von Abb. 3 und Abb. 6 zeigt, verhält sich in dieser Beziehung das Si anders. Bereits ein 5- μ m-Filter scheidet weit mehr Si ab als alle, auch die höchsten, Zentrifugalbeschleunigungen in Abb. 3. Eine Arbeitshypothese zur Erklärung dieses zunächst unerwarteten Phänomens ist, dass größere Anteile des Si in Form von niedermolekularen amorphen Kieselsäurepolymeren vorliegen, die bei $6800 \times g$ nicht zentrifugierbar sind, die bei der Filtration aber durch Wechselwirkung mit den Filtermembranen und/oder durch Aufkonzentrierungseffekte über den Filtermembranen zu schnellem Polymerisationsfortschritt angeregt werden und deshalb selbst gröbere Filter nicht mehr passieren können. Die Möglichkeit, dass durch Strömungsvorgänge übertragene mechanische Energie die Polymerisation niedermolekularer Polykieselsäure auslösen kann, wurde z.B. von George et al. [74] vermutet. Eine andere Hypothese ist, dass sehr kleine, bei $6800 \times g$ nicht abzentrifugierbare Partikel von amorpher Kieselsäure vorliegen, die in Netzwerke organischer Fibrillen eingebettet sind. Wegen der geringen Masse der organischen Substanz sind auch diese Assoziate nicht abzentrifugierbar. Wegen ihrer „Sperrigkeit“ werden sie aber von Kernspurfiltern zurückgehalten. Um Informationen über sehr kleine Kieselsäurepartikel zu erhalten, müssen künftige Experimente auch auf die Ultrazentrifugation zurückgreifen. Weiterhin muss die Transmissionselektronenmikroskopie genutzt werden (vgl. z. B. [75], [76]).

4.2 Erste Folgerungen zum Kolloidverhalten in der Elbe

In den letzten Jahren wurden von uns vor allem Bergwerkswässer kolloidchemisch untersucht. Flusswässern am ähnlichsten waren dabei Stollenwässer mit pH-Werten im Neutralbereich. Umfangreiche Untersuchungen wurden am Wasser des „Rothschönberger Stollns“, des Hauptentwässerungstollens des Freiburger Bergbaureviere (pH 7,2), durchgeführt [58]. Trotz der Ähnlichkeiten zwischen Flusswässern und Stollenwasser unter-

schied sich das Kolloidinventar des Rothschönberger Stollns erheblich von dem der Elbe. Organische Kolloide spielen in Stollenwässern naturgemäß eine geringere Rolle als in Flüssen. Doch auch Si-haltige Kolloide wurden im Rothschönberger Stolln nicht in maßgeblichen Mengen gefunden; weder Tonmineralpartikel („detrital material“) noch sekundär ausgeschiedene kolloidale Kieselsäure spielten eine nennenswerte Rolle. Nicht in kolloidaler Form trat auch das Mn auf. Während das Verhalten von Si, wie oben erörtert, nicht voll verstanden wird, kann das Mn-Verhalten erklärt werden. Der Unterschied zwischen Elbe und Rothschönberger Stolln rührt vom geringfügig höheren pH-Wert des Elbwassers (pH 8,4) her. Eine Mn-Ausfällung tritt bei pH-Werten um 7 nicht auf, sie erfolgt jedoch bei $\text{pH} > 8$ [7]. Im Wasser des Rothschönberger Stollns wurden etwa 1 mg/l an Kolloidpartikeln gefunden, die eine relativ uniforme Partikelgröße von 100 bis 300 nm aufweisen. Sie bestehen überwiegend aus Fe- und Al-Oxyhydroxiden und entstehen wahrscheinlich, wenn sich aus der Tiefe des Bergwerks aufsteigende anoxische Wässer mit oxischem Stollenwasser mischen. Die Kolloidpartikel tragen Spurenelemente wie As, Pb und Cu. Fast 100% des As und Pb und ca. 70% des Cu im Rothschönberger Stolln waren kolloidgetragen.

Viel ähnlicher als den Stollenwasserkolloiden sind die von uns in der Elbe gefundenen Partikel denen in anderen Flüssen. Als Beispiel soll ein Vergleich mit den gründlich untersuchten Kolloidinventaren des Rheins auf der Höhe von Basel angestellt werden. Buffle und Mitarbeiter ([17], [18]) fanden hier die Anwesenheit von Submicronpartikeln aus Silica, Calcit, Fe-, Al- und Mn-Oxyhydroxiden, Tonmineralien sowie organischer Materie (Fulvinstoffe, Huminstoffe, Polysaccharide, Proteine). Die Kolloide im Rhein und in der Elbe weisen also eine sehr ähnliche Zusammensetzung auf. Auch die Größe der anorganischen Partikel ist ähnlich. In beiden Flüssen wurden Partikelgrößenverteilungen gefunden, die nahezu den gesamten kolloidalen Größenbereich überstreichen (für den Rhein werden drei Peaks erhöhter Partikelgrößenwahrscheinlichkeit, solche bei 100-200 nm, bei 300-700 nm und bei 1-3 μm , angegeben; dies konnte für die Elbe weder direkt bestätigt noch ausgeschlossen werden). In beiden Flüssen liegt die Partikelgröße der organischen Submicronpartikel unter 50 nm, wahrscheinlich im Bereich der Größe organischer Makromoleküle. Für den Rhein wird berichtet, dass ultrafeine anorganische Partikel von ganz wenigen nm Größe in organische Strukturen eingebettet sind und durch diese stabilisiert werden. Ein solches Phänomen ist auch für die Elbe zu vermuten, seine Existenz konnte auf Grund der relativ geringen Größenauflösung der bisher eingesetzten experimentellen Methoden aber noch nicht bewiesen werden. Die wichtigsten kolloidchemischen Unterschiede zwischen den beiden Flüssen bestehen in den Konzentrationen der Kolloide. In der Elbe im Raum Dresden ist die Konzentration der anorganischen Submicronpartikel um Faktor 5 bis 10 höher als im Rhein im Raum Basel. In der Elbe ist weiterhin auch die DOC-Konzentration um Faktor 2 höher als im Rhein. Der höhere DOC-Wert der Elbe (Raum Torgau, Raum Meißen) wird von Ludwig et al. [55] auf die geologischen Unterschiede der Quellgebiete der beiden Flüsse zurückgeführt: Die Elbe entspringt einem moorreichen Mittelgebirgsareal während das Quellgebiet des Rheins eine Hochgebirgsregion mit Bergen aus kristallinem Schiefer darstellt. Vermutlich besteht auch ein enger Zusammenhang zwischen den Konzentrationsunterschieden der anorganischen Kolloide und denen der DOC-Gehalte in den beiden Flüssen. Organische Makromoleküle können bekanntlich anorganische Kolloide durch elektrostatische oder durch sterische Effekte stabilisieren ([24], [77]-[79]). Die höhere Konzentration anorga-

nischer Submicronpartikel in der Elbe erklärt sich wahrscheinlich aus dem höheren Gehalt an organischem Kohlenstoff.

Der hier beschriebene Versuch gibt einen Überblick über die Inventare anorganischer Kolloide in der Elbe auf der Höhe von Dresden zu einem definierten Zeitpunkt (Mai 2002) wieder. Notwendig ist auch die Beschreibung dieser Inventare in ihrer Abhängigkeit von der Jahreszeit und von speziellen Ereignissen, z.B. von Hochwässern. Die Arbeiten von Buffle und Mitarbeitern [18] am Rhein zeigten, dass solche Einflussgrößen sich stark auf die Schwebstoffinventare auswirken, die Kolloidinventare aber wenig darauf reagieren. An der Elbe stehen Untersuchungen zu solchen Einflüssen noch aus.

Den Einfluss von Schwebstoffen, Kolloiden und echter Lösung auf den Transport von Spurenschadstoffen kann man in unseren Versuchen gut am Beispiel des Zinks demonstrieren. Wie Tabelle 10 zeigt, ist über die Hälfte des in der Elbe gefundenen Zn an Schwebstoffpartikel gebunden. Dies ist der relativ wenig mobile Anteil des Zinks. Der mobile Anteil des Zn dagegen besteht zu etwa $\frac{3}{4}$ aus echt gelöstem und zu $\frac{1}{4}$ aus kolloidgetragenen Zn. Im „Bulk“ des Flusses verhalten sich die echt gelöste und die kolloidgetragene Zn-Fraktion relativ ähnlich. Eine separate Beschreibung des kolloidgetragenen Zn-Transports ist hier wahrscheinlich nicht wirklich erforderlich. Wenn das Wasser diesen „Bulk“ verlässt, wenn es z. B. in den Sickerbereich unterhalb des Flusses oder in die Mischungszonen des Mündungsgebiets eintritt, kann es aber zu wesentlichen Unterschieden im Transportverhalten der echt gelösten und der kolloidgetragenen Zn-Fraktion kommen. Die Gründe dafür werden eingangs erörtert. Dies trifft offensichtlich in ähnlicher Weise auch für das Pb und das Cu zu (vgl. Abb. 3 und Abb. 4). Die Pb- und die Cu-Konzentration des Elbwassers waren allerdings bereits so nahe an der Nachweisgrenze, dass wegen des hohen Fehlers das Aufstellen von Bilanzen wie beim Zn nicht zu sinnvollen Ergebnissen führt. Auch weitere toxische Spurenelemente wie z. B. das As, das Sb, das W oder das Th sollten unter den vorherrschenden Bedingungen zu merklichen Teilen kolloidgetragen sein. Die Konzentration dieser Elemente lag allerdings unter der Nachweisgrenze der ICP-MS. Potenzielle Bedeutung hat die Frage kolloidgetragener Anteile dieser Elemente z. B. für Schadensfälle, d. h. für havariebedingte irreguläre Einleitungen in die Elbe, oder aber in Situationen, in denen der Mechanismus des kolloidvermittelten Transports zu spezifischen Anreicherungseffekten führt, wie es im Ästuar eines Flusses möglich ist.

Allgemein kann man feststellen, dass auf dem Gebiet der Flusswasserkolloide noch eine Reihe von Forschungsdesideraten besteht. Noch wenig beleuchtet wurden die Wechselwirkungen zwischen den Flusswasserkolloiden und den Schwebstoffen des Flusswassers, zu denen ebenfalls ein breiter Literaturfundus vorliegt, welcher hier nicht referiert werden soll. Als Beispiel seien die Arbeiten von Droppo et al. ([80], [81]), Bungartz et al. [82] oder Prochnow et al. [83] angeführt. So weiß man relativ wenig darüber, welche Rolle die Submicronpartikel bei der Bildung der Schwebstoffe, bei der Flockulation usw. spielen. Dies trifft sowohl auf das Kompartiment „Bulk des Flusses“ als auch auf Kompartimente wie „Langsamfließstrecken“, „Seen“ und „Ästuar“ zu. Kenntnisdefizite bestehen auch bezüglich der Wechselwirkungen zwischen den anorganischen und den organischen Kolloiden. Nur für einfache, nicht für komplizierte Systeme bekannt sind die Mechanismen der Stabilisierung anorganischer Kolloide durch organische Kolloide (Makromoleküle). Nicht hinreichend bekannt sind umgekehrt auch die Vorgänge beim Einbau anorganischer Submicronpartikel in makroskopische organische Aggregate. Nur ungenügend

kennt man weiterhin den Einfluss der Strömungsturbulenz oder der Temperatur auf das Aggregationsverhalten der anorganischen Kolloide. Wenig weiß man schließlich auch über die Rolle, die anorganische Submicronpartikel für die unterschiedlichen biologischen Systeme in einem Fluss spielen.

5 Schlussfolgerungen

Mit Hilfe von fünf Methoden, deren Kombination potenziell zur Bestimmung von Größe, Größenverteilung, Form und chemischer Zusammensetzung von Kolloidpartikeln geeignet ist (Filtration, Zentrifugation, PCS, Elementanalytik, REM), wurde das Inventar an anorganischen Kolloidpartikeln in der Elbe auf der Höhe von Dresden analysiert. Damit sollte ein Beitrag zur Aufklärung der Frage, ob und auf welche Weise Kolloide das Verhalten von Spurenelementen (Schwermetallen) beeinflussen, geleistet werden. Als am nützlichsten erwies sich die Zentrifugation in Verbindung mit der ICP-MS und der AAS. Es wurde eine breite Partikelgrößenverteilung gefunden die von ca. 50 nm bis zur Obergrenze des kolloidalen Bereichs von 1 μm (und darüber) reicht. Wahrscheinlich überstreicht sie sogar den Bereich bis hinab zu ganz wenigen nm, was mit der eingesetzten Messtechnik aber nicht nachgewiesen werden konnte. Aus dem Sedimentationsverhalten während der Zentrifugation folgt weiterhin, dass sich die Partikelgrößenklassen „anorganische Schwebstoffe“ ($>1 \mu\text{m}$) und „anorganische Kolloide“ (1 nm bis 1 μm) sowohl in der Konzentration als auch in der chemischen Zusammensetzung stark voneinander unterscheiden. Die anorganischen Schwebstoffe bestehen vor allem aus Calcit, Tonmineralen und Oxyhydroxiden des Fe, Al und Mn. Ihre Konzentration liegt im Bereich 10^1 mg/l . In den anorganischen Kolloiden dagegen herrschen amorphe Kieselsäure sowie Fe-, Al- und Mn-Oxyhydroxid vor; die Konzentration liegt unter $5 \cdot 10^{-1} \text{ mg/l}$. Als wichtigstes toxisches Schwermetall führen die anorganischen Kolloide Zn. Die Kolloide sind trotz ihrer wesentlich niedrigeren Konzentration als potenzielle Schadstoffträger nicht gegenüber den Schwebstoffen zu vernachlässigen, denn die Adsorption von Schadstoffen wird durch die reaktive Oberfläche, nicht durch die Massekonzentration einer Partikelpopulation bestimmt.

Es bestehen noch erhebliche Kenntnisdefizite bezüglich der Eigenschaften und der Wirkungen von anorganischen Submicronpartikeln in Flüssen. Dies betrifft z. B. die Fragen der Stabilisierung dieser Partikel durch organische Makromoleküle, der Wechselwirkungen der anorganischen Kolloide mit den Schwebstoffen, der Rolle der anorganischen Kolloide für die biologischen Systeme eines Flusses und eine Reihe weiterer Fragen.

6 Literatur

- [1] Hudson-Edwards, K.A.; Macklin, M.G.; Curtis, C.D.; Vaughan, D.J.
Processes of Formation and Distribution of Pb-, Zn-, Cd-, and Cu-Bearing Minerals in the Tyne Basin, Northeast England: Implications for Metal-Contaminated River systems. *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 72-80
- [2] Hofmann, T.; Wendelborn, A.
Agent Orange - Dioxin in Vietnam 30 Jahre nach Ende des 2. Indochinakrieges. *Mitteilungsblatt der Wasserchemischen Gesellschaft* 3/2002, S. 4-7
- [3] Wells, M.L.; Goldberg, E.D.
Occurrence of small colloids in sea water. *Nature* 353 (1991) 342-344
- [4] Puls, R.W.; Powell, R.M.
Transport of Inorganic Colloids through Natural Aquifer Material: Implications for Contaminant Transport. *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 614-621
- [5] Roy, S.B.; Dzombak, D.A.
Chemical Factors Influencing Colloid-Facilitated Transport of Contaminants in Porous Media. *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 656-664
- [6] Kimball, B.A.; Callender, E.; Axtmann, E.
Effects of colloids on metal transport in a river receiving acid mine drainage, upper Arkansas River, Colorado, USA. *Appl. Geochem.* 10 (1995) 285-306
- [7] Lee, G.; Bigham, J.M.; Faure, G.
Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee. *Appl. Geochem.* 17 (2002) 569-581
- [8] Schemel, L.E.; Kimball, B.A.; Bencala, K.E.
Colloid formation and metal transport through two mixing zones affected by acid mine drainage near Silverton, Colorado. *Appl. Geochem.* 15 (2000) 1003-1018
- [9] Sullivan, A.B.; Drever, J.I.
Geochemistry of suspended particles in a mine-affected mountain stream. *Appl. Geochem.* 16 (2001) 1663-1676
- [10] Andersson, P.S.; Porcelli, D.; Gustafsson, Ö.; Ingri, J.; Wasserburg, G.J.
The Importance of colloids for the behavior of uranium isotopes in the low-salinity zone of a stable estuary. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65 (2001) 13-25
- [11] Wang, W.-X.; Guo, L.
Influences of Natural Colloids on Metal Bioavailability to Two Marine Bivalves. *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 4571-4576

- [12] Davis, A.; Ruby, M.V.; Goad, P.; Eberle, S.; Chryssoulis, S.
Mass Balance on Surface-Bound, Mineralogic, and Total Lead Concentrations as Related to Industrial Aggregate Bioaccessibility. *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 37-44
- [13] Wen, L.-S.; Santschi, P.H.; Gill, G.H.; Paternostro, C.L.; Lehman, R.D.
Colloidal and Particulate Silver in River and Estuarine Waters of Texas. *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 723-731
- [14] Stordal, M.C.; Gill, G.A.; Wen, L.-S.; Santschi, P.H.
Mercury phase speciation in the surface waters of three Texas estuaries: Importance of colloidal forms. *Limnol. Oceanogr.* 41 (1996) 52-61
- [15] Burgess, R.M.; Mc Kinney, R.A.; Brown, W.A.
Enrichment of Marine Sediment Colloids with Polychlorinated Biphenyls: Trends Resulting from PCB Solubility and Chlorination. *Environ. Sci. Technol.* 30 (1995) 2556-2566
- [16] Palmer, W.
Über die Partikelgröße und Konzentration des Eisens (III) in Flusswässern. Report KFK 4289. Forschungszentrum Karlsruhe 1987
- [17] Perret, D.; Newman, M.E.; Nègre, J.-C.; Chen, Y.; Buffle, J.
Submicron Particles in the Rhine River - I. Physico-Chemical Characterization. *Wat. Res.* 28 (1994) 91-106
- [18] Newman, M.E.; Filella, M.; Chen, Y.; Nègre, J.C.; Perret, D.; Buffle, J.
Submicron Particles in the Rhine River - II. Comparison of Field Observations and Model Predictions. *Wat. Res.* 28 (1994) 107-118
- [19] Buffle, J.; Leppard, G.G.
Characterization of Aquatic Colloids and Macromolecules. 1. Structure and Behavior of Colloidal Material. *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 2169-2175
- [20] Buffle, J.; Leppard, G.G.
Characterization of Aquatic Colloids and Macromolecules. 2. Key Role of Physical Structures on Analytical Results. *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 2176-2184
- [21] Filella, M.; Buffle, J.; Leppard, G.G.
Characterization of Submicrometre Colloids in Freshwaters: Evidence for Their Briding by Organic Structures. *Wat. Sci. Tech.* 27 (1993) 91-102
- [22] Comba, M.E.; Kaiser, K.L.E.
Suspended Particulate Concentrations in the St. Lawrence River (1985-1987) Determined by Centrifugation and Filtration. *Sci. Total Environ.* 97/98 (1990) 191-206

- [23] Rees, T.F.; Ranville, J.F.
Collection and Analysis of Colloidal Particles Transported in the Mississippi River
U.S.A. *J. Contaminant Hydrol.* 6 (1990) 241-250
- [24] Findlay, A.D.; Thompson, D.W.; Tipping, E.
The aggregation of silica and haematite particles dispersed in natural water
samples. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 118 (1996) 97-105
- [25] Grassi, M.T.; Shi, B.; Allen, H.E.
Sorption of copper by suspended particulate matter. *Coll. Surf. A: Physicochem.
Eng. Asp.* 120 (1997) 199-203
- [26] Grace, M.; Hislop, T.M.; Hart, B.T.; Beckett, R.
Effect of saline groundwater on the aggregation and settling of suspended particles
in a turbid Australian river. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 120 (1997)
123-141
- [27] Ferreira, J.R.
Chemistry of riverine and estuarine suspended particles from the Ouse-Trent
system, UK. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 120 (1997) 183-198
- [28] Horowitz, A.J.; Elrick, K.A.; Colberg, M.R.
The Effect of Membrane Filtration Artifacts on Dissolved Trace Element
Concentrations. *Wat. Res.* 26 (1992) 753-763
- [29] Taylor, H.E.; Shiller, A.M.
Mississippi River Methods Comparison Study: Implications of Dissolved Trace
Elements. *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 1313-1317
- [30] Horowitz, A.J.; Lum, K.R.; Garbarino, J.R.; Hall, G.E.M.; Lemieux, C.;
Demas, C.R.
Problems Associated with Using Filtration to Define Dissolved Trace Element
Concentrations in Natural Water Samples. *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996)
954-963
- [31] Shiller, A.M.; Taylor, H.E.
Comment on "Problems Associated with Using Filtration to Define Dissolved
Trace Element Concentrations in Natural Water Samples". *Environ. Sci. Technol.*
30 (1996) 3397-3398
- [32] Horowitz, A.J.; Lum, K.R.; Garbarino, J.R.; Hall, G.E.M.; Lemieux, C.;
Demas, C.R.
Response to Comment on "Problems Associated with Using Filtration to Define
Dissolved Trace Element Concentrations in Natural Water Samples". *Environ. Sci.
Technol.* 30 (1996) 3398-3400

- [33] Contado, C.; Blo, G.; Fagioli, F.; Dondi, F.; Beckett, R.
Characterisation of River Po particles by sedimentation field-flow fractionation coupled to GFAAS and ICP-MS. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 120 (1997) 47-59
- [34] Sigg, L.; Xue, H.; Kistler, D.; Schönenberger, R.
Size Fraction (Dissolved, Colloidal and Particulate) of Trace Metals in the Thur River, Switzerland. *Aquatic Geochemistry* 6 (2000) 413-434,
- [35] Benoit, G.; Rozan, T.F.
The influence of size distribution on the particle concentration effect and trace metal partitioning in rivers. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63 (1999) 113-127
- [36] Douglas, G.B.; Hart, B.T.; Beckett, R.; Gray, C.M.; Oliver, R.L.
Geochemistry of Suspended Particulate Matter (SPM) in the Murray-Darling River System: A Conceptual Isotopic/Geochemical Model for the Fractionation of Major, Trace and Rare Earth Elements. *Aquatic Geochemistry* 5 (1999) 167-194
- [37] Ingri, J.; Widerlund, A.; Land, M.; Gustafsson, Ö.; Andersson, P.; Öhlander, B.
Temporal variations in the fractionation of the rare earth elements in a boreal river; the role of colloidal particles. *Chem. Geol.* 166 (2000) 23-45
- [38] Babiarz, C.L.; Hurley, J.P.; Hoffmann, S.R.; Andren, A.W.; Shafer, M.M.; Armstrong, D.E.
Partitioning of Total Mercury and Methylmercury to the Colloidal Phase in Freshwaters. *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 4773-4782
- [39] Ran, Y.; Fu, J.M.; Sheng, G.Y.; Beckett, R.; Hart, B.T.
Fractionation and Composition of Colloidal and Suspended Particulate Materials in River Waters. *Chemosphere* 41 (2000) 33-43
- [40] Benoit, G.; Oktay-Marshall, S.D.; Cantu, A.; Hood, E.M.; Coleman, C.H.; Corapcioglu, M.O.; Santschi, P.H.
Partitioning of Cu, Pb, Ag, Zn, Fe, Al and Mn between filter-retained particles, colloids, and solution in six Texas estuaries. *Mar. Chem.* 45 (1994) 307-336
- [41] Dai, M.H.; Martin, J.M.
First data on trace metal level and behaviour in two major Arctic river-estuarine systems (Ob and Yenisey) and in the adjacent Kara Sea, Russia. *Earth Planet. Sci. Lett.* 131 (1995) 127-141
- [42] Sigleo, A.C.; Means, J.C.
Organic and Inorganic Components in Estuarine Colloids: Implications for Sorption and Transport of Pollutants. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 112 (1990) 123-147
- [43] Sañudo-Wilhelmy, S.A.; Rivera-Duarte, I.; Flegal, A.R.
Distribution of colloidal trace metals in the San Francisco Bay estuary. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60 (1996) 4933-4944

- [44] Muller, F.L.L.
Measurement of electrokinetic and size characteristics of estuarine colloids by dynamic light scattering spectroscopy. *Anal. Chim. Acta* 331 (1996) 1-15
- [45] Kraepiel, A.M.L.; Chiffoleau, J.-F.; Martin, J.-M.; Morel, F.M.M.
Geochemistry of trace metals in the Gironde estuary. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61 (1997) 1421-1436
- [46] Eyrolle, F.; Charmasson, S.
Ultrafiltration of large volumes for the determination of colloiddally bound artificial radionuclides in natural waters. *Applied Radiation and Isotopes* 52 (2000) 927-936
- [47] Zwolsman, J.J.G.; van Eck, B.T.M.; van der Weijden, C.H.
Geochemistry of dissolved trace metals (cadmium, copper, zinc) in the Scheldt estuary, southwestern Netherlands: Impact of seasonal variability. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61 (1997) 1635-1652
- [48] Gustafsson, Ö; Widerlund, A.; Andersson, P.S.; Ingri, J.; Roos, P.; Ledin, A.
Colloid dynamics and transport of major elements through a boreal river - brackish bay mixing zone. *Mar. Chem.* 71 (2000) 1-21
- [49] Porcelli, D.; Andersson, P.S.; Baskaran, M.; Wasserburg, G.J.
Transport of U- and Th-series nuclides in a Baltic shield watershed and the Baltic sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65 (2001) 2439-2459
- [50] Martin, J.-M.; Dai, M.H.; Cauwet, G.
Significance of colloids in the biochemical cycling of organic carbon and trace metals in the Venice Lagoon (Italy). *Limnol. Oceanogr.* 40 (1995) 119-131
- [51] Gustafsson, Ö.; Nilsson, N.; Bucheli, T.D.
Dynamic Colloid-Water Partitioning of Pyrene through a Coastal Baltic Spring Bloom. *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 4001-4006
- [52] Wen, L.S.; Stordal, M.C.; Tang, D.; Gill, G.A.; Santschi, P.H.
An ultraclean cross-flow ultrafiltration technique for the study of trace metal phase speciation in seawater. *Mar. Chem.* 55 (1996) 129-152
- [53] Sherrell, R.M.; Field, M.P.
Dissolved and particulate Fe in a hydrothermal plume at 9°45'N, East Pacific Rise: Slow Fe(II) oxidation kinetics in Pacific plumes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64 (2000) 619-628
- [54] Guo, L.D.; Coleman, C.H.; Santschi, P.H.
The Distribution of Colloidal and Dissolved Organic Carbon in the Gulf of Mexico. *Mar. Chem.* 45 (1994) 105-119

- [55] Ludwig, U.; Neumann, V.; Grischek, T.; Nestler, W.
Application of Ultrafiltration for Characterization of the DOC of Elbe River Water. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 25 (1997) 71-78
- [56] Ludwig, U.; Grischek, T.; Nestler, W.; Neumann, V.
Behaviour of Different Molecular-weight Fractions of DOC of Elbe River Water during River Bank Infiltration. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 25 (1997) 145-150
- [57] Zänker, H.
A Separation and Detection Scheme for Environmental Colloids. Report FZR-285, Annual Report 1999 of Institute of Radiochemistry, Forschungszentrum Rossendorf, Rossendorf 2000, p. 73
- [58] Zänker, H.; Richter, W.; Brendler, V.; Nitsche, H.
Colloid-borne uranium and other heavy metals in the water of a mine drainage gallery. *Radiochim. Acta* 88 (2000) 619-624
- [59] Zänker, H.; Moll, H.; Richter, W.; Brendler, V.; Hennig, C.; Reich, T.; Kluge, A.; Hüttig, G.
The colloid chemistry of acid rock drainage solution from an abandoned Zn-Pb-Ag mine. *Appl. Geochem.* 17 (2002) 633-648
- [60] Zänker, H.; Richter, W.; Hüttig, G.
Scavenging and immobilization of trace contaminants by colloids in the waters of abandoned ore mines. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 217 (2003) 21-31
- [61] 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 1984, p. 93-116
- [62] Ford, N.C.
Light Scattering Apparatus. In: Pecora, R. (ed.), *Dynamic Light Scattering: Applications of PCS*, Plenum Press, New York 1985, p.7-58
- [63] Tscharnuter, W.
Photon Correlation Spectroscopy in Particle Sizing. In: Meyers, R.A. (ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester 2000, p. 5469-5485
- [64] Instruction Manual for BI-9000AT Digital Autocorrelator. Brookhaven Instruments Corporation, Holtsville, NY (USA), 1998
- [65] Provencher, S.W.
A Constrained Regularization Method for Inverting Data Represented by Linear Algebraic or Integral Equations. *Computer Physics Communications* 27 (1982) 213-227

- [66] Grabowski, E.F.; Morrison, I.D.
Particle Size Distributions from Analyses of Quasi-Elastic Light-Scattering Data.
In: Dahneke, B.E. (ed.), Measurement of Suspended Particles by Quasi - Electric
Light Scattering, Wiley-Interscience, New York etc. 1983, p. 199-236
- [67] Ross, S.; Morrison, I.D.,
Colloidal Systems and Interfaces. John Wiley & Sons, New York 1988
- [68] Roberts, W.L.; Rapp, G.R., Jr.; Campbell, T.J.
Encyclopedia of Minerals – Second Edition. Van Nostrand Reinhold Co., New York
1990
- [69] Salim, R.; Cooksey, B.G.
The effect of centrifugation on the suspended particles of river waters. *Wat. Res.*
15 (1981) 835-839
- [70] Bernhard, G.; Geipel, G.; Brendler, V.; Nitsche, H.
Uranium speciation in waters of different uranium mining areas. *J. Alloys Comp.*
271-273 (1998) 201-205
- [71] Stumm, W.
Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and
Particle-Water Interface in Natural Systems. Wiley-Interscience 1992
- [72] Kaplan, D.I.; Hunter, D.B.; Bertsch, P.M.; Bajt, S.; Adriano, D.C.
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) 1186-1889
- [73] Buffle, J.; Wilkinson, K. J.; Stoll, S.; Filella, M.; Zhang, J.
A Generalized Description of Aquatic Colloidal Interactions: The Three-colloidal
Component Approach. *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 2887-2899
- [74] George, S.; Steinberg, S.M.; Hodge, V.
The concentration, apparent molecular weight and chemical reactivity of silica from
groundwater in Southern Nevada. *Chemosphere* 40 (2000) 57-63
- [75] Nomizu, T.; Goto, K.; Mizuike, A.
Electron microscopy of nanometer particles in freshwater. *Anal. Chem.*
60/23 (1988) 2653-2656
- [76] Wilkinson, K.J.; Stoll, S.; Buffle, J.
Characterization of NOM-colloid aggregates in surface waters: Coupling
transmission electron microscopy staining techniques and mathematical modelling.
Fres. J. Anal. Chem. 351 (1995) 54-61

- [77] Tiller, C.L.; O'Melia, C.R.
Natural organic matter and colloidal stability: models and measurements. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 73 (1993) 89-102
- [78] Kretzschmar, R.; Holthoff, H.; Sticher, H.
Influence of pH and Humic Acid on Coagulation Kinetics of Kaolinite: A Dynamic Light Scattering Study. *J. Coll. Interf. Sci.* 202 (1998) 95-103
- [79] Schwarz, S.; Lunkwitz, K.; Keßler, B.; Spiegler, U.; Killmann, E.; Jaeger, W.
Adsorption and stability of colloidal silica. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 163 (2000) 17-27
- [80] Droppo, I.G.; Ongley, E.D.
Flocculation of suspended sediment in rivers of southeastern Canada. *Wat. Res.* 28 (1994) 1799-1809
- [81] Droppo, I.G.
Rethinking what constitutes suspended sediment. *Hydrol. Process.* 15 (2001) 1551-1564
- [82] Bungartz, H.; Shteinman, B.; Thiele, M.; Parparov, A.
Modelling of flow and suspended sediment transport in the Jordan River. *Arch. Hydrobiol. Spec. Issues Advanc. Limnol.* 55 (2000) 283-299
- [83] Prochnow, D.; Engelhardt, C.; Bungartz, H.
On the settling velocity distribution of suspended sediments in the Spree River. *Arch. Hydrobiol. Spec. Issues Advanc. Limnol.* 47 (1996) 389-400

Danksagung

Die Autoren danken Frau C. Fröhlich für die Mitwirkung an der Aufarbeitung der Proben und Frau U. Schäfer für die zahlreichen ICP-MS- und AAS-Analysen. Der Dank der Autoren gilt weiterhin Frau E. Christalle für die Anfertigung der REM-Aufnahmen und die Durchführung der EDX-Analysen.

Herrn Prof. G. Bernhard danken wir für seine wertvollen Hinweise im Verlaufe der Erstellung des vorliegenden Berichtes.