

Verteilung von Spurenmetallen zwischen Lösung und Feststoffen – aktuelle Fragen der Gewässergüte-Praxis an die Sedimentforschung

Distribution of Trace Metals between Solution and Particulates – Current Questions to Sediment Research from Water Quality Practice

Ulrich Förstner, Wolfgang Calmano und Jürgen Schoer*

Summary

Increasing problems with contaminated dredged substances have led to the questions how sediment composition is related to waste water quality and how its evolution can be predicted from water analyses. Evaluation of current literature and own research suggests that there are many factors affecting the distribution of trace metals between solution and particulates in aquatic systems: (i) chemical form of metal inputs both from natural and civilisational sources; (ii) conditions in the aqueous phase (pH, redox, ionic strength, organic complexing substances, biological activity, temperature); (iii) concentration and composition of particulate matter, mainly with respect to surface-active phases and grain size distribution. At present it seems that calculations of equilibrium data (i.e. K_D -factors of solid/solution partition coefficients) are inadequate to reflect natural conditions, because of the complexity of interactive mechanisms and, in particular, due to the lack of data on reactions kinetics of sorption/desorption processes in multi-components systems.

Zusammenfassung

Zunehmende Probleme mit verschmutztem Baggergut haben Fragen über den Zusammenhang zwischen Sedimentbelastung und Abwasserqualität sowie über mögliche Berechnungsverfahren zur Ableitung der Sedimentzusammensetzung aus Wasseranalysendaten aufgeworfen. Eine Auswertung der aktuellen Literatur und eigene Untersuchungen deuten darauf hin, daß die Verteilung von Spurenmetallen zwischen Lösung und Feststoffen von einer Vielzahl von Faktoren beeinflußt wird: (i) Chemische Form der Metalleinträge sowohl aus natürlichen als auch zivilisatorischen Quellen; (ii) Bedingungen in der wäßrigen Phase (pH, Redox, Ionenstärke, organische Komplexbildner, biologische Aktivität, Temperatur); (iii) Konzentration und Zusammensetzung der Feststoffe, vor allem hinsichtlich der bindungsaktiven Oberflächenphasen und des Korngrößenaufbaus. Gegenwärtig scheint eine Berechnung von Gleichgewichtsdaten (hier: K_D -Faktoren, fest/gelöst-Verteilungskoeffizienten) die natürlichen Bedingungen nicht befriedigend wiedergeben zu können; die Gründe liegen in der Komplexität der Wechselwirkungsmechanismen und vor allem im Mangel an Daten über die Reaktionskinetik von Sorptions-/Desorptionsprozessen in Mehrkomponentensystemen.

1 Einleitung

Die Gewässergüte-Politik steht derzeit vor einem offenkundigen Dilemma: Auf der einen Seite können Erfolge bei der Verringerung von Schadstoffen in Oberflächengewässern, z. B. im Rhein, verzeichnet werden; auf der anderen Seite nehmen die Probleme bei der Beseitigung von Gewässersedimenten eher zu, insbesondere nachdem die Ablagerung von

* Prof. Dr. U. Förstner, Dr. W. Calmano, Dr. J. Schoer, Technische Universität Hamburg-Harburg, Arbeitsbereich Umweltschutztechnik, Eissendorfer Straße 38, D-2100 Hamburg 90.

Baggergut auf landwirtschaftlich genutzten Flächen durch die Grenzwerte der Abfall- und Klärschlammverordnung [1] in den meisten Fällen ausgeschlossen ist. Bereits 1981 wies die Bundesanstalt für Gewässerkunde auf die Verbindung zwischen den Schadstoffeinträgen durch Abwässer und der Sedimentproblematik hin und gab zu bedenken [2] Deponierungszwang für Baggergut hieße, die Folgekosten unzureichender Abwasserbehandlung bei den öffentlichen Haushalten zu sozialisieren Anlässlich eines Baggergutseminars in Hamburg führte der Vertreter des Umweltbundesamtes diesen Gedanken weiter [3] es erscheint diskussionswert, in die Berechnung der Abwasserabgabe die Behandlungskosten des Sediments einzubeziehen Im Zusammenhang mit diesen anlaufenden Überlegungen hat u. a. die Länderarbeitsgemeinschaft Wasser an den Fachausschuß „Gewässersedimente“ der Fachgruppe Wasserchemie in der GdCh die Frage gerichtet, mit welchen Anreicherungen im Sediment z. B. bei den derzeitigen Konzentrationen von Schwermetallen in den Gewässern zu rechnen ist¹⁾. Die ersten Diskussionen in diesem Ausschuß haben gezeigt, daß eine gründliche Aufarbeitung und ein Vergleich der wissenschaftlichen Daten sowie ggf. eine Erweiterung durch gezielte Untersuchungen notwendig sind, bevor auf diese Frage eine Antwort gegeben werden kann. In diesem Beitrag soll am Beispiel der Spurenmetallverteilung in Fließgewässern untersucht werden, ob es möglich ist, mit Hilfe von Verteilungskoeffizienten Voraussagen über die Entwicklung der Sedimentqualität zu machen. In diesem Zusammenhang ist es notwendig, auf die Prozesse und Faktoren näher einzugehen, welche das Verhältnis zwischen gelösten und partikulär gebundenen Stoffen beeinflussen.

2 Herkunft und Form des Schwermetalleintrags

Bei der Betrachtung der Wechselwirkungen zwischen gelösten und festen Metallspezies in Gewässern sollte man zunächst feststellen, daß die Verteilung der einzelnen Metalle auf die verschiedenen Phasen entscheidend durch ihre Herkunft geprägt wird. Die Masse der natürlichen feststoffgebundenen Metalle aus dem Gesteinsabrieb und der Bodenerosion verläßt diese Phasen niemals auf dem Weg von dem Eintragsort bis zur endgültigen Ablagerung. Ähnliches gilt vermutlich für die Metalle in Staubpartikeln und teilweise auch an Abwasserschwebstoffen, zumindest in der kurzen Zeitspanne des Transports in einem Fließgewässer. Während jedoch in unbelasteten Flußsystemen (z. B. Amazonas und Mississippi [4, 5]) über 80 % von Cd, Cr, Cu, Fe, Pb und Zn an Feststoffen transportiert werden, verschiebt sich in stärker verschmutzten Systemen (Beispiele aus den U.S.A. und der Bundesrepublik Deutschland [6, 7]) der Metalltransport – insbesondere von Cd, Cu und Zn – stärker in das wäßrige Medium [8].

Wichtig ist auch der Beitrag aus atmosphärischen Emissionen, vor allem in den industriellen Ballungsgebieten. In einer jüngeren Erhebung für die Stadt Hamburg wurde geschätzt, daß aus 34 Direkteinleitern (24 Industriebetriebe und 10 kommunale Klärwerke, Pumpstationen und Sielausläufe) jährlich 0,41 t Cd, 41 t Cu und 9 t Pb in die Elbe

¹⁾ Die gleiche Problematik stellt sich z. Z. für den Arbeitskreis „Sedimentforschung“ des Ausschusses „Radioökologie“ in der Strahlenschutzkommission bei der Frage nach der Verwendbarkeit von K_D -Faktoren (fest-gelöst) von Radionukliden in den „Allgemeinen Berechnungsgrundlagen für die Bestimmung der Strahlenexposition durch radioaktive Einleitungen in Oberflächengewässer“.

eingetragen werden, während eine Hochrechnung über die Staubbiederschläge (Regen und Mischwasser) einen Eintrag von 0,14 t Cd, 25 t Cu und 18 t Pb ergibt [9]. In den meisten Fällen sind die Belastungspfade schwer zu quantifizieren, die über feuchte und trockene Niederschläge auf Böden und kommunale Flächen, Bodenerosion und Regenabspülungen erhöhte Schwermetallmengen in den Vorfluter eintragen [10].

3 Austauschvorgänge zwischen Lösung und Feststoffen

Die gelösten Komponenten, die an Wechselwirkungen mit den Feststoffphasen in natürlichen Gewässern teilnehmen, umfassen die Metallionen und Metallkomplexe; letztere enthalten sowohl anorganische Liganden als auch vorwiegend niedermolekulare organische Substanzen, die teilweise aus den Porenlösungen der Sedimente nachgeliefert werden. Im Übergangsbereich zwischen Lösung und Feststoffen spielen Metallkolloide eine wichtige Rolle; sie bestehen vor allem aus Eisen- und Manganverbindungen in Kombination mit meist höhermolekularen organischen Substanzen. Die Feststoffphasen im Gewässer enthalten Ton-, Carbonat-, Quarz- und Feldspatminerale aus dem Gesteinsabrieb und aus Böden organische Substanzen unterschiedlicher Herkunft (u. a. Abwasserschwebstoffe) sowie – meist in geringerem Umfang – im Wasserkörper gebildete Mineralpartikel. Im allgemeinen sind die detritischen Mineralkörner mit Überzügen aus Eisen- und Manganoxiden bzw. einem organischen Film versehen; in diesem besonders reaktiven Bereich spielen sich die meisten Wechselwirkungen wie Bindung und Mobilisierung mit gelösten und kolloidalen Metallkomponenten ab [11].

3.1 Fällung und Sorption

Fällungs-Neubildungen, in erster Linie solche von Hydroxiden, Sulfiden und Carbonaten, finden innerhalb des Fließwegs (z. B. Abwasser – Kläranlage – Vorfluter) bei Überschreitungen der entsprechenden Löslichkeitsprodukte statt. Dabei ist eine Vielzahl von Faktoren zu berücksichtigen, so daß Löslichkeitsdaten, wie sie an reinen Einzelsystemen gewonnen wurden, nur orientierende Hinweise auf die Verhältnisse in natürlichen Gewässern geben können. Die Einbeziehung weiterer Lösungskomponenten in diese Systeme, z. B. von Silicium und Phosphor, und die Miterfassung von komplexen Verbindungen haben die Diskrepanz zwischen den berechneten Löslichkeitsdaten und den in der Natur beobachteten Verhältnissen bei einigen Metallen verringert. Dennoch gibt es bislang kein Einvernehmen über die Frage, wie hoch der Anteil von Sorptions- bzw. Fällungsvorgängen bei der

Tabelle 1. Limitierung der gelösten Metallkonzentrationen in der Maas bei Tailfer (nach [13]).

Element	gemessen µg/l	berechnet µg/l	für limitierende Verbindung
Blei	6	3	$Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$
Kupfer	16	14	$Cu_2(CO_3)(OH)_2$
Zink	39	20	$ZnSiO_4$
Cadmium	0,8	10	$CdCO_3$

Metalleliminierung aus wäßrigen Lösungen ist [12]. Während für eine Reihe von Metallbeispielen die Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Flußwasserkonzentrationen relativ gut ist (Tabelle 1 nach Wollast [13]) und die Gleichgewichtseinstellung weitgehend durch Fällungsprozesse erklärt werden kann, ergibt dieser Vergleich für andere Metalle, z. B. Cd in Tabelle 1, einen Hinweis, daß noch andere Mechanismen im Gewässer wirksam sind, die eine bestimmte Konzentration vor allem zu geringeren Werten hin beeinflussen können.

Die unter dem Begriff „Sorption“ zusammengefaßten Phänomene, d. h. jene Prozesse an Feststoffoberflächen, die nicht direkt durch eine „Ausfällung“ aus der Lösungsphase charakterisiert werden können, weisen vor allem in ihrer zeitlichen Entwicklung Unterschiede auf. Bild 1 zeigt die Sorptionskinetik verschiedener Radionuklide an Weserschwebstoffen [14]. Es lassen sich vier verschiedene Verläufe der Sorption als Funktion der Zeit unterscheiden:

- bei *Ce* und *Ru* ist ein schneller Anstieg der aus der wäßrigen Phase entfernten Aktivität und ein frühes Erreichen des Gleichgewichtszustandes zu beobachten;
- *Mn* und *Co* werden signifikant langsamer aus der wäßrigen Phase entfernt, ein Gleichgewicht stellt sich nach etwa 10tägiger Kontaktzeit ein, wobei der größte Teil der in der Ausgangslösung vorhandenen Aktivität an die Feststoffe sorbiert ist;
- *Cs* erreicht den Gleichgewichtszustand relativ schnell; der Anteil der am Schwebstoff festgelegten Aktivität ist jedoch deutlich geringer;
- *Sr* wird kaum adsorbiert, allerdings wurde im Meßzeitraum von 29 Tagen offenbar der Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht.

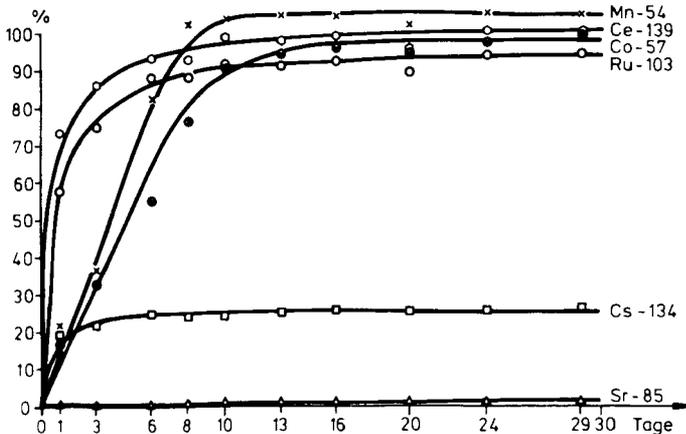


Bild 1. Sorptionskinetik verschiedener Radionuklide an Weserschwebstoffen ([14] in Zusammenarbeit mit dem Isotopenlaboratorium der Bundesforschungsanstalt für Fischerei).

Die unterschiedlichen Sorptionsverläufe lassen sich darauf zurückführen, daß Ce und Ru im Gegensatz zu den übrigen Nukliden offenbar sehr rasch hydrolysieren und Kolloide bilden. Diese aus den chemischen Eigenschaften der Elemente abgeleitete Vermutung wurde dadurch erhärtet, daß in einem Blindversuch, bei dem der Schwebstoff aus dem Wasser entfernt worden war, ebenfalls eine Abnahme der Aktivität in der wäßrigen Phase auftrat. Mn und Co, die als zweiwertige Kationen eingebracht wurden, sind bei ihrer Adsorption sowohl unter elektrostatischen als auch chemischen Gesichtspunkten gegenüber dem einwertigen Cs bevorzugt. Die geringe Adsorption des ebenfalls zweiwertigen Sr weist darauf hin, daß elektrostatische Bindungen weit überwiegen. Die Wechselwirkung zwischen Cs und den vorhandenen Oberflächen erschöpft sich neben einem geringen Betrag elektrostatischer Adsorption in seinem Einbau in Gitterplätze des Tonminerals *Illit* [14].

Diese Vorgänge werden durch die jeweiligen Gewässerbedingungen beeinflusst, d. h. durch pH-Wert, Redoxverhältnisse, Ionenstärke und die Konzentration an gelösten, natürlichen oder synthetischen Komplexbildnern. Insbesondere gilt dies für konkurrierende Ionen; z. B. ist die Sorption von Cs im marinen Milieu geringer als in Süßwasserverhältnissen.

Die Mitfällung an Hydroxiden und Carbonaten, durch die an den Oberflächen sorbierte Schwermetallkationen fester und teilweise in die Partikel mit eingebunden werden, wird als spezifischer und besonders wirksamer Prozeß bei der Begrenzung der Metallkonzentrationen in den aquatischen Lebensräumen angesehen [15]. Zumindest für die Bindung an Eisenoxidhydraten gibt es Hinweise, daß grundsätzlich kein Unterschied im Bindungsvermögen für gelöste Metalle zwischen den Prozessen der „Sorption“ und „Kopräzipitation“ besteht; es ist nahezu dasselbe, gleichgültig ob der Fällungsvorgang in der Lösung stattfindet oder ob bereits ausgefällte Oxide zugegeben werden [16, 17]. Die Frage, ob die Sorption von Metallen als physikalischer Mechanismus mit elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Oberflächenladungen an den Feststoffen und Ionen oder im Sinne einer Oberflächenkomplexierung aufzufassen ist, spielt für die sorbierten Metallmengen an natürlichen Substraten eine zweitrangige Rolle [18], ist aber für die Stabilität der Bindung von entscheidender Bedeutung. Interpretiert man die Sorptionsvorgänge als Oberflächenkomplexierungen, bei denen je nach Intensität eine unterschiedliche Anzahl von Protonen freigesetzt wird, so kann die Position der Sorptionskurve eines bestimmten Metalls im pH-Spektrum als Maß für seine Bindungsfestigkeit gelten [19]. Man kann zur Deutung dieser Vorgänge auch das Hydrolyse-Adsorptionsmodell von *James* u. *Healy* [20] heranziehen: es besagt, daß bei konstantem pH die Adsorption eines Metallions umso größer ist, je größer die Hydrolysekonstante für die Anlagerung der ersten OH-Gruppe an das betreffende Metallion ist. Wie *Huang* und Mitarbeiter für SiO_2 , Al_2O_3 und andere Bodenkomponenten zeigen konnten, nimmt die Adsorption in der Reihenfolge $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd}$ ab [21].

Im allgemeinen wird die Kinetik von Sorptionsprozessen von zwei oder mehr Stufen bestimmt. In den wenigen Fällen, in denen solche Untersuchungen vorgenommen wurden (z. B. *Benjamin* u. *Leckie* [22]), konnte gezeigt werden, daß eine schnelle und nahezu vollständige Metallaufnahme innerhalb weniger Minuten stattfindet. Daran anschließend folgt in einem zweiten und evtl. weiteren Schritten eine wesentlich langsamere Aufnahme, die sich über Tage bzw. Wochen und Monaten hinstreckt. Der erste Effekt läßt sich als reine Sorption an der Partikeloberfläche beschreiben, während die folgenden Stufen auf einen Transport in das Partikelinnere, z. B. Einlagerung in Zwischengitterschichten von

Tonmineralien, hindeuten. Bild 2 zeigt am Beispiel von Schwebstoffen in Rheinwasser die Sorptionskinetik für Cs-137 [23].

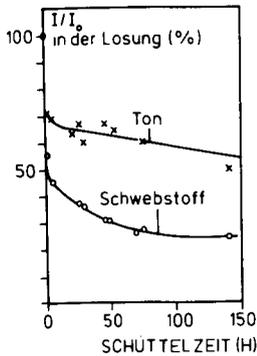


Bild 2. Sorptionskinetik von Cs-137 an Rheinschwebstoffen und Ton [23]. Die Impulsrate in der Lösung ist als Funktion der Kontaktzeit aufgetragen.

3.2 Einfluß der Substratmenge

Die Lage der Sorptionskurve im pH-Spektrum ist kein absolutes Maß für die Bindungsintensität; diese hängt vielmehr von der Konzentration des betreffenden Substrats ab, z. B. von der Suspensionsdichte in einem Oberflächengewässer. Man kann dies damit erklären, daß eine bestimmte Feststoffkomponente nur eine relativ geringe Zahl von sog. „Hochenergie-Sorptionsplätzen“ besitzt (amorphes Eisenoxidhydrat z. B. weniger als 0,1 % der gesamten Sorptionsplätze [17]), an denen Schwermetalle besonders stabil gebunden werden. Mit der Zunahme der Feststoffkonzentration steht eine entsprechend größere Zahl dieser Plätze für die Bindung der Schwermetalle zur Verfügung. Bild 3, in dem die „Adsorptionsgleichgewichtskonstante K_e “ (entsprechend der Stabilitätskonstante einer Verbindung) gegen die „Adsorptionsdichte Γ “ in dem System Cadmium/amorphes Eisenoxidhydrat aufgetragen ist [19], zeigt deutlich, daß die Bindungsfestigkeit mit zunehmender

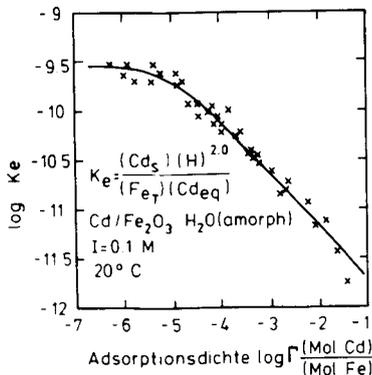


Bild 3. Adsorptionsgleichgewichtskonstanten (K_e) für das System Cadmium/amorphes Eisenoxidhydrat als Funktion der Adsorptionsdichte [19].

der Metallbeladung abnimmt. Die Konstante K_c liegt bei geringen Beladungsdichten bei maximal $-9,5$ ($\log K_c$); bei hohen Belastungen mit Cd bzw. bei geringen Schwebstoffgehalten muß demnach insgesamt betrachtet mit geringeren Bindungsfestigkeiten gerechnet werden.

3.3 Einfluß mobilisierender Faktoren und Verdrängungsvorgänge

Sedimentgebundene Schadstoffe sind dem Gewässer und dessen biologischen Systemen nicht für alle Zeiten entzogen. Im Gegenteil – gerade dort, wo solche Anreicherungen unter den Einfluß veränderter äußerer Bedingungen gelangen, besteht die Möglichkeit einer umso intensiveren Einwirkung auf die Gewässerökologie. Prozesse, durch die eine Freisetzung von Metallen oder (was im allgemeinen der wichtigere Vorgang ist) eine verminderte Bindung bzw. Adsorption bewirkt wird, sind u. a. [24]: (1) Saure Wässer, lokal aus Minenabwässern, allgemein durch sauren Niederschlag; (2) erhöhte Salzgehalte, vor allem in Flußmündungen, teilweise auch bereits in salzbelasteten Flüssen [25]; (3) Veränderungen der Redoxbedingungen, z. B. bei der Belüftung anoxischer Sedimente; (4) ein verstärkter Eintrag von natürlichen und synthetischen organischen Komplexbildnern in ein Gewässer, z. B. mit dem Waschmittelphosphatersatzstoff Nitrilotriacetat [26].

Es scheint, als ob die natürliche gelöste organische Substanz in Binnen- und Küstengewässern keinen wesentlichen Beitrag zur Metallspezies in der Lösungsphase leistet, außer für Cu [27, 28]. In Versuchen an Sandfiltersäulen, bei denen Cu und Zn zusammen mit Huminsäuren zudosiert wurden, war Cu überwiegend komplexiert und konnte sich so teilweise den Wechselwirkungen mit dem Filtermaterial entziehen, während Zn überwiegend als hydratisiertes Ion stärker in den Filtersanden festgehalten wurde [29]. Aus ähnlichen Versuchsanordnungen ergab sich, daß Cd teilweise durch höhere Cu-Dosierungen von den Feststoffen verdrängt wurde; durch Zugabe von Huminsäuren und eine entsprechende Komplexierung verminderte sich dieser Verdrängungseffekt [30]. Diese Untersuchungen bei relativ hohen Schwermetallkonzentrationen machten deutlich, daß die Wechselwirkung mit den Feststoffoberflächen nachhaltig durch die gelöste Schwermetallspezies beeinflusst wird. Bei starken synthetischen Komplexbildnern wie NTA werden Effekte auf die Metallsorption an natürlichen Gewässersedimenten bzw. -schwebstoffen bereits unterhalb $50 \mu\text{g/l}$ beobachtet [31].

3.4 Reversibilität der Sorption

Bei Untersuchungen der Sorptions-/Desorptionsvorgänge an natürlichen Substraten, z. B. an Gewässersedimenten, hat sich gezeigt, daß diese Prozesse teilweise irreversibel sind. An einem marinen Küstensediment haben *Lion* u. a. [32] nachgewiesen, daß der bei einer Erhöhung des pH-Wertes angelagerte Cd-Anteil nach einer Rückführung des pH-Werts auf die Ausgangsbedingungen nach vier Tagen nahezu wieder vollständig freigesetzt wurde, während von der adsorbierten Pb-Menge auch nach 11 Tagen nur ca. 10 % desorbiert werden konnten. Darüber hinaus spielt auch die Zeitdauer des Kontakts zwischen der metallhaltigen Lösung und den Feststoffen eine Rolle. Die Tabelle 2 (nach *Salomons* [33]) zeigt, daß mit zunehmenden Behandlungszeiten der durch NaCl-haltige Lösungen (hier in Meerwasserkonzentration) extrahierbare Anteil von zuvor adsorbiertem Cd und Zn deut-

Tabelle 2. Diagenese der Metallbindung an Sedimenten – nicht-desorbierbare Cadmium- und Zinkanteile nach NaCl-Behandlung [33].

Adsorptionszeit:	1 Tag	3 Tage	8 Tage	24 Tage	60 Tage
Cadmium	24 %	30 %	33 %	37 %	40 %
Zink	60 %	67 %	70 %	74 %	88 %

lich abnimmt. Offensichtlich hat ein Einbau in festere Bindungspositionen, z. B. in Zwischenschichtlagen von Tonmineralien, stattgefunden.

Im Prinzip verläuft die Adsorption an organischen Oberflächen ähnlich wie bei den anorganischen Substraten. Nach einer Schätzung von *Rashid* [34] entfällt bei Humussubstanzen von einer Gesamtbindungsmenge von 200 bis 600 mval Metall/100 g Humus ca. ein Drittel auf austauschbare Anteile, zwei Drittel der Positionen bewirken eine nichtaustauschbare Metallkomplexierung. Bei einem sedimentähnlichen Modellsubstrat, bestehend aus Zellwänden der Alge *Scenedesmus quadricauda*, an dem wir mehrere Versuchsserien zur Metallsorption unter verschiedenen Umweltbedingungen durchgeführt haben [35, 36], dürfte ein Teil der Metallgehalte durch koordinative Bindung in Form von Chelatkomplexen festgelegt sein; andere Metallanteile an der Oberfläche sind an austauschbaren Sorptionsplätzen gebunden. Ein wichtiges Ergebnis bei diesen Untersuchungen war, daß Sorption und Desorption von Schwermetallen von der Konzentration der Algenzellwände in der Suspension abhängen. Bei den Adsorptionsvorgängen wurden lediglich für Cd und Ni Unterschiede beobachtet, wo bei niedrigen Zellwandkonzentrationen (100 mg/l) nur 75 % des Cd-Gehalts und 85 % des Ni-Gehalts in der Lösung sorbiert wurden; bei höheren Zellwandanteilen (über 500 mg/l) wurden alle untersuchten Metalle zu 100 % adsorbiert. Stärker ausgeprägt ist der Einfluß der Suspensionskonzentration für die Desorptionsprozesse, bei denen für die Daten in Bild 4 die metalldotierten Algenzellwände mit Elbewasser bei pH 5 behandelt wurden. Cu wird überhaupt nicht mehr desorbiert, auch nicht bei niedrigen Zellwandkonzentrationen. Cd, Ni und Zn werden unterschiedlich desorbiert; mit steigenden Zellwandkonzentrationen im Adsorptionsversuch nimmt die Desorbierbarkeit

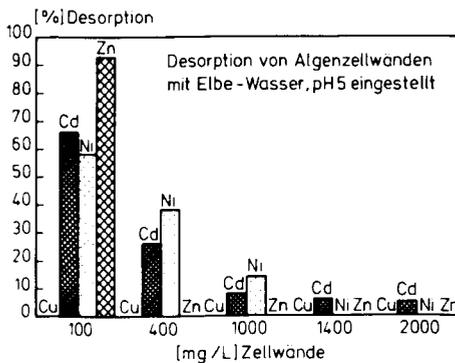


Bild 4. Desorption verschiedener Schwermetalle von Algenzellwänden durch Elbewasser bei pH 5 (eingestellt) als Funktion der Zellwandkonzentration im vorangegangenen Adsorptionsversuch.

von Zn rasch ab (bereits bei 400 mg Zellwände/l nicht mehr desorbierbar), während Cd auch bei hohen Zellwandkonzentrationen (bis 2 g/l) noch signifikant durch die pH-5-Lösung freigesetzt wird. Diese Versuche bestätigen die Befunde an Eisenoxidhydrat (s. 3.3) und geben einen Hinweis auf die Limitierung von metallspezifischen Sorptionsplätzen, durch die bei steigenden Lösungs-/Feststoffverhältnissen nicht nur die Anteile sondern auch die Bindungsfestigkeit eines bestimmten Elements abnehmen.

4 Einfluß der Feststoffeigenschaften

4.1 Korngrößeneffekte

Der Einfluß der Sediment-Korngrößenverteilung auf die Konzentration an Metallen ist seit langem bekannt [37, 38], so daß auf eine ausführliche Diskussion dieses Effektes verzichtet werden kann. Um die Größenordnung dieser Einflüsse zu quantifizieren, ist in der Tabelle 3 die Korngrößenabhängigkeit der Verteilungskoeffizienten verschiedener Radionuklide dargestellt [39]: Innerhalb des Korngrößenspektrums nicht-sandiger Sedimentproben (2 bis 63 μm) treten je nach Nuklid Unterschiede um mehrere Größenordnungen auf. Trotz des Wissens um die Effekte wird bei der Veröffentlichung von K_D -Faktoren nur sehr selten der Korngrößenbereich der Probe, an der diese Werte ermittelt worden sind, angegeben.

Tabelle 3. K_D -Faktoren verschiedener Radionuklide in Abhängigkeit von der Korngröße (nach [39]).

Korngrößenfraktion (μm)	Gewichts-%	Verteilungskoeffizienten $\times 10^3$							
		^{90}Sr	^{137}Cs	^{104}Ru	^{59}Fe	^{65}Zn	^{60}Co	^{95}Zr	^{144}Ce
Wadden Sea (Niederlande)									
< 4	3.7 %	26	6.2	4.7	540	112	220	670	124
4– 8	8.4 %	0	16	5.2	510	380	430	1220	540
8–16	5.6 %	0	12	7.3	370	490	59	1040	950
16–32	9.5 %	0	5.4	0	53	250	65	66	120
32–64	21.7 %	0	1.6	3.1	76	0	4	42	3
> 64	51.1 %	0	0	0	0	0	6	1	1
Mittelmeer-Sediment									
< 4	6.2 %	5.9	0.5	7.8	63	97	140	160	41
4– 8	39.1 %	9.3	2.3	34	183	140	820	310	147
8–16	36.5 %	7.6	1.4	22	118	150	730	150	82
16–32	15.2 %	2.5	1.3	11	101	140	540	290	73
32–64	3.0 %	15	2.8	41	15	68	380	117	32

4.2 Bindungsaktive Oberflächenphasen

Ob und welche spezifischen Sedimentphasen für die Anlagerung gelöster Schwermetalle eine besondere Affinität aufweisen, läßt sich vorteilhaft anhand der Verteilung von Schwermetallen auf unterschiedliche Kornfraktionen der Probe ermitteln, da die Variation

schwermetallaffiner Phasen innerhalb eines Korngrößenspektrums ausreichend groß ist und alle Proben aus dem gleichen Milieu stammen, so daß keine Unterschiede bei der Schwermetall-Anlagerung durch sich ändernde Metallkonzentrationen oder -speziationen in der Lösung auftreten.

Neben den sedimentbildenden Mineralien wie Tone, Quarz und Feldspate müssen in solche Betrachtungen auch die Überzüge („Coatings“) über detritische Sedimentbestandteile, die aus organischem Material oder Eisen/Mangan-Oxiden bestehen können, einbezogen werden (s. o.). In Bild 5 ist die Verteilung dieser Coating-Phasen als Funktion der Korngröße am Beispiel einer fluviatil/früh-ästuarinen Sedimentprobe dargestellt [40]. Mehrere solche Verteilungsdaten wurden, ergänzt um die Beträge der spezifischen Oberflächen und den Scandium-Anteil der Korngrößenfraktionen (als Synonym für den Ton-Anteil), einer Faktoranalyse unterzogen [40]. Dabei ergab sich, daß ein Faktor auf Fe-Oxide, C_{org} und die Schwermetalle Cu, Zn, Pb sowie Cd hoch geladen war, während die spezifischen Oberflächenbeiträge, Mn-Oxide und der Ton-Gehalt keinen gemeinsamen Faktor mit den Schwermetall-Konzentrationen bildeten. Dieser Befund deutet darauf hin, daß die Verteilung von Schwermetallen auf die Korngrößenfraktionen von Sedimentproben stark von anlagerungsaktiven Phasen bestimmt wird und bestätigt die Ergebnisse früherer Untersuchungen von Gibbs [4] und Förstner und Patchineelam [41].

Davies-Colley u. a. [42] entwickelten aus Adsorptions-Isothermen gelöster Schwermetalle an reinen Phasen verschiedener Sedimentbestandteile ein Modell für die Feststoff-Speziation von Metallen an Sedimenten, das ebenfalls die große Bedeutung bindungsaktiver Sedimentphasen für die Metall-Fixierung deutlich macht. Auf der Basis eines Sediments von der amerikanischen Westküste ergab sich, daß 80 % des Cd an oxidischen Eisenphasen, 10 % an Mn-Oxiden und 10 % an organischen Coatings gebunden sein sollten, während Cu zu je 50 % an oxidischen und organischen Phasen erwartet wurde. Obwohl das Modell an Proben aus diesem Bereich kalibriert worden war und das Herkunftsmilieu sehr homogene Eigenschaften aufwies, traten bei Kontrollmessungen zwischen errechneten und tatsächlich gemessenen Werten Differenzen von mehreren 100 %

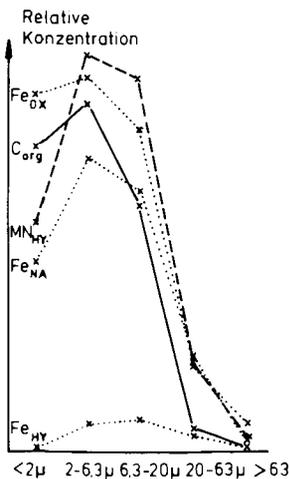


Bild 5. Verteilung oberflächenaktiver Sedimentphasen als Funktion der Korngrößenverteilung [40]. Chemische Extraktionssequenz: HY = Hydroxylammoniumchlorid, pH 2, verd. 1:100, 12 Std. schütteln; OX = Ammoniumoxalat/Oxalsäure, pH 3, verd. 1:100, 24 Std. schütteln; NA = Aufschluß mit konzentrierter Salpetersäure.

auf, so daß selbst auf der Grundlage derart fortgeschrittener Modelle Vorhersagen über die Wechselwirkungen zwischen gelösten und partikulären Phasen nach wie vor mit großen Unsicherheiten behaftet sind.

5 Diskussion

Die generelle Frage, ob mit Hilfe von empirisch ermittelten Verteilungskoeffizienten Prognosen über künftige Sedimentqualitäten gestellt werden können, setzt Antworten auf folgende – wissenschaftlich begründete – Teilfragen voraus:

- Stellt sich an einem bestimmten Punkt der fließenden Welle ein Gleichgewicht zwischen gelösten und partikulär gebundenen Spurenmetallanteilen ein?
- Wenn ja, läßt sich dieses Gleichgewicht aus der Kenntnis der oben besprochenen Vorgänge und Faktoren berechnen?

Im folgenden sind die wichtigsten Faktoren, welche die Verteilung zwischen festen und gelösten Phasen beeinflussen, noch einmal zusammengefaßt:

- (a) Form und Ursprung des Metalleintrags (gelöst oder an Feststoffen gebunden, natürlichen oder anthropogenen Ursprungs);
- (b) Gewässerbedingungen und Speziation in der Lösung (pH-Wert, Redoxverhältnisse, Ionenstärke, mikrobielle Tätigkeit, Konzentration an komplexbildenden Substanzen, Temperatur);
- (c) Hauptmechanismen der Bindung und Freisetzung (Sorption/Desorption, Fällung/Auflösung) sowie Kinetik dieser Vorgänge;
- (d) Zusammensetzung und Konzentration der Feststoffe (bindungsaktive Oberflächenphasen, Korngrößenverteilung).

Ein Gleichgewicht in der fließenden Welle ist vor allem in anthropogen belasteten Systemen nicht zu erwarten, weil die aktuelle Belastung und Zusammensetzung der Lösungsphase mit räumlich und zeitlich nicht vergleichbaren Belastungszuständen der Feststoffe zusammentrifft. Dies gilt z. B. für die Erosion von Sedimenten aus Stauhaltungen, Abschwemmungen aus Regenrückhaltebecken, Abwassereinleitungen aus chemisch unterschiedlichen Systemen bei Eutrophierungszonen. Tatsächlich nehmen auch die Metallfrachten, z. B. im Rhein, in den partikulären und gelösten Phasen unterschiedliche Entwicklungen (z. B. *Malle* u. *Müller* [43], während *Malle* [44] eine Gleichgewichtseinstellung annimmt). Die Schwankungen der gemessenen K_D -Faktoren betragen häufig mehrere Größenordnungen; selbst die über einen längeren Zeitraum gemittelten Verteilungskoeffizienten variieren zwischen 4 Probenentnahmestellen an der Ruhr um den Faktor 2 bei Zn und um den Faktor 4 bei Cd [45].

Mehrere Autoren haben versucht, die Gleichgewichtseinstellungen zwischen gelösten und partikulär gebundenen Metallen für einfache und komplexe Systeme zu berechnen (Oxide [46]; Humussubstanzen [47]; Multiligandensysteme [48]; Sedimente [42]). Einflüsse von Gewässerbedingungen, z. B. Belastung mit Nitrilotriacetat, auf die Sorption von

Metallen an Sedimenten wurden berechnet und mit Labordaten verglichen [31]. Dagegen ist der Einfluß der Feststoffkonzentrationen bisher nur ansatzweise in die Berechnungen aufgenommen worden (Bild 3 [19]). Eine Stufe komplexer und damit nur noch schwer zu berechnen würde das System, sobald die unterschiedliche Zusammensetzung der Feststoffe mit einbezogen wird. Hierbei spielen Korngrößen Aufbau und Veränderungen der bindungsaktiven Oberflächenphasen ebenso wie Form des Eintrags und Vorbelastung der Partikel eine entscheidende Rolle.

Eher versuchstechnische Probleme, die aber bei der Ermittlung von Verteilungskoeffizienten keineswegs unterschätzt werden dürfen, ergeben sich durch die Art der Probenahme und Probenaufbereitung: Durch sie werden zum einen das Material, welches in Laborversuchen zur experimentellen Ermittlung der Verteilungskoeffizienten verwendet wird, beeinflusst und zum anderen die in Felduntersuchungen ermittelten Ergebnisse, die dann der K_D -Berechnung zugrunde gelegt werden. Der Einfluß der Probenbehandlung auf die experimentelle Ermittlung von K_D -Faktoren zwischen Radionukliden und Sedimenten wurde im Detail von *Duursma* [39] untersucht. Als wesentliche Faktoren nennt er die Art der Sedimenttrocknung, welche die Schwebstoff- und Sedimenttextur sowie redoxempfindliche Oberflächenphasen verändert, die Probenlagerung, die über Temperatur und Lichteinflüsse die biologisch beeinflussbaren Anlagerungsparameter beeinflusst, sowie die Entnahmetechnik von Sedimentproben (Greifer, Sauger, Kernentnahme), die Feststoffe liefert, welche teilweise direkt, teilweise nur indirekt über das Porenwasser mit der gelösten Phase in Kontakt stehen [39]. Ähnliche Effekte wurden von anderen Autoren für Schwebstoffe beschrieben. Vor allem die Entnahmetechnik (Filtration, Durchlaufzentrifuge, Schwebstoff-Fallen) führt zu unterschiedlich zusammengesetzten Schwebstoffproben, deren Metall- und Radionuklidgehalte z. T. große Differenzen aufweisen und somit zu verschiedenen K_D -Faktoren führen, wenn man diese Werte zu den Konzentrationen in der gelösten Phase in Beziehung setzt [25, 40, 49, 50]. In Bild 6 und in Tabelle 4 sind einige der genannten Effekte quantitativ dargestellt. In ungünstigen Fällen können Probenahme und Probenbehandlung zu Abweichungen von 1 bis 2 Größenordnungen bei der Bestimmung von K_D -Faktoren führen.

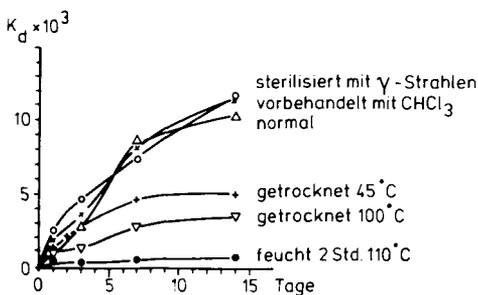


Bild 6. Verteilungskoeffizienten von Co-60 für eine Sedimentprobe aus dem Mittelmeer in Abhängigkeit von Sorptionszeit und Probenvorbehandlung [39].

6 Schlußfolgerungen

Bei den großen Schwankungen der gemessenen K_D -Faktoren, die sowohl probentechnische Probleme als auch die äußerst vielfältigen Prozesse in einem natürlichen Gewässer

Tabelle 4. Einfluß der Trennmethode auf die Berechnung von K_D -Faktoren am Beispiel von Mainwasser (nach [23]).

Element	Verteilungskoeffizient K_D	
	Trennung von Lösung und Feststoffen durch: Zentrifugation	Filtration (0.45 μm)
Arsen	$3.16 \cdot 10^4$	$7.61 \cdot 10^4$
Cer	$6.62 \cdot 10^4$	$3.27 \cdot 10^5$
Cäsium	$4.86 \cdot 10^4$	$5.10 \cdot 10^5$
Chrom	$4.65 \cdot 10^4$	$5.14 \cdot 10^5$
Eisen	$4.63 \cdot 10^4$	$1.90 \cdot 10^6$
Kobalt	$2.74 \cdot 10^4$	$4.07 \cdot 10^4$
Zink	$3.86 \cdot 10^4$	$8.05 \cdot 10^4$

widerspiegeln, scheint es derzeit nicht praktikabel zu sein, weitergehende Berechnungen über die Entwicklung von Sedimentqualitäten auf dieser Basis vorzunehmen. Dies gilt vor allem für Überlegungen, sedimentgebundene Schadstoff-Frachten in die Wasser- und Abwassergesetze oder -verordnungen einzubeziehen. Es stellt sich hier die Frage, ob es nicht sinnvoller wäre, Messungen der Schadstoffkonzentrationen und Schwebstoffzusammensetzungen direkt an den Abläufen von Kläranlagen und anderen punktförmigen Einleitern vorzunehmen. Daneben könnten die Verteilungsgleichgewichte an den noch weniger oder unbelasteten Oberläufen von Fließgewässern bestimmt werden, um so Vergleichsmöglichkeiten mit jeweils aktuellen Situationen in stärker belasteten Bereichen dieser Systeme zu erhalten. Auf dieser Grundlage könnte auch eine weitere praktische Forderung angegangen werden – eine Klassifizierung und Bewertung von Schwebstoffen und Sedimenten bezüglich ihres Belastungszustandes und ihrer Umweltverträglichkeit im Gewässer und bei verschiedenen Beseitigungsverfahren. Ohne solche objektiven Kriterien erscheint es beispielsweise fragwürdig, durch „Umlagerung im Gewässer“ kontaminierte Sedimente zu verteilen und zu verdünnen, anstatt die Schadstoffe entsprechend dem umweltpolitischen Grundsatz am Ort ihres konzentrierten Anfallens zu behandeln.

Literatur

- [1] Klärschlammverordnung – AbfKlärV vom 25. Juni 1982. Bundesgesetzblatt I, S. 734 (1982).
- [2] Bundesminister des Innern: Anhörung zu Cadmium. Protokoll der Sachverständigenanhörung, Berlin, 2. bis 4. November 1981. Block B 2 „Wasserbelastung einschließlich der Sedimente“, S. 5–8 (Dr. H. Knöpp). Umweltbundesamt Berlin 1982.
- [3] Schenkel, W.: Baggergut in der Bundesrepublik Deutschland – Anfall und Beseitigung. Vortrag anlässlich des Seminars des Amtes für Strom- und Hafenbau in Hamburg vom 27.–29. 2. 1984. Berichtsband S. 5–26.
- [4] Gibbs, R. J.: Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon Rivers. Geol. Soc. Amer. Bull. 88, 829–843 (1977).
- [5] Trefry, J. H. u. Presley, B. J.: Heavy metal transport from the Mississippi River to the Gulf of

- Mexico. In: H. L. Windom u. R. A. Duce (Hrsg.) *Marine Pollution Transfer*. S. 39–76. Heath & Co., Lexington, 1976.
- [6] Kopp, J. F. u. Kroner, R. C.: Trace metals in waters of the United States, a five-year summary of trace metals in rivers and lakes of the United States (1. 10. 1962–30. 9. 1967). U. S. Dept. of the Interior, Fed. Wat. Pollut. Control Admin., Cincinnati/Ohio, 1968.
- [7] Heinrichs, H.: Die Untersuchung von Gesteinen und Gewässern auf Cd, Sb, Hg, Tl, Pb und Bi mit der flammenlosen Atomabsorptions-Spektralphotometrie. Dissertation Göttingen 1975. 82 S.
- [8] Salomons, W. u. Förstner, U.: *Metals in the Hydrocycle*. Springer, Berlin, 1984. 349 S.
- [9] Bürgerschaft der Freien und Hansestadt Hamburg: *Umweltpolitisches Aktionsprogramm*. Drucksache 11/3159 v. 30. 10. 1984, S. 17.
- [10] Nriagu, J. O., Kemp, A. L. W., Wong, H. K. T. u. Harper, N.: Sedimentary record of heavy metal pollution in Lake Erie. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 247–258 (1979).
- [11] Förstner, U.: Bindungsformen von Schwermetallen in Sedimenten und Schlämmen: Sorption/Mobilisierung, chemische Extraktion und Bioverfügbarkeit. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 316, 604–611 (1983).
- [12] Brümmer, G.: Ad- und Desorption oder Ausfällung und Auflösung als Lösungskonzentration bestimmende Vorgänge im Boden. *Mitt. Deutsche Bodenkundl. Ges.* 30, 7–18 (1981).
- [13] Wollast, R.: Methodology of research in micropollutants – heavy metals. *Water Sci. Tech.* 14, 107–125 (1982).
- [14] Schoer, J. u. Förstner, U.: Chemical forms of artificial radionuclides and their stable counterparts in sediments. *Proc. Int. Conf. „Environmental Contamination“*, London, Juli 1984, S. 738–745.
- [15] Jenne, E. A.: Trace element sorption by sediments and soils – sites and processes. In: W. Chappell u. K. Petersen (Hrsg.) *Symposium on Molybdenum*. Marcel Dekker, New York, 1977, S. 425–553.
- [16] Laxen, D. P. H. u. Sholkovitz, E. R.: Adsorption (co-precipitation) of trace metals at natural concentrations on hydrous ferric oxide in lake water samples. *Environ. Technol. Lett.* 2, 561–569 (1981).
- [17] Leckie, J. O., Benjamin, M., Hayes, K., Kaufman, G. u. Altmann, S.: Adsorption/co-precipitation of trace elements from water with iron oxyhydroxide. Final Report, EPRI RP-910, Electric Power Research Institute, Palo Alto, Calif. (1980).
- [18] Bourg, A. C. M. u. Mouvet, C.: A heterogenous complexation model of the adsorption of trace metals on natural particulate matter. In: C. J. M. Kramer u. J. C. Duinker (Hrsg.) *Proc. Int. Symp. „Complexation of Trace Metals in Natural Waters“*, 2.–6. Mai 1983, Texel/Niederlande, S. 267–278. Martinus Nijhoff/Dr. W. Junk Publ. (1984).
- [19] Davis, J. A. u. Leckie, J. O.: Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. *Environ. Sci. Technol.* 12, 1309–1315 (1978).
- [20] James, R. O. u. Healy T. W.: Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface. III. A thermodynamic model of adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* 40, 65–81 (1972).
- [21] Huang, C. P. u. Bowers, A. R.: The effect of complex formation on the removal of heavy metals from water and wastewater. *Proc. Nat. Conf. Environ. Engineer ASCE*, New York, S. 240–248 (1980).
- [22] Benjamin, M. M. u. Leckie, J. O.: Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *J. Colloid Interface Sci.* 79, 209–211 (1981).
- [23] Calmano, W.: Untersuchungen über das Verhalten von Spurenelementen an Rhein- und Main-schwebstoffen mit Hilfe radioanalytischer Methoden. Dissertation Darmstadt (1979).
- [24] Förstner, U. u. Salomons, W.: Mobilisierung von Schwermetallen bei Wechselwirkungen mit Sedimenten. In: E. Merian (Hrsg.) *Metalle in der Umwelt – Verteilung, Analytik und biologische Relevanz*. Kap. I 7f., S. 171–179. Verlag Chemie, Weinheim, 1984.
- [25] Salomons, W. u. Mook, W. G.: Biogeochemical processes affecting metal concentrations in lake

- sediments (IJsselmeer, The Netherlands). *Sci. Total Environ.* 16, 217–229 (1980).
- [26] Bernhardt, H. (Hrsg.): Aquatische Umweltverträglichkeit von Nitritotriacetat. Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker, in Kommission Verlag Hans Richarz. St. Augustin, 422 S. (1984).
- [27] Nürnberg, H. W.: Investigations on heavy metal speciation in natural waters by voltammetric procedures. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 316, 557–565 (1983).
- [28] Stumm, W. u. Morgan, J. J.: *Aquatic Chemistry*, 2. Aufl., Wiley, New York (1981).
- [29] Förstner, U., Nähle, C. u. Schöttler, U.: Sorption of heavy metal in sand filters in the presence of humic acids. *DVWK Bull.* 13, 95–125 (1982).
- [30] Förstner, U., Ahlf, W., Calmano, W., Schumann, C. u. Sellhorn, C.: Wechselwirkungen zwischen gelösten und festen Metallspezies bei der Infiltration und Untergrundpassage. Kolloquium „Grundwasseranreicherung in Forschung und Praxis“ des Fachausschusses „Wasserversorgung und Uferfiltrat“ beim Bundesminister des Innern, Essen, 19./20. Juni 1984 (DVGW-Schriftenreihe, im Druck).
- [31] Salomons, W.: Trace metals in the Rhine, their past and present (1920–1983) influence on aquatic and terrestrial ecosystems. *Proc. Int. Conf. Heavy Metals in the Environment*, Heidelberg, 1983, S. 764–771.
- [32] Lion, L. W., Altman, R. S. u. Leckie, J. O.: Trace-metal adsorption characteristics of estuarine particulate matter: Evaluation of contribution of Fe/Mn oxide and organic surface coatings. *Environ. Sci. Technol.* 16, 660–666 (1982).
- [33] Salomons, W.: Adsorption processes and hydrodynamic conditions in estuaries. *Environ. Technol. Lett.* 1, 356–365 (1980).
- [34] Rashid, M. A.: Role of humic acids of marine origin and their different molecular weight fractions in complexing di- and trivalent metals. *Soil Sci.* 111, 298–305 (1971).
- [35] Förstner, U., Ahlf, W., Calmano, W., Schumann, C. u. Sellhorn, C.: Einfluß von Nitritotriessigsäure auf die Sorption von Schwermetallen an definierten Feststoffphasen. *Vom Wasser* 61, 155–168 (1983).
- [36] Förstner, U., Ahlf, W., Calmano, W. u. Sellhorn, C.: Schwermetall/Feststoff-Wechselwirkungen in Ästuarergewässern: Sorptionsexperimente mit organischen Partikeln. *Vom Wasser* 63, 141–156 (1984).
- [37] De Groot, A. J., Goeij, J. J. M. u. Zegers, C.: Contents and behaviour of mercury as compared with other heavy metals in sediments from the rivers Rhine and Ems. *Geol. Mijnbouw* 50, 393–398 (1971).
- [38] Ackermann, F.: A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analysis of estuarine and coastal sediments. *Environ. Technol. Lett.* 1, 518–527 (1980).
- [39] Duursma, E. K.: Problems of sediment sampling and conservation for radionuclide accumulation studies. In: *Sediments and Pollution in Waterways*. IAEA-TECDOC-302, S. 127–135. Int. Atomenergie-Behörde, Wien (1984).
- [40] Schoer, J.: Eisen-Oxo-Hydroxide und ihre Bedeutung für die Schwermetallverteilung in Ästuarrien: Laborexperimente und Feldstudien in norddeutschen Flußmündungen, insbesondere der Elbe. Dissertation Universität Heidelberg, 1984.
- [41] Förstner, U. u. Patchineelam, S. R.: Chemical associations of heavy metals in polluted sediments from the lower Rhine River. In: M. C. Kavanaugh u. J. O. Leckie (Hrsg.) *Particulates in Water*. Amer. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser. 189, 177–193 (1980).
- [42] Davies-Colley, R. J., Nelson, P. O. u. Williamson, K. J.: Copper and cadmium uptake by estuarine sedimentary phases. *Environ. Sci. Technol.* 18, 491–500 (1984).
- [43] Malle, K.-G. u. Müller, G.: Metallgehalt und Schwebstoffgehalt im Rhein. *Z. Wasser Abwasser Forsch.* 15, 11–15 (1982).
- [44] Malle, K.-G.: Der Rhein – Modell für den Gewässerschutz. *Spektrum der Wissenschaft*, August 1983, S. 22–32.
- [45] Dietz, F. u. Koppe, P.: Schwermetalle in der Ruhr. In: J. Reichert u. U. de Haar (Hrsg.)

- Schadstoffe im Wasser. Band 1: Metalle. S. 180–256. Deutsche Forschungsgemeinschaft, Harald Boldt Verlag Boppard (1982).
- [46] Davis, J. A. u. Leckie, J. O.: Speciation of adsorbed ions at the oxide/water interface. In: Jenne, E. A. (Hrsg.) *Chemical Modeling in Aqueous Systems*. Amer. Chem. Soc. Symp. Ser. 93, 299–317 (1979).
- [47] Perdue, E. M.: Solution thermochemistry of humic substances. *Ibid.* S. 99–113 (1979).
- [48] MacCarthy, P. u. Smith, G. C.: Stability surface concept. A quantitative model for complexation in multiligand mixtures. *Ibid.* S. 201–222 (1979).
- [49] Sloot, H. v. d. u. Duinker, J.: Isolation of different suspended matter fractions and their trace metal contents. *Environ. Technol. Lett.* 2, 511–520 (1981).
- [50] Ongley, E. u. Blachford, D.: Application of continuous flow centrifugation to contaminant analysis of suspended sediment in fluvial systems. *Environ. Technol. Lett.* 3, 219–228 (1982).