

Wissenschaftlich-Technische Berichte

**FZR-403**

Mai 2004

Gudrun Hüttig, Harald Zänker

# **Kolloidgetragene Schwermetalle im Entwässerungsstollen einer stillgelegten Zn-Pb-Ag-Grube**



**Forschungszentrum  
Rossendorf**

Bibliothek FZ Rossendorf



01269642

## Kurzfassung

Es wurden die Kolloidinventare und die kolloidgetragenen Schwermetalle im Rothschönberger Stolln, dem Hauptentwässerungstollen für das Freiburger Bergbaurevier, untersucht. Der Stollen verläuft zwischen Freiberg und Rothschönberg und mündet in die Triebisch, die wiederum in Meißen in die Elbe fließt. Sein Wasser stellt ein typisches Grubenwasser aus einem gefluteten Erzbergwerk dar. Der Hauptgrund für die Auswahl des Rothschönberger Stolln für Kolloiduntersuchungen ist die gute Kenntnis über die Herkunft des Wassers und das geologische Umfeld seines Einzugsgebietes. Ziel der Arbeiten waren die Charakterisierung der Kolloidpartikel im Wasser am Mundloch des Rothschönberger Stolln und insbesondere die Klärung der Frage, ob wichtige Schadstoffe in kolloidgetragener Form auftreten. Es wurde eine Kolloidkonzentration von etwa  $1 \text{ mg l}^{-1}$  gefunden. Die Partikel haben eine Größe von 50-150 nm. Sie bestehen vor allem aus Eisen- und Aluminiumoxyhydroxid und tragen Spurenelemente wie Pb, As, Cu, Y, La. Die Schadstoffe Pb und As sind nahezu vollständig an Kolloide gebunden. Kolloide können sowohl retardierend als auch stimulierend auf den Transport von Schadstoffen wirken. Zu bedenken ist die Existenz von Kolloiden z.B., wenn Bergwerkswässer der Biosphäre zufließen oder wenn Bergwerkswässer mit Hilfe von geochemischen Barrieren gereinigt werden sollen.

## Summary

**Colloid-borne Heavy Metals in the Drainage Gallery of an Abandoned Zn-Pb-Ag Mine (in German).** The colloid inventories and the colloid-borne heavy metals in the Rothschönberger Stolln adit, the main drainage gallery of the Freiberg, Germany, mining district, were investigated. This adit runs from Freiberg to the village of Rothschönberg, where it flows into the river Triebisch, a tributary of the river Elbe. The water of the adit is a typical mine water from a flooded ore mine. The main reason for choosing the Rothschönberger Stolln adit for colloid investigations was that ample knowledge concerning the origin of the water and the geology of its catchment area exists. The aim was to characterize the colloids at the mouth of the adit and to elucidate if important contaminants occur in a colloid-borne form. A colloid concentration of about  $1 \text{ mg l}^{-1}$  was found. The particles have a size of 50 to 150 nm. They primarily consist of iron and aluminum oxyhydroxide and carry trace elements such as Pb, As, Cu, Y, La. The contaminants Pb and As are almost entirely colloid-borne. Colloids can have both a retarding and a stimulating influence on the transport of contaminants. The existence of colloids should be taken into account if mine waters flow to the biosphere or if mine waters are to be purified by permeable reactive barriers.

## Keywords

*Mine drainage / Colloids / Arsenic / Lead / Copper / Adsorption*



**Mundloch des Rothschönberger Stolln**

## Inhalt

1.	Einleitung	2
2.	Hintergrund	4
2.1	Auswahl des Untersuchungsobjektes	4
	Geologisches und hydrogeologisches Umfeld	4
2.3	Hydrochemie	5
3.	Experimentelles	5
	Rohprobe und Vor-Ort-Messung	5
3.1	Analysenmethoden im Labor	5
4.	Ergebnisse	7
4.1	Probenahme; Vor-Ort-Analysen	7
4.2	Charakterisierung der Rohprobe	7
4.3	Suche nach anorganischen Kolloiden: Filtration	7
4.4	Suche nach anorganischen Kolloiden: Zentrifugation	8
4.5	Suche nach organischen Kolloiden	10
4.6	Visualisierung von Kolloidpartikeln mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) und Elementanalyse mittels energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (EDX)	10
5.	Diskussion	11
6.	Schlußfolgerungen	13
	Dank	14
	Literatur	15
	Tabellen	20
	Abbildungen	25

### 1. Einleitung

Die hier beschriebenen Kolloiduntersuchungen erfolgten innerhalb der Arbeitsrichtung "Umweltkolloide" im Institut für Radiochemie, welche die Aufklärung des kolloidgetragenen Transports von toxischen und radiotoxischen Schadstoffen im Umfeld von Altbergwerken und radioaktiven Endlagern zum Gegenstand hat. Im Vordergrund standen in den letzten Jahren auf diesem Arbeitsgebiet die Transportprozesse an den stillgelegten Urangruben Sachsens (vgl. Zänker et al. 2002, Zänker et al. 2003). Aus den in 2.1 genannten Gründen wurde allerdings auch eine erhebliche Anzahl von Kolloidmessungen am Hauptentwässerungstollen des Freiburger Pb-Zn-Ag-Bergwerks "Himmelfahrt Fundgrube", dem Rothschnöberger Stolln, durchgeführt. Das Wasser dieses Stollens ist für uns zu einer Art von "Referenz-Bergwerkswasser" geworden. Im Folgenden werden Ergebnisse vorgestellt, die an diesem Wasser erhalten wurden. Unter Kolloiden werden Partikel des Größenbereiches von 1 nm bis 1 µm verstanden.

## 2. Hintergrund

### 2.1 Auswahl des Untersuchungsobjektes

Der Rothschönberger Stolln entwässert in die Triebisch, welche in Meißen in die Elbe fließt. Er trägt signifikant zur Schwermetall- und Arsenfracht der Elbe bei (Martin et al. 1994, Kolitsch 2001). Der Hauptgrund für die Auswahl des Rothschönberger Stollns als Objekt für Kolloiduntersuchungen ist jedoch, daß die Herkunft seines Wassers und das geologische Umfeld seines Einzugsbereiches außergewöhnlich gut bekannt sind. Das Wasser des Rothschönberger Stolln ist gut geeignet, als Bindeglied zwischen Laborkolloidversuchen und Feldversuchen zu dienen. Will man das Wasser des Rothschönberger Stollns in das "Repertoire" sächsischer und thüringischer Bergbauwässer einordnen, so kann man aufgrund seines Sulfat- und Carbonatreichtums eine gewisse Ähnlichkeit zu den Wässern der stillgelegten Urangruben in Schlema-Alberoda feststellen. Wenig vergleichbar ist es mit den Grubenwässern des stillgelegten Uranbergwerks bei Königstein, das wegen der einst dort eingesetzten Fördertechnologie (In-situ Leaching mit Schwefelsäure) sauer ist. Wie in Zänker et al. 2000a gezeigt, kann man aber das Wasser des Rothschönberger Stolln in seinen Eigenschaften (z.B. durch Zusatz von Carbonat oder durch Ansäuern) den Wässern aus solchen Uranbergwerken weiter annähern. Der Vergleich solcher sukzessiver Annäherungen mit Versuchen an realen Bergwerkswässern der Uranbergwerke kann bei der Verbesserung des allgemeinen Verständnisses der kolloidunterstützten Schadstoffmigration hilfreich sein.

### 2.2 Geologisches und hydrogeologisches Umfeld

Die Freiburger Erzlagerstätte ist eine Zink-Blei-Silber-Ganglagerstätte. Es folgt eine kurze Beschreibung der Geologie und Hydrogeologie des Freiburger Bergbaureviers, die überwiegend von Baacke 1995, Bayer 1998, Kluge et al. 1995 sowie Kolitsch et al. 2001 übernommen wurde. Die Himmelfahrt Fundgrube liegt im zentralen Teil der Freiburger Erzlagerstätte und schließt mittelalterliche und neuzeitlichere Grubenbaue ein. Heute ist sie Lehrbergwerk der TU Bergakademie Freiberg; die Erzförderung ist seit 1969 eingestellt. Die Himmelfahrt Fundgrube umfaßt ein Grubenfeld von 3,5 km<sup>2</sup> Größe. An ihrer tiefsten Stelle, dem Reiche-Zeche-Richtschacht, erreicht sie eine Teufe von 721,5 m. Sie liegt vollständig innerhalb der *Freiberger Gneiskuppel*. Die Hauptgemengeteile der aufgeschlossenen Kernzone sind Biotit (17,5%), Plagioklas (36,2%), Orthoklas (9,1%) und Quarz (30,5%). Dazu treten als Nebengemengeteile Minerale wie Muskovit, Chlorit oder Pyrit. Der Rothschönberger Stolln ist heute der Hauptentwässerungsstollen des Freiburger Bergbaureviers. Die Länge des uns besonders interessierenden Abschnitts zwischen dem Reiche-Zeche-Richtschacht und dem Mundloch in Rothschönberg bei Meißen beträgt 13,5 km. Nach dem Austritt aus dem Grubenfeld verläßt der Stollen den Freiburger Gneis und fließt, unter landwirtschaftlich genutzten Flächen, vorwiegend durch eine Phyllitumgebung. Er fördert eine Wassermenge von ca. 500 l s<sup>-1</sup> in die Triebisch. In der Grube definiert das Niveau des Rothschönberger Stollns die tiefste Stelle der Grundwasseroberfläche. Er unterteilt das Grubengebäude in eine völlig geflutete gesättigte Zone und in eine größtenteils wasserfreie Sickerwasserzone. Über dem Niveau des Rothschönberger Stollns ist das Wasser im Wesentlichen sauer-

stoffreich. Unterhalb dieses Niveaus wird es durch eine nur langsame Zirkulation und durch sauerstoffzehrende chemische Prozesse geprägt und ist sauerstoffarm. Der geflutete drainbare Hohlraum unter dem Niveau des Rothschönberger Stollns hat ein Volumen von 4,6 Mio m<sup>3</sup>. Die sauerstoffreichen zufließenden Wässer sinken in den Schachtröhren ab und passieren die Hauptfördersohlen. Sie steigen im Reiche-Zeche-Richtschacht wieder auf. Nach kurzer Fließstrecke (ca. 10 m) gelangen sie in den Haupttrakt des Rothschönberger Stolln. Das Schüttungsvolumen dieses Zuflusses beträgt zwar nur 12 bis 16% der Wassermenge des Rothschönberger Stolln, jedoch verursacht diese relativ kleine Wassermenge die erhöhte Elementfracht des vorher "sauberen" Stollenwassers. Beispielsweise entstammt etwa ein Sechstel der Zn-Fracht in der Elbe dem Freiburger Reiche-Zeche-Richtschacht. Neben den Schwermetallen aus dem gefluteten Teil der Himmelfahrt Fundgrube beeinflussen auch anthropogene Kontaminanten das Wasser des Rothschönberger Stollns. Die wichtigsten Quellen sind industrielle Altlastflächen, Hüttenschlackenhalden sowie eine kommunale Mülldeponie.

## **2.3 Hydrochemie**

Aus 2.2 folgt, daß die im Grubenwasser gelösten Schwermetalle während des Aufsteigens im Reiche-Zeche-Richtschacht und vor allem nach der Mischung des Schachtwassers mit dem Wasser des Haupttrakts des Rothschönberger Stollns bedeutenden Veränderungen ihres chemischen Ambientes unterliegen. Sie gelangen hier von anoxischem in oxisches Wasser. Zu erwarten sind in der Mischungszone insbesondere die Oxidation von Fe<sup>2+</sup> zu Fe<sup>3+</sup> und von Mn<sup>2+</sup> zu Mn<sup>4+</sup> sowie eine pH-Verschiebung in Richtung zum Neutralpunkt. Am Mundloch, an dem weitgehende O<sub>2</sub>-Sättigung herrscht, sollten dann wieder relativ stationäre chemische Umgebungsbedingungen vorliegen.

## **3. Experimentelles**

### **3.1 Rohprobe und Vor-Ort-Messungen**

Die Probenahme (2 l) erfolgte am 31.07.2001 am Mundloch des Stollens mit Hilfe eines Teleskop-Schöpfers (Teleskopstange mit schwenkbarem PE-Becher, Fa. Bürkle, Lörrach). Vor der Probenahme waren der PE-Becher des Schöpfers und der Probentransportbehälter mit verdünnter HCl gereinigt und intensiv mit Milli-Q-Wasser gespült worden. Vor Ort erfolgten pH-, Sauerstoffkonzentrations- und Temperaturmessungen mit dem transportablen Multiparameter-Meßgerät „Multi Line F/SET“ (WTW GmbH, Weilheim). Die Wasserprobe wurde nach Rossendorf transportiert, wo die Kolloiduntersuchungen ca. 3,5 Stunden nach der Probenahme begannen.

### **3.2 Analysenmethoden im Labor**

Zur Charakterisierung der kolloidalen Partikel kamen mehrere komplementäre Verfahren zum Einsatz. Die Filtration des Probenwassers wurde mittels Druckfiltration (Edelstahl-Druckfiltrationsgerät SM 16249 von Sartorius AG, Göttingen) unter Einsatz von Polycarbonat-Kernspurfiltern (Nuclepore-Filter) unterschiedlicher Porenweite (Whatman International Ltd., Maidstone, UK) durchgeführt. Die Ultrafil-



tration erfolgte mit Ultrafiltern, die hydrophile und nur gering zur Substanz-Adsorption neigende YM-Membranen aus YM-Cellulose (Centriprep-Konzentratoren von Amicon, Inc., Beverly, USA) besitzen, unter Einsatz einer Hochgeschwindigkeitsschultrifuge (Centrikon T-124 von Kontron Instruments GmbH, Neufahrn, mit Festwinkelrotor A 8.24).

Die Zentrifugation des Stollenwassers erfolgte mit der Hochgeschwindigkeitsschultrifuge Centrikon T-124 mit Ausschwingrotor AS 4.7. Zentrifugenröhrchen mit einem maximalen Füllvolumen von 50 ml wurden jeweils mit 25 ml Rohprobenwasser gefüllt. Nach der Zentrifugation wurden die oberen 12,5 ml der Proben (Überstehendes) zur weiteren Untersuchung abgenommen.

Die Elementanalyse der Rohprobe und der Zentrifugate, Filtrate und Retentate erfolgte mit den Anlagen des Forschungszentrums Rossendorf (FZR), Institut für Radiochemie (IRC) und des Vereins für Kernverfahrenstechnik und Analytik (VKTA) Rossendorf.

Zum Einsatz kamen die ICP-MS (induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie) mit

- Elan 5000 (Perkin Elmer, Überlingen), Betreiber: IRC,
- Elan 6000 (Perkin Elmer, Überlingen), Betreiber: IRC,
- AXIOM (VG Thermo Elemental, Winsford, UK), Betreiber: VKTA

und die AAS (Atomabsorptionsspektroskopie) mit

- AAS-GF ZEE nit-60 (Analysentechnik Jena, Jena), Betreiber: IRC,
- AAS-F (4100) (Perkin Elmer, Überlingen), Betreiber: IRC.

Die flüssigen Proben wurden vor der Untersuchung mit hochreiner destillierter  $\text{HNO}_3$  angesäuert und die belegten Kernspurfilter vor der Untersuchung mit Hilfe einer Mikrowelle des Typs Multiwave (Anton Paar GmbH, Graz, Österreich) aufgeschlossen.

Die Bestimmung der anorganischen Anionen erfolgte mittels Ionenchromatographie (IC) (Jasco, Großumstadt), während die Analyse des Gesamtgehaltes an organischem Kohlenstoff (TOC) mit dem Analysator Multi NC (Analytik Jena GmbH, Jena) durchgeführt wurde.

Mit dem Photonenkorrelationsspektroskop BI-90 (Brookhaven Instruments Corp., Holtsville, USA) wurden die Streulichtintensität sowie das dynamische Verhalten des Streulichts (Streulichtfluktuationen) der untersuchten Proben gemessen. Die Wellenlänge des 2 W Argonionenlasers betrug 514,5 nm; es wurde mit einer Laserleistung von 400 mW gearbeitet.

Zur Visualisierung und Elementanalyse der Kolloidpartikel auf den belegten Kernspurfiltern kamen Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX) (Anlage DSM 962, Zeiss, Oberkochen) zum Einsatz. Durch Auswaschen der belegten Filter mit Milli-Q-Wasser vor der REM-/EDX-Untersuchung wurden etwaige Reste löslicher Salze aus den Filterbelägen (Retentat, auch „Filterkuchen“) entfernt (siehe auch Hüttig et al. 2001). Die im Exsikkator getrockneten Filter wurden ca. 1 Minute mit Gold für REM-Imaging bzw. mit Kohlenstoff für die EDX-Analyse bedampft.

## **4. Ergebnisse**

### **4.1 Probenahme; Vor-Ort-Analysen**

Die Vor-Ort-Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Zum Vergleich sind in dieser Tabelle die Vor-Ort-Ergebnisse von vier früheren Probenahmen angegeben.

## 4.2 Charakterisierung der Rohprobe

pH-Wert:

Die Vor-Ort-Messung der Rohprobe ergab einen pH-Wert von 7,2.

ICP-MS/AAS:

Die Elementanalyse für die Rohprobe wurde mit der Meßtechnik des FZR (IRC) durchgeführt. Die Ergebnisse sind im Vergleich mit den Ergebnissen von Probenahmen des Jahres 1998 in Tabelle 2 enthalten. Tabelle 3 veranschaulicht die Meßwertstreuung (Standardabweichung  $1\sigma$ ) der ICP-MS-, AAS- und Ionenchromatographieergebnisse am ungefilterten Wasser des Rothschrnberger Stolln (frhere Probenahme).

Ionenchromatographie:

Die Ergebnisse der ionenchromatographischen Untersuchung der Rohprobe zeigt im Vergleich zu Probenahmen von 1998 die Tabelle 4.

TOC-Konzentration:

Tabelle 5 zeigt den Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff (TOC-Gehalt) des Rohwassers vom Rothschrnberger Stolln im Vergleich mit Probenahmen von 1998.

Streulichtmessung:

Die fr die Rohprobe ermittelte Streulichtintensitt ist in den Tabellen 6 und 7 enthalten. Man kann die Streulichtintensitt (Count Rate) nherungsweise als Maß fr die Partikelkonzentration betrachten. Die aus den Streulichtfluktuationen ableitbaren Autokorrelationsfunktionen waren komplexer Natur. Sie deuten auf eine starke berlagerung des Streulicht-Relaxationsverhaltens der Kolloide durch Streulichtanteile von grßeren Partikeln ( $> 1\text{ }\mu\text{m}$ ) hin, was in bereinstimmung mit der im Folgenden diskutierten Neigung der Teilchen zur Koagulation steht.

## 4.3 Suche nach anorganischen Kolloiden: Filtration

Die Filtration ber Polycarbonat-Kernspurfiter in einem 200 ml Edelstahlruckfiltrationsgerat war als Parallelfiltration von je 100 ml des Rohwassers ber 5  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$ , 400 nm, 100 nm bzw. 50 nm ausgelegt. Vor Beginn der Filtration wurden die Filter 3 mal mit je 20 ml Milli-Q-Wasser ausgewaschen, um den organischen Kohlenstoff (Glyzerin als Konservierungsstoff zum Erhalt der Flexibilitat der Filter) zu entfernen.

Unter Einsatz der Hochgeschwindigkeitszentrifuge T-124 mit Rotor A 8.24 erfolgte die Ultrafiltration mit 3-kD-Centriprep-Konzentratoren bei 3000 g (5000 rpm). Die mittlere geometrische Porenweite der 3-kD-Filter liegt bei etwa 1,3 nm.

Tabelle 6 veranschaulicht die Abnahme der Streulichtintensitt nach der Filtration und gibt Auskunft ber die Elementgehalte der Filtrate und Retentate nach Filtration bzw. Ultrafiltration. Abbildung 1 zeigt die graphische Darstellung des Count-Rate- und Elementgehalt-Verhaltens nach der



Filtration über 5-µm-, 400-nm- und 50-nm-Filter, Abbildung 2 zeigt die Konzentrationen einiger typischer Elemente im Filtrat und Retentat nach der Ultrafiltration. Die Elementgehalte für Fe, Al und Ti wurden mittels AAS-GF, alle anderen Elemente mittels ICP-MS bestimmt. Die Summen der Elementgehalte von Filtrat und Retentat korrelieren bei der Filtration mit Kernspurfiltern sowie den 3-kD-Ultrafiltern überwiegend gut mit dem Ausgangswert der Rohprobe.

Das Verhalten der Elemente folgt - wie bei allen bisherigen Probenahmen am Rothschönberger Stolln - zwei Mustern. In Gruppe 1 finden sich Elemente, deren Konzentrationen durch die Filtrationsschritte stark absinken, die also kolloidgetragenes Verhalten zeigen (Fe, Al, Pb, Cu, As). Gruppe 2 enthält Elemente wie Mg, Ca, Si, Cd, Zn, U, die durch die Filtration nicht beeinflusst werden (sie werden als echt gelöst angesehen). Die Analyse der Filtrate und Retentate zeigt, daß die Matrix der Kolloidpartikel aus Eisen- und Aluminiumverbindungen besteht. Über 50 % der Partikelmasse werden am 5-µm-Filter abgeschieden. Die Partikel tragen Spurenelemente wie die Schadstoffe Pb und As. Eine Partikelgrößenbestimmung in den Filtraten mittels Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) ist nur sehr eingeschränkt möglich. Das 5-µm-Filtrat ist noch von großen Partikeln dominiert, dadurch schwankt die Count Rate stark und die Korrelationsfunktion wird unauswertbar. Die Filtrate <400 nm; <100 nm und <50 nm wiederum besitzen nur noch eine sehr geringe Partikelfracht (siehe auch Abbildung 1), wodurch ihre Streulichtintensität nahezu auf den Wert von Milli-Q-Wasser abgesunken ist. Dadurch ist auch bei diesen Filtraten eine Auswertung der Korrelationsfunktion nur schwer möglich.

#### 4.4 Suche nach anorganischen Kolloiden: Zentrifugation

Die parallele Zentrifugation von je 2 mal 25 ml Rohprobe erfolgte bei Rotorumdrehungs-Geschwindigkeiten von 300 rpm, 500 rpm, 700 rpm, 1000 rpm, 3000 rpm, 5000 rpm bzw. 7000 rpm jeweils über eine Dauer von 1 h. Die den rpm-Werten äquivalenten RZB-Werte (relative Zentrifugalbeschleunigung = g-Zahl) an einem betrachteten Punkt im Zentrifugenröhrchen wurden nach der Gleichung (1) (Kontron 1988) berechnet:

$$RZB = 11,18 \cdot r \cdot (U/1000)^2 \quad (1)$$

r = Entfernung zwischen dem betrachteten Punkt im Zentrifugenröhrchen und der Rotorachse [cm]

U = Umdrehungen des Rotors pro Minute [rpm].

Die errechneten RBZ-Werte sind in Tabelle 8 enthalten. Das Prinzip der Probenentnahme nach der Zentrifugation zeigt Abbildung 3. Die maximale Größe der im Überstehenden noch anwesenden Partikel kann bei bekannter Dichte der Kolloide und unter Annahme der Kugelform für die Partikel nach Gleichung (2) (vgl. z.B. Brezesinski und Mögel 1993) berechnet werden.

$$d = \sqrt{\frac{18\eta \ln(r_1 / r_0)}{(\rho_2 - \rho_1)\omega^2 t}} \quad (2)$$

d	= Partikeldurchmesser [cm]
$\rho$	= Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]
$\rho_2$ (Ferrihydrit)	= 3,96 g/cm <sup>3</sup> (Strübel und Zimmer 1991)
$\rho_2$ (Gibbsit)	= 2,42 g/cm <sup>3</sup> (Schwertmann and Cornell 1991)
$r_0$	= Entfernung des Wasserspiegels im Zentrifugenröhrchen von der Rotorachse am Punkt des Beginns der Probeentnahme (10,4 cm)
$r_1$	= Entfernung des Wasserspiegels von der Rotorachse am Punkt des Endes der Probeentnahme (12,8 cm)
t	= Zentrifugationsdauer [s]
$\eta_{\text{Wasser}}$	= Viskosität des Lösungsmittels bei 25 °C (0,008941 g/cm s)
$\rho_1$ (Wasser)	= Dichte des Lösungsmittels bei 25 °C (0,997 g/cm <sup>3</sup> )
$\omega$	= Winkelgeschwindigkeit [s <sup>-1</sup> ] = U [1/min] · 2 $\pi$ /60

Tabelle 9 zeigt eine Übersicht über die errechneten maximalen Größen sphärischer Partikel im Überstehenden für unterschiedliche Zentrifugalbeschleunigungen. In Ermangelung konkreter mineralogischer Daten für die Kolloidpartikel wurden zwei Fälle unterstellt: (a) die Partikel bestehen aus Ferrihydrit ( $\text{Fe}_5\text{OH}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ) und (b) die Partikel bestehen aus Gibbsit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ).

Die Tabelle 7 veranschaulicht die Abnahme der Streulichtintensität (Count Rate) bei den unterschiedlichen Zentrifugationsschritten und gibt Auskunft über die Elementgehalte im Überstehenden der Zentrifugationen. Die Elementanalysen wurden mit der Meßtechnik des FZR (IRC) durchgeführt. Da Eisen im Konzentrationsbereich  $< 5 \mu\text{g l}^{-1}$  durch diese Meßtechnik schwer erfaßt werden konnte, wurde für Proben mit niedrigen Eisengehalten (Zentrifugation bei 2300 g, 3600 g und 7000 g) die ICP-MS-Meßtechnik des VKTA eingesetzt.

Tabelle 7 und Abbildung 4 fassen die Elementanalysenergebnissen von ausgewählten chemischen Elementen der untersuchten Proben in Gegenüberstellung zum Verhalten der Count Rate zusammen. Aus Abbildung 4 kann man mit Hilfe von Tabelle 9 bei Vergleich des Verhaltens von Count Rate und chemischem Analysenwert für die relativen Zentrifugalbeschleunigungen 13 bis 7000 x g auf den Bereich der Partikelgrößen für Gibbsit mit  $\rho_2 = 2,42 \text{ g/cm}^3$  und Ferrihydrit mit  $\rho_2 = 3,96 \text{ g/cm}^3$  schließen. Aus den Konzentrationen der abzentrifugierbaren Elemente erkennt man wiederum, daß die Hauptbestandteile der Kolloidpartikel das Eisen und das Aluminium sind (Kolloidmatrix). Die Zentrifugationsergebnisse für diese beiden Elemente charakterisieren die physikalische Natur der Kolloide. Beim Al führt die sukzessive Steigerung der relativen Zentrifugalbeschleunigung von 13 bis 2300 x g zu stetig sinkender Konzentration im Überstehenden. Nach Tabelle 9 und Abbildung 4 folgt daraus, daß für das Al eine breite Partikelgrößenverteilung von ca. 1  $\mu\text{m}$  bis hinab zu ca. 60 nm vorliegt. Als kleinste Partikelklasse wird dabei eine zwischen 240 und 60 nm nachgewiesen (Zunahme der Al-Abscheidung beim Übergang von 150 auf 2300 x g). Eine Erhöhung der relativen Zentrifugalbeschleunigung über 2300 x g hinaus bewirkt keinen weiteren Anstieg der abzentrifugierbaren Alumi-

niummenge. Das im Überstehenden der Zentrifugation  $\geq 2300 \times g$  noch nachweisbare Al ist vermutlich echt gelöst. Die Zentrifugation ermittelt also die Anwesenheit von Al-haltigen Partikeln der Größe  $\geq 60$  nm. Beim Eisen deutet sich eine breite Partikelgrößenverteilung größerer Teilchen bis hinab zu etwa 350 nm (relative Zentrifugalbeschleunigung  $40 \times g$ ) an. Eine weitere Erhöhung der relativen Zentrifugalbeschleunigung verstärkt die Zentrifugationswirkung für das Fe zunächst nicht. Erst bei relativen Zentrifugalbeschleunigungen von über  $150 \times g$  wird eine zweite Eisenkomponente entfernt (Tab. 7). Das Eisen(III)oxyhydroxid scheint also eine bimodale Partikelgrößenverteilung aufzuweisen. Nach Tabelle 9 ist die Partikelgröße der zweiten Komponente  $< 170$  nm (relative Zentrifugalbeschleunigung  $150 \times g$ ), aber  $> 40$  nm (relative Zentrifugalbeschleunigung  $2300 \times g$ ). Über die Natur der winzigen Menge an Eisen, die auch bei relativen Zentrifugalbeschleunigungen von  $\geq 2300 \times g$  nicht abzentrifugiert wird (extrem feine Kolloide?, Ionenkomplexe?, Neutralkomplexe?, Ionen?) kann aus diesem Versuch nichts abgeleitet werden. Die kolloidgetragenen Spurenkomponenten Pb, Cu und insbesondere As folgen dem Muster der Eisenpartikel.

#### **4.5 Suche nach organischen Kolloiden**

Der Gehalt des Wassers an organischem Kohlenstoff ist niedrig (Tabelle 10). Die Suche nach organischen Kolloiden erfolgte durch sequentielle Filtration von 120 ml Rohprobe über 5- $\mu$ m- und 50-nm-Kernspurfilter. Vor Beginn der Filtration wurden die Filter 5 mal mit je 20 ml Milli-Q-Wasser ausgewaschen, um den organischen Kohlenstoff (Glyzerin als Konservierungsstoff), mit denen die Filter zum Erhalt ihrer Flexibilität getränkt sind, zu entfernen (Kontrolle des fünften Waschwassers auf TOC-Freiheit).

Tabelle 10 zeigt, daß weder aus der Rohprobe durch 5- $\mu$ m-Filtration noch aus dem 5- $\mu$ m-Filtrat mit der 50-nm-Filtration organische Kolloide abfiltriert werden konnten. Die Anwesenheit von ultrafeinen Kolloiden des Größenbereichs von Makromolekülen (unterer Nanometerbereich) wurde nicht untersucht.

#### **4.6 Visualisierung von Kolloidpartikeln mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) und Elementanalyse mittels energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (EDX)**

Ein eindeutigeres Bild von Größe und Struktur der Partikel, als es durch die Photonenkorrelationsspektroskopie erreichbar ist, ermöglicht die Visualisierung der Partikel mittels der allerdings invasiven REM, wenn sie auf einer Filtermembran liegen. Ergänzend kann an den Partikeln auf einem Filter mittels EDX eine Elementanalyse erfolgen.

Zur Visualisierung der Partikel wurden 12 ml Rohprobe über ein 5- $\mu$ m-Filter und 12 ml Rohprobe über ein 50-nm-Filter filtriert. Die belegten Filter wurden zum Auswaschen von löslichen Salzen 3 mal mit je 20 ml Milli-Q-Wasser gewaschen und danach im Exsikkator getrocknet. Für die Visualisierung der Partikel mittels REM erfolgte eine 1-min-Bedampfung eines Filterteils mit Gold, für die Elementanalyse der Partikel mittels EDX wurde ein Filterteil mit Kohlenstoff bedampft (vgl. auch Hüttig et al., 2001).

Die Abbildungen 5 a-l veranschaulichen bei unterschiedlichen Vergrößerungen (V) Partikelgröße, Partikelform, Partikelhäufigkeit und Partikelanordnung auf dem 5- $\mu$ m-Filter. Abb. 5 a (V=1000:1) zeigt als Übersichtsaufnahme eine geringe Belegung des 5- $\mu$ m-Filters mit Agglomeraten von Partikeln. Die Abbildungen 5 b (V=20000:1), 5 c-f (V=30000:1) und 5 g-l (V=50000:1) zeigen die in Agglomeraten angeordneten Einzelpartikel mit Durchmessern zwischen 50 und 150 nm und Partikelagglomerate im Durchmesserbereich von 300-1500 nm.

Die Abbildungen 7 a-f veranschaulichen bei unterschiedlichen Vergrößerungen Partikelgröße, Partikelform, Partikelhäufigkeit und Partikelanordnung auf einem 50-nm-Filter. Auch die 50-nm-Poren sind sehr gut erkennbar. Die Abbildung 7 a (V=1000:1) gibt als Übersichtsaufnahme eine relativ dichte Belegung des 50-nm-Filters mit Agglomeraten von Partikeln wieder. Die Abbildungen 7 b (V=20000:1), 7 c (V=30000:1) und 7 d-f (V=50000:1) zeigen die in Agglomeraten angeordneten Einzelpartikel mit Durchmessern zwischen 50 und 150 nm und Partikelagglomerate im Durchmesserbereich von 300 bis 1800 nm.

EDX-Analysen waren an den Kolloidpartikeln (Abbildungen. 6, 8 und 9) wegen der Kleinheit der Einzelpartikel schwer realisierbar. Der Nachweis der geringen Anteile der adsorbierten/absorbierten Mikrokomponenten ist durch den kleinen Anteil dieser Mikrokomponenten am analysiertem Probenvolumen je EDX-Analyse nur bedingt oder nicht möglich. Es wird in den Kolloid-Partikelagglomeraten hauptsächlich Fe und Al nachgewiesen. Damit bestätigen die EDX-Analysen den aus den Filtrations- und Zentrifugationsversuchen abgeleiteten Befund, dass die Kolloidmatrix aus Fe und Al besteht. Die in den Partikeln weiterhin detektierbaren Elemente sind wahrscheinlich kleine prozentuale Anteile der relativ konzentrierten echt gelösten Si-, Zn-, Mn-, Na-, Sulfat- und Chloridspezies des Wassers, welche an die Kolloide adsorbiert wurden. Für das Verhalten von Si, Zn, Mn, Na, Sulfat und Chlorid im Stollenwasser spielen diese kleinen kolloidgetragenen Anteile keine nennenswerte Rolle.

Wegen der Kleinheit der analysierten Partikelagglomerate oder ihrer geringen Schichtdicke wurde bei mehreren Analysen aber auch nur der Kohlenstoff des umgebenden Polycarbonat-Filtermaterials und der Kohlenstoff-Bedampfungsschicht nachgewiesen (hier keine Beispiele angeben).

Ein Beispiel einer EDX-Analyse an Kolloid-Partikelagglomeraten auf dem 5- $\mu$ m-Filter, bei der neben Fe, Al, Si, Mn, Zn und P auch As nachgewiesen werden konnte, zeigt Abb. 6.

Die zwei Beispiele von EDX-Analysen an Kolloid-Partikelagglomeraten auf dem 50-nm-Filter zeigen, wie bei dem 5- $\mu$ m-Filter, daß die Kolloidmatrix aus Fe und Al besteht. Als Spurenelemente wurde Si, Zn, Na, S und Cl nachgewiesen (Abbildungen 8 und 9).

## 5. Diskussion

Das untersuchte Wasser weist eine Kolloidkonzentration von ca. 1 mg/l auf. Die Matrix der Kolloidpartikel besteht vor allem aus Verbindungen (wahrscheinlich Oxyhydroxiden) des Fe(III) und des Al. Diese Fe/Al-Partikel tragen toxische Spurenmetalle. So sind das Arsen, das Blei und das Molybdän des Stollenwassers zu fast 100 % kolloidgetragen und auch ca. 60 % des Kupfers sind an Partikel gebunden. Das heißt, dass die Ergebnisse der neuerlichen Kolloidanalyse am Wasser des Rothschnöberger Stolln im Wesentlichen mit denen der Versuche von 1998 (Zänker et al. 1998, Zänker et al. 2000a)

übereinstimmen. Offenbar zeigt die Kolloidchemie des Stollenwassers eine nur geringe zeitliche Variabilität. Die starke Neigung vieler Spurenelemente zur Adsorption an den Fe/Al-Partikeln des Bergwerkstollenwassers korreliert mit der bekannten pH-Abhängigkeit der Schwermetallsorption an Fe- und Al-Oxyhydroxiden. Man kann die Schwermetalladsorption durch sogenannte „Adsorption Edges“ beschreiben, sigmoidale Kurven, die einen steilen Anstieg im mittleren pH-Bereich aufweisen (Drever 1997, Dzombak and Morel 1990, Hsi and Langmuir 1985, Langmuir 1997, Waite et al. 1994, Webster et al. 1998). Bei pH-Werten von  $\geq 7,2$  ist die Adsorptionsaffinität für viele chemische Elemente schon sehr groß (Bildung von Oberflächenkomplexen; vgl. z.B. Bargar et al. 1997, Charlet and Manceau 1993, Moyes et al. 2000, Reich et al. 1998, Waite et al. 1994, Waychunas et al. 1993).

Nicht ganz einfach einzuschätzen ist die In-situ-Partikelgröße der nachgewiesenen Kolloide. Für ihre Bestimmung empfiehlt sich die Nutzung mehrerer komplementärer Methoden, die auf möglichst unterschiedlichen physikalischen Prinzipien beruhen sollten. Auf diese Weise hat man eine relativ große Chance, eventuelle Artefakte zu erkennen. Wir stützen die Ableitung der In-situ-Partikelgrößen auf die Ergebnisse der Filtrations-, REM- und Zentrifugationsversuche, welche sich auf den ersten Blick allerdings zu widersprechen scheinen. Die REM zeigt sehr eindeutig die Existenz von „Primärpartikeln“ einer relativ einheitlichen Größe von 50 bis 150 nm (Abbildungen 5 b bis 5 l und 7 b bis 7 f). Das Vorherrschen von Eisen(III)oxyhydroxid-Partikeln dieses Größenbereiches (die Literaturangaben reichen von 50 nm bis 400 nm) ist typisch für natürliche Wässer, welche stationären Bedingungen nahe sind (Buffle et al. 1998, Laxen and Chandler 1983, Pizarro et al. 1995). Diese relativ stabile Partikelgröße wird aus der Kinetik des Partikelwachstums erklärt (Laxen and Chandler 1983).

Die „Primärpartikel“ sind in den REM-Aufnahmen jedoch in Agglomeraten angeordnet. Aus den REM-Bildern allein kann nicht entschieden werden, ob diese Agglomerate auch in situ in der Lösung existieren, oder ob sie erst beim Abfiltrieren durch „Selbstkoagulation“ und Adsorption auf der Filtermembran (Buffle et al. 1995, Stumm 1992) gebildet werden, während die „Primärpartikel“ sich in der originalen Probe frei bewegen. Oft kann die Frage, ob die in REM-Bildern sichtbaren Agglomerate Filtrationsartefakte sind oder ob sie schon in der ungestörten Lösung vorliegen, durch die In-situ-Methode PCS geklärt werden (vgl. Zänker et al. 2000a). Bei unserem Experiment allerdings waren die PCS-Ergebnisse wenig konsistent. Zieht man die Ergebnisse der Filtrationsserien heran (Abbildungen 1 und 2), so könnte man folgern, daß die In-situ-Partikeldurchmesser sehr groß sind, die „Primärpartikel“ sich also in Form von Agglomeraten durch die Lösung bewegen: Bereits 5- $\mu$ m-Filter halten den größten Teil der Partikel zurück und im 400-nm-Filtrat sind die kolloidbildenden Elemente fast vollständig entfernt. Filtrationsexperimente jedoch sind aus den o.g. Gründen anfällig gegen Filtrationsartefakte wie „Selbstkoagulation“ und Adsorption und somit wenig aussagefähig. Ärmer an störenden Wechselwirkungen (wenn auch nicht artefaktfrei; vgl. Salim and Cooksey 1981) ist die Zentrifugation. Unsere Zentrifugationsversuche machen die Ergebnisse der REM und der Filtrationen verständlich. Beim Aluminium liegt der Zentrifugation zufolge die Größe der Partikelklasse mit dem kleinsten Durchmesser zwischen 60 und 240 nm (Zunahme der Al-Abtrennung beim Übergang von 150 auf 2300 x g; vgl. Abbildung 4 und Tabelle 9). Auch die Zentrifugation zeigt also die Existenz von Partikeln einer Größe an, die im Bereich der Größe der in den REM-Aufnahmen erkennbaren „Primärpartikel“ liegt. Daneben gibt es ein Kontinuum von Al-haltigen Partikeln, deren Durchmesser von 60 nm bis in den  $\mu$ m-Bereich reicht. Die „Primärpartikel“ und größere Agglomerate dieser „Primärpartikel“ koexistie-

ren offenbar in Lösung. Unsere Zentrifugationsergebnisse für das Eisen sind ähnlich. Die Verstärkung der Eisenabtrennung beim Übergang von 150 auf 2300 x g weist auf die Existenz von eisenhaltigen Partikeln der Größe 40 bis 170 nm hin. Sie sollten mit den „Primärpartikeln“ aus den REM-Bildern identisch sein. Daneben gibt es wiederum, wie das Zentrifugationsverhalten des Fe bei kleineren Drehzahlen zeigt, Agglomerate dieser „Primärpartikel“, die leichter abzentrifugierbar sind als die freien „Primärpartikel“. Anders als bei den aluminiumhaltigen Partikeln liegt hier möglicherweise kein Kontinuum der Aggregatgröße vor, sondern es deutet sich eine Bimodalität an (der zweite Modus der Größenverteilung der eisenhaltigen Partikelagglomerate läge bei > 350 nm).

Die Existenz von „Primärpartikeln“ einer Größe von etwa 50 bis 150 nm wird also unabhängig voneinander durch zwei Methoden, die REM an Filterbelägen und die Zentrifugation, nachgewiesen. Alle eingesetzten Methoden, die Photonenkorrelationsspektroskopie, die Filtration, die Rasterelektronen-Mikroskopie und die Zentrifugation demonstrieren die Neigung der „Primärpartikel“ zur Agglomeration. Diese erklärt sich aus der relativ geringen elektrostatischen Stabilisierung der Kolloidpartikel im Wasser des Rothschönberger Stolln; das Zetapotential der Kolloide des Rothschönberger Stolln liegt bei nur etwa -10 mV (Zänker et al. 2000b).

Die Existenz von Oxyhydroxidpartikeln des Eisens und des Aluminiums und deren Neigung zu koagulieren hat Bedeutung für den Transport von toxischen und radiotoxischen Schwermetallen in Bergwerkswässern. Wie hier für As und Pb gezeigt, können solche Schadstoffe in Bergwerkswässern zu sehr hohen Anteilen kolloidgetragen sein. Die Fe- und Al-Oxyhydroxidkolloide wirken praktisch als Scavenger für viele toxische und radiotoxische Schadstoffe. Sind die Trägerkolloide instabil, so aggregieren sie. Sedimentieren die Agglomerate oder scheiden sie sich anderweitig ab, so können die Kolloidpartikel eine immobilisierende Wirkung auf die Spurenschadstoffe ausüben; dieser Effekt stellt eine Form von „Natural Attenuation“ dar (Zänker et al. 2003). Umgekehrt können stabile Trägerkolloide auch Schadstoffe, deren Abscheidung man eigentlich erwartet, über längere Zeit im Wasser halten.

Gelangen Bergwerkswasserkolloide in die Biosphäre, können sie Wasserpflanzen, Evertabraten oder Fische schädigen (Hooper and Shoemaker 1985, Kimball 2001, Schemel 2000). Der Wirkmechanismus ist sowohl Vergiftung durch die mitgeführten toxischen Spurenschadstoffe als auch die physikalische Beeinträchtigung von Organen der Lebewesen wie der Kiemen. Erwähnung finden müssen Kolloide auch im Zusammenhang mit neueren Versuchen, Bergwerkswässer in-situ, mit Hilfe von „geochemischen Barrieren“ oder „reaktiven Wänden“, zu reinigen (Dahmke et al. 1996, Fuller et al. 2002, Merkel 2002, Schneider et al. 2001). Es liegt nahe, daß sich kolloidgetragene Spurenschadstoffe in solchen Barrieren anders verhalten als echt gelöste. Darüber hinaus ist die Kolloidfracht selbst zu bedenken, denn die Abscheidung der Kolloide kann die Langzeitwirksamkeit der Barrieren beeinflussen. Würde man z.B. den Rothschönberger Stolln durch eine geochemische Barriere leiten, so könnten dort, neben den Spurenschadstoffen, bis zu 15 t kolloidales Fe(III)- und Al-Oxyhydroxid pro Jahr abgeschieden werden.

## 6. Schlußfolgerungen

Die Konzentration an Submicronpartikeln im Wasser des Rothschönberger Stolln beträgt am Mundloch etwa  $1 \text{ mg l}^{-1}$ . Die Größe dieser Partikel liegt im Bereich von 50 bis 150 nm. Die Partikel bestehen überwiegend aus Verbindungen des Fe und Al. In dieser Matrix tragen die Kolloide Spurenelemente wie Pb, As, Cu und Y. Fast 100 % des im Stollenwasser enthaltenen Pb, ca. 90 % des As und ca. 60 % des Cu sind kolloidgetragen. Die Verwitterungsprodukte des Freiburger Gneises (Gesteinsabrieb) spielen eine untergeordnete Rolle für das Kolloidinventar. Höchstwahrscheinlich rühren die Kolloide von Oxidations- und Fällungsvorgängen im Reiche-Zeche-Richtschacht und im Bereich der Einmündung des Schachtwassers in den Rothschönberger Stolln her. Visualisierungen der Partikel in Filterbelägen auf Kernspurfiltern mittels REM zeigen stets, daß die „Primärpartikel“ mit 50 bis 150 nm Durchmesser in Form von Agglomeraten vorliegen. Viele dieser Agglomerate werden sicher während des Abfiltrierens gebildet („Selbstkoagulation“). Unsere Zentrifugationsergebnisse deuten allerdings darauf hin, daß auch in der ungestörten Probenlösung bereits einige Agglomerate existieren; wahrscheinlich koexistieren im ungestörten Probenwasser frei bewegliche „Primärpartikel“ und Agglomerate. Das würde auch erklären, daß bei unseren PCS-Messungen schwer auswertbare Autokorrelationsfunktionen erhalten wurden, deren Relaxationsverhalten komplex ist. Grund für die Agglomerationsneigung der Stollenwasserkolloide ist ihre nur geringe elektrostatische Stabilisierung (Zetapotential nur ca.  $-10 \text{ mV}$ ). Wenig kann zurzeit über die Mineralogie der kolloidalen Partikel und über den Typ der Bindung der Spurenelemente an die Partikel ausgesagt werden. Kolloide können sowohl retardierend als auch stimulierend auf den Transport von Spurenschadstoffen wirken. Zu bedenken ist die Existenz von Kolloiden z.B., wenn Bergwerkswässer der Biosphäre zufließen oder wenn Bergwerkswässer mit Hilfe von geochemischen Barrieren gereinigt werden sollen.

## Dank

Wir danken Frau Fröhlich für die Mitarbeit bei den Laborarbeiten, Frau Christalle für die Durchführung der REM- und EDX-Untersuchungen, Frau Schäfer, Frau Heschel und Herrn Boden für die Durchführung der ICP-MS- und AAS-Untersuchungen und Herrn Birnstein sowie Frau Eckardt für die IC- und TOC-Untersuchungen.



## Literatur

Baacke, D. (1995)

Geochemie untertägiger Stoffzuflüsse in Stollnwässern der Grube Freiberg. Diplomarbeit TU Bergakademie Freiberg; zugänglich über Internet-Homepage des Instituts für Mineralogie der TU Bergakademie Freiberg (<http://www.mineral.tu-freiberg.de>).

Bargar, J.R.; Brown Jr., G.E.; Parks, G.A. (1997)

Surface complexation of Pb(II) at oxide-water interfaces: II. XAFS and bond-valence determination of mononuclear Pb(II) sorption products and surface functional groups on iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 2639-2652.

Bayer (1998)

Die Himmelfahrt Fundgrube. Ein Führer durch das Lehr- und Besucherbergwerk der TU Bergakademie Freiberg. TU Bergakademie Freiberg.

Brezesinski, G.; Mögel, H.-J. (1993)

*Grenzflächen und Kolloide*. Spektrum Akademischer Verlag, p. 116.

Buffle, J.; Wilkinson, K. J.; Stoll, S.; Filella, M.; Zhang, J. (1998)

A Generalized Description of Aquatic Colloidal Interactions: The Three-colloidal Component Approach. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2887-2899.

Buffle, J.; Leppard, G.G. (1995)

Characterization of Aquatic Colloids and Macromolecules. 2. Key Role of Physical Structures on Analytical Results. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2176-2184.

Charlet, L.; Manceau, A. (1993)

Structure, Formation, and Reactivity of Hydrous Oxide Particles: Insights From X-ray Absorption Spectroscopy. In: Buffle, J. and H.P.van Leeuwen (eds.), *Environmental Particles*, Vol. 2, Lewis Publishers, Boca Raton, p. 117.

Dahmke, A.; Lensing, H.J.; Schäfer, D.; Schäfer, W.; Wüst, W. (1996),.

Perspektiven der Nutzung geochemischer Barrieren . *Geowissenschaften* 14, 186-195.

Drever, J.I. (1997)

The Geochemistry of Natural Waters. Surface and Groundwater Environments. Prentice Hall. Upper Saddle River, New Jersey.

Dzombak, D.A.; Morel, F.M.M. (1990)

Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide. Wiley, New York.

Fuller, C. C.; Bargar, J. R.; Davis, J. A.; Piana, M. J. (2002)

Mechanisms of Uranium Interactions with Hydroxyapatite: Implications for Groundwater Remediation. Environ. Sci. Technol. 36, 158-165.

Hooper, R.P.; Shoemaker, C.A. (1985)

Aluminum Mobilization in an Acidic Headwater Stream: Temporal Variation and Mineral Dissolution Disequilibria. Science 229, 463-465.

Hsi, C.-K.D.; Langmuir, D. (1985)

Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: Application of the surface complexation site-binding model. Geochim. Cosmochim. Acta 49, 1931-1941.

Hüttig, G; Richter, W.; Zänker, H. (2001)

SEM of colloid particles on nuclear track filters: The influence of dissolved salts. Report FZR-318, Annual Report 2000 of Institute of Radiochemistry. Forschungszentrum Rossendorf, Mai 2001, p. 22.

Kimball, B.A. (2001)

Limitations of stream recovery due to aluminum precipitation after remediation of acid mine drainage. Annual Meeting of the Geological Society of America. Boston, November 3 - 8, 2001. Proceedings, p. A-368.

Kluge, A.; Martin, M.; Baacke, D.; Hoppe, T. (1995)

Das Lehrbergwerk "Himmelfahrt Fundgrube" der TU Bergakademie Freiberg - ein Naturlabor für hydrogeologische und umweltgeochemische Forschungen. Internet-Homepage des Instituts für Mineralogie der TU Bergakademie Freiberg (<http://www.mineral.tu-freiberg.de>.)

Kolitsch, S.; Junghans, M.; Klemm, W.; Tichomirova, M. (2001)

Der Flutungsraum des Grubenfeldes Freiberg: Hydrochemie, Isotopengeochemie und Hydraulik. In: M. Fall, B. Merkel, Kontamination aus der Nutzung von Ressourcen - Probleme und Lösungen. Proceedings des Geo-Umweltkolloquiums des Graduiertenkollegs "Geowissenschaftliche und Geotechnische Umweltforschung" an der TU Bergakademie Freiberg, Dez. 2001. Wissenschaftliche Mitteilungen, Heft 18, Institut für Geologie, TU Bergakademie Freiberg, S. 14.

Kontron (1998)

Kontron Instruments, Centrikon T-124, Operating manual (1988) Instruction KP3640-0180, 2<sup>nd</sup> Edition, 12/1988.

Langmuir, D. (1997)

Aqueous Environmental Geochemistry. Prentice Hall. Upper Saddle River, New Jersey.

Laxen, D.P.H.; Chandler, I.M. (1983)

Size distribution of iron and manganese species in freshwaters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 731-741.

Martin, M.; Beuge, P.; Kluge, A.; Hoppe, T.; (1994)

Grubenwässer des Erzgebirges – Quellen von Schwermetallen in der Elbe. *Spektrum der Wiss.*, p. 102-107.

Merkel, B. (2002)

Flooding of the Königstein uranium mine - Aquifer reactivity versus dilution. In: Merkel, B.J.; Planer-Friedrich, B.; Wolkersdorfer, C. (Eds.): *Uranium in the Aquatic Environment. Proceedings of the International Conference Uranium Mining and Hydrogeology III (UMH III)*. Freiberg, Germany, 15-21 September 2002. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, p. 263-271.

Moyes, L. N.; Parkman, R. H.; Charnock, J. M.; Vaughan, D. J.; Livens, F. R.; Hughes, C. R.; Braithwaite, A. (2000)

Uranium Uptake from Aqueous Solution by Interaction with Goethite, Lepidocrocite, Muscovite, and Mackinawite: An X-ray Absorption Spectroscopy Study. *Environ.Sci. Technol.* 34, 1062-1068.

Peiffer, S.; Köster, R.; Förstner, U. (1998)

Altlasten und Grundwasser - Geowissenschaftliche Aufsätze zum Schutz des Grundwassers vor Schadstoffeinträgen aus Ablagerungen und Altlaststandorten. *Vom Wasser* 91, 351-354.

Pizarro, J.; Belzile, N.; Filella, M.; Leppard, G.G.; Negre, J.-C., Perret, D.; Buffle, J. (1995)

Coagulation/Sedimentation of Submicron Iron Particles in a Eutrophic Lake. *Water Res.* 29, 617-632.

Reich, T.; Moll, H.; Arnold, T.; Denecke, M. A.; Hennig, C.; Geipel, G.; Bernhard, G.; Nitsche, H.; Allen, P. G.; Bucher, J. J.; Edelstein, N. M.; Shuh, D. K. (1998)

An EXAFS study of uranium(VI) sorption onto silica gel and ferrihydrite. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 96, 237-243.

Salim, R.; Cooksey, B.G. (1981)

The effect of centrifugation on the suspended particles of river waters. *Water Res.* 15, 835-839.

Schemel, L.E.; Kimball, B.A.; Bencala, K.E. (2000)

Colloid formation and metal transport through two mixing zones affected by acid mine drainage near Silverton, Colorado. *Appl. Geochem.* 15, 1003-1018.

Schneider, P.; Neitzel, P.L.; Osenbrück, K.; Noubacteb, C.; Merkel, B.; Hurst, S. (2001)

In-situ Treatment of Radioactive Mine Water Using Reactive Materials - Results of Lab and Field Experiments in Uranium Ore Mines in Germany. *Hydrochim. hydrobiol. Acta* 29, 1-10.

Schwertmann, U.; Cornell, R.M. (1991)

*Iron Oxides in the Laboratory*. VCH Verlagsgesellschaft Weinheim.

Strübel, G.; Zimmer, S. H. (1991)

*Lexikon der Minerale*. Ferdinand Enke Verlag Stuttgart.

Stumm, W. (1992)

Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems. Wiley-Interscience, New York, p. 282.

Waite, T.D.; Davis, J.A.; Payne, T.E.; Waychunas, G.A.; Xu, N. (1994)

Uranium(VI) adsorption to ferrihydrite: Application of a surface complexation model. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 5465-5478.

Waychunas, G.A.; Rea, B.A.; Fuller, C.C.; Davis, J.A. (1993)

Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 2251-2269.

Webster, J.G.; Swedlund, J.P.; Webster, S.K. (1998)

Trace Metal Adsorption onto an Acid Mine Drainage Iron(III) Oxy Hydroxy Sulfate. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1361-1367.

Zänker, H.; Richter, W.; Brendler, V.; Nitsche, H. (1998)

Charakterisierung der Kolloidpartikel in den Wasserfließsystemen stillgelegter sächsischer Bergbauanlagen. Arbeitsbericht zum Forschungsprojekt „Kolloide in Bergwerkswässern“ (Geschäftszeichen ZA 238/1-3) im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms 546 „Geochemische Prozesse mit Langzeitfolgen im anthropogen beeinflussten Sickerwasser und Grundwasser“. Rossendorf, 29.09.1998 (unveröffentlicht).

Zänker, H.; Richter, W.; Brendler, V.; Nitsche, H. (2000a)

Colloid-borne uranium and other heavy metals in the water of a mine drainage gallery. *Radiochim. Acta* 88, 619-624.

Zänker, H.; Richter, W.; Brendler, V.; Hüttig, G.; Schulte-Ebbert, U. (2000b)

The Adsorption of Uranium to the Colloids of a Mine Water. Report FZR-285, Annual Report 1999 of Institute of Radiochemistry. Forschungszentrum Rossendorf, March 2000, p. 76.

Zänker, H.; Richter, W.; Hüttig, G.; Moll, H. (2002)

Colloid-borne Uranium in Mine Waters. In: Merkel, B.J.; Planer-Friedrich, B.; Wolkersdorfer, C. (Eds.): Uranium in the Aquatic Environment. Proceedings of the International Conference Uranium Mining and Hydrogeology III (UMH III). Freiberg, Germany, 15-21 September 2002. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, p. 399.

Zänker, H.; Richter, W.; Hüttig, G. (2003)

Scavenging and immobilization of trace contaminants by colloids in the waters of abandoned ore mines. Coll. Surf. A , 217, 21-31.

Tabelle 1: Vor-Ort-Meßergebnisse: Vergleich mit früheren Probenahmen.

Parameter	Probenahme 09.02.98	Probenahme 20.04.98	Probenahme 27.08.98	Probenahme 08.12.98	Probenahme 31.07.01
Temperatur [°C]	13,7	13,6	13,7	13,3	16,8
pH-Wert	7,2	7,3	7,2	7,4	7,2
O <sub>2</sub> -Gehalt [mg/l]	9,4	8,1	nb	nb	6,11
Redox-Potential E <sub>n</sub> [mV]	551	nb	nb	452	nb
Leitfähigkeit [µS/cm]	1 055	1 011	nb	nb	nb

nb = nicht bestimmt

Tabelle 2: Übersichtsanalyse der Elementgehalte des Rohwassers der Probenahme vom 31.07.2001 im Vergleich mit Probenahmen vom 20.04.1998 und 27.08.1998

Element	Elementgehalte Probenahme 20.04.1998 [µg/l]	Elementgehalte Probenahme 27.08.1998 [µg/l]	Elementgehalte Probenahme 31.07.2001 [µg/l]
Li	64,9	72,1	68,9
B	n.b.	n.b.	80,4
F	n.b.	n.b.	n.b.
Na	49 750	51 100	32 300
Mg	26 150	30 480	27 300
Al	300	190	236
Si	5 290	10 450	9 900
S	n.b.	n.b.	<100 000 <sup>3</sup>
K	6 215	6 120	5 550
Ca	108 000	120 000	119 000
Ti	4,2	4,5	<5 <sup>1</sup>
V	n.b.	n.b.	0,76
Cr	0,88	0,6	<5
Mn	2 294	2 205	2 100
Fe	745	675	698
Co	18,1	15,2	13,3
Ni	52,8	48,8	47,3
Cu	38,2	22,4	28,4
Zn	4 840	5 700	5 310
Ga	n.b.	n.b.	0,531
As	10,2	11,8	13
Se	n.b.	n.b.	0,31
Br	n.b.	n.b.	495
Sr	398	445	438
Y	2,47	1,27	1,80
Zr	n.b.	n.b.	0,91
Nb	n.b.	n.b.	<0,1
Mo	n.b.	n.b.	0,38
Ag	n.b.	n.b.	0,21
Cd	27,8	27,8	27,8
In	n.b.	n.b.	0,99
Sb	n.b.	n.b.	1,95
Te	n.b.	n.b.	<0,05
Ba	17,7	17,0	17,5
Ta	n.b.	n.b.	<0,05
W	n.b.	n.b.	0,22
Hg	n.b.	n.b.	<0,1
Tl	n.b.	n.b.	0,45
Pb	16,2	25,0	19,1
Bi	n.b.	n.b.	<0,05
Th	n.b.	n.b.	<0,05
U	1,64	1,85	1,65

<sup>1</sup> Bestimmung mittels AAS-GF (ZEEnit 60)

<sup>2</sup> Lage der NWG für S

nb = nicht bestimmt

Tabelle 3: Veranschaulichung der Meßwertstreuung der ICP-MS-, AAS- und Ionenchromatographieergebnisse an unfiltriertem Wasser des Rothschönberger Stolln (Probenahme vom 08.12.1998). Der angegebene Fehler entspricht der Standardabweichung  $1\sigma$  bei einer Anzahl von 4 bis 10 Analysen.

Komponente	Konzentration [µg/l]
Fe	$8,4 (1,1) \cdot 10^2$
Al	$2,9 (0,5) \cdot 10^2$
Pb	$2,3 (0,6) \cdot 10^1$
Na	$50,6 (4,6) \cdot 10^3$
As	$1,5 (0,2) \cdot 10^1$
Cu	$3,8 (1,2) \cdot 10^1$
Zn	$4,8 (0,5) \cdot 10^3$
Mg	$2,7 (0,2) \cdot 10^4$
Ca	$10,8 (0,4) \cdot 10^4$
Si	$5,3 (1,4) \cdot 10^3$
Cd	$29,2 (3,4) \cdot 10^0$
U	$1,7 (0,1) \cdot 10^0$
Mn	$23,1 (1,6) \cdot 10^2$
Sulfat	$3,5 (0,2) \cdot 10^5$
Carbonat	$1,05 (0,2) \cdot 10^5$

Tabelle 4: Anionenkonzentration des Rothschönberger Stolln. Vergleich der Probenahme vom 31.07.2001 mit den Probenahmen vom 20.04. und 27.08.1998.

Komponente	Konzentration des Rohwassers [µg/l]		
	20.04.98	27.08.98	31.07.01
Chlorid	58 000	65 800	53 000
Carbonat	108 000	121 000	90 000
Nitrat	10 700	6 400	6 200
Phosphat	-	-	<200
Sulfat	340 000	363 000	298 000
Sulfid	-	-	<100
Sulfit	-	-	<200

Tabelle 5: TOC-Gehalt im Rothschönberger Stolln bei der Probenahme vom 31.07.2001 im Vergleich zu den Probenahmen vom 20.04. und 27.08.1998.

Probenahmedatum	TOC-Gehalte der Rohprobe [µg/l]
20.04.98	810
27.08.98	2 000
31.07.01	1 400



Tabelle 6: ICP-MS/AAS-Analysenwerte für Rohwasser (RW) (Probenahme für die Analysen unmittelbar vor Filtration/Ultrafiltration) und nach Filtration/Ultrafiltration

Probenart/ Filtrationszeitpunkt	Streulicht- intensität [kcps]	Fe [µg/l]	Al [µg/l]	Pb [µg/l]	As [µg/l]	Mg [µg/l]	Ca [µg/l]	Si [µg/l]	Cd [µg/l]	U [µg/l]
<u>31.07.01</u>										
RW	257,9	675 <sup>1</sup>	231 <sup>2</sup>	19,1	13,0	27 300	120 000	9 900	27,8	1,65
Filtrat 5 µm	175,6	145 <sup>1</sup>	82,5 <sup>2</sup>	4,68	4,3	26 600	115 000	9 750	26,1	1,81
Retentat 5 µm		311	124	9,84	6,35	14,2	70	256	0,255	0,325
Filtrat 400 nm	3,2	44,0	24,1 <sup>2</sup>	0,31	1,68	26 700	114 000	9 630	25,9	1,81
Retentat 400 nm		523	216	15,0	9,48	1 6,6	102	155	0,479	0,091
Filtrat 50 nm	2,3	39,5 <sup>1</sup>	20,8 <sup>2</sup>	0,314	1,0	26 800	115 000	9 890	25,9	1,84
Retentat 50 nm		602	273	17,6	10,5	27,6	118	197	0,59	0,6
<u>03.08.01</u>										
RW		643	169 <sup>2</sup>	18,9	15,2	27 500	118 000	9 940	27,5	2,02
Filtrat 3 kD (Probe 1)		24,0 <sup>1</sup>	30,9 <sup>2</sup>	0,17	3,61	26 800	117 000	10 100	26,6	1,75
Retentat 3 kD (Probe 1)		463 <sup>1</sup>	189 <sup>2</sup>	14,9	10,5	1 890	7 600	770	2,58	0,198
Filtrat 3 kD (Probe 2)		32,8 <sup>1</sup>	31,9 <sup>2</sup>	0,468	3,81	27 200	116 000	10 100	25,7	1,88
Retentat 3 kD (Probe 2)		411 <sup>1</sup>	180 <sup>2</sup>	14,1	10,0	1 250	5 110	553	1,87	0,149
Probenart/ Filtrationszeitpunkt	Streulicht- intensität [kcps]	Na [µg/l]	K [µg/l]	Mn [µg/l]	Cu [µg/l]	Zn [µg/l]	Mo [µg/l]	Sb [µg/l]	W [µg/l]	Y [µg/l]
<u>31.07.01</u>										
RW	257,9	36 700 <sup>2</sup>	5 620 <sup>2</sup>	2 100	28,4	5 310	0,38	1,95	0,22	1,80
Filtrat 5 µm	175,6	38 000 <sup>2</sup>	5 750 <sup>2</sup>	2 020	16,3	4 800	0,564	1,90	0,288	0,95
Retentat 5 µm		37,8 <sup>2</sup>	16,3 <sup>2</sup>	12,5	12,0	48,3	0,154	0,172	0,093	0,61
Filtrat 400 nm	3,2	36 800 <sup>2</sup>	5 550 <sup>2</sup>	2 020	18,1	4 780	0,50	1,82	0,262	0,52
Retentat 400 nm		31,8 <sup>2</sup>	27,0 <sup>2</sup>	13,7	13,9	95,0	0,265	0,14	0,12	1,16
Filtrat 50 nm	2,3	36 300	5 530 <sup>2</sup>	2 040	10,1	4 780	0,53	1,84	0,249	0,45
Retentat 50 nm		46,5 <sup>2</sup>	24,3 <sup>2</sup>	19,4	15,7	123,0	0,458	0,098	0,148	1,33
<u>03.08.01</u>										
RW		37 000 <sup>2</sup>	5 370 <sup>2</sup>	2 150	26,3	5 090	0,55	1,90	0,45	2,7
Filtrat 3 kD (Probe 1)		37 500 <sup>2</sup>	5 690 <sup>2</sup>	2 070	8,58	4 470	0,538	2,04	0,28	0,531
Retentat 3 kD (Probe 1)		2 360 <sup>2</sup>	404 <sup>2</sup>	152	13,9	648	0,06	0,165	0,14	1,05
Filtrat 3 kD (Probe 2)		38 000 <sup>2</sup>	5 710 <sup>2</sup>	2 060	8,60	4 470	0,554	2,02	0,29	0,52
Retentat 3 kD (Probe 2)		1 640 <sup>2</sup>	265 <sup>2</sup>	109	12,6	522	0,05	0,130	0,11	0,961

<sup>1</sup> Bestimmung mittels AAS-GF(ZEEnit 60)

<sup>2</sup> Bestimmung mittels AAS-F

RW = Rohwasser  
kcps = kilocounts/sec

Tabelle 7: ICP-MS/AAS-Analysenwerte für Rohwasser (RW) (Probenahme für die Analysen unmittelbar vor der Zentrifugation am 01.08.2001) und nach Zentrifugation von jeweils 1 h Dauer.

Probenart/ Bearbeitung	Streulicht- intensität  [kcps]	Fe [µg/l]		Al [µg/l]	Pb [µg/l]	As [µg/l]	Mg [µg/l]	Ca [µg/l]	Si [µg/l]	Cd [µg/l]	U [µg/l]
		IRC	VKTA	IRC	IRC	IRC	IRC	IRC	IRC	IRC	IRC
<u>01.08.01</u>											
RW	468,7	619 <sup>1</sup>		243 <sup>2</sup>	17,5	14,1	27 300	119 000	10 000	27,6	1,82
1 h sedimentiert	440,8	525 <sup>1</sup>		229 <sup>2</sup>	14,3	12,0	27 300	119 000	10 100	27,8	1,91
13 g / 1 h	266,7	247 <sup>1</sup>		175 <sup>2</sup>	7,58	6,4	27 000	117 000	10 000	27,1	1,82
40 g / 1 h	149,0	145 <sup>1</sup>		121 <sup>2</sup>	4,14	3,72	27 800	118 000	10 100	27,4	1,87
70 g / 1 h	108,1	130 <sup>1</sup>		98,5 <sup>2</sup>	3,65	3,77	27 500	118 000	9 960	27,8	1,82
150 g / 1 h	84,7	123 <sup>1</sup>		80,8 <sup>2</sup>	2,79	3,32	27 300	119 000	9 970	27,8	1,85
2 300 g / 1 h	5,8	<5 <sup>1</sup>	14,1	30,2 <sup>2</sup>	0,44	1,1	27 400	118 000	9 740	26,6	1,77
3 600 g / 1 h	4,1	<5 <sup>1</sup>	3,13	28,6 <sup>2</sup>	0,3	1,0	27 600	117 000	9 670	27,3	1,80
7 000 g / 1 h	4,0	<5 <sup>1</sup>	2,15	28,9 <sup>2</sup>	0,32	0,83	27 900	119 000	9 830	27,1	1,84
Probenart/ Bearbeitung	Streulicht- intensität  [kcps]	Na [µg/l]		K [µg/l]	Mn [µg/l]	Cu [µg/l]	Zn [µg/l]	Mo [µg/l]	Sb [µg/l]	W [µg/l]	Y [µg/l]
		IRC		IRC	IRC	IRC	IRC	IRC	IRC	IRC	ICR
<u>01.08.01</u>											
RW	468,7	37 400 <sup>2</sup>		5 580 <sup>2</sup>	2 110	25,6	5 030	0,554	1,95	0,371	1,99
1 h sedimentiert	440,8	36 800 <sup>2</sup>		5 560 <sup>2</sup>	2 080	24,2	5 050	0,556	1,95	0,35	1,82
13 g / 1 h	266,7	37 100 <sup>2</sup>		5 580 <sup>2</sup>	2 080	19,4	5 000	0,529	1,90	0,305	1,44
40 g / 1 h	149,0	37 300 <sup>2</sup>		5 550 <sup>2</sup>	2 100	15,9	5 110	0,515	1,87	0,268	1,03
70 g / 1 h	108,1	37 300 <sup>2</sup>		5 630 <sup>2</sup>	2 080	15,7	5 060	0,563	1,90	0,297	1,00
150 g / 1 h	84,7	37 500 <sup>2</sup>		5 560 <sup>2</sup>	2 100	14,5	5 020	0,574	1,88	0,26	0,90
2300 g / 1 h	5,8	37 400 <sup>2</sup>		5 400 <sup>2</sup>	2 080	10,7	4 860	0,551	1,80	0,24	0,58
3600 g / 1 h	4,1	37 600 <sup>2</sup>		5 610 <sup>2</sup>	2 070	11,0	4 940	0,57	1,83	0,24	0,64
7000 g / 1 h	4,0	37 300 <sup>2</sup>		5 600 <sup>2</sup>	2 110	12,0	4 990	0,55	1,89	0,26	0,606

<sup>1</sup> Bestimmung mittels AAS-GF (ZEEnit 60)

<sup>2</sup> Bestimmung mittels AAS-F

RW = Rohwasser

IRC: Institut für Radiochemie

VKTA: Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik

Tabelle 8: Berechnung der relativen Zentrifugalbeschleunigungen im Ausschwingrotor AS 4.7 in der Ebene des minimalen ( $r_0$ ) und maximalen ( $r_1$ ) radialen Probeentnahmeabstandes von der Rotorrotationsachse (vgl. Abb. 4).

Umdrehung / Minute [rpm]	RZB (relative Zentrifugalbeschleunigung) = Vielfaches von g, errechnet nach Gleichung (1)	
	$r_0=10,4$ cm	$r_1=12,8$ cm
300	10,5	12,9
500	29,1	35,8
700	57,0	70,1
1 000	116,3	143,1
2 000	465,1	572,4
4 000	1 860,4	2 289,7
5 000	2 906,8	3 577,6
7 000	5 697,3	7 012,1

Tabelle 9: Errechnete maximale Partikelgrößen von Eisen- bzw. Aluminium(oxy)hydroxiden in den abgenommenen Probenvolumina nach einstündiger Zentrifugation.

Relative Zentrifugal-Beschleunigung des Rotors AS 4.7 [g]	$d_{\max}$ Ferrihydrit	$d_{\max}$ Gibbsit
	[nm]	[nm]
13	563,5	813,2
40	338,1	487,9
70	241,5	348,5
145	169,1	243,9
570	84,5	122,0
2 300	44,3	61,0
3 600	35,4	48,8
7 000	25,3	34,8

Ferrihydrit  $3.96 \text{ g/cm}^3$  (Schwertmann and Cornell (1991))  
 Gibbsit  $2.42 \text{ g/cm}^3$  (Strübel and Zimmer (1991))

Tabelle 10: Suche nach organischen Kolloiden - TOC-Gehalte von Rohwasser und Filtraten des Rothschnöberger Stolln.

Art der Probe	TOC-Gehalt [ $\mu\text{g/l}$ ]
Rohwasser	1 400
5- $\mu\text{m}$ -Filtrat	1 280
50-nm-Filtrat	1 600

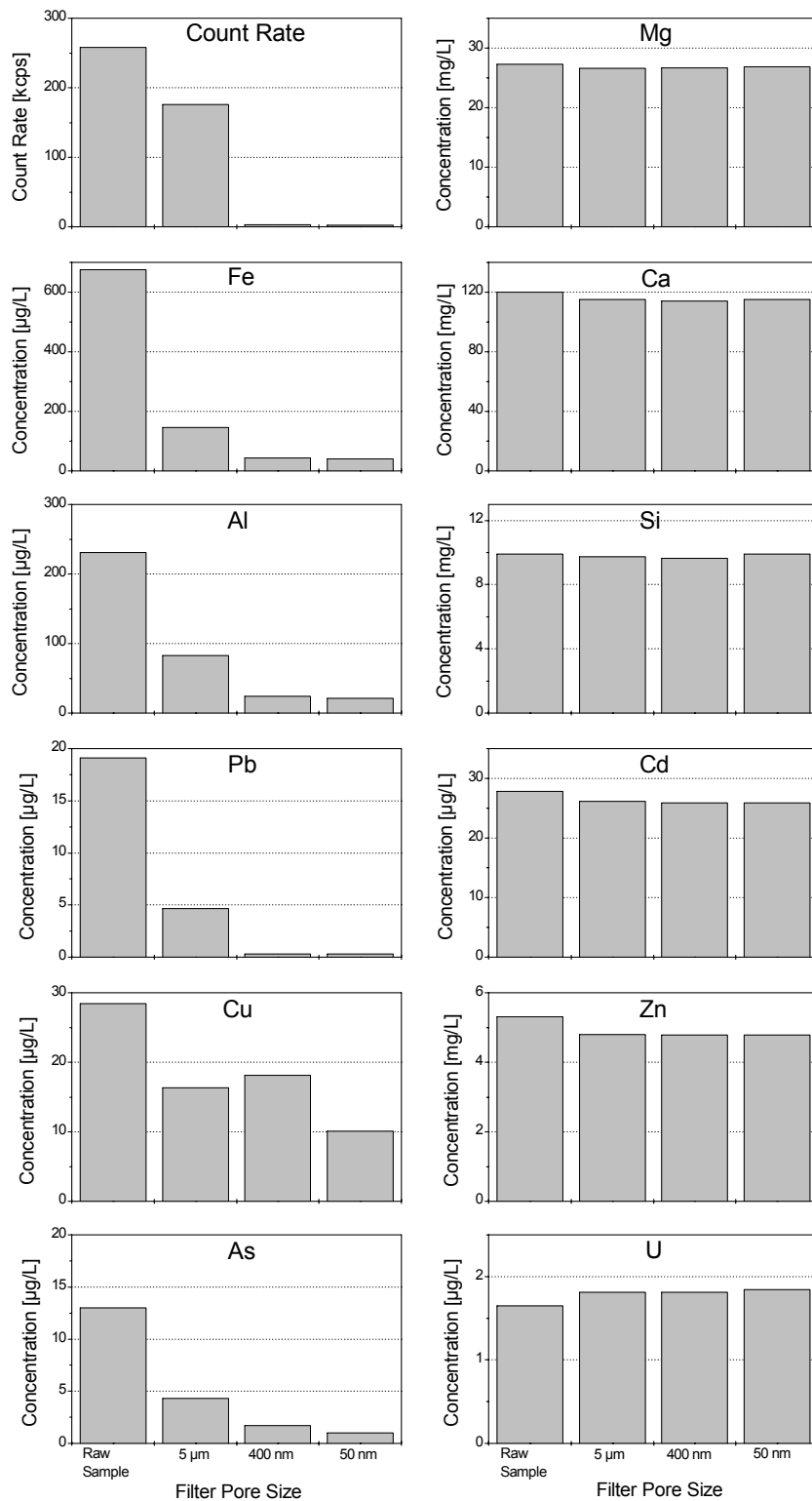


Abb. 1: Streulichtintensität (Count Rate) sowie Konzentration einiger typischer Elemente im Filtrat nach der Filtration über KernspurfILTER unterschiedlicher Porenweite (Probenahme und Bearbeitung: 31.07.2001). Vgl. Werte in Tab. 6.

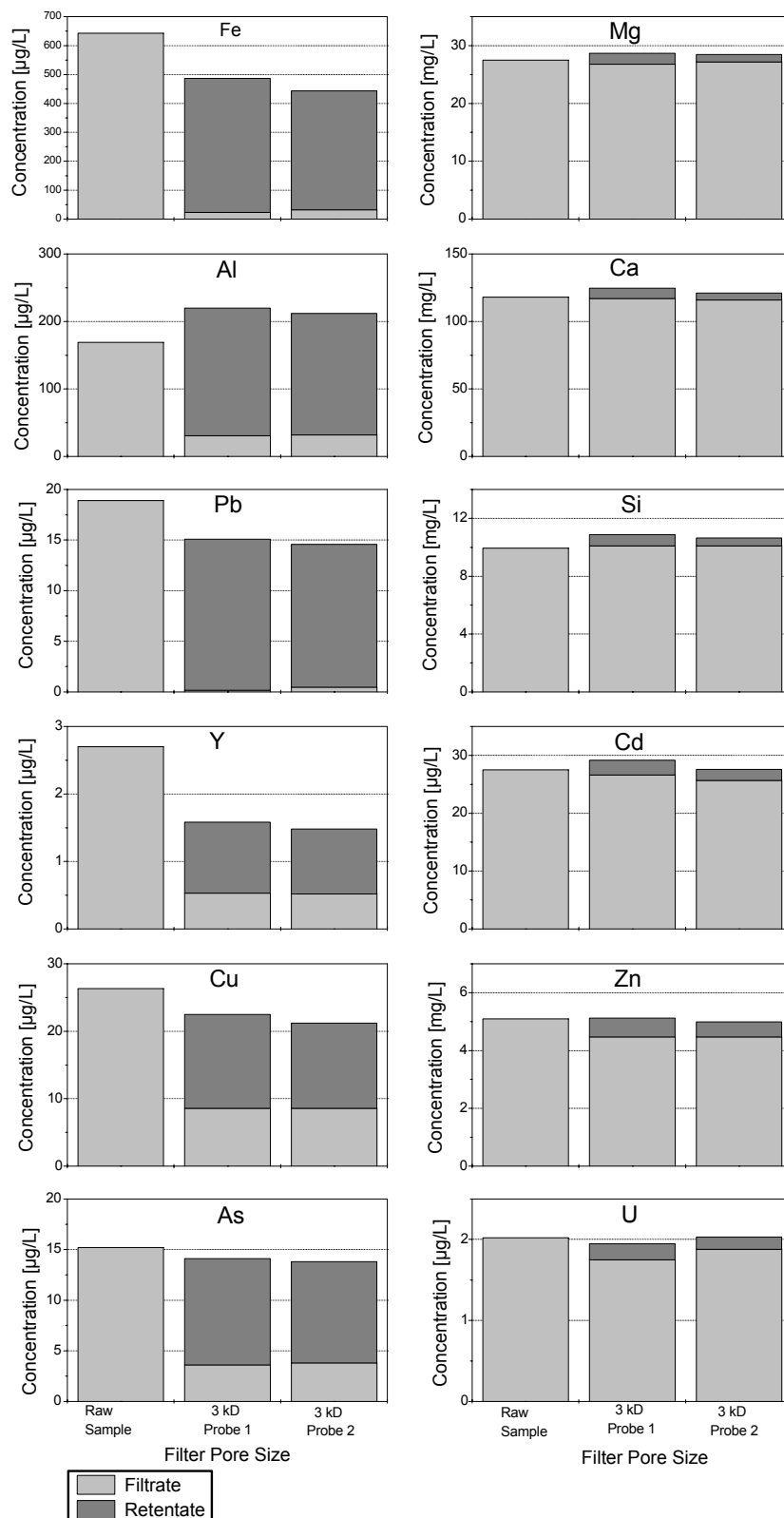


Abb. 2: Konzentration einiger typischer Elemente im Filtrat und Retentat nach der Ultrafiltration durch ein 3-kD-Ultrafilter (Probenahme: 31.07.2001; Bearbeitung: 03.08.2001). Um die Reproduzierbarkeit des Versuchs zu demonstrieren, sind die Ergebnisse beider Ultrafiltrationsproben (Doppelprobe) angegeben. Vgl. Werte in Tab. 6.

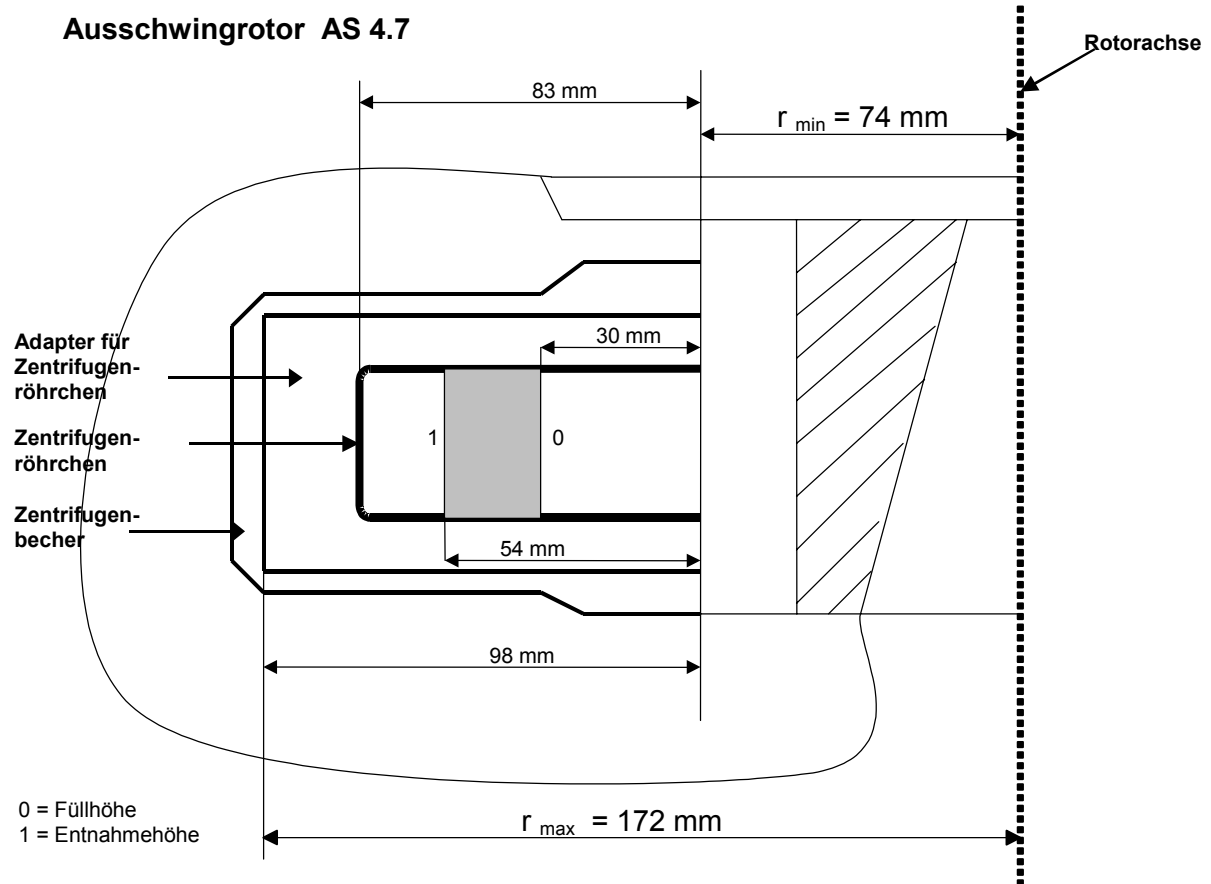


Abb. 3: Prinzip der Probenahme des Überstehenden der Zentrifugation.

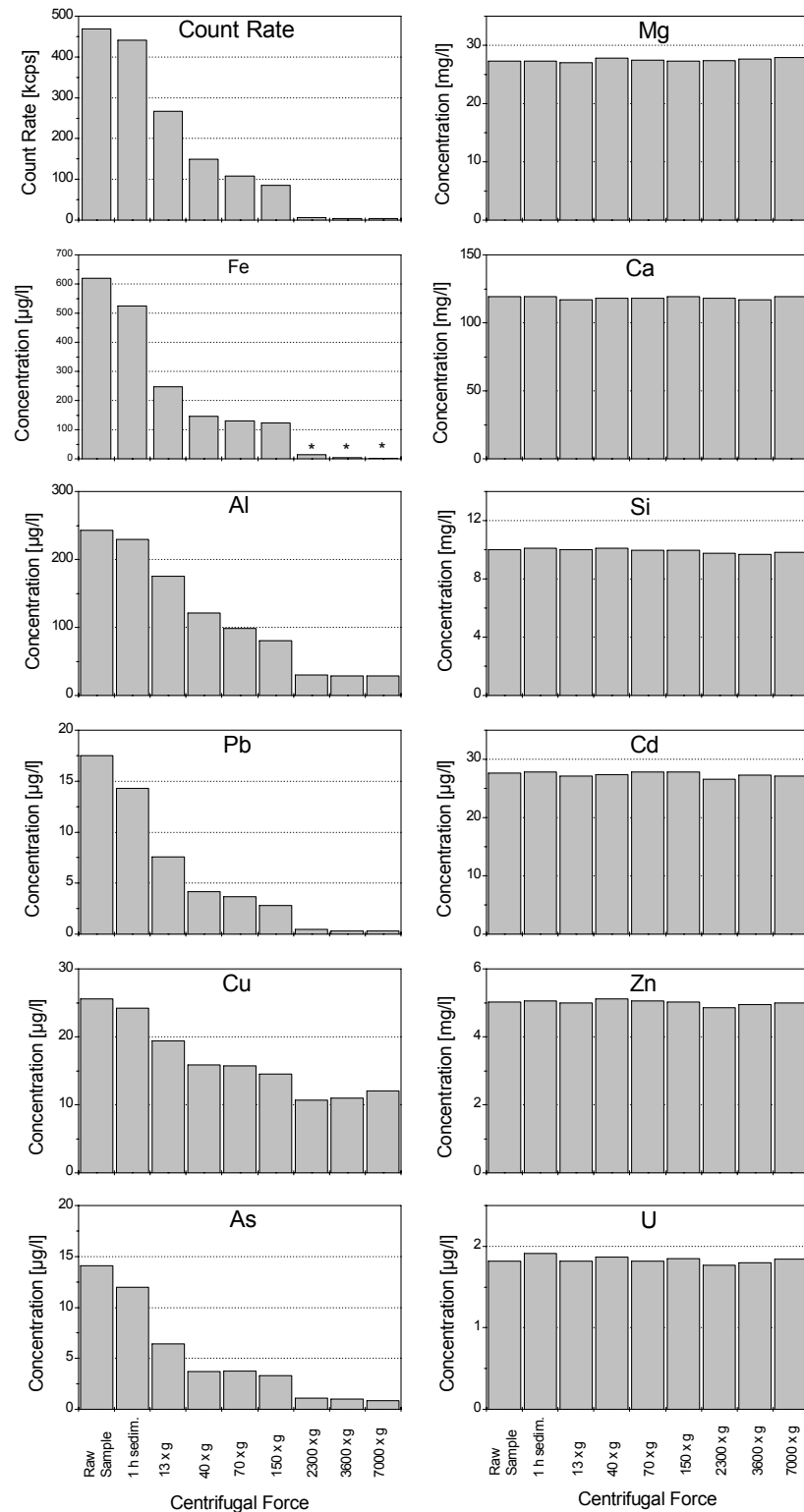


Abb. 4: Streulichtintensität sowie Konzentration einiger typischer Elemente nach der Zentrifugation bei unterschiedlicher Zentrifugalbeschleunigung (Probenahme: 31.07.2001; Bearbeitung: 01.08.2001). Die mit \* gekennzeichneten Werte für Eisen wurden mit dem ICP-MS-Gerät AXIOM ermittelt. Vgl. Werte in Tab. 7.



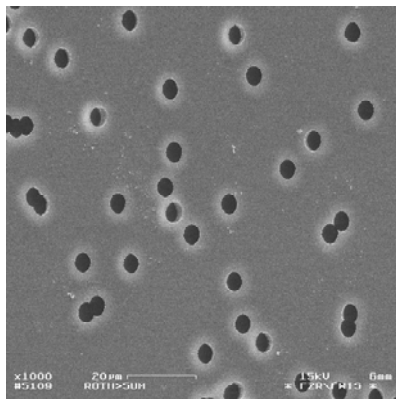


Abb. 5 a: V=1000:1

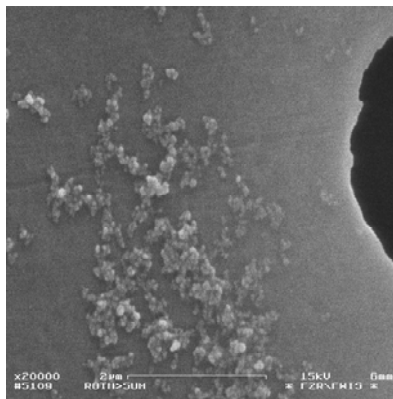


Abb. 5 b: V=20000:1

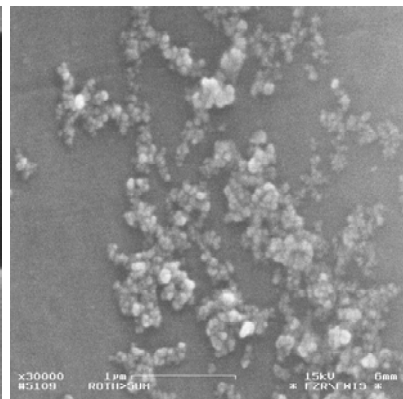


Abb. 5 c: V=30000:1

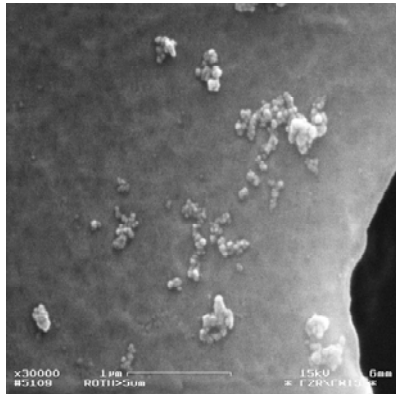


Abb. 5 d: V=30000:1

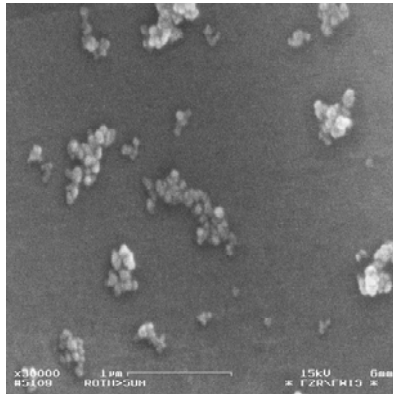


Abb. 5 e: V=30000:1

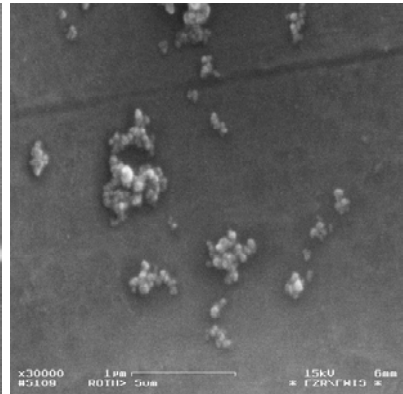


Abb. 5 f: V=30000:1

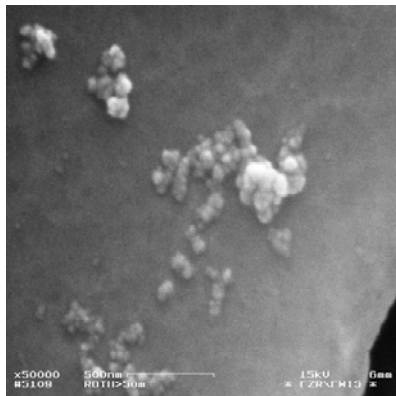


Abb. 5 g: V=50000:1

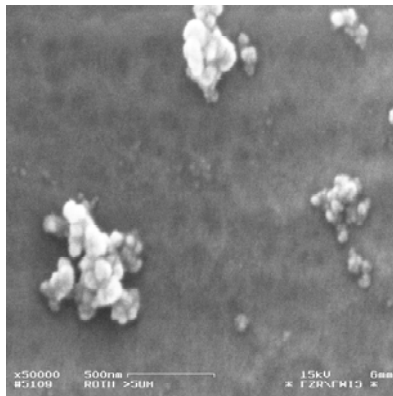


Abb. 5 h: V=50000:1

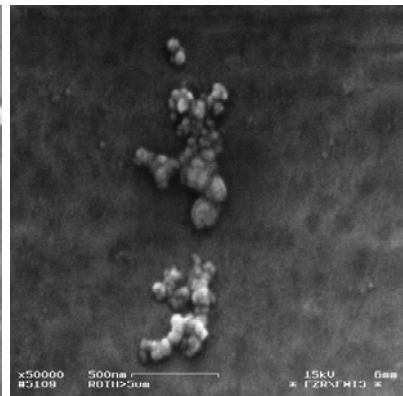


Abb. 5 i: V=50000:1

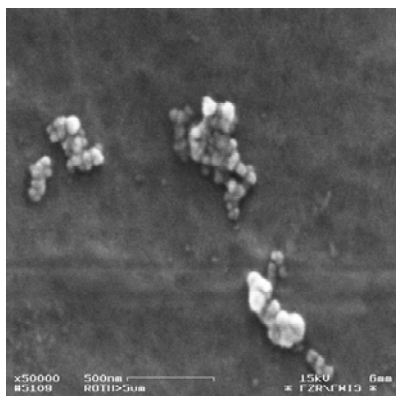


Abb. 5 j: V=50000:1

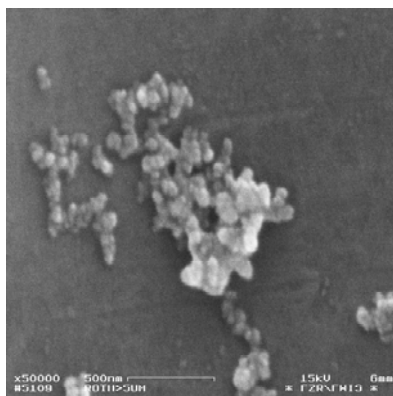


Abb. 5 k: V=50000:1

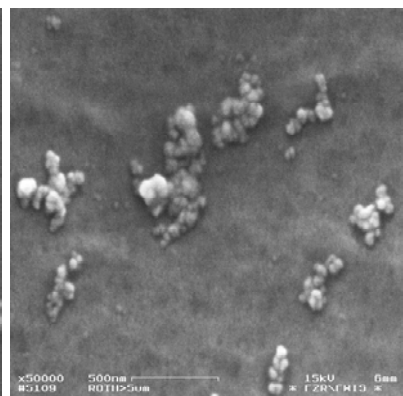


Abb. 5 l: V=50000:1

Abb. 5 a-l: REM-Aufnahmen mit unterschiedlichen Vergrößerungen (V) von einem beladenen 5-µm-Kernspurfilter nach Filtration von 12 ml Rohwasser und dreimaligem Auswaschen des Filterbelages mit je 20 ml Milli-Q-Wasser, Größe der Einzelpartikel ca. 50-150 nm, Agglomerate 300 bis 1500 nm.

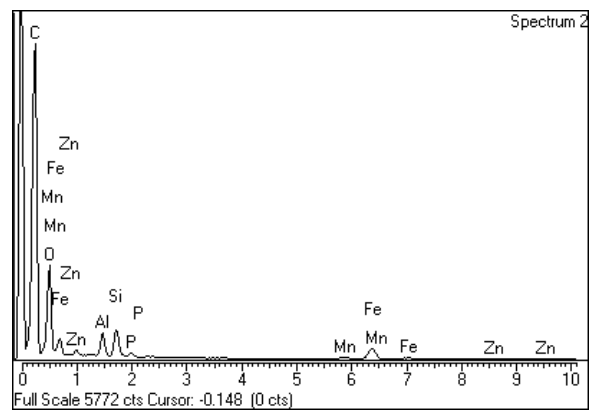
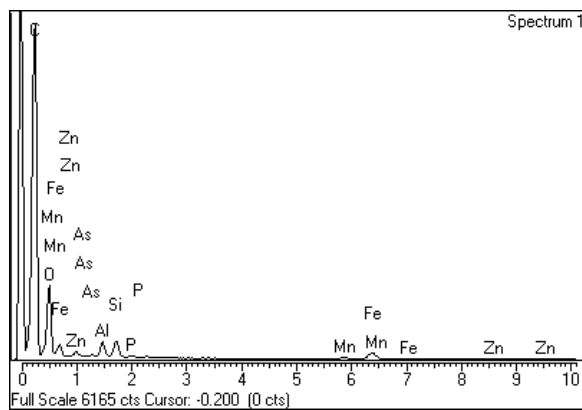
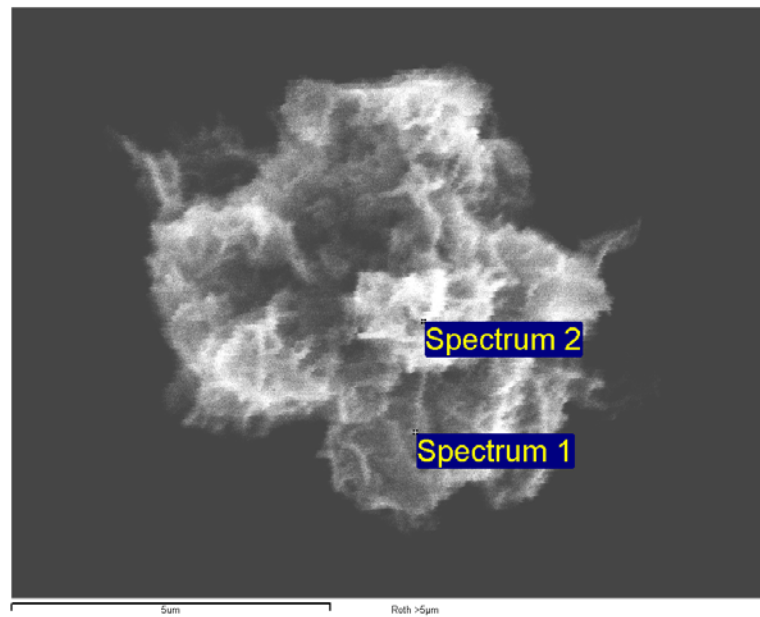


Abb. 6: EDX-Spektren von Partikeln des Filterbelages auf einem 5- $\mu$ m-Kernspurfilter (Der Maßstab-balken unter dem REM-Bild entspricht 5  $\mu$ m). Der hohe C-Peak in den EDX-Spektren wird durch das Filtermaterial und die C-Bedampfungsschicht verursacht und ist somit ein Artefakt.

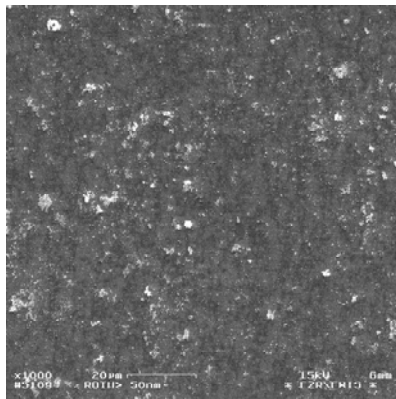


Abb. 7 a: V=1000:1

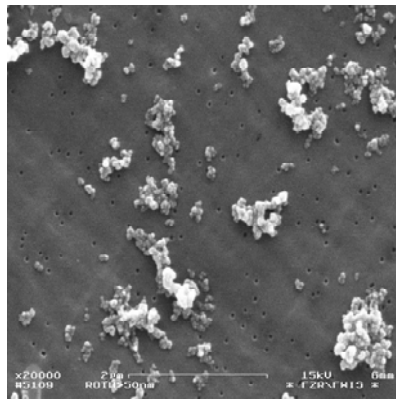


Abb. 7 b: V=20000:1

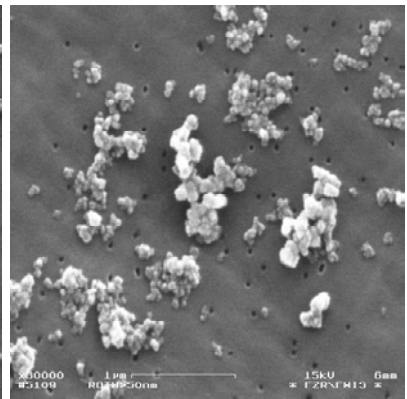


Abb. 7 c: V=30000:1

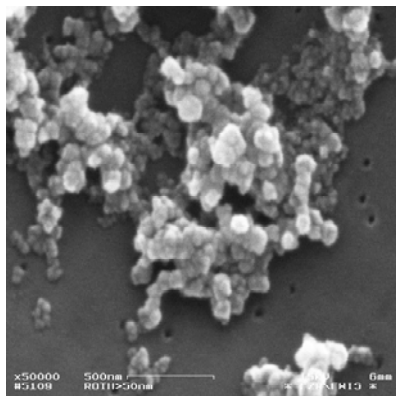


Abb. 7 d: V=50000:1

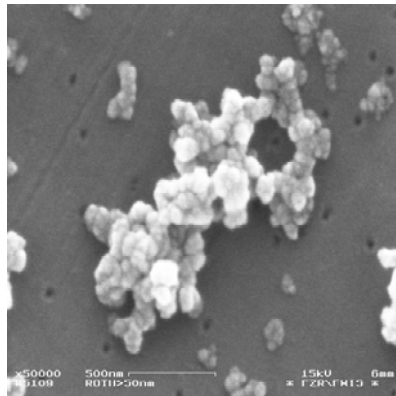


Abb. 7 e: V=50000:1

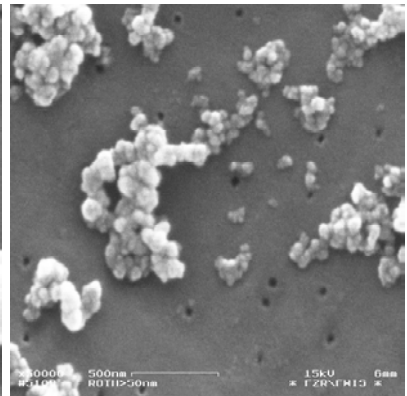


Abb. 7 f: V=50000:1

Abb. 7 a-f: REM-Aufnahmen mit unterschiedlichen Vergrößerungen (V) von einem beladenen 50-nm-Kernspurfilter nach Filtration von 12 ml Rohwasser und dreimaligem Auswaschen des Filterbelages mit je 20 ml Milli-Q-Wasser. V=20000:1, Einzelpartikelgröße 50-150 nm, Agglomerate 300 bis 1800 nm.

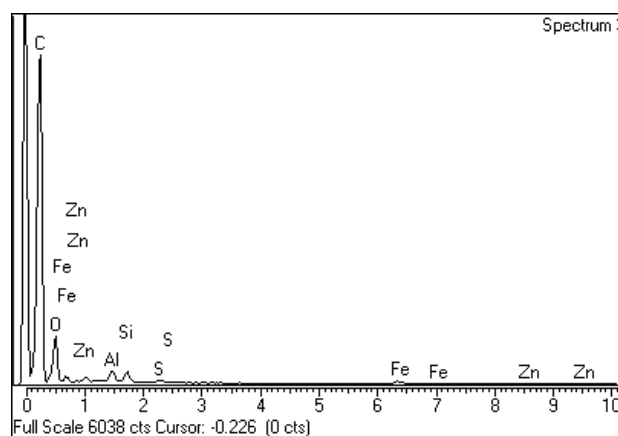
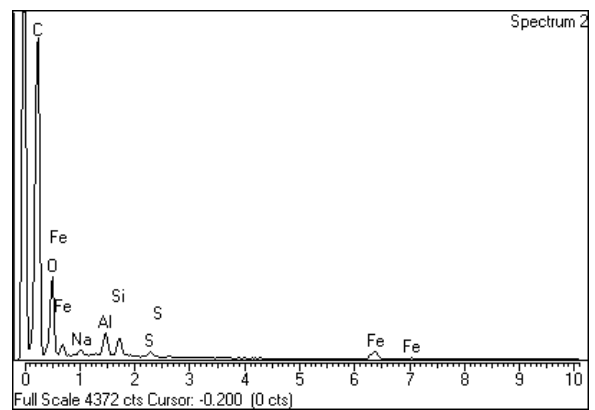
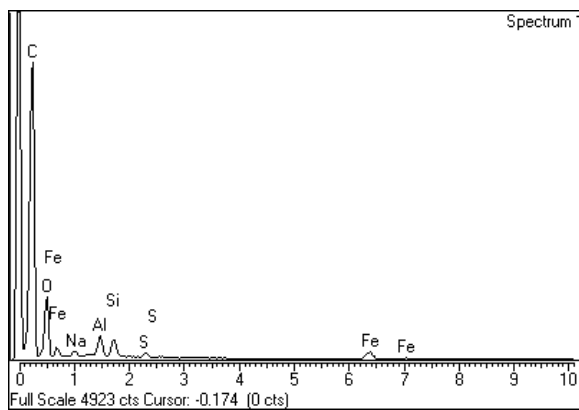
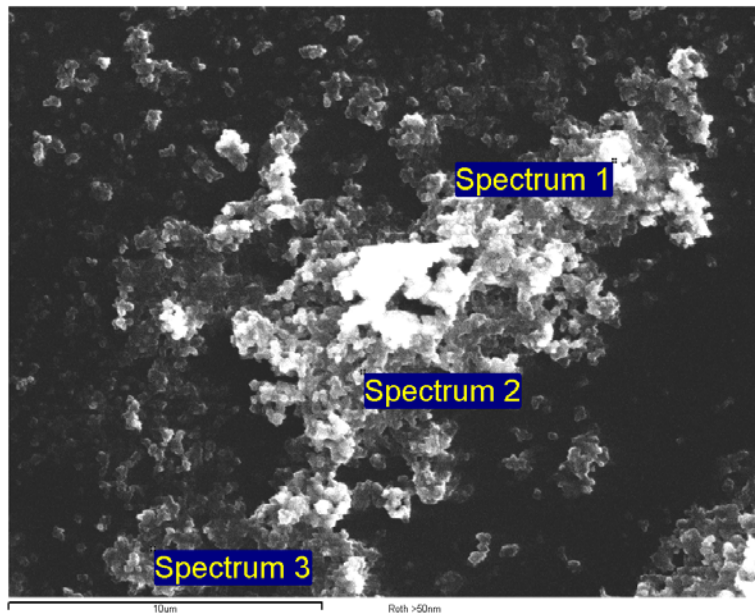


Abb. 8: EDX-Spektren von Partikeln des Filterbelages auf einem 50-nm-Kernspurfilter (der Maßstab-balken unter dem REM-Bild entspricht 10 µm). Der hohe C-Peak in den EDX-Spektren wird durch das Filtermaterial und die C-Bedampfungsschicht verursacht und ist somit ein Artefakt.

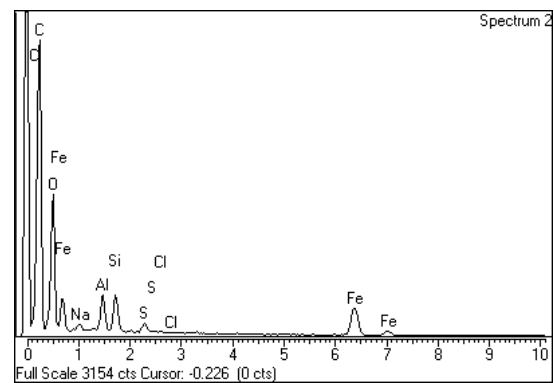
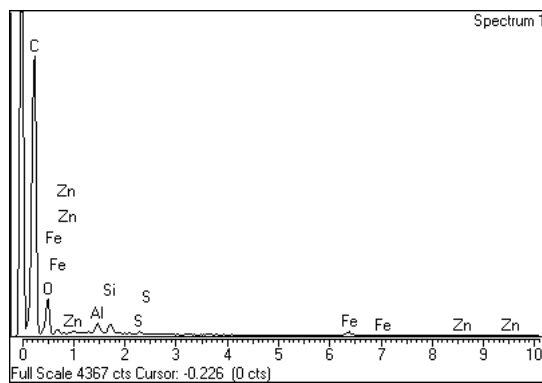
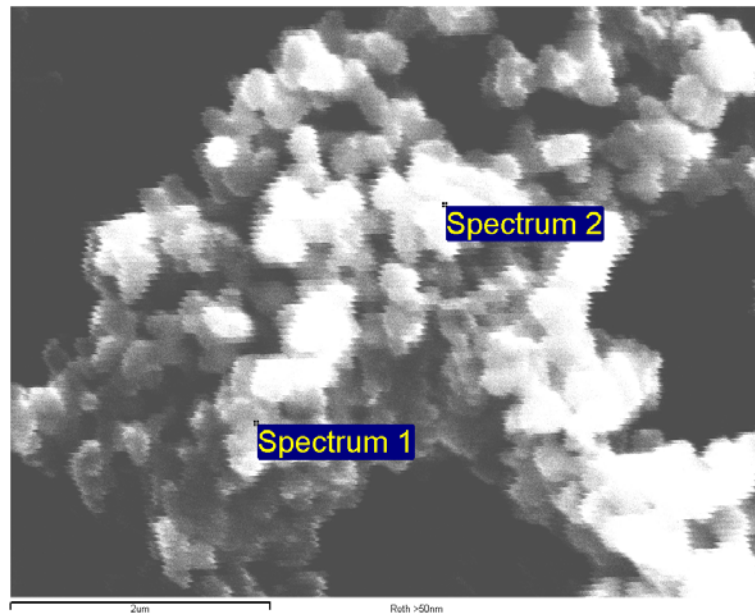


Abb. 9: EDX-Spektren von Partikeln des Filterbelages auf einem 50-nm-Kernspurfilter (der Maßstab-  
balken unter dem REM-Bild entspricht 2 µm). Der hohe C-Peak in den EDX-Spektren wird  
durch das Filtermaterial und die C-Bedampfungsschicht verursacht und ist somit ein Artefakt.