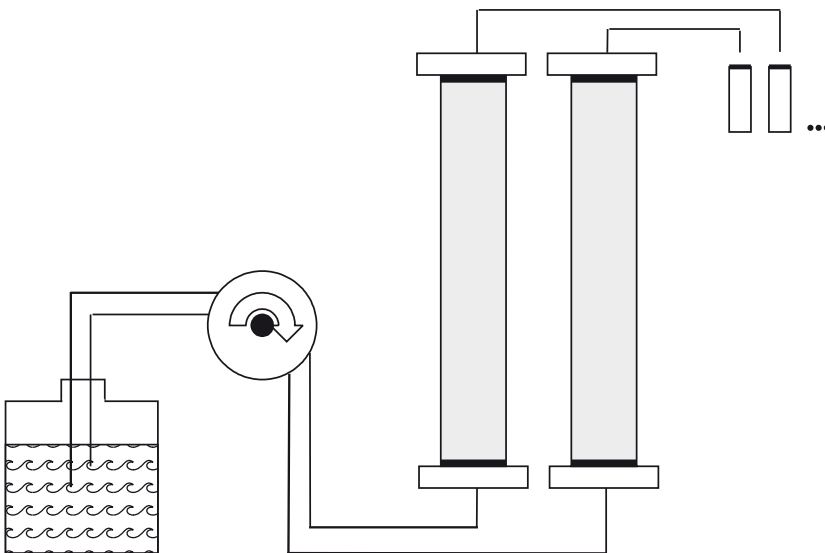


Yulia Dikikh

Adsorption und Mobilisierung wasserlöslicher Kfz-emittierter Platingruppenelemente (Pt, Pd, Rh) an verschiedenen bodentypischen Mineralen



Yulia Dikikh

**Adsorption und Mobilisierung wasserlöslicher
Kfz-emittierter Platingruppenelemente (Pt, Pd, Rh)
an verschiedenen bodentypischen Mineralen**

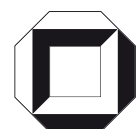
Karlsruher Mineralogische und Geochemische Hefte

Schriftenreihe des Instituts für Mineralogie und Geochemie,
Universität Karlsruhe (TH)

Band 31

Adsorption und Mobilisierung wasserlöslicher Kfz-emittierter Platingruppenelemente (Pt, Pd, Rh) an verschiedenen bodentypischen Mineralen

von
Yulia Dikikh



universitätsverlag karlsruhe

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH),
Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften, 2006
Referenten: Prof. Dr. D. Stüben, Priv.-Doz. Dr. J-D. Eckhardt, Priv.-Doz. Dr. F. Zereini

Anschrift des Autors:

Yulia Dikikh
Nordstraße 2
D – 74232 Abstatt-Happenbach

Anschrift der Schriftleitung:

Karlsruher Mineralogische und Geochemische Hefte
Institut für Mineralogie und Geochemie
Universität Karlsruhe (TH)
D – 76128 Karlsruhe

Impressum

Universitätsverlag Karlsruhe
c/o Universitätsbibliothek
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe
www.uvka.de



Dieses Werk ist unter folgender Creative Commons-Lizenz
lizenziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

Universitätsverlag Karlsruhe 2006
Print on Demand

ISSN: 1618-2677
ISBN-13: 978-3-86644-062-3
ISBN-10: 3-86644-062-6

Adsorption und Mobilisierung wasserlöslicher Kfz-emittierter Platingruppenelemente (Pt, Pd, Rh) an verschiedenen bodentypischen Mineralen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften an der
Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften der
Universität Karlsruhe
genehmigte
DISSERTATION
von
Yulia Dikikh
aus
Kolpaschewo, Russland
2006

Tag der mündlichen Prüfung: 09.06.06

Referentin: Prof. Dr. D. Stüben

Korreferent: PD. Dr. J-D. Eckhardt

Korreferent: PD Dr. F. Zereini

Vorwort

An dieser Stelle sei allen gedankt, die mich während der Promotion tatkräftig unterstützt haben.

Für die Möglichkeit zur Promotion, fachliche Betreuung und Übernahme des Hauptreferats möchte ich meinen Dank an Frau Prof. Dr. Doris Stüben richten. Mein weiterer herzlicher Dank gilt Herrn PD Dr. Jörg-Detlef Eckhardt, der mir mit vielen Ideen und Ratschlägen geholfen hat und mich während der Anfertigung dieser Arbeit tatkräftig betreut hat. Gedankt sei auch Herrn Dr. Zsolt Berner für die fachliche und persönliche Unterstützung besonders am Anfang meiner Promotion. Für die Bereitschaft zur Übernahme des Korreferats bedanke ich mich bei Herrn PD Dr. Fathi Zereini.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Kollegen des Instituts für Mineralogie und Geochemie für die angenehme Zusammenarbeit und freundliches Arbeitsklima bedanken. Zu besonderem Dank für die theoretische sowie praktische Hilfe bei der Einarbeitung ins neue Themengebiet der Massenspektrometrie bin ich Frau Claudia Mößner verpflichtet. Herrn Dr. Utz Kramar möchte ich für die Unterstützung der Synchrotron-Röntgenfluoreszenz Messungen sowie für die theoretische und praktische Anleitung sehr danken. Ein großes Dankeschön möchte ich an Stephanie Bleeck für das fleißige Korrekturlesen des Manuskriptes aussprechen.

Ein besonderer herzlicher Dank für Geduld, Verständnis, moralische Unterstützung und Entlastung während meiner Dissertation und vor allem in ihrer Endphase gilt meiner Familie und meinem lieben Mann.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	XI
Abbildungsverzeichnis	XV
Tabellenverzeichnis	XIX
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Stand der Forschung	3
2.1 Einsatz von Katalysatoren zur Abgasreinigung	3
2.2 PGE-Emissionen von Autoabgaskatalysatoren	4
2.3 PGE-Gehalte in der Umwelt	6
2.4 Löslichkeit der freigesetzten PGE	7
2.5 PGE-Spezies in wässrigen Lösungen	8
2.6 Verhalten der PGE im Boden	12
2.7 Zusammenfassung	14
3 Allgemeiner Teil	17
3.1 Beschreibung der Festphasen	17
3.2 Grundlagen der Sorption	20
3.3 Sequentielle Extraktion	21
4 Experimenteller Teil	25
4.1 Analytik	25
4.1.1 Grundlagen der ICP-MS	25
4.1.2 Bestimmung der PGE mittels HR-ICP-MS	27
4.1.3 Mathematische Korrektur der Palladium-Werte	28
4.1.4 Synchrotronröntgenfluoreszenzanalyse (SyRFA)	29
4.1.4.1 Prinzip und Vorteile	29
4.1.4.2 Fluo-Topo-Beamline ANKA	30
4.1.4.3 Präparation und Elementbestimmung	30
4.2 Batchversuche	31
4.2.1 Versuchsaufbau	31
4.2.1.1 Einzelne Mineralphasen	31

4.2.1.2 Mineralgemische	32
4.2.2 Probenahme.....	32
4.3 Säulenversuche	33
4.3.1 Versuchsaufbau	33
4.3.2 Äquilibrierungsphase.....	35
4.3.3 Herstellung der Lösung	36
4.3.4 Beprobung der Säulen	37
4.3.5 Ausbau der Säulen und Untersuchung des Säulenmaterials	37
4.3.6 Säureaufschluss der Mn/Fe-Beschichtung.....	38
4.4 Extraktionsversuche	38
4.4.1 Versuchsaufbau und Durchführung.....	38
4.4.2 Extraktionslösungen	39
4.4.3 Sequentielle Extraktion der PGE aus Mn/Fe-Kiesen.....	40
5 Ergebnisse.....	43
5.1 Batchversuche	43
5.1.1 Berechnung der Phasenbeladung.....	43
5.1.2 Einzelne Mineralphasen	44
5.1.3 Mineralgemische	48
5.2 Säulenversuche.....	52
5.2.1 Auswertung und Darstellung der Ergebnisse	52
5.2.2 Sorptionsverhalten der Festphasen in Bezug auf die Elemente.....	53
5.2.3 PGE-Verteilung innerhalb der Säule mit Mn/Fe-Kiesen	59
5.3 Extraktionsversuche	60
5.3.1 Berechnung der extrahierten Anteile	61
5.3.2 Extraktionsversuche mit den Festphasen des Batchversuchs	62
5.3.3 Phasenspezifische Elementverteilung an Mn/Fe-Kiesen.....	65
5.4 Verteilungsmuster an Mn/Fe-Kies- und Calcitminerale.....	66
5.4.1 Linienscans einzelner Körner	66
5.4.2 2D-Flächenscans an Einzelmineralkörner.....	70
6 Diskussion	73

6.1	Sorptionsverhalten der PGE in Bezug auf Mineralphasen.....	73
6.1.1	Hydrolysierungseigenschaften der PGE.....	74
6.1.2	Wertigkeit und Komplexengröße	79
6.2	PGE-Fixierung an Mineraloberflächen.....	81
6.2.1	Kristallstruktur	83
6.2.2	Größe der spezifischen Oberfläche.....	88
6.2.3	Oberflächenladung	91
6.2.4	Pufferkapazität	94
6.3	Wechselwirkungen bedingt durch die Mineralmischung	97
6.4	Mobilisierbarkeit der Platingruppenelemente.....	101
6.4.1	Festphasenabhängige Mobilität	101
6.4.2	Einfluss der Zusammensetzung der Extraktionslösungen.....	102
7	Zusammenfassung	109
8	Literaturverzeichnis.....	113
9	Anhang	121

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 4.1: Schematische Aufbauskinne der Säulenversuche	34
Abbildung 5.1: Zunahme der relativen adsorbierten Mengen der drei Platingruppenelemente an Mn/Fe-Kiesoberfläche	45
Abbildung 5.2: Zunahme der relativen adsorbierten Mengen der drei Platingruppenelemente an der Kaolinit-Oberfläche	46
Abbildung 5.3: Zunahme der relativen adsorbierten Mengen der drei Platingruppenelemente an der Feldspat-Oberfläche	46
Abbildung 5.4: Zunahme der relativen adsorbierten Mengen der drei Platingruppenelemente an der Calcit-Oberfläche	47
Abbildung 5.5: Zunahme der relativen adsorbierten Mengen der drei Platingruppenelemente an der Quarz-Oberfläche	47
Abbildung 5.6: Adsorptionstendenz der Platingruppenelemente an Mineralgemischen (C–Calcit; K–Kaolinit, F–Feldspat, Mn–Mn/Fe-Kiese, SB– synthetischer Boden)	51
Abbildung 5.7: Relative im Säulenablauf gemessene PGE-Konzentrationen für Säulen mit Mn/Fe-Kiesen	55
Abbildung 5.8: Relative im Säulenablauf gemessene PGE-Konzentrationen für Säulen mit Quarz/Kaolinit-Gemisch	55
Abbildung 5.9: Relative im Säulenablauf gemessene PGE-Konzentrationen für Säulen mit Calcit	56
Abbildung 5.10: Durchbruchskurven der Platingruppenelemente in Versuchen mit Feldspat und Quarz	57
Abbildung 5.11: Kinetik der pH-Einstellung bei den Säulenversuchen	58
Abbildung 5.12: Verteilung der Platingruppenelemente im Versuch mit Mn/Fe-Kiesen abhängig von der Säulenhöhe	60
Abbildung 5.13: Mit huminstoffreichem Wasser extrahierte Platinmetalle	63
Abbildung 5.14: Mit Ammoniumnitrat extrahierte Platinmetallanteile	63
Abbildung 5.15: Mit Schneewasser extrahierte Platinmetallanteile	64

Abbildung 5.16: Verteilung der PGE-Gehalte zwischen einzelnen Extraktionsfraktionen (I - mobile Fraktion, II - an Mn-Oxide gebundene Fraktion, III - an wenig kristalline Fe-Oxide gebundene Fraktion, IV - an kristalline Fe-Oxide gebundene Fraktion, V - residuale Fraktion)	65
Abbildung 5.17: Linienscan durch ein Mn/Fe-Kieskorn (Korn A).....	67
Abbildung 5.18: Linienscan durch ein Mn/Fe-Kieskorn (Korn B).....	67
Abbildung 5.19: Verteilung der Hauptelemente Mn und Fe innerhalb des Korns A	69
Abbildung 5.20: Linienscan durch ein Calcitkorn	69
Abbildung 5.21: 2D-Flächenscan des Mn/Fe-Kieskorns mit einer Anregungsenergie von 25 keV (Auflösung: 55 µm*66 µm, Messzeit: 50 min); Optisches Bild der gescannten Partikelfläche (oben rechts) und µ-SyRFA-Elementverteilungen (Konzentrationen in µg/g für alle Elemente)	71
Abbildung 5.22: 2D-Flächenscan eines Calcitkorns mit einer Anregungsenergie von 25 keV (Auflösung: 55 µm*66 µm, Messzeit: 50 min); Optisches Bild der gescannten Partikelfläche (oben rechts) und µ-SyRFA-Elementverteilungen (Konzentrationen in µg/g für alle Elemente)	72
Abbildung 6.1: Festphasenbeladungen für die drei untersuchten Platingruppenelemente in Batchversuchen.....	74
Abbildung 6.2: Festphasenbeladungen für die drei untersuchten Platingruppenelemente in Säulenversuchen.....	74
Abbildung 6.3: In den Batchversuchen erzielte Festphasenbeladungen der fünf untersuchten Mineralphasen	82
Abbildung 6.4: In den Säulenversuchen erzielte Festphasenbeladungen der fünf untersuchten Mineralphasen	82
Abbildung 6.5: Schematische Darstellung der Schichtenverknüpfung in verschiedenen Tonen (aus SCHMITT 2002)	86
Abbildung 6.6: In Batch- und Säulenversuch erzielte Festphasenbeladungen in Abhängigkeit von der Oberflächengröße der fünf untersuchten Minerale ..	90
Abbildung 6.7: Ladungszustand der Mn/Fe-Kiesoberfläche in Abhängigkeit vom pH-Wert und Ladungsnullpunkt	92

Abbildung 6.8: Normierte Festphasenbeladungen für Mineralgemische (<i>C–Calcit, K–Kaolinit, F–Feldspat, Mn–Mn/Fe-Kiese, SB–synthetischer Boden</i>)	98
Abbildung 9.1: Säulenanlage	125
Abbildung 9.2: Mikrosondeaufnahme eines Mn/Fe-Kieskorns (heller = höherer Gehalt; aus WAGNER ET AL. 2001)	125

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1: Emissionsraten der Platingruppenelemente (RAVINDRA ET AL. 2004).....	5
Tabelle 1.2: PGE Konzentrationen in Straßenstäuben und Bodenproben (entnommen aus RAVINDRA ER AL. 2004).....	6
Tabelle 3.1: Chemische Zusammensetzung der verschiedenen Mineralien (Gew.-%).....	19
Tabelle 3.2: Korngrößenverteilung der verschiedenen Mineralien (Gew. -%).....	19
Tabelle 3.3: Allgemeine Kenndaten der Festphasen	20
Tabelle 3.4: Einzelne Schritte der sequentiellen Extraktion nach WEI & MORRISON (1994a)	23
Tabelle 4.1: Mögliche spektrale Interferenzen bei der spurenanalytischen Bestimmung von Rh, Pd und Pt (nach BEGEROW & DUNEMANN 1999).....	26
Tabelle 4.2: Messparameter der HR-ICP-MS-Analyse	28
Tabelle 4.3: Zusammensetzung der Mineralpaare.....	32
Tabelle 4.4: Betriebsparameter der Säulen	35
Tabelle 4.5: Die pH-Einstellung nach der Äquilibration	36
Tabelle 4.6: PGE-Konzentration, pH-Wert, Eh-Wert, Leitfähigkeit und Temperatur der Ausgangslösung (ermittelte Daten im Zeitraum 01.07.04 - 01.10.04).....	36
Tabelle 4.7: Einzelne Schritte der sequentiellen Extraktion und die dafür verwendeten Reagenzien.....	41
Tabelle 5.1: Konzentrationen und daraus errechnete absolute Mengen (bezogen auf 50 ml) des jeweiligen Metalls in der Ausgangslösung.....	44
Tabelle 5.2: Für die Berechnung benötigte Kenngrößen sowie berechnete Bettvolumina	53
Tabelle 6.1: Hydrolyseschema der handelsüblichen PGE-Verbindungen.....	75
Tabelle 6.2: Bevorzugte Ladung der PGE-Spezies in wässrigen Lösungen mit niedrigem Cl-Gehalt abhängig vom pH-Wert	77
Tabelle 6.3: Die in den Säulenabläufen gemessenen durchschnittlichen und bei den Batchversuchen in den Lösungen eingestellten pH-Werte	77

Tabelle 6.4: In natürlichen aquatischen Systemen am häufigsten auftretende Wertigkeiten und Ionenradien der drei untersuchten Platingruppenelemente	80
Tabelle 6.5: Spezifische Oberflächen der für die Sorptionsversuche verwendeten Mineralphasen (BET-Bestimmung) und deren überwiegende Korngrößen mit ihren prozentualen Anteilen.....	89
Tabelle 6.6: Gehalte der einzelnen Minerale in den Mineralgemischen.....	99
Tabelle 6.7: In den Lösungen der Batchversuche mit den einzelnen Festphasen und Mineralgemischen eingestellte pH-Werte	100
Tabelle 6.8: Funktionelle Gruppen der Huminstoffe, die für die Komplexierung von Metallionen wichtig sind (aus FRIMMEL & GEYWITZ 1983)	107
Tabelle 9.1: Die berechneten Beladungen der einzelnen Mineralphasen im Batchversuch	121
Tabelle 9.2: Berechnete Beladungen (Batchversuch).....	121
Tabelle 9.3: PGE-Gehalte in den einzelnen Schichten der Mn/Fe-Kiessäulen	122
Tabelle 9.4: Gehalte der einzelnen Platinmetalle im Extraktionsversuch (Festphasen des Batchversuchs)	123
Tabelle 9.5: Extrahierte Anteile der Platingruppenelemente (belastete Festphasen des Batchversuchs)	124

1 Einleitung und Zielsetzung

Mit Einführung der katalytischen Abgasreinigung (in Deutschland seit 1984) konnte der Ausstoß von vielen gasförmigen Schadstoffen minimiert werden. Dies führte aber gleichzeitig zur Erhöhung der Platinmetallgehalte in der Nähe von Autobahnen und stark befahrener Strassen. Eine ständig zunehmende Anzahl an Kraftfahrzeugen, nicht optimale Fahrbedingungen und hohe Fahrgeschwindigkeiten haben dazu einen Beitrag geleistet.

Zahlreiche Motorstandversuche haben die Emissionen der Platingruppenelemente aus den Drei-Wege-Katalysatoren nachgewiesen (ARTELT ET AL. 1999, MOLDOVAN ET AL. 1999, PALACIOS ET AL. 2000, ELY ET AL. 2001, RAUCH ET AL. 2002). Anhand der Zusammenstellung der veröffentlichten Daten über 9 Jahre (1986-1994) wurde eine durchschnittliche Emissionsrate der Platingruppenelemente pro Fahrzeug und Strecke von 204 ng/km errechnet (RANKENBURG & ZEREINI 1999). Die in Fahrbahnnähe ermittelten Platinmetallgehalte in Straßen- und Bodenproben liegen im ng/g Bereich (RAVINDRA ET AL. 2004). Sie nehmen mit der Entfernung von der Fahrbahn und mit der Tiefe der Bodenprofile ab (ECKHARDT & SCHÄFER 1997, ZEREINI ET AL. 1997b, SCHÄFER ET AL. 1999).

Bei den ausgestoßenen PGE-Spezies handelt es sich vornehmlich um metallische Formen, ein geringer Teil liegt oxidisch vor (MOLDOVAN ET AL. 2001). Was die Löslichkeit und die damit verbundene Bioverfügbarkeit angeht, sind generell etwa 10 % löslich, wobei verschiedene Studien unterschiedliche Werte im Konzentrationsbereich von 2,5 bis 43 % nennen (WEI & MORRISON 1994a, PALACIOS ET AL. 2000, MOLDOVAN ET AL. 2002, FLIEGEL ET AL. 2004). Trotz vieler Untersuchungen ist noch wenig bekannt, was passiert wenn die emittierten Platingruppenelemente mit Bodenmineralen in Kontakt treten: welcher Anteil wird gebunden und wie viel steht mobil zur Verfügung?

Platinmetallpartikel gelangen mit Abgasen in die Atmosphäre. Kleine leichte Teilchen können als Staub weiter transportiert werden. Große Partikel werden in direkter Straßennähe abgesetzt. Der Boden stellt den Reaktor für die geochemischen Prozesse dieser Edelmetalle und die Schnittstelle zur Biosphäre dar. Dort besteht die Möglichkeit zur Akkumulation gelöster Ionen und Moleküle; die Adsorptionseigenschaften bestimmen die Bioverfügbarkeit der gebundenen Elemente. Für die Mobilität dieser Elemente sind eventuelle Interaktionen mit Bodenbestandteilen und Prozesse zur Bildung bioverfügbarer Spezies von großer Bedeutung. Das Verständnis der Interaktion der Platingruppenelemente mit typischen Bodenmineralen bildet die Grundlage zur Beurteilung dieser Prozesse.

Das Gesamtziel der vorliegenden Arbeit liegt darin, festzustellen an welchen Mineralen sich lösliche Platingruppenelemente im Boden anlagern und inwieweit sie mobilisiert werden können.

Hierfür kommen verschiedene indirekte Methoden zum Einsatz. Mit Hilfe von Batch- und Säulenversuchen wird das Aufnahmevermögen typischer Bodenminerale (Mn/Fe-Kiese, Kaolinit, Calcit, Feldspat und Quarz) gegenüber den wasserlöslichen Platingruppenelementen (Platin, Palladium und Rhodium) untersucht. Diese zwei Methoden unterscheiden sich in der Durchführung, so dass die Sorptionsprozesse der Platinmetalle an den gewählten Festphasen unter statischen und dynamischen Bedingungen überprüft werden. Hier wird sowohl mit einzelnen Mineralen als auch mit Mineralgemischen gearbeitet, um die gegenseitige Wirkung der Festphasen feststellen zu können und realen Bodenzusammensetzungen nahe zu kommen.

Die Extraktionsversuche können die Fragen der Mobilisierbarkeit der gebundenen Platingruppenelemente beantworten. Für die Extraktion werden im Sorptionsexperiment mit den Platingruppenelementen belastete Festphasen genommen. Durch die Verwendung der in der Natur vorkommenden Lösungen wie Regen- und Hohlohseewasser werden naturnahe Bedingungen geschaffen. Somit wird die Bioverfügbarkeit dieser Elemente in der Umwelt abgeschätzt. Außerdem wird mit Hilfe eines sequentiellen Extraktionsverfahrens versucht die phasenspezifische Verteilung der Platingruppenelemente an den Mn/Fe-Kiesen festzustellen. Es wird eine Hypothese geprüft, ob einzelne Platingruppenelemente unterschiedliche Affinitäten zu Mn- und Fe-Oxiden und -Hydroxiden besitzen.

Die belasteten Festphasen werden noch weiter mittels Feststoffanalytik untersucht. Die Synchrotronröntgenfluoreszenzspektroskopie (μ -SyRFA) bietet die Möglichkeit das Elementverteilungsmuster an den Oberflächen der einzelnen Festphasenkörner festzustellen. Diese Methode ist für derartige spezifische Fragestellungen gut geeignet und zählt zu den zerstörungsfreien und multielementfähigen Methoden. Da die Nachweisgrenze für Platingruppenelemente im ng/g-Bereich liegt, werden nur solche Festphasen untersucht, die eine hohe Adsorptionskapazität gegenüber den Platingruppenelementen zeigen und somit die für die Analyse ausreichenden PGE-Gehalte aufweisen.

2 Stand der Forschung

Die Einführung der katalytischen Abgasreinigung (in Deutschland 1984) provozierte die Diskussion im Wissenschaftlerkreis über mögliche Emissionen der Platingruppenelemente (Platin, Palladium und Rhodium) sowie ihre eventuell negativen Wirkungen auf die Umwelt. Um das Informationsdefizit zu verringern, wurde ein Verbundforschungsprojekt „Edelmetallemissionen“ ins Leben gerufen. Die Studien lieferten die Daten über die Konzentrationen und die Verteilung der emittierten Platingruppenelemente, doch war über die Formen, in denen die Platingruppenelemente aus den Autokatalysatoren in die Umwelt freigesetzt wurden, sehr wenig bekannt.

Nachdem festgestellt wurde, dass die Platingruppenelemente im Katalysator zum Großteil als metallische Partikeln an Aluminiumoxid gebundenen sind und nur zu etwa 10–25 % als Oxide vorliegen, begannen die Studien über die Bioverfügbarkeit der Platingruppenelemente sowie über ihre Auswirkung auf die Lebewesen. Da die Korngröße der Partikel im Nanometer-Bereich liegt, ist es möglich, dass sogar metallisches Platin und auch Platin-oxide bei dieser Teilchengröße nach der Freisetzung in die Umwelt gelöst werden können und somit eine erhöhte Bioverfügbarkeit aufweisen können. Die Studien beschäftigen sich zuerst mit Fragen zur Aufnahme der Platingruppenelemente in den tierischen bzw. menschlichen Organismus über die Lunge. Hierzu wurden die PGE-Gehalte auch in Ausscheidungen und in einer Reihe von Tierorganen bestimmt.

Viele Forschungsgruppen, die im Bereich „Edelmetallimmission“ arbeiten, stellten Fragen zur Menge, Größe und Verteilung der emittierten Platingruppenelemente, zur Bioverfügbarkeit, zur Aufnahme und zum Transfer in den Nahrungskreislauf sowie zu ihrem toxikologischen und allergenen Potential. Eine entscheidende Rolle spielen dabei die Spezies der Kfz-emittierten Platingruppenelemente sowie ihre Reaktionen und Transformationen in der Umwelt. Die verschiedenen PGE-Verbindungen unterscheiden sich stark in ihrer Toxizität. Lösliche Verbindungen, insbesondere lösliche Komplexsalze mit Halogenidliganden haben ein sehr großes sensibilisierendes Potential (DIERKING 2003, EK ET AL. 2004, RAVINDRA ET AL. 2004, ZELLER 2004).

2.1 Einsatz von Katalysatoren zur Abgasreinigung

Beim Betrieb von Verbrennungsmotoren entsteht eine Reihe von Schadstoffen. Seit der Einführung der katalytischen Abgasreinigung konnte der Ausstoß vieler gasförmiger

Schadstoffe minimiert werden. Heutzutage besitzen in Deutschland über 85 % der Neuwagen einen Katalysator. Er besteht meist aus:

- einem monolithischen Trägerkörper (meist Cordierit),
- einer Beschichtung aus Oxiden, die eine große Oberfläche besitzt (wie Al_2O_3 , CeO_2 und anderen Seltenerdoxiden)
- und Platingruppenelementen, die auf dieser Beschichtung aufgebracht werden.

Die am häufigsten verwendeten PGE sind Platin, Palladium und Rhodium. Sie katalysieren den Abbau von Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffen (C_mH_n) und Stickoxiden (NO_x) in ungiftigere Gase. Dabei laufen mindestens 60 Einzelreaktionen ab (ZELLER 2004).

2.2 PGE-Emissionen von Autoabgaskatalysatoren

Die ständig zunehmende Anzahl an Kraftfahrzeugen in Deutschland ist für die steigenden Konzentrationen der Platingruppenelemente in der Umwelt verantwortlich, da durch mechanische und thermische Belastung der Abgaskatalysatoren die am Trägermaterial gebundenen Platingruppenelementpartikel mit den Abgasen in die Atmosphäre gelangen.

Die Emissionen konnten mit Hilfe von Motorstandversuchen modellhaft erfasst werden und ließen somit Rückschlüsse auf Emissionsraten pro Kilometer und Fahrzeug zu. Diese Versuche haben gezeigt, dass die Menge der ausgestoßenen Platingruppenelemente von mehreren technischen Faktoren beeinflusst wird. Unter anderem sind es Fahrgeschwindigkeit, Motorentyp, Typ und Alter des Katalysators (ARTELT ET AL. 1999, ELY ET AL. 2001). In Tabelle 1.1 sind die Emissionsraten der Platingruppenelemente aus einigen Studien zusammengestellt. Die höchsten Emissionsraten treten grundsätzlich bei höheren Geschwindigkeiten sowie bei neueren Katalysatoren und Dieselmotoren auf (ARTELT ET AL. 1999, RAVINDRA ET AL. 2004). Dabei ist aber unbedingt zu berücksichtigen, dass es sich in diesen Studien um Laborversuche unter optimalen Funktionsbedingungen handelt. Vermutlich kann davon ausgegangen werden, dass durch reale oftmals nicht optimale Fahrbedingungen deutlich höhere tatsächliche Emissionsraten auftreten.

Anhand der Kfz-Zahlen wurde eine durchschnittliche Emissionsrate pro Fahrzeug und Strecke von 204 ng/km, bezogen auf den gesamten Zeitraum seit Einführung der Autoabgaskatalysatoren bis zum Zeitpunkt der letzten Probenahme im Jahr 1994 (1986-1994), errechnet. Die angegebene Emissionsrate ist als Mittelwert der vergangenen 9 Jahre zu sehen. Die technologische Weiterentwicklung der Katalysatortechnik wurde nicht berück-

sichtigt. Dieser Wert deckt sich mit tatsächlich gemessenen Emissionen (RANKENBURG & ZEREINI 1999).

Zu 99 % wird Platin in metallischer Form als nanokristalline an Aluminiumoxid gebundene Partikeln aus dem Katalysator in die Umwelt freigesetzt und nur zu einem geringen Teil (1 %) als Oxid, vermutlich als Pt^{4+} . Die Autoren erwarten für Palladium und Rhodium ähnliche Verhältnisse (MOLDOVAN ET AL. 2001).

Tabelle 1.1: Emissionsraten der Platingruppenelemente (RAVINDRA ET AL. 2004)

Katalysatortyp	Bedingungen	Emissionsraten [ng/km]			Lit.
		Pt	Pd	Rh	
*D-W-Kat. neu	bei 80 km/h	12	-	-	[1]
	bei 130 km/h	90	-	-	
Alt	bei 80 km/h	9	-	-	
	bei 130 km/h	18	-	-	
D-W-Kat. neu	Benzin	100	250	50	[2]
	Diesel	400-800	-	-	
alt (30.000 km)	Benzin	6-8	12-16	3-12	
	Diesel	108-150	-	-	
Pt/Pd/Rh, Pd/Rh Kat					[3]
alt (18.000 km)	80km/h	6,3-7,5	1,2-1,9	0,6-1,2	
	>100km/h	11-58	2-24	1,5-7	
neu	Benzin	27-313	6-108	8-60	
	Diesel	47-170	-	-	
D-W-Kat.	Benzin	10,2	14,2	2,6	[4]
	Diesel	223	75,8	33,7	

*D-W-Kat. – Drei-Wege-Katalysator

[1] Artelt et al.(1999), [2] Palacios et al. (2000), [3] Moldovan et al. (1999), [4] Rauch et al. (2002)

Die Partikelgröße der emittierten Platingruppenelemente liegt zu 62-67 % über 10 µm, ~21 % der emittierten PGE haben eine Größe zwischen 3,1 und 10 µm, und der Anteil der kleinsten Fraktion mit einer Partikelgröße < 3,1 µm beträgt ~13 % (ARTELT ET AL. 1999).

2.3 PGE-Gehalte in der Umwelt

In vielen Studien wurden die Gehalte der Platingruppenelemente und deren Verteilung in der Nähe des Fahrbereichs ermittelt. Für die Untersuchung kamen generell Straßenstäube und Bodenmaterial in Frage.

RAVINDRA ET AL. (2004) haben in einem Artikel zahlreiche Daten über die Emissionssituation weltweit zusammengestellt. In Tabelle 1.2 sind Größen für die PGE-Konzentrationen in Bodenproben und Straßenstäuben für Deutschland wiedergegeben. Die höchsten Gehalte ergeben sich für Platin. Sie lagen zwischen wenigen ng/g bis zu mehreren hundert ng/g.

Tabelle 1.2: PGE Konzentrationen in Straßenstäuben und Bodenproben (entnommen aus RAVINDRA ET AL. 2004)

Ort und Probenbezeichnung	Konzentrationen [ng/g]			Literatur
	Pt	Pd	Rh	
Karlsruhe, B10, StS*	101	19	21	[1]
Saarbrücken, StS	178±20	107±7	-	[2]
Darmstadt, BP*	-	7-59	-	[3]
Mainz, BP	87±17	7±0,5	-	[4]
Frankfurt, Autobahnnähe, BP	72	6	18	[5]
Frankfurt, Stadtbereich, BP	46	4	9	[5]
Deutschland, BP	25-253	1,2-13	4,8-40	[6]
Frankfurt, StS	170	6-117	1-26	[7]
Deutschland, Autobahn, StS	-	1-146	-	[8]

*StS – Straßenstaub; *BP – Bodenprobe.

[1] Sures et al. (2001), [2] Kovacheva & Djingova (2002), [3] Patel et al. (2000), [4] Müller & Heumann (2000), [5] Zereini & Alt (2000), [6] Cubelic et al. (1997), [7] Zereini et al. (1997a), [8] Schäfer et al. (1996)

Palladium und Rhodium zeigten im Vergleich zu Platin niedrigere Gehalte, erreichten aber in einigen Proben über 100 ng/g. Die Straßenstäube wiesen höhere PGE-Gehalte auf als die Bodenproben. Bei den Bodenproben muss aber noch berücksichtigt werden, dass die PGE-Konzentration in den Profilen mit der Tiefe und der Entfernung von der Fahrbahn abnahm (SCHÄFER ET AL. 1999, ECKHARDT & SCHÄFER 1997, SCHÄFER ET AL. 1995).

BEYER ET AL. (1998) haben Platinkonzentrationen in Staubproben aus Frankfurt am Main bestimmt. Hier variierte die Konzentration des Platins in Straßenstäuben zwischen 22 und 719 µg/kg. Die Bodenproben hatten gegenüber den Autobahnstaubproben 3-5fach höhere Platingehalte. Anhand der innerstädtischen Staubproben konnte deutlich eine Abhängigkeit der Pt-Gehalte vom Fahrverhalten belegt werden. An der Hauptdurchgangsstraße wurden die höchsten Pt-Gehalte von 719 µg/kg gemessen.

Das vom Verkehr emittierte Platin wird zu etwa 90 % im Bereich von einem Meter neben der Fahrbahn bis in ca. 4 cm Bodentiefe deponiert; ab 20 cm Bodentiefe sind in der Regel keine erhöhten Konzentrationen mehr nachweisbar (ZEREINI ET AL. 1997b). Meistens sinken die Werte bereits in weniger als 20 m Entfernung von der Fahrbahn wieder auf die Hintergrundgehalte von wenigen µg/kg, in einigen Fällen sind schon in 10 m Entfernung keine erhöhten Konzentrationen mehr festzustellen (ECKHARDT & SCHÄFER 1997).

2.4 Löslichkeit der freigesetzten PGE

Wie oben beschrieben, findet die Freisetzung der Platinmetalle aus den Autokatalysatoren überwiegend in metallischer Form mit einem geringen Anteil an Oxiden statt. Die Korngröße der ausgestoßenen Partikel liegt im Nanometer-Bereich. Bei dieser Teilchengröße muss auch bei metallischen PGE und deren Oxiden eine verstärkte Löslichkeit und damit eine erhöhte Bioverfügbarkeit angenommen werden. Einige Studien haben gezeigt, dass die Platinlöslichkeit etwa 4-10 % beträgt (WEI & MORRISON 1994a, PALACIOS ET AL. 2005). Der Ausstoß löslicher Palladium- und Rhodiumverbindungen liegt erheblich höher als bei Platin. MOLDOVAN ET AL. (2002) untersuchten unterschiedlich gealterte Katalysatormaterialien. Die Fraktion der löslichen PGE aus dem frischen Katalysatormaterial betrug weniger als 10 %, aus dem gealterten deutlich mehr, besonders für Pd und Rh.

ALT ET AL. (1993) wiesen in Luftstäuben eine Pt-Löslichkeit von 31-43 % in 0,07 mol/l HCl nach. Gleichzeitig wurde ein Tunnelstaub untersucht, in dem die Pt-Löslichkeit nur 2,5-6,9 % betrug. Die Unterschiede lagen vermutlich an den unterschiedlichen Platin-Spezies der verschiedenen Proben.

ROSNER ET AL. (1991) haben das geochemische Verhalten der Platinmetalle im Hinblick auf ihre Löslichkeit unter atmosphärischen Bedingungen in Abhängigkeit vom pH-Wert und der NaCl-Konzentration untersucht. Sie führten eine Reihe experimenteller Versuche mit einem neuen Katalysator durch. Circa 0,5 % des Platins und ca. 1 % des Rhodiums gingen nach 3 Monaten bei einem pH-Wert von 1 in Lösung. Im pH-Bereich zwischen 5 und 8 war die Löslichkeit deutlich geringer. Für Pt lag die Löslichkeit bei 0,01-0,03 % und für Rh bei ca. 0,05 %. In einem zweiten Versuch wurde der Einfluss des Bodens auf die Löslichkeit des Platins untersucht. Dafür wurde ein Laubwaldboden eingesetzt, der zu 75 % aus Mittelsand bis Grobschluff, zu 24 % aus Grobsand und zu 1 % aus Mittelschluff bis Ton bestand. Als Lösungsmittel wurde Regenwasser verwendet, das auf verschiedene pH-Werte eingestellt wurde. Ähnlich wie im ersten Versuch war die Löslichkeit des Platins im niedrigen pH-Bereich am stärksten und nahm mit dem Anstieg des pH-Wertes auf 8 ab. Die Gehalte in der Lösung waren aber im Vergleich zum vorherigen Experiment deutlich niedriger. Insgesamt gingen nur ca. 0,008 bis 0,012 % in Lösung. Die Unterschiede sind offensichtlich auf das Adsorptionsverhalten einzelner Komponenten des Bodens zurückzuführen, welche die Löslichkeit des Platins im Boden beeinflussen (ROSNER ET AL. 1991).

Die starke Abhängigkeit der Löslichkeit vom pH-Wert wurde durch eine weitere Studie bestätigt. Im pH-Bereich von 1 bis 9 wurde die höchste Löslichkeit und damit die größte Mobilität von Platin und Rhodium bei pH-Werten um 1 festgestellt. Sie lag dann für Platin zwischen 0,35 und 0,5 % und für Rhodium um 1 %. Danach sank sie bis pH 3 rasch ab, blieb dann aber bis pH 9 relativ konstant (ZEREINI ET AL. 1997b).

JARVIS (2001) untersuchte die Löslichkeit von Pt, Pd und Rh in deionisiertem Wasser und synthetischem Regen (pH 3). Bei pH 3 – einem Wert, der in der Umwelt nur gelegentlich vorkommen kann – war die Löslichkeit mit 0,48 % für Platin und 1,21 % für Rhodium immer noch gering, betrug aber für Palladium bereits 35,4 %. Dies weist darauf hin, dass sich Palladium im Staub nicht nur in metallischer Form befindet und mit den etwas stärkeren Agenzien lösbar ist.

2.5 PGE-Spezies in wässrigen Lösungen

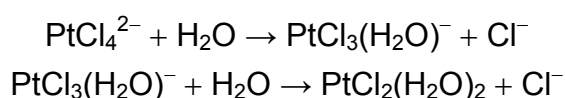
Bei der chemischen Analyse werden üblicherweise nur die Gesamtgehalte verschiedener Elemente bestimmt. Eine Speziesanalyse ist meist sehr schwierig und manchmal gar nicht möglich. Wenn die Gesamtkonzentrationen aller Elemente und komplexierender Liganden in der Lösung bekannt sind, können Konzentrationen verschiedener Spezies anhand von

Massenbilanzgleichungen für verschiedene Elemente mit Hilfe von Computerprogrammen berechnet werden. Solche Programme enthalten umfangreiche Datensammlungen der Gleichgewichtskonstanten gelöster Verbindungen und Löslichkeitsprodukte. Heutzutage wird das neu entwickelte Modellierungsprogramm PHREEQ verwendet. Dieses Programm ermöglicht die Speziesbestimmung vieler Elemente. Aufgrund des Mangels an Daten zu Löslichkeits- und Stabilitätskonstanten der Platingruppenelemente ist es schwierig und fast nicht möglich die Speziesverteilung dieser Metalle zu berechnen. Die wenigen existierenden Stabilitätskonstanten der Platingruppenelemente sind nicht vollständig und unzuverlässig, dazu kommen widersprüchliche Daten verschiedener Autoren (GOLDBERG & HEPLER 1968, WOOD ET AL. 1989, AZAROUAL ET AL. 2001).

Der Zustand der gelösten chemischen Spezies ist ein entscheidender Aspekt für die Ionensorption. Gelöste Stoffe können als freie Ionen, anorganische und organische Komplexe verschiedener Art, Zusammensetzung und Ladung in Lösung vorliegen. Unterschiedliche Spezies werden durch Hydrolyse-, Komplexierungs- und Redoxreaktionen gebildet. Neben monomeren Verbindungen bilden verschiedene Elemente auch Polymere, häufig mit gelöster organischer Substanz.

In der Chemie der Platingruppenelemente in wässriger Lösung sind vor allem Komplexverbindungen von Bedeutung. Die geochemische Modellierung der Auflösung, des Transports und der Fällung der Platingruppenelemente lieferte Daten über die Stöchiometrie und die thermodynamische Stabilität der Platinmetallverbindungen in wässrigen Lösungen. Trotzdem ist noch wenig über das Verhalten der Platingruppenelemente in wässrigen Lösungen bekannt. Die sehr niedrige Stabilität einiger Platinmetallkomplexe erschwert die Analyse der Komplexstruktur.

Als Ausgangsverbindungen für die Synthese und die Analyse werden grundsätzlich die Chloride der Platingruppenelemente verwendet. Bei der Auflösung der PGE-Chloride in Wasser können verschiedene Aquochloro- und Aquokomplexe entstehen. Platin(II)-Chlorid löst sich in Salzsäure unter Bildung von $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. Diese Spezies gehören zu den wichtigsten Substanzen, da ihre Salze gewöhnlich als Ausgangsstoff für die Darstellung anderer Komplexe der Oxidationsstufen II und 0 dienen. In Wasser erfolgt eine langsame, jedoch weitgehende Hydrolyse von PtCl_4^{2-} :



Palladium(II)-Chlorid verhält sich ähnlich, kann aber im Gegensatz zu Platin das Aquoion $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ bilden. Platin(IV)-Chlorid löst sich problemlos in Wasser, vermutlich unter Bildung von Komplexionen wie $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]^{2-}$.

Pd(II) -Komplexe sind sowohl in thermodynamischer als auch in kinetischer Hinsicht etwas weniger stabil als ihre Pt(II) -Homologe, ansonsten sind sich die beiden Komplexreihen ähnlich.

Das dreiwertige Rhodium bildet zahlreiche oktaedrische, kationische, neutrale und anionische Komplexe. Als eine der wichtigsten Rhodium(III)-Verbindungen kann man $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nennen. Rhodium(III)-Chlorid ist sehr gut wasserlöslich. Beim Erhitzen der wässrigen Lösung entsteht das stabile Aquoion $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, das sich nach Zugabe von HCl in das Hexachlororhodat-Ion $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ transformiert. Bei der Aquotisierung wandelt sich dieses Ion in verschiedene Isomere um: $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{-}$, $\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$. Das Aquoion $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ wird in Lösungen, die weniger als 0,1 M an Salzsäure enthalten, zum $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ -Ion (COTTON 1982).

TAIT ET AL. (1991) untersuchten Palladiumchloride mit variierenden pH-Werten und Cl^- -Konzentrationen. Nach der Auflösung des Palladium(II)-Chlorids in Wasser können verschiedene Spezies abhängig von entsprechenden Randbedingungen auftreten. In der Arbeit wurden folgende genannt: PdCl_4^{2-} , $\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{O})^{-}$, $\text{PdCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{PdCl}(\text{H}_2\text{O})_3^{+}$, $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$.

WOOD (1991) beobachtete den Hydrolyseverlauf von Platin und Palladium unter alkalischen Bedingungen. Er stellte fest, dass im pH-Bereich zwischen 0 und 8 Palladium überwiegend als $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ vorliegt. Mit der Erhöhung des pH-Wertes wurde der Chlorokomplex hydrolysiert. Es entstand bei $\text{pH} > 8$ $\text{Pd}(\text{OH})_2(\text{s})$ und $\text{Pd}(\text{OH})_2^0(\text{aq})$, und bei noch höheren pH-Werten $\text{Pd}(\text{OH})_3^{-}$ und $\text{Pd}(\text{OH})_4^{2-}$. Demgegenüber bildete Platin überwiegend $\text{Pt}(\text{OH})_2^0(\text{aq})$. Im Vergleich zum Platin wurde Palladium deutlich schneller hydrolysiert. Anhand der experimentellen Daten wurde vermutet, dass Palladium und Platin in wässriger Lösung überwiegend als neutrale Hydroxide vorliegen.

MIDDLESWORTH & WOOD (1999) haben die Löslichkeit von $\text{Pd}(\text{OH})_2$ untersucht. Das Experiment wurde in zwei Medien, KCl und NaClO_4 , mit variierendem pH-Wert (0 bis 12) und Ionenstärke (0,1-1 mol/l) durchgeführt. In der KCl -Lösung wurden die Pd-Spezies PdCl_4^{2-} , $\text{PdCl}_3(\text{OH})^{2-}$ und $\text{Pd}(\text{OH})_2^0$ gefunden. Im NaClO_4 Medium befanden sich überwiegend die Hydroxide $\text{Pd}(\text{OH})_3^{-}$, $\text{Pt}(\text{OH})_2^0$, PdOH^{+} und Pd^{2+} . Es können aber auch verschiedene

Mischkomplexe wie z.B. $\text{PdCl}_3(\text{OH})^{2-}$ gebildet werden. Die Ladung und die Struktur der Komplexe sind sehr stark pH-abhängig.

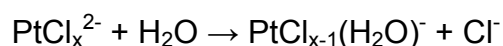
Hinsichtlich der Platin-Speziation in wässrigem Medium herrscht bei pH-Werten < 4 PtCl_4^{2-} vor, während im basischen Milieu ($> \text{pH } 10$) die neutrale Spezies $\text{Pt}(\text{OH})_{(\text{aq})}$ dominiert. Dazwischen existieren besonders in Oberflächengewässern mit niedriger Chlorkonzentration und in Abwesenheit starker Liganden über 50% des gelösten Platins als PtOH^+ . Bei pH 7 liegt mehr als 80% des Platins als PtOH^+ in Lösung vor. Als Beispiel wurde eine Pt(II)-Spezies-Verteilung im Wasser eines Sees dargestellt. Mit Hilfe des EQ3NR-Programms wurde ausgerechnet, dass bei einer Temperatur von 25°C , einem pH-Wert von 8,22 und einer Chloridionenkonzentration von 0,55 mmol/l 90 % PtOH^+ , 9,7 % $\text{Pt}(\text{OH})_2^0_{(\text{aq})}$, 0,2 % PtCl_4^{2-} und 0,1 % PtCl_3^- vorhanden sind (AZAROUAL ET AL. 2001).

In natürlichen Gewässern, in denen der Cl-Gehalt weniger als 100 mg/L beträgt, werden vermutlich die Hydroxid- über die Chlor-Komplexe dominieren. WOOD ET AL. (1992) haben Pt- und Pd-Gehalte in See- und Grundwasser gemessen. In einigen Fällen stimmten die Pd-Gehalte (von 0,1 bis 0,4 mg/L) mit den berechneten Löslichkeitskonstanten der Palladium-Hydroxokomplexe überein. In weiteren Fällen wurden die Löslichkeitskonstanten überschritten. Vermutlich sind die organischen Komplexe, mit denen die Platingruppenelemente stabile Komplexe bilden können, dafür verantwortlich, dass diese organischen Platinverbindungen bei der Messung auch erfasst wurden.

In früheren Arbeiten von GOLDBERG & HEPLER (1968) wurden thermodynamische Daten und Löslichkeitskonstanten der Platingruppenelemente beschrieben. Laut der Daten können in sauren Lösungen RhCl_6^{3-} , RhCl_6^{2-} , Rh^{3+} , RhO^{2+} und RhO_4^{2-} auftreten. Im basischen Bereich kommen $\text{Rh}(\text{OH})_3$ und RhO_4^{2-} vor.

WOOD UND MOUNTAIN (1989) haben das Verhalten von Platin und Palladium in hydrothermalen Lösungen studiert. Sie untersuchten Hydroxid-, Bisulfid- und Ammonium-Komplexe. Unter anderem wurden die Löslichkeitskonstanten für Pt^{2+} und Pd^{2+} bei 25°C bestimmt. Die Hydrolyse verlief schrittweise, bis sich $\text{Pt}(\text{OH})_4^{2-}$ und $\text{Pd}(\text{OH})_4^{2-}$ gebildet hatten. Anhand der experimentellen Daten wurde festgestellt, dass im pH-Bereich von 7 in den Lösungen mit einem freien Cl-Gehalt von 1 M und weniger die Hydroxid-Komplexe als $\text{M}(\text{OH})_2^0$ vorherrschen. Die Verbindungen $\text{M}(\text{OH})_4^{2-}$ werden eher unter oxidierenden Bedingungen im leicht bis stark basischen pH-Bereich gebildet. Die Hydroxide bleiben bei $\text{pH} > 8$ stabil. Die Löslichkeit ist minimal.

NACHTIGAL (1997) hat die Kinetik der Hydrolyse von PtCl_4^{2-} - und PtCl_6^{2-} -Komplexen in 1 mol/l HCl bei einem pH-Wert von $2,5 \pm 0,5$ untersucht. Gleiche Aliquoten der separaten Lösungen wurden gemischt und gleichzeitig mit bidestilliertem Wasser auf 1 μg Pt/ml verdünnt. Zu einem bestimmten Zeitpunkt wurde der noch verbliebene Gehalt an Tetra- und Hexachloroplatinat ionenchromatographisch bestimmt. Es konnte eine deutliche Abnahme der Komplexkonzentration beobachtet werden. Die Reaktion, die zur Verringerung der untersuchten Spezieskonzentrationen führte, ist die erste Substitution eines Chloridliganden durch ein Wassermolekül:



Der nukleophile Angriff durch ein Hydroxidion ist gleichfalls möglich, in wässriger Lösung bei einem pH-Wert von 5 jedoch wahrscheinlich von untergeordneter Bedeutung. Durch den Verlust eines Protons kann aus der hydrolysierten Verbindung jedoch dasselbe Reaktionsprodukt wie nach der Reaktion mit dem Hydroxid entstehen. Aus den Ergebnissen wurde ersichtlich, dass die Pt(II)-Spezieskonzentration etwa 2,6-mal schneller als die der Pt(IV)-Verbindung auf ihren halben Wert abnimmt. Das Gleichgewicht für Tetrachloroplatinat wird nach ca. 9, das für Hexachloroplatinat nach ca. 30 Stunden erreicht. Nach der Einstellung des Gleichgewichtes wurden noch 16 % Pt(II) und 14,5 % Pt(IV) bestimmt (NACHTIGAL 1997).

2.6 Verhalten der PGE im Boden

Die Fixierung der Metalle im Boden hängt von mehreren Faktoren ab. In erster Linie spielt das Verhältnis und die Art der mineralogischen Bodenkomponenten eine wichtige Rolle. Als Bindungspartner können in Böden Huminstoffe, Tonminerale und weitere Silikate, Oxide und Hydroxide sowie Carbonate, Phosphate und Sulfide auftreten. Schwermetalle werden überwiegend an Tonminerale und Oxide adsorbiert. Während die negative Ladung der Tonminerale größtenteils permanent ist, ist die der Oxide variabel und von der H^+ -Ionenkonzentration der Lösung stark abhängig. Im sauren Milieu sind die Oxide demnach positiv geladen, bei basischen Verhältnissen entsprechend negativ. Folglich kann bei den Oxiden die Freisetzung der gebundenen Stoffe stattfinden, wenn der pH-Wert es begünstigt. Bezüglich der permanent geladenen Minerale stellen die H^+ -Ionen für die freien Metallkationen eine Konkurrenz um die vorhandenen Bindungsplätze dar. Deswegen wird die Adsorptionskapazität eines Bodens in erster Linie durch den pH-Wert beeinflusst (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1998).

Der größte Teil löslicher Platingruppenelemente ist vermutlich an organischer Substanz gebunden. Dafür spricht die Neigung dieser Metalle zur Komplexbildung. Zum Teil binden auch Tonminerale, Oxide und Hydroxide die Platingruppenelemente (SKERSTUPP ET AL. 1994, SKERSTUPP ET AL. 1995).

Die organische Substanz der Böden ist maßgeblich an den Austauschreaktionen und der Komplexbildung, vor allem von Chelaten, mit Spurenelementen beteiligt. In einigen Arbeiten (WOOD ET AL. 1994 und WOOD 1996, WOOD 2000) wurde gezeigt, dass Oxalat und Acetat lösliche Komplexe mit Pd(II) bilden können. Wie bei manchen mineralogischen Bestandteilen ist ihre Adsorptionskapazität pH-abhängig und damit maximal unter neutralen Verhältnissen. Dies wurde für Platin bestätigt.

Lösliche organische Moleküle von geringerem Molekulargewicht bilden stabile Komplexe mit Metallen, die in der Bodenlösung mobil und bioverfügbar sind. Somit sind diese gebundenen Metalle für die Kolloide nicht verfügbar. Den Hauptadsorber für Metalle stellt der feste Humus dar. Chelatbildung mit derartigen Molekülen führt zur Immobilisierung und damit zur Verringerung der Bioverfügbarkeit der Metalle. BOWLES ET AL. (1995) stellten die Oxidation von metallischem Platin und Palladium sowie von Platinsulfid durch Huminsäure fest und leiteten daraus eine besondere Bedeutung der organischen Komponenten beim Transport der Platingruppenelemente ab. Platin wird von Fulvo- und Huminsäuren komplexiert und über einen weiten pH-Bereich in dieser mobilen Form stabilisiert. Palladium bildet entsprechende Komplexe mit Anionen und organischen Säureresten wie Acetaten, Oxalaten oder Phtalaten.

Die saure Huminsäurelösung bewirkt eine Auflösung der Kolloidoberfläche und es findet eine Adsorption durch Bildung funktioneller Gruppen statt. Platin wird von Pt(0) zu Pt(IV) oxidiert und durch Komplexierung mit der Huminsäure oder dem Trägermaterial fixiert. Pd(0) weist eine scheinbar niedrige Stabilität auf, was daran liegen kann, dass oxidierte Spezies sofort auf der Oberfläche gelöst werden. Dies würde jedenfalls die häufig beobachtete Mobilität des Palladiums unter geogenen Bedingungen erklären (SKERSTUPP & URBAN 1999).

Durch eine Studie von WEI & MORRISON (1994) wurde herausgefunden, dass Sedimente mit einem hohen Anteil an organischer Substanz Platin akkumulieren. MOLDOVAN ET AL. (2001) vermuten, dass ähnliches auch für Palladium und Rhodium gilt.

SKERSTUPP ET AL. (1994) haben das geochemische Verhalten der Platingruppenelemente in anorganischen Bodenfraktionen als Modellsystem „Tonmineral/PGE-Spezies-Lösung“ untersucht. Hier wurden mit verschiedenen Kationen beladene Montmorillonite durch die anionischen Chlorokomplexe und metallisch-feindispersen Kolloide der PGE ausgetauscht. Die Palladium-, Platin- und Ruthenium-Partikel hatten Partikelgrößen von 2-10 nm, was der Größenverteilung der PGE in einem Autokatalysator ähnelt. Eine starke Anreicherung der PGE fand an Na- und HA-Montmorilloniten (HA=Huminsäure) statt, wobei die höchsten Konzentrationen Pd und Ru aufwiesen. Die gefundenen PGE-Spezies wurden alle mit Sauerstoff koordiniert und kationisch austauschbar auf den Schichten adsorbiert, was auf eine Hydrolyse hinweist. Neben dem Ligandenaustausch wurden für Pt und Ru auch Redoxreaktionen beobachtet. Anhand der Ergebnisse ist zu vermuten, dass im Verlauf der Adsorption an der Oberfläche drei Prozesse stattfanden:

- a) Ligandenaustausch $\text{Cl} \leftrightarrow \text{O}$;
- b) Umwandlung anionischer Komplexe in kationische;
- c) Redoxreaktionen der PGE, wie Reduktion von Pt(IV) zu Pt(II), Oxidation von Ru(III) zu Ru(IV) und Ru(VIII), Pd(II) blieb unverändert.

Das Adsorptionsverhalten des synthetischen Ferrihydrits $((\text{Fe}_{1,78}\text{Al}_{0,21})\text{O}_3 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O})$ gegenüber gelöstem Platin $(\text{PtCl}_6)^{2-}$ liegt nach SKERSTUPP ET AL. (1995) um das 10-fache höher als das von Montmorillonit.

2.7 Zusammenfassung

Aus den vorliegenden Erkenntnissen wird deutlich, dass es sich aufgrund des Ursprungs der Platingruppenelemente in der Umwelt um eine sehr heterogene und schwer zu erfassende Schadstoffquelle handelt. Der Ausstoß liegt im ng/km-Bereich je Kraftfahrzeug, wobei ungünstige Fahrbedingungen deutlich höhere Emissionen zur Folge haben können. Neue Katalysatoren zeigen höhere Emissionen als alte. Katalysatoren für Dieselfahrzeuge geben mehr Platin in die Umwelt ab als Drei-Wege-Katalysatoren. Im Allgemeinen nimmt der Ausstoß mit steigender Fahrgeschwindigkeit zu.

Frühere Untersuchungen beschränken sich meistens auf Platin-Emissionen. Mit der Einführung der Pt/Rh- und Pt/Pd/Rh-haltigen Katalysatoren wurden alle drei Platingruppenelemente interessant.

Die emittierten Platingruppenelemente werden an Aluminiumoxid gebunden freigesetzt. Bei den ausgestoßenen Spezies handelt es sich vornehmlich um metallische Formen, ein

geringer Teil liegt oxidisch vor. Was die Löslichkeit und die damit verbundene Bioverfügbarkeit angeht, sind generell etwa 10 % löslich, wobei verschiedene Studien Werte im Bereich von 2,5 % bis 43 % nennen. Bei der Löslichkeit spielen die Randbedingungen eine entscheidende Rolle.

Die vom Verkehr emittierten Platingruppenelemente sind in unmittelbarer Umgebung der beprobten Straßen in den oberen 10 cm des Bodens akkumuliert; ab 20 cm Tiefe sind keine erhöhten Konzentrationen mehr nachweisbar. Bereits in 10 m Entfernung von der Autobahn sinken die PGE-Gehalte auf Hintergrundgehalte von wenigen µg/kg ab.

Chemische Eigenschaften, Partikelgröße und Speziation der emittierten Platingruppenelemente haben einen entscheidenden Einfluss auf die Mobilität dieser Elemente in der Umwelt, da diese Parameter deren Löslichkeit bedingen. Deswegen sind neben den absoluten Mengen der Platingruppenelemente in der Umwelt die Bindungsformen und deren Transformationen von herausragender Bedeutung.

Platinmetallpartikel gelangen mit Abgasen in die Atmosphäre. Kleine leichte Teilchen können als Staub weiter transportiert werden. Große Partikel werden in direkter Straßennähe abgesetzt. Im Boden besteht die Tendenz zur Akkumulation der freigesetzten Metalle; die Adsorptionseigenschaften vom Boden bestimmen die Bioverfügbarkeit der gebundenen Elemente. Für die Mobilität dieser Elemente sind eventuelle Interaktionen mit den Bodenbestandteilen und Prozesse zur Bildung bioverfügbarer Spezies von großer Bedeutung. Der lösliche Anteil der emittierten PGE kann von Oxiden und Hydroxiden, Tonmineralen und organischem Material gebunden werden. Über das Bindungsverhalten der Platingruppenelemente an Bodenminerale ist noch wenig bekannt.

3 Allgemeiner Teil

3.1 Beschreibung der Festphasen

In Folgendem wird auf die Festphasen im Einzelnen eingegangen. Die Angaben zu der KorngröÙeverteilung, der chemischen Zusammensetzung und die allgemeinen Kenndaten der Festphasen sind in Tabelle 3.1 – 3.3 am Ende des Kapitels zusammengefasst.

Mn/Fe-Kiese

Die Mn/Fe-Kiese stammen aus dem Wasserwerk Rheinwald der Stadtwerke Karlsruhe. Es handelt sich dabei um einen auf Quarzsand aufgetragenen, geschlossenen Überzug. In einem acht Monate dauernden Prozess durchströmt belüftetes Grundwasser bei niedrigen Geschwindigkeiten (0,2-1,0 m/h) eine mit Quarz gefüllte Betonfilterkammer. Die Eisen- und Manganfällungsprodukte lagern sich bei den gewählten Betriebsbedingungen als fester, geschlossener Überzug auf den Quarzsandpartikeln an. Sie werden anschließend bei der Aufbereitung in der Enteisungs- und Entmanganungsfilterstufe eingesetzt.

Der feuchte Überzug umschließt die Quarzpartikel vollständig. Es handelt sich dabei um röntgenamorphe Eisen- und Manganverbindungen. Die Oxide und Hydroxide des Überzugs besitzen variable Ladungen. Die KorngröÙe dieser Partikel liegt fast ausschließlich im Grobsandbereich (HODEL ET AL. 1995).

Kaolinit

Die chemische Formel des Kaolinit ist $\text{Al}_2[(\text{OH})_4/\text{Si}_2\text{O}_5]$. Kaolinit ist ein Zweisechichttonmineral mit einer Tetraeder/Oktaeder-Struktur (TO-Struktur). Eine Si-O-Tetraederschicht besteht aus mehreren tetraedisch angeordneten Gruppen von vier Sauerstoff-Ionen um ein Silicium-Ion als Zentral-Ion, wobei das Silicium-Ion (Si^{4+}) z. T. durch ein Aluminium-Ion (Al^{3+}) ersetzt werden kann (isomorpher Ersatz). Die Tetraeder sind über gemeinsame Sauerstoff-Ionen zu Schichten verbunden. Freie Sauerstoff-Ionen weisen in Form von Spitzen in eine Richtung. Die Al-OH-Oktaederschicht wird aus Komplexen gebildet, die aus sechs oktaedrisch angeordneten OH-Ionen bestehen, welche ein Aluminium-Ion umgeben. Das zentrale Aluminium-Ion kann durch Ionen mit niedrigerer Wertigkeit isomorph ersetzt werden. Die TO-Schichten sind übereinander gestapelt, wodurch die Tonminerale eine plättchenförmige Gestalt erhält (JASMUND 1993).

Der Kaolinit wurde von der Firma Dorfner GmbH & Co. bezogen. Nach Herstellerangaben besteht er zu 88 % aus reinem Kaolinit. Außerdem sind noch 9 % Kalifeldspat und 3% Quarz enthalten. Die Korngrößenverteilung liegt in der Tonfraktion ($< 2 \mu\text{m}$).

Calcit

Das Mineral Calcit, Calciumcarbonat (CaCO_3), ist eines der häufigsten Minerale der Erdkruste und Hauptbestandteil einer ganzen Gesteinsgruppe, den Kalksteinen. Sein Grundbaustein, das Carbonation CO_3^{2-} besteht aus einem Kohlenstoffatom, an das drei Sauerstoffatome gebunden sind, die ein ebenes Dreieck bilden. Die Gruppen der Carbonationen sind ähnlich wie bei den Schichtsilicaten in Ebenen angeordnet und über Kationenschichten miteinander verbunden.

Calcit wurde von den Untersuchungen von HODEL (1994) genommen. Nach seinen Angaben wurde das Material von dem Kalkwert Mathis GmbH & Co. (Merdingen) bezogen. Es besteht nach Herstellerangaben zu 96-98 % aus CaCO_3 .

Feldspat

Hierbei handelt es sich um Kalifeldspat (KAlSi_3O_8), aus mineralogischer Sicht bestehend aus silikatischen Gerüststrukturen. Das dreiwertige Aluminium ist wegen seines kleinen Ionenradius (0,051 nm) in der Lage, das Silizium (0,042 nm) im Silikatgerüst zu ersetzen. Die dadurch entstehende Ladungsdifferenz wird überwiegend durch den Einbau von Alkali- und Erdalkali-Ionen in die Gitterhohlräume des Tetraedergerüsts ausgeglichen (MATTHES 2001).

Der Feldspat stammt von der Firma Amberger Kaolinwerke Eduard Kick GmbH & Co. KG. Nach Herstellerangaben beträgt der Gesamtfeldspatanteil 94 %, davon 87 % Kalifeldspat und 7 % Natriumfeldspat. Der Rest besteht aus Tonmineralen (2 %) und Quarz (4 %).

Quarz

Die chemische Formel des Quarzes ist SiO_2 . Im Kristallgitter ist jedes Si-Atom tetraedrisch von vier O-Atomen umgeben, wobei jedes O-Atom zwei Tetraedern angehört, so dass ein dreidimensionales Gitter entsteht. Die Bindung zwischen Si und O ist kovalent und stark polar (CHRISTEN 1997).

Der in dieser Arbeit verwendete Quarz stammt ebenfalls von der Firma Dorfner GmbH & Co. Es handelt sich dabei um rundkörnigen Quarzsand mit sehr enger Korngrößenverteilung und einem niedrigen Gehalt an Fremdmineralen.

Tabelle 3.1: Chemische Zusammensetzung der verschiedenen Mineralien (Gew.-%)

	^{a)} Mn/Fe-Kiese	^{c)} Kaolinit	^{b)} Calcit	^{d)} Feldspat	^{c)} Quarz
Al ₂ O ₃	7,01	35	0,32	17,8	0,6
Fe ₂ O ₃	18,4	0,48	0,71	0,042	0,17
SiO ₂	4,73	49	1	65,8	98,6
TiO ₂	< 0,01	-	0,01	0,042	0,37
K ₂ O	1,52	1,5	0,38	14,65	-
Na ₂ O	1,02	-	0,06	0,85	-
CaO	5,22	-	53,9	0,03	-
MgO	1,25	-	0,35	0,01	-
MnO ₂	53,4	-	0,02	-	-
P ₂ O ₅	< 0,01	-	0,01	0,08	-
BaO	-	-	-	0,36	-
Glühverlust	5,2	11	42,3	0,20	-

^{a)} WAGNER ET AL. (2001), ^{b)} HODEL (1994), ^{c)} Herstellerangaben Fa. Dorfner GmbH & Co,

^{d)} Firma Amberger Kaolinwerke Eduard Kick GmbH & Co. KG

Tabelle 3.2: Korngrößenverteilung der verschiedenen Mineralien (Gew. -%)

	^{a)} Mn/Fe-Kiese	^{b)} Calcit	^{c)} Feldspat	^{d)} Quarz
>2 mm	16,1	-	-	-
0,63 – 2 mm	66,5	39,8	10,1	-
0,5 – 0,63	-	-	20,0	-
0,2 – 0,63mm	17,2	53,0	65,0	5,5
0,063 – 0,2 mm	0,2	7,2	5,0	93,5
<0,063 mm	0,03	<0,01	0,1	1

^{a)} WAGNER ET AL. (2001), ^{b)} HODEL (1994), ^{c)} Fa. Amberger Kaolinwerke Eduard Kick GmbH & Co. KG, ^{d)} Fa. Dorfner GmbH & Co

Tabelle 3.3: Allgemeine Kenndaten der Festphasen

	Mn/Fe-Kiese	Kaolinit	Calcit	Feldspat	Quarz
^{b)} BET-Oberfläche [cm ² /g]	466.000	157.000	200	3000	600
Totale Porosität [%]	^{a)} 72,2	*38,6	39,5	43,7	39,7
Effektive Porosität [%]	–	*36,1	38,7	42,8	38,7
K _f – Wert [m/s]	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$*5,3 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$8,7 \cdot 10^{-4}$
C _{org.} [Gew. %]	0,29	*0,13	0,15	0,17	0,07
KAK [mmol/z/100g]	49,3	*1,7	10,1	1,1	0,6

*^{a)} die Angaben gelten für das Quarz/Kaolinit-Gemisch

^{a)} WAGNER ET AL. (2001), ^{b)} in dieser Arbeit ermittelte Daten, wenn nicht markiert: HODEL (1994)

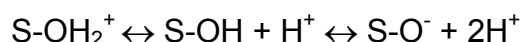
3.2 Grundlagen der Sorption

Unter Physisorption versteht man die Festlegung des Adsorbats an die Oberfläche des Adsorbenten lediglich durch van der Waals Kräfte. Diese Art der Adsorption findet an beliebigen Oberflächen statt und bedarf keiner besonderen Eigenschaft von Seiten des Adsorbenten. Die Adsorptionsenergien sind relativ gering, im Bereich von wenigen kJ/mol. Es werden keine Bindungen zwischen der Oberfläche und dem adsorbierten Molekül ausgebildet.

Es wird von Chemisorption gesprochen, wenn an der Oberfläche des Adsorbenten chemische Prozesse ablaufen. Dabei betragen die Adsorptionsenergien zwischen 10 und 100 kJ/mol. Um die Vorgänge zu verstehen, die an der Oberfläche eines Adsorbenten stattfinden, muss man sich zunächst mit der Gegebenheit dieser Oberfläche auseinandersetzen.

An der Oberfläche eines Oxidpartikels liegen im wässrigen Medium OH-Gruppen vor, d.h. die Oberfläche ist hydratisiert. Die Anzahl dieser OH-Gruppen hängt von der Struktur des jeweiligen Oxids ab. Typischerweise findet man 4 bis 10 OH-Gruppen pro nm². Dies entspricht bei einer spezifischen Oberfläche von 100 m²/g somit ca. 10^{-4} mol OH-Gruppen pro g Oxid. Diese OH-Gruppen verhalten sich zunächst abhängig vom pH-Wert ähnlich den funktionellen Gruppen schwacher Säuren bzw. Basen, d.h. sie sind amphoter. Je nach pH-Wert und Art des oxidischen Minerals sind diese OH-Gruppen dissoziiert bzw. protoniert,

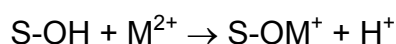
d.h. an der Oberfläche liegen folgende Gleichgewichte vor (S = die Festphasenoberfläche):



Die geladenen Spezies S-OH_2^+ bzw. S-O^- bedingen eine Oberflächenladung, die sich in Abhängigkeit vom pH-Wert ändert. Bei einem bestimmten pH-Wert, dem so genannten Ladungsnullpunkt liegen genau so viele S-OH_2^+ - wie S-O^- -Zentren vor, d.h. makroskopisch liegt keine Oberflächenladung mehr vor. Bei niedrigen pH-Werten werden die OH-Gruppen der Oberfläche protoniert, so dass eine positive Oberflächenladung entsteht, während bei höherem pH-Wert aus der Deprotonierung eine negative Oberflächenladung resultiert.

Dabei gilt vom rein elektrostatischen Gesichtspunkt her tendenziell, dass für die Anlagerung der Kationen ein höherer, für die Anlagerung von Anionen ein niedrigerer pH-Wert vorteilhaft ist, weil dann die Oberfläche gegensinnig aufgeladen ist.

Wenn die Oberfläche keine Ladung hat, können zwei Prozesse stattfinden. Die deprotonierten OH-Gruppen können als Lewis-Basen fungieren und so in einer konkurrierenden Komplexbildungsreaktion die Kationen (und Protonen) sorbieren:



Diese direkte Adsorption an die Oberfläche wird als innersphärischer Oberflächenkomplex bezeichnet. Ebenso kann die Adsorption der Liganden, also Anionen und schwache Säuren als Komplexbildungsreaktionen angesehen werden (LEWANDOWSKI 1997).

3.3 Sequentielle Extraktion

Im Bereich der Bodenchemie gibt es ein anerkanntes Verfahren zur Bestimmung der Schwermetallmobilität entwickelt von ZEIN & BRÜMMER (1991). Ein ähnliches Verfahren wurde von WEI & MORRISON (1994a) entwickelt, um die Mobilität des Platins in Straßen- und Gullyproben zu beurteilen. Die einzelnen Schritte der Extraktion sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst. Die einzelnen Schritte basieren auf folgenden Reaktionen:

In **Schritt I** werden wasserlösliche Salze, leicht wasserlösliche organische Komplexe sowie austauschbare unspezifisch adsorbierte Schwermetalle erfasst. Die Funktion der NH_4NO_3 -Lösung besteht in der Verdrängung der physisorbierten Kationen durch Austausch mit in großem Überschuss vorliegenden NH_4NO_3 -Ionen.

In **Schritt II** gehen teilweise spezifisch adsorbierte Schwermetalle sowie organische Komplexe geringer Bindungsstärke in Lösung. Bei der auf pH 6 gepufferten NH_4Ac -Lösung kommt zusätzlich die Wirkung des niedrigen pH-Wertes zum Tragen. Beispielsweise werden an Eisen-Oxiden gebundene physisorbierte Kationen zum großen Teil erst bei einem pH-Wert < 7 desorbiert. Bei der ungepufferten NH_4NO_3 -Lösung (mobile Fraktion I) stellt sich hingegen schon bei niedrigen Carbonatgehalten im Boden ein pH-Wert > 7 ein. Das Ausmaß der Austauschvorgänge und damit die extrahierbaren Elementgehalte werden von einem komplexen Zusammenspiel verschiedener Faktoren, wie pH-Wert, Konzentration und Diffusionsprozesse beeinflusst. Eine exakt nach Bindungsformen ausgerichtete Extraktion der Schwermetalle auf chemischem Weg ist schwierig, weil die Nachlieferung einer Bindungsform in die andere stattfindet und außerdem zahlreiche Übergangsbindungsformen in den Böden auftreten. Es erscheint daher sinnvoll, in den ersten beiden Fraktionen nicht nach Bindungsformen, sondern nach Mobilität zu differenzieren (ZEIEN & BRÜMMER 1991).

In **Schritt III** werden Manganoxide durch $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ – Lösung (pH 6) weitgehend selektiv gegenüber Eisenoxiden reduziert. Die meisten Manganoxide lösen sich innerhalb weniger Minuten unter Bildung von Mn^{2+} . Die Eisenoxide Hämatit, Goethit und Magnetit werden praktisch nicht angegriffen, während amorphes $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ zu einem merklichen Anteil reduziert wird (etwa 8 % innerhalb von 30 min). Die kurze Schüttelzeit von 30 Minuten stellt einen Kompromiss aus der möglichst vollständigen Reduktion der Manganoxide bei gleichzeitig möglichst geringer Auflösung amorpher Eisenoxide dar (CHAO, T.T. & THEOBALD, P.K. 1976).

Um die durch funktionelle Gruppen organischer Substanzen komplexierten Schwermetallionen zu erfassen (**Schritt IV**), eignet sich für die sequenzielle Extraktion der Chelatbildner EDTA (Ethylendiamintetraacetat). Auf Grund der hohen Stabilitätskonstanten der Komplexe $[\text{Me}(\text{EDTA})]^{n-}$, die wegen des Chelateffektes meist deutlich über denen in natürlichen Systemen auftretenden Komplexe liegen, werden die Schwermetallionen durch Ligandenaustausch in Lösung überführt (ZEIEN & BRÜMMER 1991). Neben den Reaktionen organisch gebundener Schwermetallanteile kann EDTA auch wenig kristalline Eisenoxide teilweise in Lösung bringen. Nach ZEIEN & BRÜMMER (1991) sind in der Praxis sehr lange Schüttelzeiten erforderlich, um wenig kristalline Eisenoxide mit Hilfe von EDTA aufzulösen.

Die Reduktion wenig kristalliner Eisenoxide mit Ammoniumoxalat (pH 3,25) im Dunkeln **(Schritt V)** gilt als bodenkundliche Standardreaktion. Dasselbe gilt für die Erfassung der kristallinen Eisenoxide mittels eines Ascorbinsäure-Oxalatpuffers **(Schritt VI)**. Die Unterscheidung ist allerdings nur relativ, da der Übergang von amorphen zu vollkristallinen Eisenoxiden fließend ist. Die nicht extrahierten Anteile finden sich anschließend in der Residualfraktion wieder **(Schritt VII)**. Je nach Fragestellung wird diese Fraktion mit Säuren voll aufgeschlossen.

Tabelle 3.4: Einzelne Schritte der sequentiellen Extraktion (nach WEI & MORRISON 1994a)

Fraktion		Elutionsmittel	pH-Wert	Dauer
I	mobil	1M NH_4NO_3	ungepuffert	24 h
II	leicht nachlieferbar	1M NH_4Ac	6,0 (mit HAc)	24 h
III	an Mn-Oxide gebunden	0,1M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 1M NH_4Ac	6,0 (mit HCl)	30 min
IV	organisch gebunden	0,025M $\text{NH}_4\text{-EDTA}$	4,6 (mit NH_3)	90 min
V	an wenig kristalline Fe-Oxide gebunden	0,2M $(\text{NH}_4)\text{C}_2\text{O}_4$	3,25 (mit NH_3)	4 h
VI	an kristalline Fe-Oxide gebunden	0,1M Ascorbinsäure 0,2M $(\text{NH}_4)\text{C}_2\text{O}_4$, bei 95°C	3,25 (mit NH_3)	30 min
VII	Residualfraktion	Vollaufschluss	<<0	

4 Experimenteller Teil

4.1 Analytik

4.1.1 Grundlagen der ICP-MS

Üblicherweise werden mit der induktiv gekoppelten Massenspektrometrie (ICP-MS) wässrige Lösungen untersucht. Die Lösung wird mit der Pumpe in das Zerstäubersystem geführt. Diese wässrige Probe wird im Zerstäuber in ein feines Probenaerosol verwandelt und über eine Torch in ein Argonplasma überführt. Am Ende dieser Torch wird mittels einer Spule ein Hochfrequenzsignal eingekoppelt und somit das induktiv gekoppelte Plasma (ICP) erzeugt. Bei Plasmatemperaturen von bis zu 8000°K wird die Probe zunächst in ihre atomaren Bestandteile zerlegt und anschließend ionisiert, wobei überwiegend einfach positiv geladenen Atomionen entstehen. Diese Ionen werden vom unter Atmosphärendruck arbeitenden Plasma über ein Einlasssystem in ein Hochvakuum überführt, wo sie mit Hilfe des Massenanalysators nach ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung (m/z) getrennt werden. Die Massen der einzelnen Isotope werden in der Regel einem Element eindeutig zugeordnet. Die Isotopen kommen in einem konstanten Verhältnis zueinander vor, so dass man ein charakteristisches Isotopenverteilungsmuster erhält. Daneben treten in geringeren Anteilen polyatomare und mehrfach geladene Ionen auf. Die Trennung im Massenanalysator erfolgt in den meisten kommerziell erhältlichen ICP-MS-Geräten durch ein elektrisches Quadrupolfeld, mit dem eine Auflösung von ganzen Masseneinheiten erzielt wird. Durch isobare, polyatomare und mehrfach geladene Ionen, die sich in Bruchteilen einer Masseneinheit von dem zu analysierenden Ion unterscheiden, können insbesondere im spurenanalytischen Bereich Überlagerungen auftreten, die zu falschen Ergebnissen führen. Mit der Sektorfeld-ICP-MS, in der ein magnetisches und ein elektrisches Feld zueinander in bestimmter Geometrie angeordnet sind, lassen sich Ionen nur in Bruchteilen einer Masseneinheit unterscheiden. So werden die Signale des Analyten von denen der Interferenzen abgetrennt. Gleichzeitig kann die Nachweisgrenze gesenkt werden. Die SF-ICP-MS bietet gleichzeitig die Möglichkeit im niedrig aufgelösten Modus zu arbeiten. (JARVIS ET AL. 1992).

Die Interferenzen in der Massenspektrometrie können in zwei Gruppen unterteilt werden: spektroskopische und nicht spektroskopische (oder Matrixeffekt). Zu den nicht spektroskopischen Interferenzen werden alle physischen Effekte als Resultat der in der Lösung

vorliegenden gelösten oder ungelösten festen Stoffe (z.B. hohe Salzkonzentration) gezählt. Zu den spektroskopischen Interferenzen gehören die Isotopenüberlagerung, Bildung von Polyionen, Oxiden und mehrfach beladenen Ionen. Diese Interferenzen können mit Hilfe verschiedener Handgriffe teilweise oder in einigen Fällen vollständig behoben werden. Als Methoden zum Unterdrücken kommen die Optimierung des Instruments, die Verwendung gemischter Gase und Flüssigkeiten für die Analyse, die Änderung des Zustandes der Probe z.B. vorherige Verdampfung in Frage. Einige Interferenzen können durch Verwendung des hoch auflösenden Messmodus ausgelöscht werden. Zur Auflösung aller spektralen Überlagerungen reicht das Auflösungsvermögen der kommerziellen SF-ICP-MS-Geräte von $R=m/\Delta m \sim 10.000$ nicht aus. Überlagerungen durch polyatomare und doppelt geladene Ionen lassen sich jedoch in vielen Fällen auflösen. Wie Tabelle 4.1 verdeutlicht, ist die Bestimmung von Rh, Pd und Pt prinzipiell auf alle Isotopen, die üblicherweise bei der Messung bestimmt werden, durch spektrale Interferenzen gestört.

Ein nicht zu unterschätzender Vorteil der SF-ICP-MS ist, dass man die Methodenentwicklung im HR-Modus durchführen kann, um mögliche Störungen zu erkennen und deren Auswirkung auf das Analyseergebnis abschätzen zu können. Eine zusätzliche Überprüfung ist mit Ausnahme von monoisotopischen Elementen wie Rhodium durch Vergleich mit der in der Probe erhaltenen mit den theoretisch zu erwarteten Isotopenverhältnissen möglich.

Tabelle 4.1: Mögliche spektrale Interferenzen bei der spurenanalytischen Bestimmung von Rh, Pd und Pt (nach BEGEROW & DUNEMANN 1999)

Isotop	rel. Vorkommen(%)	Interferenzen
^{103}Rh	100	$^{40}\text{Ar}^{63}\text{Cu}^+$, $^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$, $^{206}\text{Pb}^{2+}$
^{104}Pd	9,3	$^{*104}\text{Ru}^+$, $^{208}\text{Pb}^{2+}$, $^{40}\text{Ar}^{64}\text{Zn}^+$, $^{88}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$
^{105}Pd	22,6	$^{40}\text{Ar}^{65}\text{Cu}^+$
^{106}Pd	27,1	$^{*106}\text{Cd}^+$, $^{40}\text{Ar}^{66}\text{Zn}^+$, $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$
^{108}Pd	26,7	$^{*108}\text{Cd}^+$, $^{40}\text{Ar}^{68}\text{Zn}^+$, $^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$
^{194}Pt	32,8	$^{178}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$
^{195}Pt	33,7	$^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$
^{196}Pt	25,4	$^{196}\text{Hg}^+$, $^{180}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$

* isobare Interferenzen, mathematisch korrigierbar

Isobare Interferenzen sind einfach korrigierbar. Das Ausmaß dieser Störung kann durch Messung auf einem anderen ungestörten Isotop desselben Elements relativ zuverlässig berechnet werden. Die mathematische Korrektur der weiteren Interferenzen, die von den eingestellten Geräteparametern und der Matrix beeinflusst wird, ist wesentlich aufwendiger und mit großen Unsicherheiten behaftet (ST. MARKOVA 1998).

4.1.2 Bestimmung der PGE mittels HR-ICP-MS

Die Konzentrationen gelöster Platingruppenelemente in den Proben der Batchversuche, der Säulenzu- und -abläufe sowie des Extraktionsexperiments wurden mittels hoch auflösender ICP-MS (Axiom, VG-Elemental) bestimmt.

Zur Reduzierung des Auswascheffektes wurde das Gerät vor der Messung mindestens eine Stunde lang mit einer 1 %-iger HNO_3 -Lösung gespült. Vor jeder zweiten Messung wurden die Schläuche des Probenzufuhrsystems erneuert sowie alle Glasteile gereinigt.

Alle in den Versuchen gewonnenen Proben wurden entsprechend der erwarteten Konzentrationen mit 1 %-iger Salpetersäure um den Faktor 50 bzw. 100 verdünnt. Bei der Verdünnung der Extraktionslösungen wurde auch darauf geachtet, dass der Salzgehalt in den verdünnten Proben 1 % nicht überschreitet. Die Messung der Pt-, Pd- und Rh-Konzentrationen erfolgte nach den in Tabelle 4.2 angegebenen Parametern.

Die Kalibrierung erfolgte über einen Konzentrationsbereich von 0,5 bis 5 $\mu\text{g/l}$. Dafür wurde zunächst aus dem Multielementstandard (10 mg/l je Pt, Pd und Rh, Spex-Certi Prep. Inc., USA) eine 5 $\mu\text{g/l}$ -Zwischenstammlösung angesetzt. Anschließend wurden aus dieser Lösung mindestens fünf Lösungen für die Eichpunkte vorbereitet.

Es wurden mehrere Isotope der untersuchten Platingruppenelemente erfasst. Der Mittelwert für Platin wurde jeweils aus den Isotopen 194, 195 und 196, für Palladium aus den Isotopen 104, 105, 106 und 108 gebildet. Für Rhodium wurde nur das eine existierende Isotop mit der Masse 103 gemessen.

Zur Ermittlung der Reproduzierbarkeit wurde jede Probe dreimal nacheinander gemessen und daraus nach Eliminierung eventueller Ausreißer der Mittelwert gebildet. Zusätzlich wurde nach jeder zehnten Probe ein „wash“ zur Spülung des Systems angesaugt und eine aus Standardlösung angesetzte Testlösung mit bekannter PGE-Konzentration gemessen. Dazu wurde jede Probe mit 50 μl des internen Indium-Standards einer 100 $\mu\text{g/l}$ -In-Lösung

(angesetzt aus einer 10 mg/l-Standardlösung, Alfa Products Thiokol, Inc., USA) versetzt. So wurde die Stabilität der gemessenen Signale kontrolliert.

Tabelle 4.2: Messparameter der HR-ICP-MS-Analyse

Instrument	Axiom, VG-Elemental
Forward power	1350 W
Scan modus	Magnet scan
Collector	Multiplie
Cool gas	Argon, 13 l/min
Auxiliary gas	Argon, 0,5 – 0,6 l/min
Nebulaser gas	Argon, 0,8 – 1,1 l/min
Resolution $\Delta m/m$	Batch- und Säulenversuche: 500 für alle Isotopen Extraktionsversuche: 9000 (^{103}Rh , ^{104}Pd , ^{105}Pd , ^{106}Pd , ^{108}Pd , ^{101}Ru , ^{111}Cd); 4500 (^{194}Pt , ^{195}Pt , ^{196}Pt)
Dwell time	25 bzw. 30
Point per peak width	20 bzw. 25
Runs	3

4.1.3 Mathematische Korrektur der Palladium-Werte

Von vier natürlichen Isotopen, die üblicherweise bei der Pd-Bestimmung mittels ICP-MS detektiert werden, können bei dreien die spektroskopischen Interferenzen als Isotopenüberlagerung auftreten. Auf der Masse Palladium 104 kann 18,3 % des ^{104}Ru einbezogen werden. Zwei weitere Messlinien des Palladiums 106 und 108 können entsprechend 1,2 % ^{106}Cd und 0,9 % ^{108}Cd beinhalten. Je höher die Konzentrationen der störenden Elemente in der Probe sind und je komplizierter die Matrix ist, umso größer sind die Störungen und umso notwendiger wird die mathematische Korrektur.

Die Störanteile von ^{104}Ru , ^{106}Cd und ^{108}Cd können nicht direkt bestimmt werden, sondern werden indirekt durch die Messung der anderen Isotope dieser Elemente erfasst. Dafür werden bei der Messung die ^{101}Ru - und ^{111}Cd -Massen bestimmt. Es muss beachtet werden, dass diese beiden Isotope bei der gleichen Auflösung und den gleichen Messparametern wie die Palladium-Isotope detektiert werden. Sonst wird die Korrektur fehlerhaft. Die Berechnung am Beispiel von ^{104}Pd erfolgt nach der folgenden Formel:

$$^{104}\text{Pd} = M[^{104}\text{Pd}] - M[^{101}\text{Ru}] \cdot \frac{h[^{104}\text{Ru}]}{h[^{101}\text{Ru}]}$$

wobei ^{104}Pd – die korrigierte Masse;

$M[^{104}\text{Pd}]$ und $M[^{101}\text{Ru}]$ – die in der Messung ermittelten Massen;

$h[^{104}\text{Ru}]$ und $h[^{101}\text{Ru}]$ – die natürliche Häufigkeit des Isotops des störenden und zur Korrektur gemessenen Elements ist.

Die korrigierte ^{104}Pd -Konzentration wird als Differenz zwischen der gesamten auf die Messlinie 104 ermittelten Masse und dem störenden Beitrag des ^{104}Ru -Isotops berechnet. Der Anteil des störenden Isotops wird auch rechnerisch ermittelt. Dafür wird die gemessene Masse des ^{101}Ru -Isotops anhand der natürlichen Häufigkeit von beiden Isotopen (^{104}Ru und ^{101}Ru) auf die Masse ^{104}Ru umgerechnet. Die gleiche Prozedur gilt für die Korrektur von ^{106}Pd und ^{108}Pd . Sie wird für diese beiden Isotope mit Hilfe des Cadmium-Isotops ^{111}Cd durchgeführt, welches auch bei gleichen Auflösungen und Messparametern wie die Palladium-Isotope gemessen werden muss.

4.1.4 Synchrotronröntgenfluoreszenzanalyse (SyRFA)

4.1.4.1 Prinzip und Vorteile

Durch ionisierende Strahlung werden innere Elektronen aus einem Atom der Probe herausgeschlagen. Elektronen einer äußeren Schale können dann unter Energieabgabe diesen Platz einnehmen. Dabei freigesetzte Energie kann auf ein weiteres Elektron übertragen werden. Mit zunehmender Ordnungszahl des betreffenden Elements erhöht sich die Wahrscheinlichkeit für letzteren Prozess. Durch Untersuchung der Wellenlänge oder der Energie des abgestrahlten Photons sind Informationen über die vorhandenen Elemente in der Probe zugänglich. Die detektierende Signalintensität ermöglicht es, zusätzliche Aussagen zur quantitativen Zusammensetzung der Probe zu erhalten.

Synchrotronstrahlung bietet den Vorteil mittels Monochromatoren jede beliebige Anregungswellenlänge einstellen zu können. Mit einem hohen Polarisationsgrad der Strahlung und einer geeigneten Detektorgeometrie ist es möglich, das Signal/Rausch-Verhältnis deutlich zu verbessern. Die extreme Brillanz der Synchrotronstrahlung in Verbindung mit Kapillaroptiken erlaubt die Verwendung eines stark fokussierten Anregungsstrahls zur Charakterisierung kleinster Strukturen und die Aufnahme der hoch aufgelösten Elementverteilungsbilder.

4.1.4.2 Fluo-Topo-Beamline ANKA

Der Röntgenenergiebereich der monochromatischen Synchrotronstrahlung liegt bei der Angströmquelle Karlsruhe (ANKA) im Bereich von 1 bis 30 keV. Die untersuchte Probe wird mit einem räumlich fein kollimierten, polychromatischen Röntgenstrahl beleuchtet. Je nach Bedarf kann der Strahl durch Röntgenkapillare auf einen Durchmesser von bis zu 2 μm fokussiert werden. Die Probenoberfläche steht typischerweise in einem Winkel von 45° zum Primärstrahl. Dadurch wird es möglich die Probe in μm -Schritten in horizontaler und vertikaler Richtung zu bewegen. Der Fluoreszenzstrahl wird von einem energieauflösenden Detektor nachgewiesen, der in einem Winkel von 90° zur Primärstrahlrichtung in der Horizontalebene steht. So wird eine besondere Eigenschaft der Synchrotronstrahlung ausgenutzt, nämlich die fast lineare Polarisierung des Synchrotronlichts in der Horizontalebene. Es bewirkt durch elastische Streuung auch einen minimalen Rausch-Untergrund und somit ein optimales Signal/Rausch-Verhältnis. Dieses ist bei den Synchrotronquellen eine bis zwei Größenordnungen besser als das, was mit üblichen Laborquellen erreicht werden kann.

4.1.4.3 Präparation und Elementbestimmung

Die Untersuchungen wurden mit den Festphasen durchgeführt, die ein hohes Adsorptionsvermögen im Säulenexperiment gezeigt haben. Zur Analyse wurden die unteren Schichten des Säulenmaterials genommen, in denen die adsorbierten Platinmetallgehalte am höchsten waren. Insgesamt wurden einzelne Körner der zwei Festphasen Mn/Fe-Kiese und Calcit untersucht.

Für die Messung wurden dünne Schiffe von 100 μm präpariert. Für die Reduzierung des Signal/Rausch-Verhältnisses wurde als Trägermaterial Suprasil verwendet. Dieses Material eignet sich sehr gut für die Spurenelementanalyse, da der chemische Untergrund minimal ist. Die Schiffe wurden mit dem auf 5x6 μm fokussierten Strahl abgescannt. Aufgrund der sehr hohen benötigten Anregungsenergie für Palladium wurde diese auf 25 keV für alle gemessene Elemente eingestellt.

An einzelnen Körnern der Mn/Fe-Kiese und des Calcits wurden Linienscans und 2D-Flächenscans aufgenommen. Die Schrittlänge der Linienscans (von oben nach unten) betrug 6 μm . Bei den 2D-Flächenscans wurden Probenflächen von 55x66 μm gescannt. Die Auflösung des Strahls wurde auf 5x6 μm eingestellt. Die aufgenommenen Elementverteilungsbilder sind in Kapitel 5.4.2 dargestellt.

Zur Quantifizierung der Messergebnisse wurden Referenz-Multielementenstandards verwendet. Diese wurden bei gleichen Messbedingungen wie das Probenmaterial gemessen. Insgesamt wurden drei Standards (StHs6/80-G, ATHO-G, KL2-G) von 100 µm Dicke benutzt (JOCHUM ET AL. 2000). Aufgrund der fehlenden Platingruppenelemente in diesen Referenzmaterialien wurde die Quantifizierung dieser Elemente mittels Interpolation der gemessenen Kalibrierpunkte für andere Elemente durchgeführt. Deswegen trägt die Quantifizierung der Platingruppenelemente nur semiquantitativen Charakter.

4.2 Batchversuche

4.2.1 Versuchsaufbau

4.2.1.1 Einzelne Mineralphasen

Die Sorption der gelösten Platingruppenelemente (Platin, Palladium und Rhodium) wurde durch Batchexperimente untersucht. Für den Versuch wurden typische Bodenphasen genommen, wie Mn/Fe-Kiese, Kaolinit, Feldspat, Calcit und Quarz. Es wurde sowohl mit den einzelnen Festphasen als auch mit den Mineralgemischen gearbeitet.

Die Versuche wurden in PE-Flaschen durchgeführt, wobei 5 g der entsprechenden Festphase mit 50 ml Lösung, also im Verhältnis 1:10, in Kontakt gebracht wurden. Alle Versuche wurden mit zwei parallelen Proben durchgeführt. Die PGE-haltige Lösung wurde aus den Stammlösungen (Pt und Pd in 20 %-iger HCl-Lösung 1000 µg/ml AAS Standard, $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Pulver in Wasser gelöst) angesetzt und mit bidestilliertem Wasser zur gewünschten Konzentration verdünnt. Alle drei Metalle wurden simultan mit der gleichen Stoffmenge von 1 µmol/l dotiert, was Konzentrationen von 103 µg/l Rh, 106 µg/l Pd und 195 µg/l Pt entspricht. Durch Zugabe von HNO_3 -(Lösung) bzw. NaOH-Lösung wurde die Ausgangslösung auf pH 4,00 eingestellt. Es wurde keine Salzsäure verwendet, weil die Anwesenheit von Cl-Ionen zur Verfälschung der Messergebnisse bei der Massenspektrometrie geführt hätte.

Die Proben wurden täglich per Hand geschüttelt. Die Metallanalyse erfolgte mittels HR-ICP-MS. Die gemessenen Gehalte wurden immer auf die Ausgangskonzentration normiert. Dafür wurde immer die tatsächliche PGE-Konzentration in der Ausgangslösung bestimmt.

4.2.1.2 Mineralgemische

Der Versuch mit Mineralgemischen wurde analog zu den einzelnen Mineralphasen aufgebaut. Einziger Unterschied war, dass die Mineralpaare aus zunächst zwei Festphasen in einem relativen Verhältnis zusammengesetzt wurden, wie es in typischen Böden vorkommt. Als Beispiel wurden die durchschnittlichen Daten von Bodenproben aus Pforzheim genommen. Die prozentualen Gehalte lagen im Wertebereich wie in Tabelle 4.3 angegeben ist. Es wurden sämtliche Kombinationen der vier verschiedenen Phasen, außer Quarz, vorbereitet. Der synthetische Boden enthielt ein Gemisch aus allen 5 Mineralen einschließlich Quarz.

Tabelle 4.3: Zusammensetzung der Mineralpaare

Zusammensetzung (%)		
Festphasen	Pforzheimer Boden	synthetischer Boden
MnO	0,1 - 0,2	2
Fe ₂ O ₃	2 - 5	
Kaolinit	3 - 8	4
Feldspat	10 - 12	15
Calcit	1 - 10	7
Quarz	30 - 60	72

4.2.2 Probenahme

Die Proben wurden in Zeitabständen von wenigen Stunden bis zu mehreren Tagen entnommen. Die erste Probenentnahme erfolgte direkt nach dem Zusammenfügen der Festphase mit der PGE-haltigen Lösung. Am ersten Tag fand die Beprobung nach 2, 4, und 6 Stunden statt. Weitere Proben wurden in diskreten Zeitabständen von einigen Tagen entnommen, je nachdem wie sich die Adsorption entwickelt hat.

Mit einer Pipette wurden kleine Aliquoten von 50 µl entnommen. Diese wurden gleich nach der Entnahme auf 5 ml mit einer 1 %-igen HNO₃-Lösung verdünnt und bis zur Messung gekühlt (4° C) aufbewahrt. Die Proben wurden im Zeitintervall von zwei Wochen gesammelt und anschließend mittels HR-ICP-MS analysiert.

Während des gesamten Experiments wurden 17 Proben entnommen, was einem Gesamtvolumen von 0,85 ml entsprach. Die Veränderung des Systems durch die Probenahme lag unterhalb 2 % und wurde somit bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

4.3 Säulenversuche

Für die Untersuchung des Sorptionsverhaltens der drei gewählten Platingruppenelemente (Pt, Pd und Rh) wurden die Säulenversuche durchgeführt. Diese Art der Versuchsdurchführungen wurde gewählt, weil sich damit die in der Natur ablaufenden Prozesse und vorhandene Verhältnisse am besten simulieren lassen. Das poröse Material, mit dem die Säule gefüllt war, wurde von der flüssigen Phase durchströmt. Somit wurden sehr ähnliche Transportmechanismen geschaffen, wie sie auch in Grundwasserleitern herrschen. Im Gegensatz zu den Batchversuchen war die Festphase hier nicht in Bewegung.

4.3.1 Versuchsaufbau

Das Experiment wurde nach dem Verfahren der Merkblätter „Empfehlungen für die Durchführung und Auswertung von Säulenversuchen gemäß Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung“, die auf DIN V 19736 basieren, durchgeführt (ODENSAß 2000).

Für den Versuch wurden die Glassäulen extra gefertigt. Die Konstruktion leistete mittels eines unter dem Deckel eingebauten Siebes eine gleichmäßige Durchströmung der Flüssigkeit. Als Sieb wurde ein Plastikring mit einem Lochabstand von 2 mm gefertigt, der unten und oben die Säule bedeckte. Um einen Austrag von kleinen Partikeln und die Verstopfungen des Zu- und Ablaufs zu vermeiden, wurde zusätzlich in der Säule zwischen dem Material und Sieb eine Gaze mit einer Maschenweite von 200 µm eingebaut.

Für die Zufuhr der Flüssigkeit wurde ein „Tygon“-Schlauch mit einem Innendurchmesser von 0,7 mm verwendet. Mit Hilfe der mehrkanaligen Peristaltikpumpe wurde die Lösung durch die Säule von unten nach oben gefördert. Damit wurde der gesättigte Zustand simuliert. Eine schematische Aufbauskinizze des Säulenversuchs ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

Die Säulen wurden mit den verschiedenen Mineralen aufgefüllt. Die Auffüllung erfolgte unter wassergesättigten Bedingungen. Hierbei wurde das Material schichtweise im Wechsel mit dem Wasser in die Säule geschüttelt. Es wurde besonders bei den Mn/Fe-Kiesen und dem Quarz/Kaolinit-Gemisch darauf geachtet, dass sich verschiedene Korngrößenfraktionen der Mn/Fe-Kiese und des Kaolinit-Anteils gleichmäßig in der Säule verteilen.

Zum Auffüllungszeitpunkt wurde die Säule an die Pumpe angeschlossen, so dass ohne Unterbrechung die Flüssigkeitszufuhr in die Säule erreicht wurde.

Für den Säulenversuch wurden die gleichen Mineralen genommen wie für die Batchversuche (Mn/Fe-Kiese, Kaolinit, Calcit, Feldspat, Quarz). Anstatt reinen Kaolinit wurde ein Gemisch mit Quarz in die Säule eingefüllt. Der Grund dafür ist die geringe Durchlässigkeit des Kaolinit. Gemäß DIN V 19736 sind Füllmaterialien, deren K_f -Wert niedriger als 10^{-6} m/s ist, für die Säulenversuche nicht anwendbar. Deswegen wurde der Tongehalt in der Säule auf max. 5 % begrenzt. In diesem Versuch wurde Kaolinit mit Quarzsand im Verhältnis 97 % Quarz zu 3 % Kaolinit verdünnt. Alle Ausgangsparameter und Ergebnisse des Säulenversuches werden nicht auf reinen Kaolinit, sondern auf das Quarz/Kaolinit-Gemisch bezogen dargestellt.

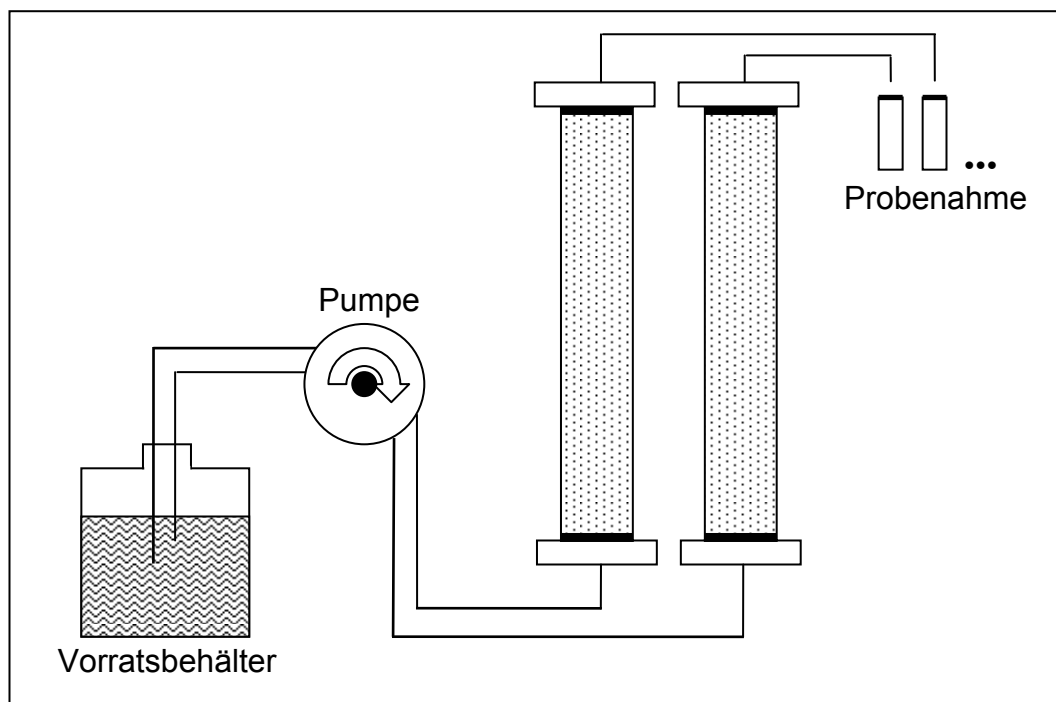


Abbildung 4.1: Schematische Aufbauskitze der Säulenversuche

Abhängig von der Packungs- und Materialdichte der Mineralen ergaben sich für die Säulen unterschiedliche Betriebsparameter, die in Tabelle 4.4 aufgelistet sind. Alle Säulen hatten die gleichen Dimensionen und davon abhängige Füllvolumen. Außer dem Durchsatz waren die Parameter für alle fünf Säulen unterschiedlich. Die Auswahl der Flussraten folgte nach der DIN-Norm. Laut Empfehlungen für Säulenversuche muss die Fließgeschwindigkeit möglichst auf die realen Verhältnisse eingestellt werden.

Tabelle 4.4: Betriebsparameter der Säulen

	Mn/Fe-Kiese	Quarz/Kaolinit	Calcit	Feldspat	Quarz
Anzahl der Säulen	3	2	1	2	2
Länge [mm]	300				
Durchmesser [mm]	30				
Füllvolumen [ml]	220				
Durchsatz [ml/Tag]	213				
Gesamtdurchsatz [l]	37,5	58,8	49,4	47,1	21,7
Festbettmasse [g]	220	274	329	277	270
Festbettvolumen [ml]	105,6	85,8	88,0	96,8	88,0
Betriebszeit [Tage]	176	276	232	211	102

Wenn diese nicht bekannt sind, wird die Geschwindigkeit nach folgender Formel berechnet:

$$\text{Flussrate [ml/h]} = \frac{\text{Füllvolumen [ml]} \cdot \text{Porenanteil [-]}}{\text{Kontaktzeit [h]}}$$

Die Kontaktzeit wird nach den in der DIN-Norm vorliegenden Erfahrungen auf 12 h festgesetzt, da in diesem Zeitintervall bei den Materialien mit geringerem Porenanteil ($\leq 45\%$) eine Gleichgewichtseinstellung weitgehend abgeschlossen ist. Nur eine der für die Säulenversuche gewählten Festphasen hatte einen Porenanteil höher als 45 % (Mn/Fe-Kiese). Für die Berechnung der Geschwindigkeit wurde ein durchschnittlicher Wert des Porenanteils aller Materialien genommen, weil es nicht möglich war, mit einer Mehrkanalpumpe verschiedene Geschwindigkeiten einzustellen.

4.3.2 Äquilibrierungsphase

Nach dem Einbau der Festphasen erfolgte zunächst eine Äquilibrierungsphase. Die Festphasen wurden ca. 2 Wochen mit destilliertem Wasser durchgespült. Während dieser Zeit wurden im Zu- und Ablauf in regelmäßigen Abständen die pH-Werte gemessen, bis sich im Säulenablauf ein konstanter Wert einstellte. Die zum Ende der Äquilibrierung eingestellte

ten pH-Werte sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Erst nach dem Ablauf dieser Phase erfolgte die Dotierung der Elemente.

Tabelle 4.5: Die pH-Einstellung nach der Äquilibration

Festphase	pH
Mn/Fe-Kiese	7,82±0,02
Quarz/Kaolinit	6,31±0,08
Feldspat	5,07±0,15
Calcit	8,38±0,13
Quarz	6,38±0,26

4.3.3 Herstellung der Lösung

Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurden der pH-Wert in den Vorratsbehältern sowie der Durchsatz in den Säulen für die verschiedenen Experimente möglichst konstant gehalten. Als Ausgangslösungen dienten die 1000 mg/l Standardlösungen von Pt, Pd und Rh, die mit destilliertem Wasser auf 200 µg/l verdünnt wurden. Die drei Elemente wurden immer simultan dotiert. Als Vorratsbehälter wurde eine handelsübliche PE-Flasche mit einem Volumen von 10 l verwendet. Jede Woche wurde eine frische Lösung vorbereitet und eine Kontrollprobenahme durchgeführt. In den genommenen Proben wurden die Platinmetallgehalte und die Parameter pH- und Eh-Wert, Leitfähigkeit (LF) und Temperatur (°C) der Ausgangslösung bestimmt. In Tabelle 4.6 sind die Durchschnittswerte dieser Parameter mit den Standardabweichungen dargestellt. Die Daten erfassen nicht nur die Parameter der frisch vorbereiteten Lösungen sondern enthalten auch die Daten der Zwischenprobenahmen (Kontrollproben).

Tabelle 4.6: PGE-Konzentration, pH-Wert, Eh-Wert, Leitfähigkeit und Temperatur der Ausgangslösung (ermittelte Daten im Zeitraum 01.07.04 - 01.10.04)

Konzentration in [µg/l]			pH	Eh [mV]	LF [µS/cm]	T[°C]
Pt	Pd	Rh				
200±5	161±10	206±6	3,99±0,04	159,9±4,2	32,2±1,0	24,5±1,8

4.3.4 Beprobung der Säulen

Die erste Beprobung der Säule wurde schon nach dem ersten Austauschen des Bettvolumens realisiert, etwa 12 Stunden nach dem Starten des Experiments. Aus diesem Grund wurden die Säulen immer am Abend gestartet, damit am nächsten Morgen die erste Probe entnommen werden konnte. Die Proben wurden ungefähr die ersten zwei Monate jeden Tag genommen. Später erfolgten die Probenahme teilweise nur wöchentlich.

Die Proben wurden in die verschlossenen PET-Flaschen, mit einem Loch für den Ablaufschlauch oben auf dem Deckel, gesammelt. Davon wurden 500 µl in kleine, verschließbare Röhrchen überführt und bis zur Messung gefroren aufbewahrt. Die Restlösung konnte für die Parametermessung verwendet werden. Diese wurden nur bei jeder zweiten Beprobung gemessen.

4.3.5 Ausbau der Säulen und Untersuchung des Säulenmaterials

Nach dem Durchbruch der Platingruppenelemente wurde das Säulenexperiment beendet und die Materialien aus den Säulen unverzüglich ausgebaut. Zunächst wurde die Flüssigkeitszufuhr abgestellt und der Rest der Lösung aus der Säule heraus gelassen. Danach wurde die Säule in Segmente geteilt. Bei den Säulen mit dem vollständigen Durchbruch wurden für alle drei Metalle im unteren Bereich fünf Proben im Abstand von einem Zentimeter genommen. Oberhalb der fünf ersten Zentimeter wurden insgesamt noch vier Proben im Abstand von 5 cm entnommen. Die Materialien, bei denen kein oder teilweise nur für einige Elemente ein Durchbruch erreicht wurde, wurden insgesamt in 30 Segmenten von einem Zentimeter entnommen. Die einzelnen Proben wurden getrennt in PET-Flaschen überführt und bei 40 °C getrocknet. Alle Proben wurden gut verschlossen und bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Aus fünf untersuchten Materialien wurden für die Säulen mit den Mn/Fe-Kiesen nach längerer Laufzeit fast keine messbaren Konzentrationen im Säulenablauf festgestellt. Es deutete daraufhin, dass alle drei Platingruppenelemente mit diesem Material quantitativ aus der Lösung adsorbiert wurden. Um zusätzliche Aussagen über die Elementverteilung innerhalb der Säule und somit eine Abschätzung der Sorptionskapazität der Mn/Fe-Kiese zu bekommen, wurden Konzentrationsprofile durch die Mn/Fe-Kiessäulen gelegt. Hierfür wurde nach dem Ende der Beregnung das Säulenmaterial aus allen drei parallel laufenden Säulen in Segmente von einem Zentimeter geteilt. Jedes Segment wurde homogenisiert.

Aus jeder Schicht wurden Proben von einem Gramm eingewogen, nach der in Kapitel 4.3.6 beschriebenen Methodik aufgeschlossen und zur Analytik gebracht. Die gemessenen Werte wurden in Bezug auf die Masse der Mn/Fe-Beschichtung dargestellt, da beim Aufschluss nur die obere Schale mit Ausnahme vom Quarzkorn aufgelöst war. Die Quarzkörner wurden abgewogen und bei der Berechnung nicht berücksichtigt.

4.3.6 Säureaufschluss der Mn/Fe-Beschichtung

Bis zu 1 g luftgetrocknete Mn/Fe-Kiese wurden in einen Teflontiegel eingewogen und mit einem Gemisch aus 10 ml 10 %-iger HNO_3 -Lösung) und 100 μl 30 %-iger H_2O_2 -Lösung versetzt. Die Proben wurden zum Sieden gebracht und abgeraucht. Bis sich die ganze Umhüllung gelöst hat, wurde immer wieder eine frische Portion HNO_3 und H_2O_2 (möglichst wenig) dazugegeben. Wenn allein die blanken Quarzkörner zu sehen waren, wurde ein letztes Mal gründlich H_2O_2 abgeraucht und die Probe auf 40 ml aufgefüllt. Die Proben wurden mit einem Uhrglas abgedeckt und abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung vorsichtig dekantiert. Die Quarzkörner durften nicht mit überführt werden. Diese wurden danach getrocknet, abgewogen und die Werte von der Einwaage abgezogen, so dass die gemessenen Werte in Bezug auf die reine Beschichtung (ohne Quarz) erhalten wurden.

4.4 Extraktionsversuche

Zur Abschätzung der Mobilisierbarkeit der adsorbierten Platingruppenelemente wurden Extraktionsexperimente durchgeführt. Die mit den Platingruppenelementen beladenen Festphasen stammen aus dem Batchversuch. Es stand für die Extraktion insgesamt 10 g des jeweiligen Minerals zur Verfügung. Diese 10 g stammen aus zwei Parallelproben, die nach dem Ende des Experiments zusammengeführt und homogenisiert wurden.

4.4.1 Versuchsaufbau und Durchführung

Die Versuche wurden in PE-Flaschen durchgeführt. Alle Proben mussten vorher bei 40 °C im Trockenschrank getrocknet werden. Dann wurden mehrere Einwaagen je 1,00 g genommen, so dass von jedem Mineral jeweils zwei parallele Proben für eine Extraktionslösung zur Verfügung standen. Mit den gewonnenen Proben wurden dann die Extraktionsversuche durchgeführt. Das Verhältnis Feststoff/Lösung war wie bei den Batchversuchen 1 zu 10. Die Schüttelzeiten variierten abhängig von der eingesetzten Lösung.

Die Eluierungen fanden in folgenden Schritten statt. Die eingewogenen Festphasen wurden im Zentrifugenbecher mit 10 ml Lösung versetzt und geschüttelt. Die Schüttelzeit betrug für die NH_4NO_3 -Lösung 2 h, für huminstoffreiches Wasser (HS-Wasser) und Schneewasser 24 h. Um eventuelle Störungen (Interferenzen bei der ICP-MS-Messung) erfassen zu können, wurde immer eine Blindprobe mitgeschüttelt, die bei den Versuchen mit dem Schneewasser und Ammoniumnitrat nur 10 ml reiner Extraktionslösung ohne Festphase enthielt. Da die Extraktionsproben mit HS-Wasser einen sehr starken Matrixeffekt hatten, wurden bei diesem Experiment extra Blindproben für jede Festphase separat bearbeitet. Dafür wurden jeweils 1,00 g der unbehandelten Festphasen eingewogen und mit 10 ml HS-Wasser geschüttelt. Nach der Messung wurden die Blindwerte von der Konzentration der Proben abgezogen. Nach dem Zentrifugieren wurden alle Extrakte von den Festphasen getrennt und mit 100 μL konzentrierter HNO_3 -Lösung stabilisiert. Bis zur Messung mussten die Proben kühl aufbewahrt werden. Die massenbezogenen Gehalte wurden aus der Multiplikation der Elementkonzentration mit dem Feststoff/Lösungs-Verhältnis berechnet.

4.4.2 Extraktionslösungen

Die Wahl der Lösungen für die Extraktion basierte überwiegend auf ihrem natürlichen Vorkommen. Zum Einsatz kamen zwei Lösungen, die auch in der Natur vorkommen: huminstoffreiches Wasser und Schneewasser.

Huminstoffreiches Wasser stammte aus dem Schwarzwald. Es wurde in natürlicher Form am 01.12.2004 entnommen und durch Filtration über Membranfilter mit einer Porenweite von 0,45 μm von partikulären Inhaltsstoffen befreit. Die Originallösung hatte einen DOC (Gelöster organischer Kohlenstoffgehalt) von 36,7 mg/l und einen pH-Wert von 4,5. Die Lösung wurde unverdünnt für die Extraktion eingesetzt.

Schneewasser wurde als Ersatz für Regenwasser verwendet. Schnee wurde am 09.03.2005 gesammelt, aufgetaut und über 0,45 μm Filter filtriert. In dieser Form wurde das Wasser für die Extraktion benutzt. Der pH-Wert des Wassers lag im sauren Bereich und betrug 4,0.

Als dritte Extraktionslösung wurde **NH_4NO_3 -Lösung** eingesetzt. Für die Extraktion mit dem Ammoniumnitrat gibt es eine Vornorm DIN V 19730. Diese gilt für die Extraktion mobiler Spurenelemente in Mineralböden. Ziel ist eine Beurteilung der Pflanzenverfügbarkeit be-

stimmter Elemente, in diesem Fall der Platingruppenelemente. In Verbindung mit den Extraktionsverfahren zur Bestimmung des Elementvorrates in Böden kann der durch die Extraktion mit Ammoniumnitrat ermittelte Massenanteil als Grundlage für eine Standardbeurteilung dienen. Als Extraktionsmedium wurde üblicherweise eine ungepufferte 1 molare NH_4NO_3 -Lösung verwendet (pH 4,7). Die Funktion der NH_4NO_3 -Lösung besteht in der Verdrängung der physisorbierten Kationen durch Austausch mit NH_4^+ -Ionen, die in großem Überschuss vorliegen.

4.4.3 Sequentielle Extraktion der PGE aus Mn/Fe-Kiesen

Als Grundlage für die Extraktion eignete sich das sequentielle Extraktionsverfahren von Wei & Morrison (s. Kapitel 3.3). Es musste geklärt werden, an welchen Phasen und wie stark die einzelnen Platingruppenelemente in Mn/Fe-Kiesen festgehalten werden. Das gesamte Verfahren musste allerdings an die vorhandene Problematik angepasst werden. Die beiden ersten Schritte, die die mobilen und leicht nachlieferbaren Fraktionen erfassen, wurden zusammengeführt und als wasserlösliche Fraktion bezeichnet. Anstatt der Ammonium-Nitrat- und -Acetat-Lösungen (Schritte I und II) wurde bidestilliertes Wasser genommen, um zu prüfen, ob im System leichtlösliche (wasserlösliche) Verbindungen der Platingruppenelemente vorliegen. Der vierte Schritt (organisch gebundene Fraktion) mit der EDTA-Behandlung wurde gestrichen. Alle weiteren Schritte sind erhalten geblieben.

Für die sequentielle Extraktion wurden die Mn/Fe-Kiese 15 Tagen mit Platingruppenelementen belastet. Dafür wurden drei Einwaagen je 5 g genommen und mit 50 ml PGE-haltiger Lösung ($1 \mu\text{mol/l}$ je Pt, Pd und Rh) in Kontakt gebracht. Nach Beendigung der Adsorptionszeit wurden die Proben zentrifugiert (10 min, 3000 U/min) und die überstehenden Lösungen abdekantiert. Die Festphasen wurden mit 25 ml Wasser gewaschen, um die Reste von PGE-haltiger Lösung abzutrennen. Die Waschlösung wurde mit dem abdekantierten Anteil zusammengeführt und die Platinmetallgehalte in der somit erhaltenen Lösung mittels HR-ICP-MS bestimmt. Danach erfolgte die Extraktion der Platingruppenelemente mit verschiedenen Lösungsmitteln. Die einzelnen Schritte und verwendete Reagenzien sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst.

Zum gewaschenen Rückstand des Adsorptionsversuchs wurden in **Schritt I** 47 ml bidestilliertes Wasser zugeführt. Das zugefügte Volumen wurde aus folgendem Grund auf 47 ml reduziert: das maximale Volumen der Zentrifugeröhrchen, in denen die Extraktion stattfindet, wurde auf 50 ml begrenzt. 5 g des Materials machten 3 ml aus, so dass der Pegel

über der 50 ml Marke stand. Es erschwerte das Zentrifugieren der Proben, somit wurde das Volumen um 3 ml reduziert.

Nach der Zugabe des Wassers wurde die Probe über Nacht stehen gelassen und am nächsten Tag auf dem Schütteltisch eine Stunde geschüttelt. Danach erfolgte die Abtrennung mit Hilfe der Zentrifugation (15 min, 3000 U/min) und des Abdekantierens der überstehenden Lösung. In diesem Schritt wurde kein Waschschrift ausgeführt, da das Wasser als ein sehr schwaches Extraktionsagens gilt und deswegen das Mitschleppen von kleinen möglicherweise extrahierten PGE-Gehalten als nicht signifikant gelten kann. Aus dem gesamten abdekantierten Volumen wurden nur 20 ml für die Messung genommen. Diese wurden mit 500 µl konzentrierter HNO_3 -Säure stabilisiert und bei 4°C bis zur Messung aufbewahrt.

Schritt II: zum Rückstand des vorherigen Schritts wurden 47 ml der Mischung aus der 0,1 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ -Lösung und 1 M Ammonium-Acetat (mit 10 %-iger Salzsäure auf pH 6 eingestellt) zugegeben. Die Proben wurden 30 min geschüttelt, danach zentrifugiert und die überstehende Lösung abdekantiert. Der Rückstand wurde mit 25 ml der gleichen Mischung gewaschen, die für die Extraktion verwendet wurde. Die Waschlösung wurde zum gesamten abdekantierten Volumen hinzugefügt. Von der gesamten Lösung wurden, wie im vorherigen Schritt, nur 20 ml für die Messung entnommen und auch mit Salpetersäure stabilisiert.

Tabelle 4.7: Einzelne Schritte der sequentiellen Extraktion und die dafür verwendeten Reagenzien

Fraktion		Reagens
I	mobile Fraktion	bidestilliertes H_2O
II	an Mn-Oxide gebunden	0,1M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ + 1M NH_4Ac
III	an wenig kristalline Fe-Oxide gebunden	0,2M $(\text{NH}_4)\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,2 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$
IV	an kristalline Fe-Oxide gebunden	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5$ + 0,2M $(\text{NH}_4)\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,2M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$
V	residual	10% HNO_3

In **Schritt III** wurde der Rückstand mit der Mischung aus 0,2 M $(\text{NH}_4)\text{C}_2\text{O}_4$ und 0,2 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ behandelt. Hier wurde die übliche Menge von 47 ml eingesetzt. Die Mischlösung wurde vorher auf pH 3,25 mit 10 %-iger Ammoniak-Lösung eingestellt. Die Extraktion musste im Dunkeln stattfinden (s. Kapitel 3.3). Die Proben wurden 4 Stunden lang geschüttelt. Nach dem Zentrifugieren und Abdekantieren erfolgte wie zuvor der Waschschrir mit 25 ml derselben Lösung. Für die Messung wurden 20 ml entnommen. Die Stabilisierung war nicht nötig, da der pH-Wert der dekantierten Lösung schon im sauren Bereich lag.

Schritt IV erfolgte mit derselben Mischung wie in Schritt III aber mit Zugabe von 0,1 M Ascorbinsäure. Die Proben wurden 30 min im Wasserbad bei 96°C extrahiert. Die Festphasen wurden nach dem Zentrifugieren von der Lösung abgetrennt und gewaschen. Eine Stabilisierung war hier ebenfalls nicht nötig.

Im letzten **Schritt V** wurde der residuale Anteil der Platingruppenelemente erfasst. Dafür wurde der Rückstand mit 15 ml 10 %-iger Salpetersäure 5 Stunden geschüttelt. Die Proben wurden zentrifugiert, die Lösungen dekantiert und vermessen.

5 Ergebnisse

5.1 Batchversuche

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Batchversuche mit den einzelnen Festphasen und mit den Mineralgemischen vorgestellt und interpretiert. Es wird die Sorptionskapazität der untersuchten Festphasen in Bezug auf die drei untersuchten Platingruppenelemente und für jede Festphase die unterschiedliche Affinität der Elemente zu diesen Mineralphasen dargestellt. Als Kriterium werden die Beladungen der Festphasen herangezogen.

5.1.1 Berechnung der Phasenbeladung

Unter den beiden Begriffen „adsorbierte Menge“ bzw. „Beladung der Festphase“, die bei der Interpretation verwendet werden, wird die gesamte Metallmenge verstanden, die aus der Lösung durch die Festphasen entfernt wurde. Aufbau und Durchführung des Experiments sind in Kapitel 4.2 beschrieben.

Bei der Auswertung der gemessenen Daten wurden üblicherweise die Metallbeladungen der Festphase (q) berechnet. Sie ergaben sich durch eine Massenbilanz aus der gemessenen Lösungskonzentration vor und nach der Sorption:

$$q = \frac{V}{m} \cdot (C_0 - C)$$

wobei

V [l] - das eingesetzte Volumen der Lösung,

m [kg] – die Feststoffmasse,

C_0 [mol/l] – die Ausgangskonzentration des jeweiligen Metalls,

C [mol/l] – die in der Lösung verbliebene Konzentration ist.

Die Beladung q hat somit die Einheit [mol/kg].

Alle Ergebnisse werden als Funktion der Zeit (in Tagen) gegen die normierte Beladung der Phase (q/q_0) dargestellt. q_0 wurde aus der Ausgangskonzentration berechnet und entspricht der maximalen Beladung, die im Fall vollständiger Adsorption des jeweiligen Metalls aus der Lösung erreicht würde. Die Normierung der erhaltenen Daten war notwendig, um die Fehler auszuschließen, da sich die geplanten Konzentrationen für alle drei Platingruppenelemente nicht exakt eingestellt haben. Gemessene Ausgangskonzentrationen

und daraus errechnete absolute Mengen des jeweiligen Metalls in der 50 ml Einsatzlösung sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Wenn die gemessenen q/q_0 Werte sich 1 nähern, bedeutet das, dass die gesamte Metallmenge aus der Lösung entfernt wurde.

Tabelle 5.1: Konzentrationen und daraus errechnete absolute Mengen (bezogen auf 50 ml) des jeweiligen Metalls in der Ausgangslösung

Metall (Molmasse [g/mol])	Ausgangskonzentration C_0 [$\mu\text{mol/l}$]	absolute Menge q_0 [μg]
Pt (195)	1,09	10,63
Pd (106)	0,84	4,45
Rh (103)	1,03	5,32

5.1.2 Einzelne Mineralphasen

In Abbildung 5.1 ist der Sorptionsverlauf gelöster Platingruppenelemente (Pt, Pd und Rh) für den Versuch mit den **Mn/Fe-Kiesen** dargestellt. Insgesamt wurden alle drei Metalle größtenteils mit den Mn/Fe-Kiesen aus der Lösung entfernt. Von der gesamten Menge des jeweiligen Metalls in der Lösung wurde knapp 70 % Platin, 94 % Palladium und 100 % Rhodium an der Festphase gebunden. Bereits hier erkennt man deutliche Unterschiede zwischen diesen drei Platingruppenelementen. Die vollständigste Adsorption besaßen Pd und Rh gefolgt von Pt, das am längsten in der Lösung blieb. Somit wurden Palladium und Rhodium im Kontakt mit Mn/Fe-Kiesen sehr rasch aus der Lösung entfernt. Bereits nach dem ersten Tag hat der adsorbierte Anteil des Palladiums 89 % erreicht. Danach wurde der Adsorptionsprozess deutlich langsamer. Nach 30 Tagen wurden nur noch weitere 7 % gebunden. Weitere 50 Tage blieb dieser Wert unverändert um 96 %. Rhodium verhielt sich ähnlich wie Palladium. Nach dem ersten Tag wurde es zu 41 % und bereits nach 6 Tagen zu 90 % aus der Lösung entfernt. Danach erfolgte eine langsamere Adsorption mit einem Maximum von 99 % nach 16 Tagen. Gegenüber Palladium und Rhodium zeigte sich für Platin eine deutlich langsamere Adsorption. Innerhalb der ersten 30 Tage war der gebundene Anteil von 19 % (nach einem Tag) auf maximal 65 % (nach 30 Tagen) gestiegen. Danach hat sich ein Plateau eingestellt. Es scheint eine Platinsättigung an Mn/Fe-Kiesen zu geben, die in Anwesenheit aller drei Metalle in der Lösung dem rechnerischen Wert von 7,36 nmol/g entspricht.

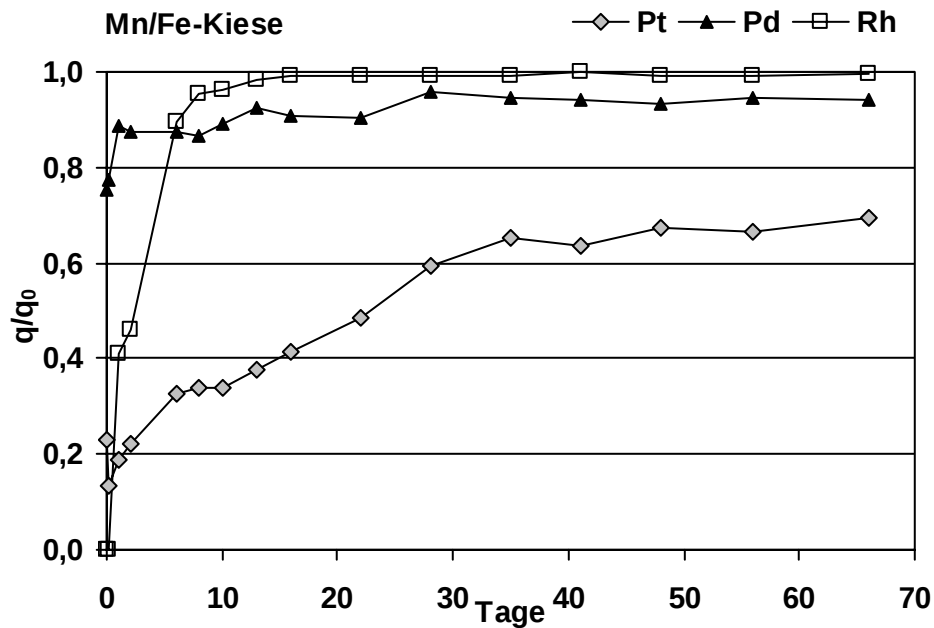


Abbildung 5.1: Zunahme der relativen adsorbierten Mengen der drei Platingruppenelemente an Mn/Fe-Kiesoberfläche

Eine Ursache für die geringere Adsorption des Platins im Vergleich zu den beiden anderen Metallen könnte die Größe der Platin-Komplexe sein. Große Komplexe haben keine Möglichkeit in die Poren einzudringen. Demgegenüber dringen deutlich kleinere Palladium- und Rhodium-Aquochlorokomplexe in die Poren gut ein und werden dort retardiert. Gleichzeitig werden sie noch an der Oberfläche adsorbiert, so dass zwei Prozesse parallel stattfinden, wodurch Pd und Rh sehr schnell aus der Lösung entfernt werden. Dies bestätigen auch die Elementverteilungsbilder der Platingruppenelemente an einem ausgewählten Mn/Fe-Kieskorn, die mittels SyRFA erhalten wurden (Kapitel 5.4.1).

Im Versuch mit **Kaolinit** zeigten die drei Platingruppenelemente ein sehr ähnliches Verhalten. Wie aus Abbildung 5.2 abzulesen ist, wurden die Metalle bereits nach 28 Tagen vollständig aus der Lösung entfernt. Adsorptionsunterschiede waren nur innerhalb der ersten 20 Tage zu erkennen. Die schnellste Adsorption erfolgte für Palladium, das bereits am ersten Tag zu 93 % gebunden wurde. Rhodium und Platin wurden länger in der Lösung gehalten. Im Vergleich zu Palladium hat Kaolinit nach 24 Stunden nur 26 % Platin und 48 % Rhodium gebunden. Nach 6 Tagen Adsorptionsdauer erreichte Rhodium die Konzentration des Palladiums und betrug 93%. Zum gleichen Zeitpunkt waren nur 42 % des Platins gebunden. Danach erfolgte ein langsamerer Anstieg bis zu 100 % (nach 28 Tagen), der bei allen drei Metallen erkennbar ist.

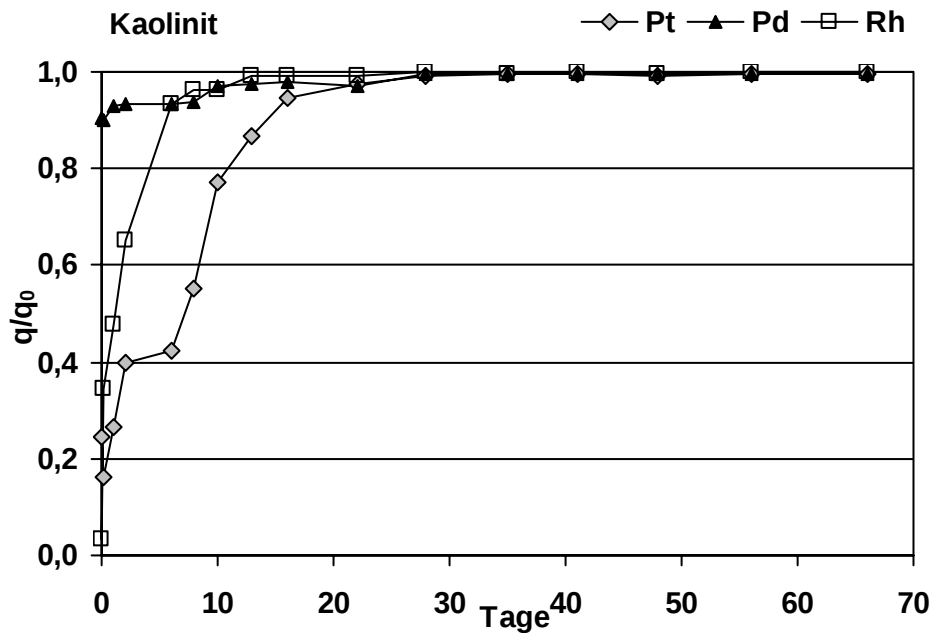


Abbildung 5.2: Zunahme der relativen adsorbierten Mengen der drei Platingruppenelemente an der Kaolinit-Oberfläche

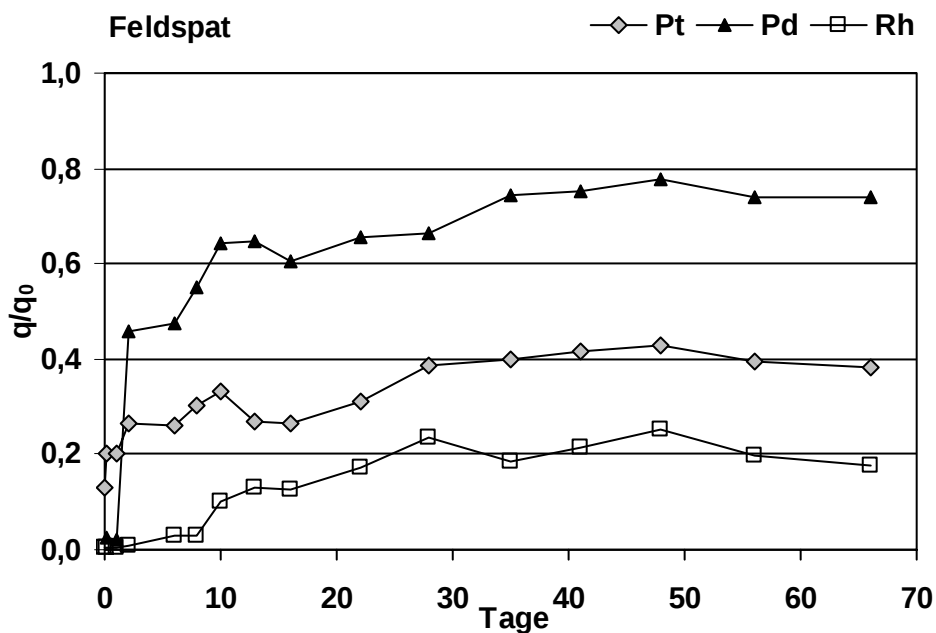


Abbildung 5.3: Zunahme der relativen adsorbierten Mengen der drei Platingruppenelemente an der Feldspat-Oberfläche

Im Versuch mit **Feldspat** blieben alle drei Platingruppenelemente deutlich länger in Lösung, auch am Ende des Experiments waren sie nicht vollständig aus der Lösung entfernt. Die maximal adsorbierte Menge betrug etwa 40 % des Platin-Eingangsgehalts, 75 % für Palladium und 20 % für Rhodium (Abbildung 5.3). Die Metalle ordneten sich bezüglich der Adsorption wie folgt: $Pd \gg Pt > Rh$. Palladium wurde innerhalb der ersten zwei Tage zu 46 % adsorbiert.

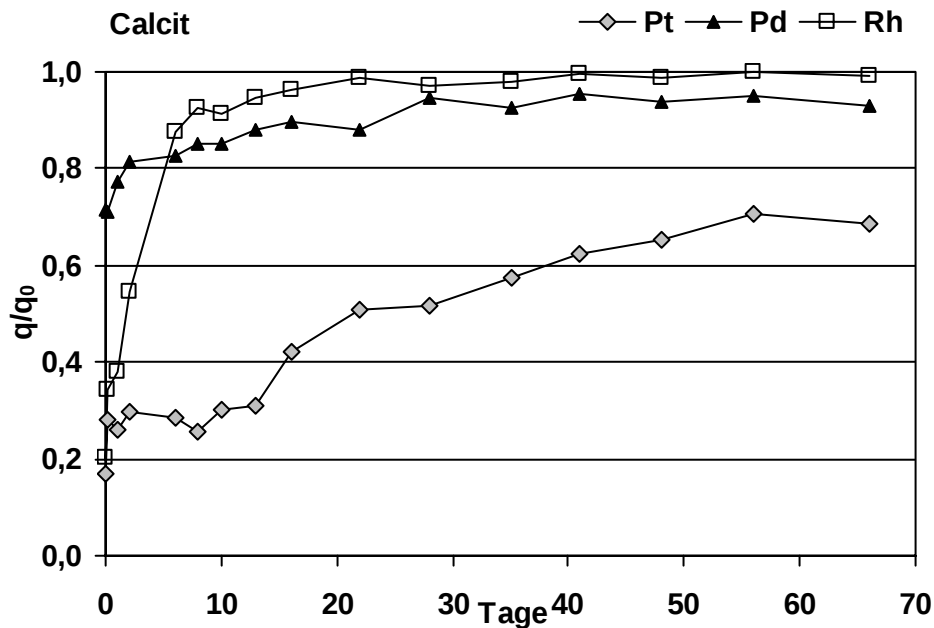


Abbildung 5.4: Zunahme der relativen adsorbierten Mengen der drei Platingruppenelemente an der Calcit-Oberfläche

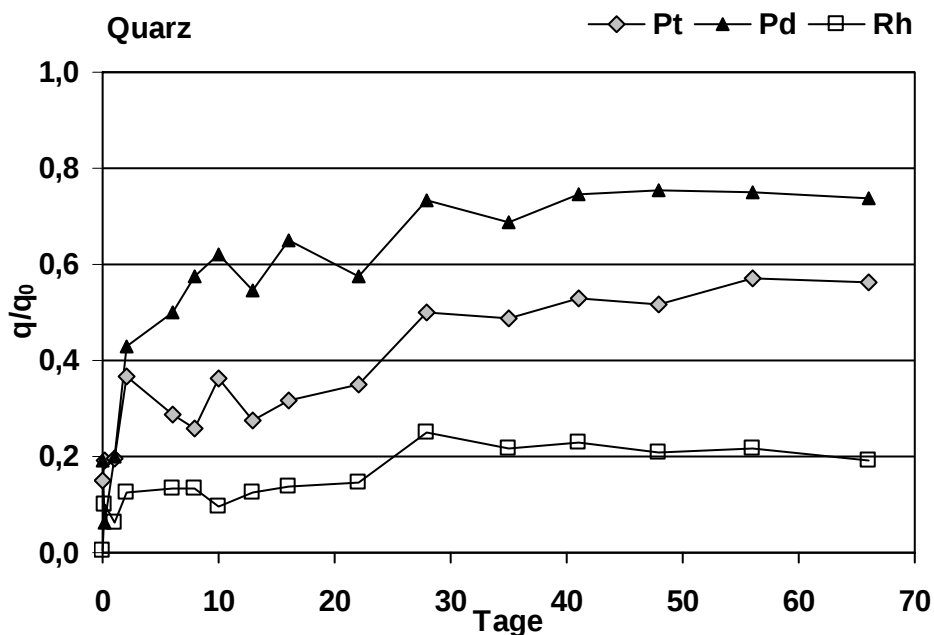


Abbildung 5.5: Zunahme der relativen adsorbierten Mengen der drei Platingruppenelemente an der Quarz-Oberfläche

Danach erfolgte ein langsamerer Anstieg der adsorbierten Konzentration bis zur Sättigung. Platin wies eine geringere Adsorption auf, die sich von 20 % nach einem Tag bis zu ungefähr 40 % nach 28 Tagen entwickelte. Rhodium zeigte die geringste Adsorption mit einem langsamen Sorptionsanstieg in den ersten 10 Tagen bis 10 % und mit einer genau so langsamen weiteren Adsorption, die am Ende des Experiments mit dem Feldspat maximal 20 % erreichte.

Der Sorptionsverlauf im Versuch mit **Calcit** ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Es zeigte sich eine selektive Adsorption für Palladium und Rhodium und eine deutlich schwächere Platin-Adsorption. Palladium wurde bereits in wenigen Stunden zu 71 % aus der Lösung entfernt. Danach näherte sich die Adsorption innerhalb von 20 Tagen 90 % und erreichte maximal 95 %. Die Rhodium-Adsorption erfolgte im Vergleich zum Palladium zunächst langsamer. Nach einem Tag betrug die adsorbierte Menge nur 38 %, nach 2 Tagen 55 % und nach 6 Tagen 88 %. Nach nur 16 Tagen wurde Rhodium vollständig aus der Lösung entfernt. Platin blieb am längsten in der Lösung. Die Adsorption betrug nach wenigen Stunden 17 % und maximal 68 % nach 66 Tagen. Für Platin wurde kein Plateau erreicht. Offensichtlich war die Dauer der Batchexperimente von 66 Tagen nicht ausreichend, um die gesamte Menge aus der Lösung zu entfernen.

Im Versuch mit **Quarz** (Abbildung 5.5) wurde für alle drei Platinmetalle die geringste Adsorption festgestellt. Es ergaben sich jedoch deutliche Unterschiede im PGE-Sorptionsverhalten. Die drei untersuchten Elemente ordneten sich im Experiment in der Reihe Pd>Pt>Rh. Die Rhodium-Adsorption hat innerhalb von 66 Tagen nur einen Wert von 20 % erreicht. Der adsorbierte Anteil an Platin näherte sich langsam 56 %. Die stärkste Adsorption hat mit maximal 74 % wiederum Palladium gezeigt.

5.1.3 Mineralgemische

In natürlichen Böden befinden sich keine einzelnen Minerale, sondern komplexe Matrices, die die an der Oberfläche ablaufenden Prozesse beeinflussen. Deswegen ist es sinnvoll, mögliche gegenseitige Auswirkungen der Festphasen auf die Sorption der Platingruppenelemente zu untersuchen. Um dies im Labor zu simulieren, wurden Batchversuche mit Mineralgemischen durchgeführt.

Wie schon im Kapitel 4.2.1.2 erwähnt, wurden für diesen Versuch sämtliche Kombinationen der 4 verschiedenen Minerale (außer Quarz) und ein Gemisch, das hier als „synthetischer Boden“ bezeichnet wird, aus allen fünf Mineralen einschließlich Quarz vorbereitet. Die Gemische sind in einem relativen Verhältnis angepasst an das Vorkommen in typischen Böden zusammengesetzt worden. Die prozentualen Gehalte sind in Tabelle 4.3 in Kapitel 4.2.1.2 dargestellt.

Abbildung 5.6 zeigt die Tendenz der Adsorption der Platingruppenelemente an den Mineralgemischen. Die Steigerungen der Phasenbeladungen der Mineralgemische sind für 3

Zeitabschnitte dargestellt. Der Wert von 100 % entspricht der maximalen Menge des jeweiligen Metalls, das für die Adsorption in der Lösung zur Verfügung stand. Die unterschiedlich gefärbten Balken entsprechen den Mengen, die in den gewählten Zeiträumen an den Festphasen adsorbiert wurden. Für den Vergleich wurden drei Zeitpunkte festgelegt. Da das Experiment in zwei Teilen stattgefunden hat, unterscheiden sich die Zeiten der Probenahme der zwei Versuchsreihen geringfügig. Zur ersten Reihe gehören alle Gemische, bei denen Calcit beteiligt war (Calcit/Kaolinit, Calcit/Mn/Fe-Kiese und Calcit/Feldspat). Hier dauerte das Experiment insgesamt 58 Tage. In dieser Reihe erfolgte die Probenahme nach 24 Stunden, nach 8 Tagen und die letzte Probenahme nach 49 Tagen. Zur zweiten Reihe gehören alle weiteren Gemische einschließlich des synthetischen Bodens. Hier wurden die Proben nach einem Tag, 7 und 51 Tagen entnommen.

In Abbildung 5.6 entsprechen die helleren Balken der nach einem Tag adsorbierten Mengen des jeweiligen Metalls. Die dunkleren entsprechen der Mengen, die im Zeitraum zwischen dem ersten und dem siebten bzw. achten Tag zusätzlich an der jeweiligen Festphase gebunden wurden. Die obersten grauen Balken zeigen die im weiteren Abschnitt zwischen 7 (bzw. 8) und 51 (bzw. 49) Tagen gebundenen Mengen des jeweiligen Metalls. Die zu 100 % fehlende Menge spiegelt die in der Lösung zurückgebliebenen nicht adsorbierten Anteile an Platin, Palladium und Rhodium wider. Die Ergebnisse der zeitlich unterschiedlichen Proben lassen sich trotzdem vergleichen, da innerhalb eines Tages kaum Veränderungen der adsorbierten Konzentration auftraten. Die Unterschiede in den adsorbierten Mengen der einzelnen Schritte (7 und 8 Tage; 51 und 49 Tage) können also vernachlässigt werden.

Eine rasche Zunahme der adsorbierten Konzentration wurde für Palladium und Rhodium nur in den ersten 5 Tagen festgestellt. In diesem Zeitraum wurde eine Beladung von durchschnittlich mehr als 80 % erreicht. Die weitere Sorption verlief relativ gleichmäßig und die Werte haben nahezu 100 % erreicht. Im Vergleich zu Palladium und Rhodium wies Platin eine deutlich langsamere Adsorption in den Versuchen mit allen Mineralgemischen auf.

Bei Betrachtung der einzelnen Graphiken zeigt sich für die drei Platingruppenelemente ein unterschiedliches Verhalten. Im Einzelnen wurde **Platin** innerhalb der ersten 24 Stunden zu einem sehr niedrigen Anteil an alle Mineralgemischen gebunden. Die adsorbierten Anteile haben nur im Versuch mit Calcit/Kaolinit-Gemisch den Wert von 15 % überschritten. Die Adsorption an den zwei anderen Calcit-Gemischen und am Feldspat/Kaolinit-Gemisch

betrug knapp 5 %. Die weiteren Gemische haben durchschnittlich 10 % des Platins aus der Lösung entfernt.

Innerhalb der nächsten 7-8 Tage haben die adsorbierten Platinanteile an einigen Gemischen deutlich zugenommen. Im Versuch mit Kaolinit/Calcit- und Kaolinit/Mn/Fe-Kiesgemisch wurde die höchste Zunahme der Pt-Konzentration festgestellt. Die adsorbierte Platin-Konzentration hat im Versuch mit Kaolinit/Calcit-Gemisch 61 % und im Versuch mit Kaolinit/Mn/Fe-Kiesgemisch 50 % erreicht. In den Versuchen mit Mineralmischungen, in denen Feldspat beteiligt war, wurde die niedrigste Pt-Konzentrationszunahme festgestellt. Im Versuch mit Mn/Fe-Kies/Feldspat-Gemisch verlief die Adsorptionskurve sehr flach, so dass sich innerhalb dieses Zeitraums die Konzentration in der Lösung nicht verändert hat.

Im letzten Abschnitt der Sorption, der länger als 40 Tagen gedauert hat, wurde für Platin eine vollständige Adsorption nur am Mn/Fe-Kies/Kaolinit-Gemisch festgestellt. Zwei weitere Mischungen mit Mn/Fe-Kiesen haben weniger als 50 % erreicht. Die niedrigste Adsorption wurde für die Mn/Fe-Kies/Feldspat-Mischung ermittelt.

Im Allgemeinen ist für **Palladium** ein ähnliches Bild bei der Sorption an allen Gemischen zu sehen. Die Adsorption fing mit einem raschen Anstieg bis zu mehr als 80 % innerhalb der ersten 24 Stunden an. Danach verlief sie deutlich langsamer mit einem Sprung für das Gemisch Feldspat/Kaolinit (Abbildung 5.6). Der gesamte adsorbierte Anteil hat 98 % für die Gemische erreicht, in denen Kaolinit beteiligt war. Der gleiche Wert wurde bei den Gemischen mit der Feldspatbeteiligung erreicht, mit Ausnahme des Calcit/Feldspat-Gemisches, bei dem der adsorbierte Anteil kaum 90 % erreichte. Der synthetische Boden hat sich ganz ähnlich wie die anderen Mischungen bezüglich der Palladiumadsorption verhalten.

Rhodium zeigte im Vergleich zu den anderen zwei Platingruppenelementen die höchste Adsorption. Es wurde durch alle Mineralgemische vollständig aus der Lösung entfernt. Nach einem Tag erfolgte eine rasche Abnahme der Konzentration aus der Lösung nur an den Calcit/Mn/Fe-Kiesen-, Calcit/Kaolinit- und Mn/Fe-Kiese/Kaolinit-Gemischen. Hier erreichten die adsorbierten Anteile 75 bis 85 %. An zwei weiteren Gemischen – Calcit/Feldspat und synthetischem Boden - wurde knapp 50 % adsorbiert. Die niedrigsten Werte wurden an den beiden Feldspat-Mischungen mit Kaolinit und Mn/Fe-Kiesen festgestellt.

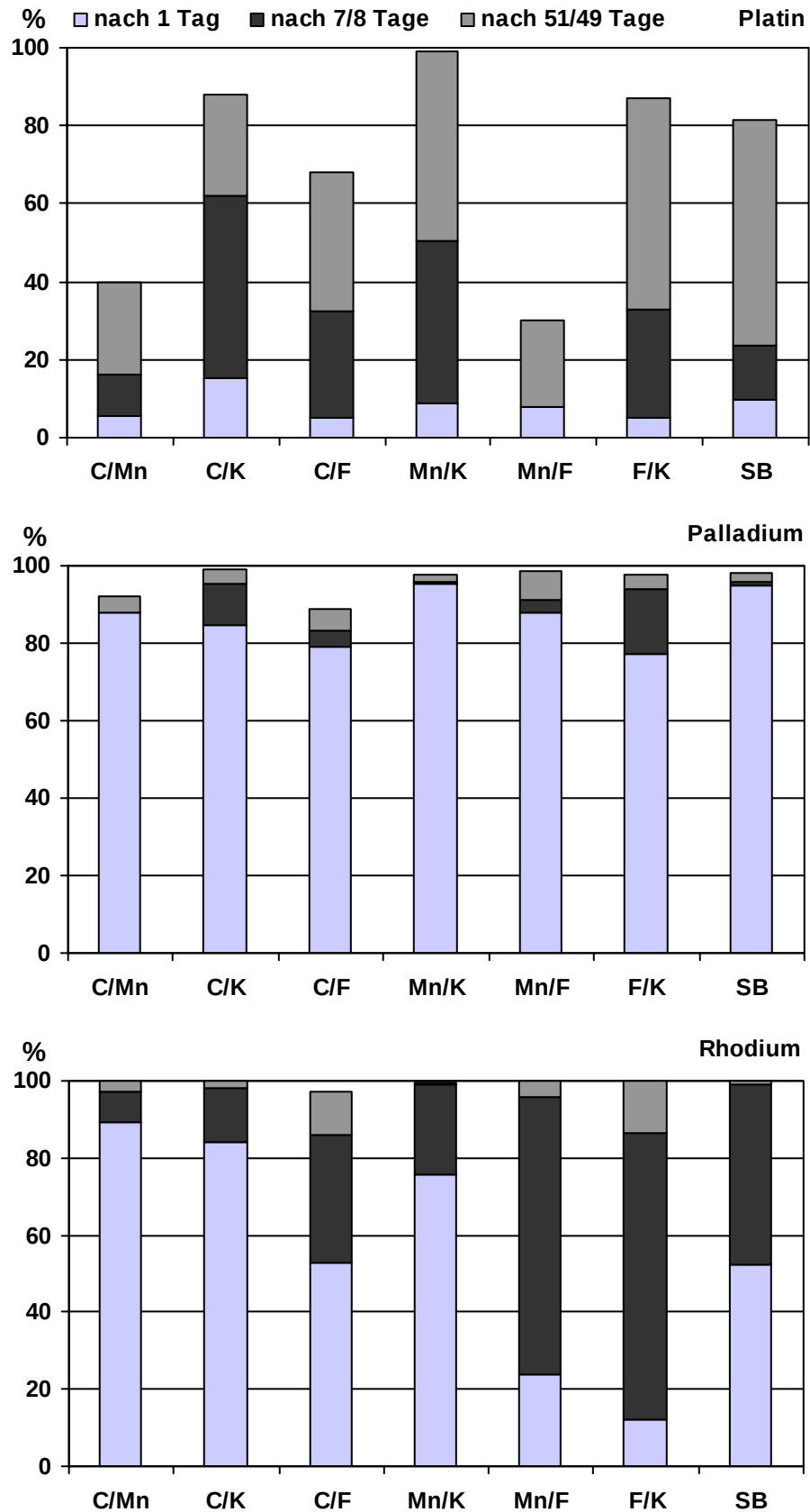


Abbildung 5.6: Adsorptionstendenz der Platingruppenelemente an Mineralgemischen (C–Calcit; K–Kaolinit, F–Feldspat, Mn–Mn/Fe-Kiese, SB–synthetischer Boden)

Im zweiten Zeitraum von 7 bzw. 8 Tagen Versuchsdauer haben alle Gemische, die die niedrigsten adsorbierten Rhodium-Konzentrationen nach dem ersten Versuchstag hatten, alle anderen Mischungen eingeholt und Gehalte von 85 bis 100 % erreicht. Ab diesem Zeitpunkt sind bis zum Ende des Experiments die adsorbierten Rhodium-Anteile in allen Batchversuchen mit den Mineralgemischen kaum angestiegen. Im Versuch mit Feldspat/Calcit- und Feldspat/Kaolinit-Gemisch wurde eine Konzentrationszunahme von 12 % festgestellt. In den Versuchen mit allen anderen Mischungen hat der Wert kaum 2 % überschritten, mit Ausnahme des Mn/Fe-Kiese/Feldspat-Gemisches, dessen Adsorptionssteigerung 5 % betrug.

5.2 Säulenversuche

5.2.1 Auswertung und Darstellung der Ergebnisse

Für einen sinnvollen Vergleich der Durchbruchkurven unter unterschiedlichen Betriebsbedingungen wurden diese als Funktion der dimensionslosen Bettvolumenzahl gegen die normierte Ablaufkonzentration (C/C_0) aufgetragen. Diese Darstellung gibt die Möglichkeit die durch die Säulen geflossenen Lösungsvolumina anhand der Anzahl der Tage zu erfassen.

Für die Durchführung der Normierung wurden die Konzentrationen sowohl im Säulenzulauf bei jeder Vorbereitung der neuen Ausgangslösung als auch im Säulenablauf bei jeder Probenahme gemessen.

Der Durchsatz in Bettvolumen wurde folgendermaßen ermittelt:

$$BV = \frac{t \cdot Q}{V}$$

wobei

BV – das Bettvolumen [-],

t – die Versuchsdauer [Tage],

Q – der Durchsatz [ml/Tag] und

V – das Volumen des Festbetts [ml] (aus der Porosität des Materials und dem Volumen der leeren Säule ermittelt) ist.

Die Daten über die Porosität der Festphasen wurden HODEL (1994) entnommen. Nach Beendigung dieser Experimente standen die Materialien für weitere Untersuchungen zur Verfügung.

Tabelle 5.2: Für die Berechnung benötigte Kenngrößen sowie berechnete Bettvolumina

Festphase	spezifische Oberfläche	totale Porosität	Masse des Festbetts	Volumen des Festbetts	BV
	[cm ² /g]	[-]	[g]	[ml]	[-]
Mn/Fe-Kiese	466.000	0,48	220	105,6	2,0
Quarz/Kaolinit	720	0,39	274	85,8	2,5
Kaolinit	157.000	-	8*	-	-
Calcit	200	0,40	329	88,0	2,4
Feldspat	3000	0,44	277	96,8	2,2
Quarz	600	0,40	270	88,0	2,4

*8 g im Quarz/Kaolinit-Gemisch

Die charakteristischen Eigenschaften der Festphasen, die für die Berechnung benötigten Kenngrößen und die daraus errechneten Bettvolumina sind in Tabelle 5.2 dargestellt. Das Volumen der leeren Säule betrug in allen Experimenten 200 ml und der mit der Peristaltikpumpe eingestellte tägliche Durchsatz 213 ml/Tag.

5.2.2 Sorptionsverhalten der Festphasen in Bezug auf die Elemente

Um einen sinnvollen Vergleich der Ergebnisse bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen der Säulen (Oberflächengröße, Festbettmassen vor allem an Kaolinit usw.) gewährleisten zu können, müssen folgende Punkte beachtet werden:

- die Mineralphasen besitzen unterschiedliche Körngrößen und somit unterschiedliche spezifische Oberflächen. Sehr feiner Kaolinit und poröse Mn/Fe-Kiese bieten im Vergleich zu den anderen gewählten Mineralphasen eine mehrfach größere Oberfläche. Bei der Interpretation der Säulenversuche wurden diese Unterschiede immer berücksichtigt.
- in den Säulen wurde nicht die gleiche Menge an Mineralen angeboten. Es war z.B. für Kaolinit nicht möglich das reine Material in die Säule einzufüllen. Reine Tone sind für Säulenversuche nicht verwendbar, da die Materialdurchlässigkeit viel zu gering ist. Nach DIN 19736 darf für Säulenversuche der Tongehalt in der Säule 5 % nicht über-

schreiten. Aus diesen Empfehlungen wurde Kaolinit mit Quarzsand verdünnt, so dass die gesamte Kaolinit-Menge ca. 8 g (nur 3 % der gesamten Quarz/Kaolinit-Masse in der Säule) betrug. Demgegenüber wurden anderen Reinmaterialien in die Säule gefüllt.

- die in Abbildung 5.7 – 5.10 dargestellten Daten sind die gemessenen, auf die Ausgangskonzentration normierten Gehalte der Platingruppenelemente im Säulenablauf. Wenn von adsorbierten Mengen des jeweiligen Elements gesprochen wird, sind die umgekehrten Adsorptionsreihen für das jeweilige Element gemeint, die sich aus den Abbildungen ablesen lassen. Je höher die gemessene Konzentration im Säulenablauf ist, desto weniger wurde dieses Element in der Säule zurückgehalten.
- es ergaben sich unterschiedliche Beregnungszeiten für die unterschiedlichen Festphasen. In diesem Kapitel wurden sie nicht berücksichtigt und nur allgemeine Aussagen über die Tendenz der Adsorption an diesen Mineralen getroffen.

In Abbildung 5.7 – 5.10 sind die relativen Konzentrationen der Platingruppenelemente dargestellt, die nach einer bestimmten Anzahl an ausgetauschten Bettvolumina im Säulenablauf gemessen wurden. Aus den fünf für das Experiment verwendeten Festphasen wurde nur in den Versuchen mit Feldspat und Quarz ein vollständiger Durchbruch für alle drei Platingruppenelemente beobachtet. Eine Ausnahme bildete Platin im Versuch mit Feldspat, in dem lediglich 90 % der Ausgangskonzentration im Säulenablauf zum Ende des Experiments gemessen wurde. Drei weitere Festphasen (Mn/Fe-Kiese, Quarz/Kaolinit-Gemisch und Calcit) zeigten im Vergleich zu Feldspat und Quarz eine deutlich höhere Aufnahmekapazität.

Aufgrund der stark porösen Struktur und einer großen spezifischen Oberfläche besitzen **Mn/Fe-Kiese** eine sehr hohe Adsorptionskapazität, welche im Säulenversuch für Platingruppenelemente bestätigt wurde. Noch nach 175 ausgetauschten Bettvolumina wurden die drei untersuchten Platingruppenelemente komplett an Mn/Fe-Kiesen adsorbiert. Nur für Platin konnten geringe Anteile ($\sim 20 \mu\text{g/l}$) im Säulenablauf bestimmt werden. Somit würde ein Durchbruch erst in mehreren Monaten oder innerhalb eines Jahres erreicht (Abbildung 5.7).

Das **Quarz/Kaolinit**-Gemisch hat ebenfalls ein hohes Adsorptionsvermögen gezeigt. Ein relativ kleiner Kaolinit-Anteil im Quarz/Kaolinit-Gemisch (ca. 8 g in der Säule) ließ trotzdem Rückschlüsse auf das Adsorptionsverhalten dieser Minerale zu, denn Quarz ist im Vergleich zu Kaolinit als inert zu betrachten (vergleiche mit Abbildung 5.10).

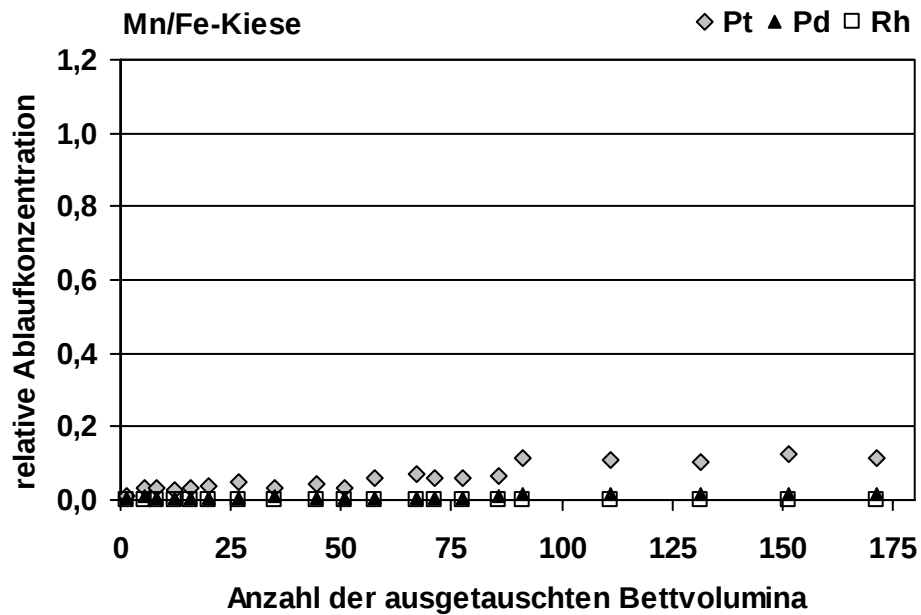


Abbildung 5.7: Relative im Säulenablauf gemessene PGE-Konzentrationen für Säulen mit Mn/Fe-Kiesen

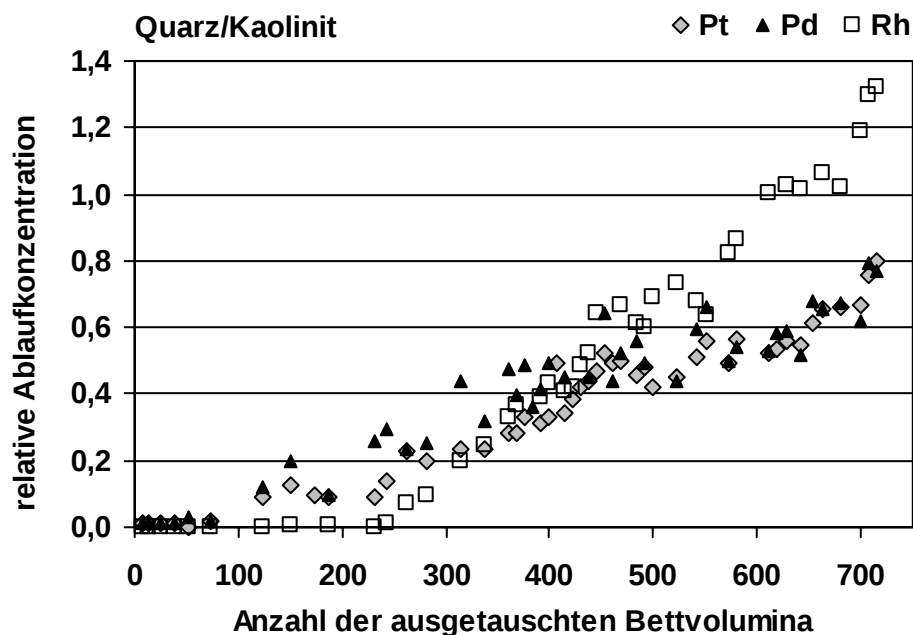


Abbildung 5.8: Relative im Säulenablauf gemessene PGE-Konzentrationen für Säulen mit Quarz/Kaolinit-Gemisch

In Abbildung 5.8 ist der PGE-Sorptionsverlauf am Quarz/Kaolinit-Gemisch dargestellt. Im Bereich der ersten 100 ausgetauschten Bettvolumina wurden keine messbaren Konzentrationen der Platingruppenelemente festgestellt. Alle drei Metalle wurden quantitativ adsorbiert. Ab 200 bis 500 Bettvolumina stiegen die Konzentrationen aller Platingruppenelemente linear an. Danach erfolgte eine stärkere Platin- und Palladium-Adsorption im Vergleich zu Rhodium.

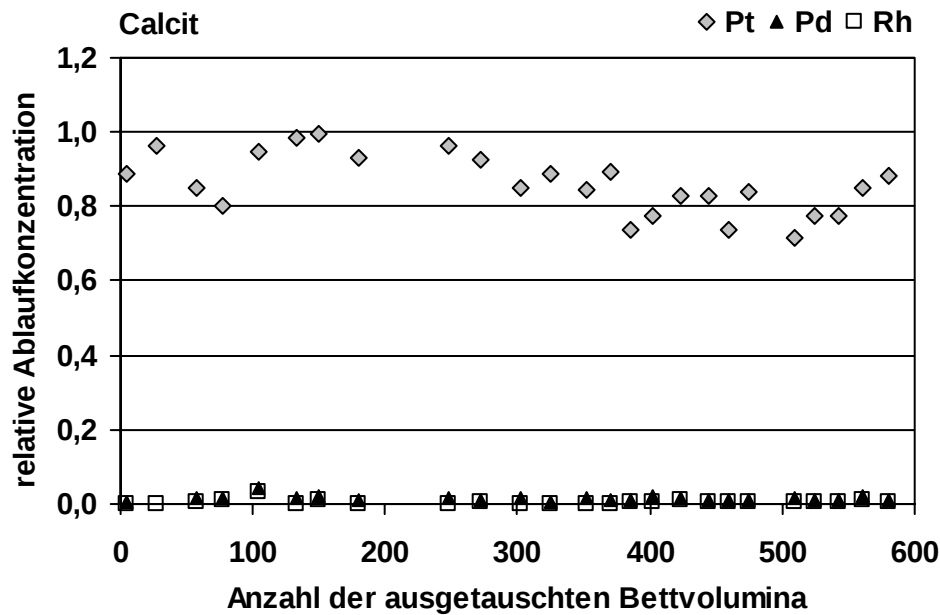


Abbildung 5.9: Relative im Säulenablauf gemessene PGE-Konzentrationen für Säulen mit Calcit

Demgegenüber stiegen die Gehalte an Rhodium weiter linear an und erhöhten sich im Säulenablauf bis zur Ausgangskonzentration schon nach 600 Bettvolumina. Im weiteren Zeitraum wurden erhöhte Rhodium-Konzentrationen (gegenüber der Zulaufkonzentration) im Säulenablauf festgestellt. Diese deuten daraufhin, dass adsorbiertes Rhodium wieder in Lösung ging. Innerhalb des gleichen Zeitraums wiesen Platin und Palladium noch keinen Durchbruch auf.

Im Versuch mit **Calcit** wurden Palladium und Rhodium während der Experimentdauer vollständig aus der zugeführten Lösung entfernt (Abbildung 5.9). Änderungen der Farbe der Calcitminerale im unteren Säulenbereich sind offensichtlich mit den Fällungsprozessen der Palladium- und Rhodium-Spezies an der Calcit-Oberfläche verbunden. Demgegenüber wurde Platin gleich am ersten Tag aus der Säule mit der Strömung der Lösung ausgetragen, so dass die Platin-Gehalte schon nach wenigen Tagen im Säulenablauf in Höhe der Ausgangskonzentration detektiert wurden. Es kam allerdings zu Konzentrationsschwankungen für Platin innerhalb des gesamten Experiments, die zusammen mit einer Abnahme der Platin-Konzentration im Säulenablauf festgestellt wurden. Bis 150 Bettvolumina erfolgte der Anstieg der Platin-Konzentration auf 100 % der Ausgangskonzentration mit einer weiteren deutlichen Abnahme auf 80 % und einem erneuten Konzentrationsanstieg. Solche Adsorptionskurven deuten daraufhin, dass im System außer Sorption parallel weitere Prozesse stattfinden.

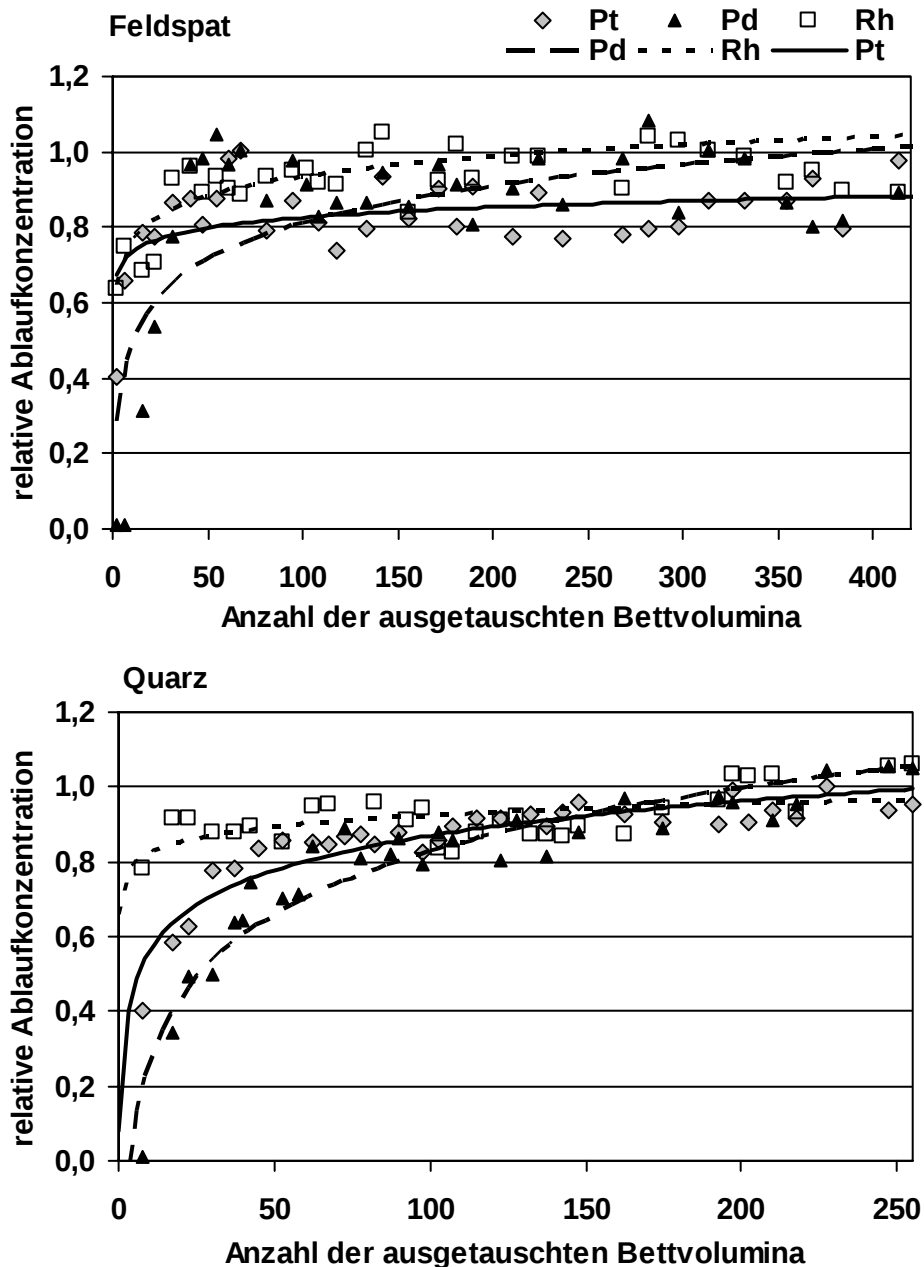


Abbildung 5.10: Durchbruchkurven der Platingruppenelemente in Versuchen mit Feldspat und Quarz

Im Fall des Calcits können ständig im Wechsel ablaufende Lösungs- und Fällungsprozesse stattgefunden haben. Die Vorgänge, die dazu führten, dass sich Platin gegenüber der Calcit-Oberfläche so inert verhielt, wurden in dieser Arbeit nicht geklärt. Hierzu werden weitere Untersuchungen benötigt.

Im Säulenversuch mit **Feldspat und Quarz** wurde entsprechend Abbildung 5.10 ein vollständiger Durchbruch der PGE festgestellt. Da die gemessenen Konzentrationen im Säulenablauf schwankten, wurden zur Verdeutlichung Trendlinien durch die experimentellen Punkte gezogen. Im Versuch mit Feldspat für Rhodium und im Versuch mit Quarz für Pal-

ladium traten erhöhte Konzentrationen im Säulenablauf gegenüber der Zulaufkonzentration auf. Vermutlich war zu diesem Zeitpunkt die Säule, wie für Rhodium im Versuch mit Quarz/Kaolinit-Gemisch, mit dem Element gesättigt und es haben Desorptions- und Lösungsprozesse stattgefunden. Im Versuch mit Feldspat ordneten sich die Elemente in folgender Reihe: bis 100 Bettvolumina wurden Platin und Rhodium in wesentlich höheren Konzentrationen im Vergleich zu Palladium im Säulenablauf bestimmt, danach änderte sich die Abfolge der Elemente, so dass sich folgende Reihenfolge ergab $Rh \geq Pd > Pt$. Die Unterschiede zwischen der Rh- und der Pd-Konzentration im Säulenablauf wurden mit der Zeit immer geringer.

Im Versuch mit Quarz verhielten sich alle drei Platingruppenelemente ähnlich wie im Versuch mit Feldspat: ein schneller Anstieg der Ablaufkonzentration innerhalb der ersten 150 Bettvolumina und danach eine weitere langsamere Sorption. Rhodium wurde weniger als Platin adsorbiert und dieses weniger als Palladium. Nach 150 ausgetauschten Bettvolumen kreuzten sich die Trendlinien. Für Palladium wurde danach ein rascher Anstieg der Konzentration beobachtet. Die Platin- und Rhodium-Konzentrationen erreichten die Ausgangskonzentration im Säulenablauf.

In Abbildung 5.11 sind die pH-Werte dargestellt, die im Laufe des Experiments im Säulenablauf gemessen wurden. Der pH-Wert, der sich bei der Äquilibrierungsphase eingestellt hat, ist als Ausgangsposition für die pH-Messung nach der PGE-Dotierung anzusehen.

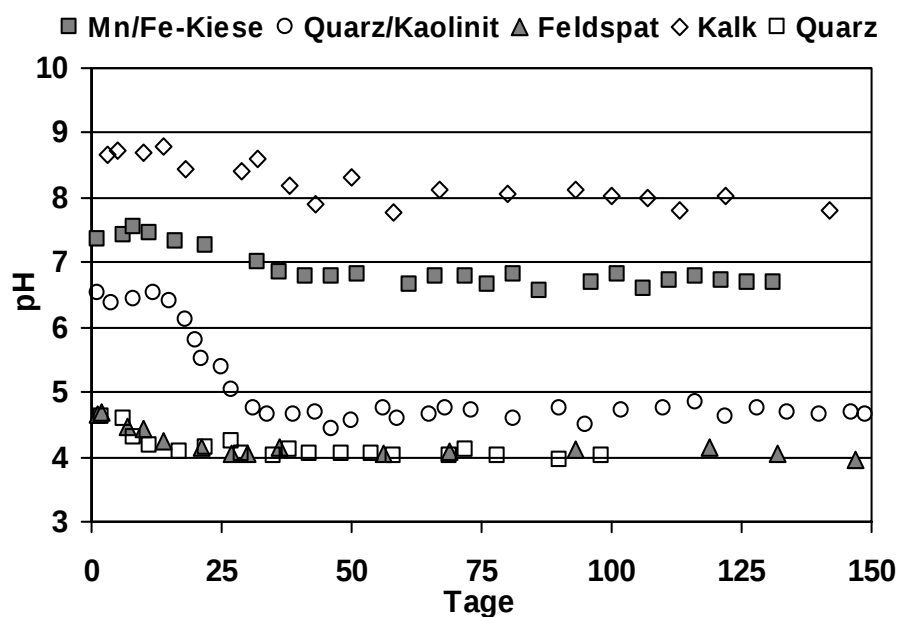


Abbildung 5.11: Kinetik der pH-Einstellung bei den Säulenversuchen

Während der ersten 25-30 Tage nahm der pH-Wert bei allen Festphasen ab. Eine starke Abnahme wurde allerdings nur an den Mn/Fe-Kiesen festgestellt. Bei allen anderen Festphasen war der Abfall nicht so deutlich. Ungefähr nach 40 Tagen stellten sich relativ konstante pH-Werte in allen Säulenabläufen ein.

5.2.3 PGE-Verteilung innerhalb der Säule mit Mn/Fe-Kiesen

Zur Bestimmung der Elementverteilung innerhalb der Säule wurden die Konzentrationsprofile durch die Säulen mit den Mn/Fe-Kiesen gelegt. Es war von Interesse, inwieweit das Material mit den Platingruppenelementen gesättigt ist und ob die räumliche Verteilung einzelner Metalle innerhalb der Säulen eine Ähnlichkeit aufweist.

Im Vergleich zu den anderen Festphasen haben die Mn/Fe-Kiese das höchste PGE-Aufnahmevermögen gezeigt. Die große spezifische Oberfläche, die sehr poröse Struktur und das Vorhandensein variabler und permanenter Ladungen haben dazu beigetragen, dass alle drei Platingruppenelemente innerhalb von 125 Tagen quantitativ aus der Lösung entfernt wurden. Nur Platin war nach dieser Versuchsdauer zu einem geringen Teil (weniger als 20 µg/l) im Säulenablauf bestimmbar. Palladium und Rhodium wurden in deutlich niedrigeren Konzentrationen (im ng/l-Bereich) gemessen.

In Abbildung 5.12 ist die Verteilung der einzelnen Platingruppenelemente innerhalb der Säule dargestellt. Da die Säulenversuche unter gesättigten Bedingungen betrieben wurden (von unten nach oben), nahmen die PGE-Konzentrationen von unten nach oben ab. Die in den einzelnen Schichten ermittelten PGE-Gehalte sind in Tabelle 9.3 im Anhang dargestellt.

Der Verlauf der einzelnen Kurven erweckt den Eindruck, dass in der Säule mehr Platin und am wenigsten Rhodium adsorbiert wurde. Wenn jedoch der Elementengesamtgehalt in der ganzen Säule ermittelt wird, wird deutlich, dass in der Säule die Konzentration des Rhodiums (38,5 mg/kg) und die des Palladiums (23,4 mg/kg) größer als die des Platins (19,5 mg/kg) ist. Diese Elementgehalte liegen in der gleichen Größenordnung wie die aus den Sorptionskurven im Säulenversuch berechneten Gehalte. Sie betragen beim Säulenversuch 49,4 mg/kg für Rhodium, 25,7 mg/kg für Palladium und 25,8 mg/kg für Platin.

Insgesamt sind die Platingruppenelemente hauptsächlich innerhalb der untersten 5 cm akkumuliert. Im Bereich der oberen 25 cm sind die PGE relativ gleichmäßig in wesentlich niedrigeren Konzentrationen vorhanden.

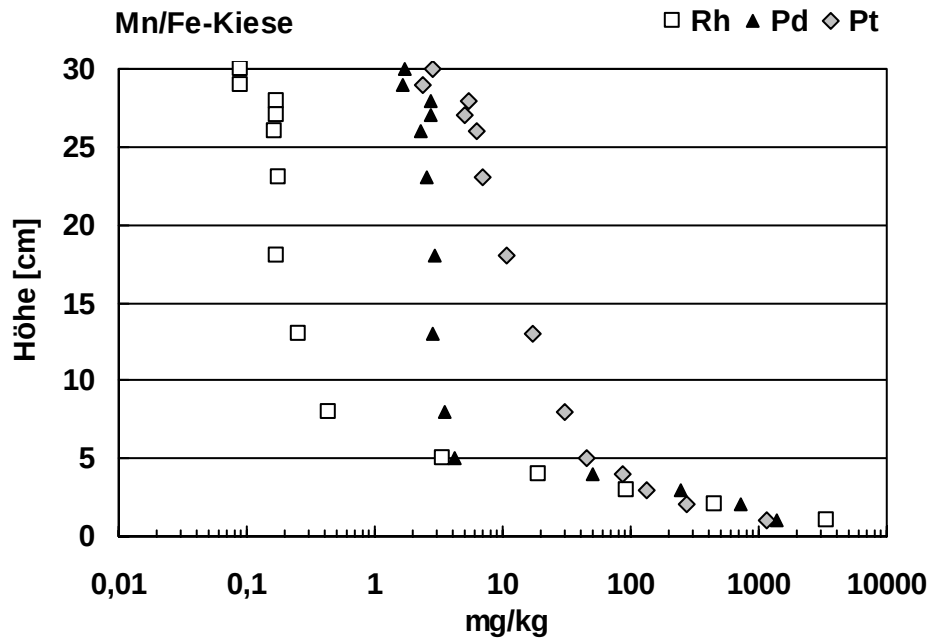


Abbildung 5.12: Verteilung der Platingruppenelemente im Versuch mit Mn/Fe-Kiesen abhängig von der Säulenhöhe

Die Verteilung der Elemente weist daraufhin, dass in den untersten Schichten des Materials eine Sättigung erreicht wurde, deren Obergrenze im Laufe der Versuchsdauer durch die Säule wanderte. Oberhalb davon nimmt die PGE-Konzentration im Material exponentiell ab.

Zudem muss die Sedimentation von kleineren Partikeln der Mn/Fe-Kiese beim Einbau in die Säule in Betracht gezogen werden. Feinere Partikel könnten sich im unteren Bereich beim Säuleneinbau abgesetzt haben, die aufgrund ihrer größeren Oberfläche mehr Platingruppenelemente binden können. Es wird aber vermutet, dass die kleinen Partikel eher mit der Strömung durch die Hohlräume der großen Mineralkörner nach oben zum Säulenauslauf transportiert wurden.

5.3 Extraktionsversuche

Die Extraktionsversuche dienten zur Bestimmung der Mobilisierbarkeit gebundener Schwermetalle von der Oberfläche verschiedener Festphasen. Ziel war festzustellen, wie sich die Platingruppenelemente (Pt, Pd und Rh) bezüglich typischer Bodenminerale verhalten und wie stark diese die Metalle binden können.

Zum Einsatz kamen drei Lösungen: huminstoffreiches Wasser, Ammoniumnitrat und Schneewasser. Alle drei Lösungen gehören zu den schwachen Extraktionsagencien und dienten zur Beurteilung der leichtlöslichen mobilen Fraktion der gebundenen Platingrup-

penelemente. Aufgrund der Ähnlichkeit der pH-Werte in den eingesetzten Lösungen (im pH-Bereich zwischen 4 und 5) waren die erhaltenen Ergebnisse gut vergleichbar.

5.3.1 Berechnung der extrahierten Anteile

Extraktionsversuch mit Festphasen des Batchversuchs

Für die Extraktion wurden die mit Platingruppenelementen belasteten Festphasen des Batchversuchs verwendet. Die Beladung dieser Festphasen wurde als Differenz zwischen der Konzentration der Platingruppenelemente in der Ausgangslösung und der Restkonzentration nach Ende der Adsorption berechnet, die in Tabelle 9.1 im Anhang dargestellt sind. Aus diesen Daten wurden die maximalen Konzentrationen berechnet, die erreicht werden, wenn die gesamte adsorbierte Menge der Platingruppenelemente von den Festphasen in 10 ml der Extraktionslösung extrahiert wird. Die tatsächlich im Experiment ermittelten Mengen, die mit verschiedenen Lösungen extrahiert wurden, wurden als prozentualer Anteil von dieser gesamten Masse errechnet. Im weiteren Text wird von extrahierten bzw. desorbierten Anteilen gesprochen, was bedeutet, dass ein bestimmter Anteil (in %) von der gesamten an der Festphase gebundenen Menge des jeweiligen Metalls mit einem bestimmten Agens extrahiert wurde.

Sequentielle Extraktion der Mn/Fe-Kiese

Zuerst wurde die gesamte an den Mn/Fe-Kiesen adsorbierte Menge an Platingruppenelementen berechnet. Dafür wurden die PGE-Konzentrationen in der Ausgangslösung und in den Restlösungen nach der Adsorption bestimmt. Die adsorbierten Mengen des jeweiligen Metalls ergaben sich als Differenz zwischen diesen beiden ermittelten PGE-Gehalten.

Die gemessenen Daten in den Extraktionslösungen wurden zuerst entsprechend allen Verdünnungsfaktoren auf das eingesetzte Gesamtvolumen der Extraktionslösung umgerechnet. Danach wurden in einzelnen Schritten die desorbierten Anteile der Platingruppenelemente im prozentualen Verhältnis zur gesamten adsorbierten Menge des jeweiligen Metalls berechnet:

$$M_{\text{ex}}(\%) = \frac{M_{\text{ex}} \cdot F_1}{M_{\text{ads}} \cdot F_2} \cdot 100\%$$

wobei

$M_{\text{ex}}(\%)$ – der desorbierte Anteil des jeweiligen Metalls in %,

M_{ex} – die gemessene extrahierte Menge des jeweiligen Metalls in $\mu\text{g/l}$,

M_{ads} – die adsorbierte Gesamtmenge des jeweiligen Metalls in $\mu\text{g/l}$,

F_1 und F_2 – die Umrechnungsfaktoren vom Volumen der Lösung auf die Einwaage der Festphase

$$F = \frac{\text{Volumen [l]}}{\text{Einwaage [kg]}}$$

ist.

Da das Volumen der Extraktionslösung nicht bei allen Schritten gleich war, unterschieden sich dementsprechend die Umrechnungsfaktoren F_1 und F_2 für die einzelnen Schritte. Die Einwaage war bei allen Proben gleich und betrug 5 g.

In allen Schritten, außer dem ersten und dem letzten, belief sich das Gesamtvolumen auf 72 ml (47 ml Extraktionslösung plus 25 ml Waschphase). Bei der Extraktion mit Wasser wurden insgesamt nur 47 ml eingesetzt. Bei der letzten Fraktion (residual) wurden nur 15 ml der 10 %-igen Salpetersäure hinzugefügt.

5.3.2 Extraktionsversuche mit den Festphasen des Batchversuchs

In Abbildung 5.13 - 5.15 sind die Anteile der untersuchten Platingruppenelemente dargestellt, die mit den verschiedenen Lösungen extrahiert wurden. Auf den Abszissen sind die untersuchten Festphasen nach der Zunahme ihres Adsorptionsvermögens von links nach rechts aufgetragen. Die Ordinate stellt den desorbierten Anteil des jeweiligen Metalls dar.

Huminstoffreiches Wasser

Aus Abbildung 5.13 geht hervor, dass sich die desorbierten Anteile bezüglich der Festphasen in zwei Gruppen teilen. Die erste Gruppe umfasst die Batchversuche mit Quarz, Feldspat und Calcit, wobei deutlich mehr Platin und Rhodium in ungefähr gleichem Ausmaß desorbiert wurde. Palladium wurde dabei zu weniger als 2% mit dem HS-Wasser in Lösung gebracht. Innerhalb dieser Gruppe waren die desorbierten Anteile von der Quarzoberfläche für Rhodium und Platin am höchsten. Danach folgte Calcit und am Ende der Reihe stand Feldspat mit den niedrigsten extrahierten Anteilen, wobei die Unterschiede zwischen Rhodium und Platin am größten sind. Zur zweiten Gruppe gehören Kaolinit und die Mn/Fe-Kiese, mit der insgesamt kleinsten Desorptionsrate für alle drei Metalle. Was diese zwei Minerale von den anderen unterscheidet ist, dass sie die höchste Palladium-Desorption für diese Festphasen zeigten. Am deutlichsten ist dies für die Mn/Fe-Kiese zu sehen, für Kaolinit ist es nicht signifikant.

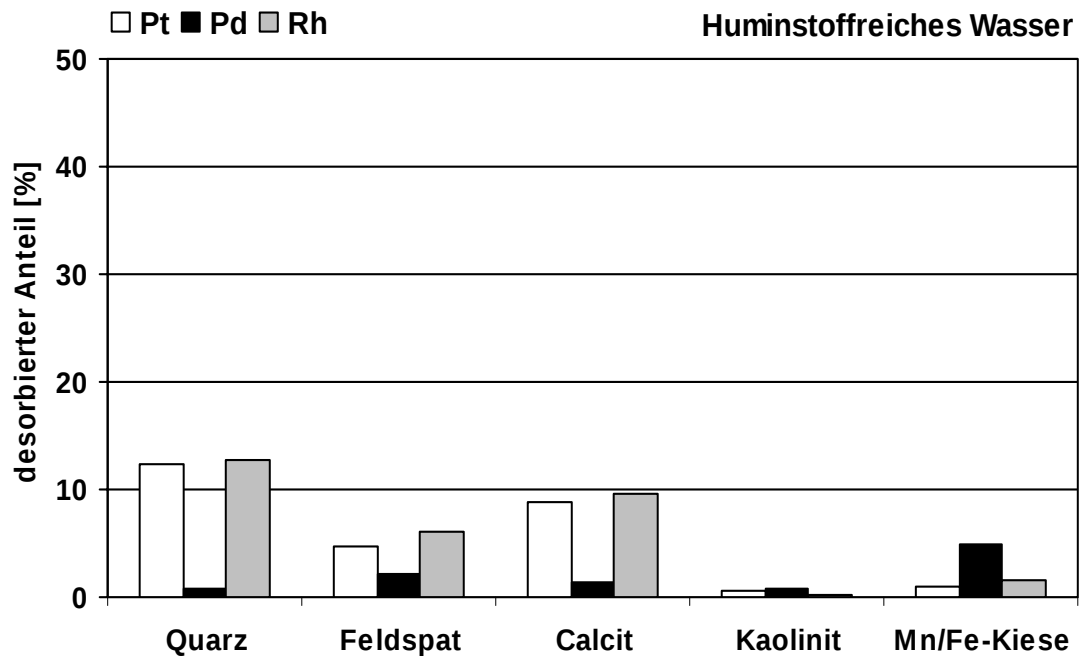


Abbildung 5.13: Mit huminstoffreichem Wasser extrahierte Platinmetalle

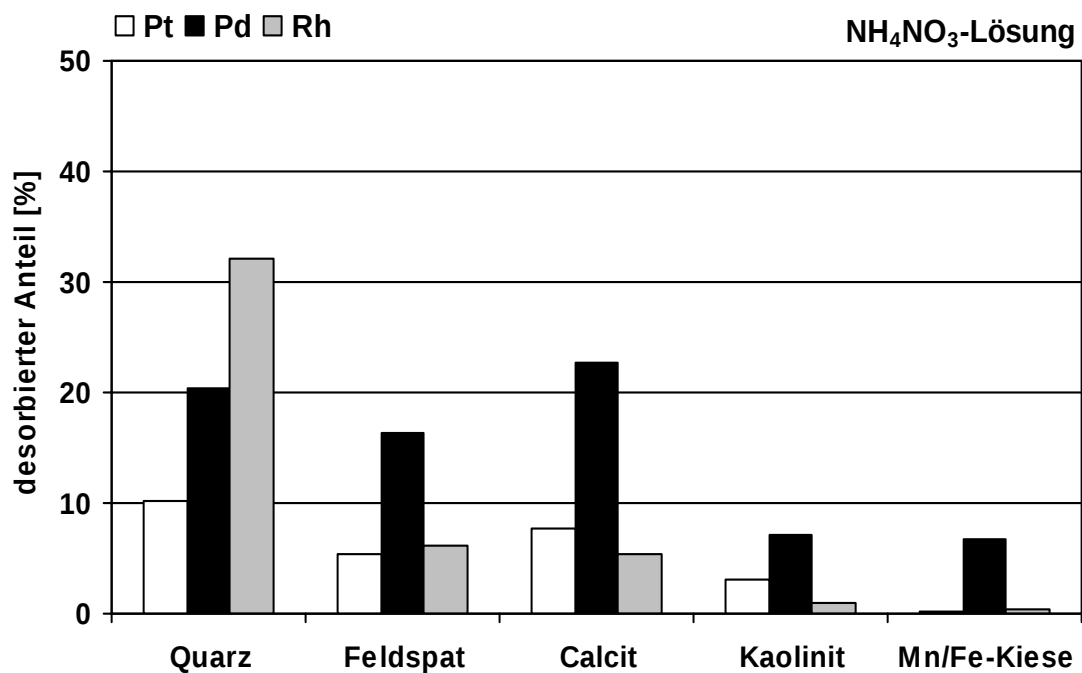


Abbildung 5.14: Mit Ammoniumnitrat extrahierte Platinmetallanteile

Ammoniumnitrat-Lösung

Die PGE-Desorption von den einzelnen Festphasen mit NH₄NO₃-Lösung sieht im Vergleich zum vorherigen Extraktionsschritt ganz anders aus. Die in Abbildung 5.14 dargestellten extrahierten Anteile zeigen für alle Minerale außer Quarz die höchste Palladium-

mobilität. Das gebundene Palladium ging deutlich leichter in Lösung und wurde mit NH_4NO_3 -Lösung bis maximal 22,6 % von der Calcitoberfläche desorbiert. Platin und Rhodium verhielten sich ganz anders. Der höchste Rhodiumanteil wurde mit der NH_4NO_3 -Lösung extrahiert und lag bei 32,1 %. Die extrahierten Rh-Anteile in den Versuchen mit den anderen Festphasen schwankten von 0,3 bis 6,1 %. Platin ist zu maximal 10,2 % von der Quarz-Oberfläche extrahiert worden. Im Versuch mit den Mn/Fe-Kiesen waren die gemessenen extrahierten Gehalte von Rhodium und Platin im Vergleich zu Palladium sehr niedrig. Von der gesamten adsorbierten Menge gingen nur 0,2 % des Platins und 0,3 % des Rhodiums in Lösung.

Schneewasser

Die Extraktion mit Schneewasser zeigt eine ähnliche Tendenz wie die mit Ammoniumnitrat (Abbildung 5.15). Generell war Palladium das mobilste der drei untersuchten Metalle. Eine Ausnahme bildete wieder Quarz. Hier ist eine hohe Extrahierbarkeit des Rhodiums festgestellt worden. Die Mn/Fe-Kiese und Kaolinit haben im Vergleich zu den anderen Mineralen die niedrigsten Desorptionsraten gezeigt. Die weniger zur Adsorption fähigen Festphasen (Quarz, Feldspat und Calcit) zeigten eine deutlich höhere Mobilisierbarkeit der drei untersuchten Platingruppenelemente. Mögliche Gründe des erhöhten Rh-Gehalts werden in Kapitel 6.4.2 diskutiert.

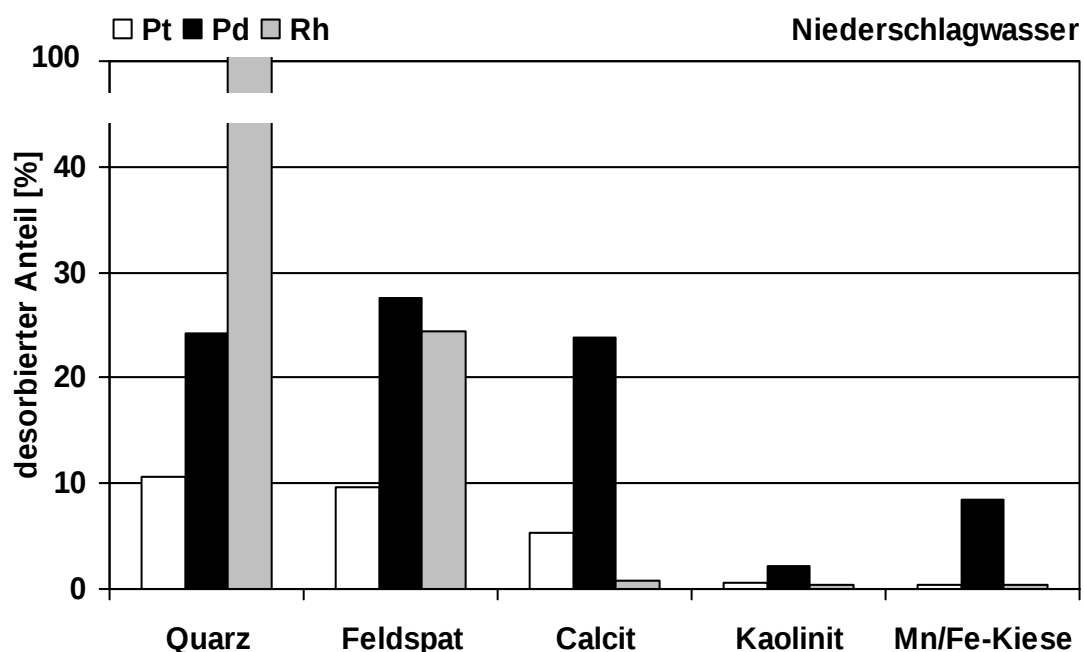


Abbildung 5.15: Mit Schneewasser extrahierte Platinmetallanteile

5.3.3 Phasenspezifische Elementverteilung an Mn/Fe-Kiesen

Abbildung 5.16 zeigt die phasenspezifische Verteilung der drei Platingruppenelemente an Mn/Fe-Kiesen. Auf der Y-Achse sind die aufsummierten PGE-Gehalte der fünf Extraktionsfraktionen für das jeweilige Element dargestellt.

Die Höhe der einzelnen Abschnitte im Balkendiagramm zeigt die prozentualen Anteile der Fraktionen an der gesamten adsorbierten Menge, die umgerechnet auf die Einwaage von 5 g für Platin 1,9 µg, für Palladium 3,5 µg und für Rhodium 5,7 µg entspricht. Auf der X-Achse sind die drei untersuchten Platingruppenelemente abgetragen.

Wie schon in Kapitel 4.4.3 beschrieben, wurden nicht alle Schritte durchgeführt, die bei einer sequenziellen Extraktion der Platingruppenelemente üblich sind. Hier wurden nur die mobile, die an Mn- und Fe-Oxide gebundene und die residuale Fraktion erfasst.

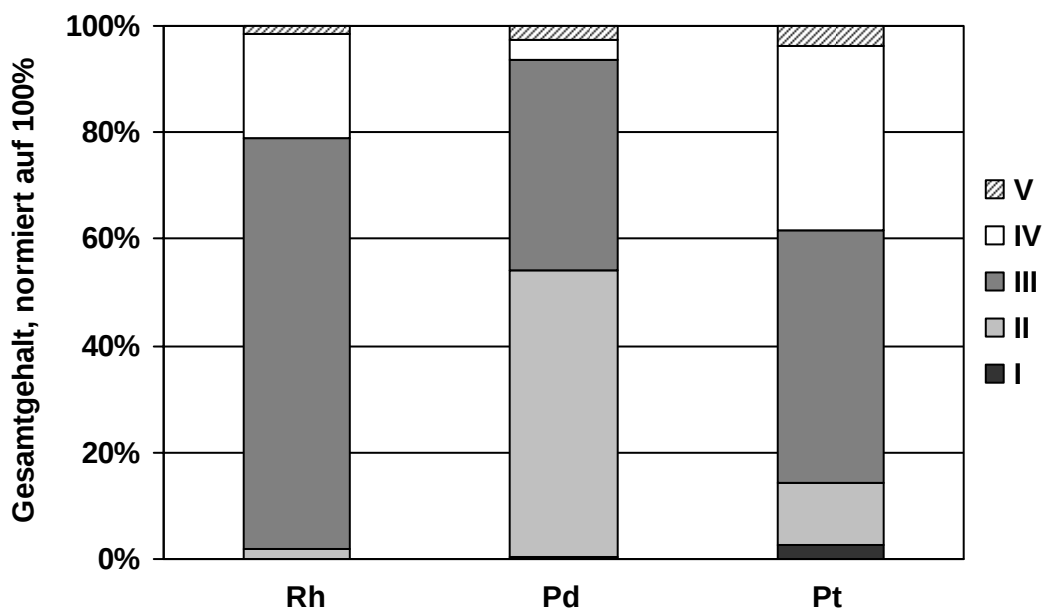


Abbildung 5.16: Verteilung der PGE-Gehalte zwischen einzelnen Extraktionsfraktionen (I - mobile Fraktion, II - an Mn-Oxide gebundene Fraktion, III - an wenig kristalline Fe-Oxide gebundene Fraktion, IV - an kristalline Fe-Oxide gebundene Fraktion, V - residuale Fraktion)

Die Ergebnisse zeigen eine unterschiedliche Verteilung der drei Platingruppenelemente zwischen den einzelnen Extraktionsfraktionen. Die höchsten Anteile sind für alle Metalle in der dritten Fraktion zu erkennen. In der ersten „mobilen“ Fraktion wurde nur Platin zu 10 % in Lösung gebracht. Palladium und Rhodium blieben an der Oberfläche der Mn/Fe-Kiese gebunden, was dafür spricht, dass nur Platin an der Festphasenoberfläche in leicht löslicher Form vorliegt.

In der zweiten Fraktion, die die an Mn-Oxide gebundenen Platingruppenelemente darstellt, wurden alle drei Metalle wieder gelöst, aber in unterschiedlichen Mengen. Der extrahierte Gehalt des Rhodiums war in der zweiten Fraktion am niedrigsten, nur 1,3 % Rh konnten mit dem Ammoniumacetat in Lösung gebracht werden. Platin wurde zu 12 % der gesamten adsorbierten Menge an den Mn-Oxiden gebunden. Palladium zeigte die größte Affinität zu Mn-Oxiden - 55,4 % vom Palladium wurden an den Mn-Oxiden gebunden.

Die Fraktionen III und IV stellen die an wenig kristallinen und kristallinen Fe-Oxide gebundenen PGE-Gehalte dar. In der Fraktion III ließen sich die höchsten Rhodium- und Platingehalte feststellen. Es wurden 55,3 % des gesamten adsorbierten Rhodiums an die wenig kristallinen Fe-Oxiden gebunden. Platin zeigte einen Wert von 48,8 %. Palladium wurde zu 40,5 % in Fraktion III in Lösung gebracht. In Fraktion IV wurden deutlich niedrigere PGE-Gehalte festgestellt. Rhodium wurde mit 13,6 %, Palladium mit 3,9 % und Platin mit 35,9 % in dieser Fraktion gemessen. Und auf die Fraktion V entfällt der Rest. Hier ließen sich Gehalte bis maximal 3,9 % für Platin feststellen. Beim Addieren der prozentualen Gehalte aller Fraktionen überschritten die desorbierten Platin- und Palladium-Gehalte die adsorbierten Mengen um wenige Prozent. Dazu könnten die Messfehler der einzelnen Fraktionen beigetragen haben, zum Teil aber auch die Überlappungen der vorherigen Fraktionen, die in der darauf folgenden Fraktion mitgemessen wurden.

5.4 Verteilungsmuster an Mn/Fe-Kies- und Calcitminerale

5.4.1 Linienscans einzelner Körner

Die mittels SyRFA aufgenommenen Linienscans durch einzelne Mineralkörner zeigen erhöhte Gehalte an Platingruppenelementen überwiegend in den Randbereichen der untersuchten Mn/Fe-Kiese und des Calcits. Zwei unterschiedliche Körner der Mn/Fe-Kiese (A und B) wurden insgesamt mit unterschiedlich dicken Beschichtungen ausgesucht und gescannt. Korn A ist ein ca. 700x1300 µm großes Mineralkorn mit relativ dünner Beschichtung (Mikroskopbild in Abbildung 5.17, schwarze Linie zeichnet den Scanverlauf nach). Hier lief der Scan 660 µm quer durch das Korn in 6 µm-Schritten. Korn B ist ca. 1500x1500 µm groß und hat im Vergleich zu Korn A eine relativ dicke poröse Mn/Fe-Beschichtung, die das Quarzkorn umschließt. Bei diesem Korn wurde der Linienscan von 600 µm Länge ausschließlich durch die Beschichtung nah an den Rand des Kornes gelegt (Mikroskopbild in Abbildung 5.18, schwarze Linie bezeichnet den Scanverlauf).

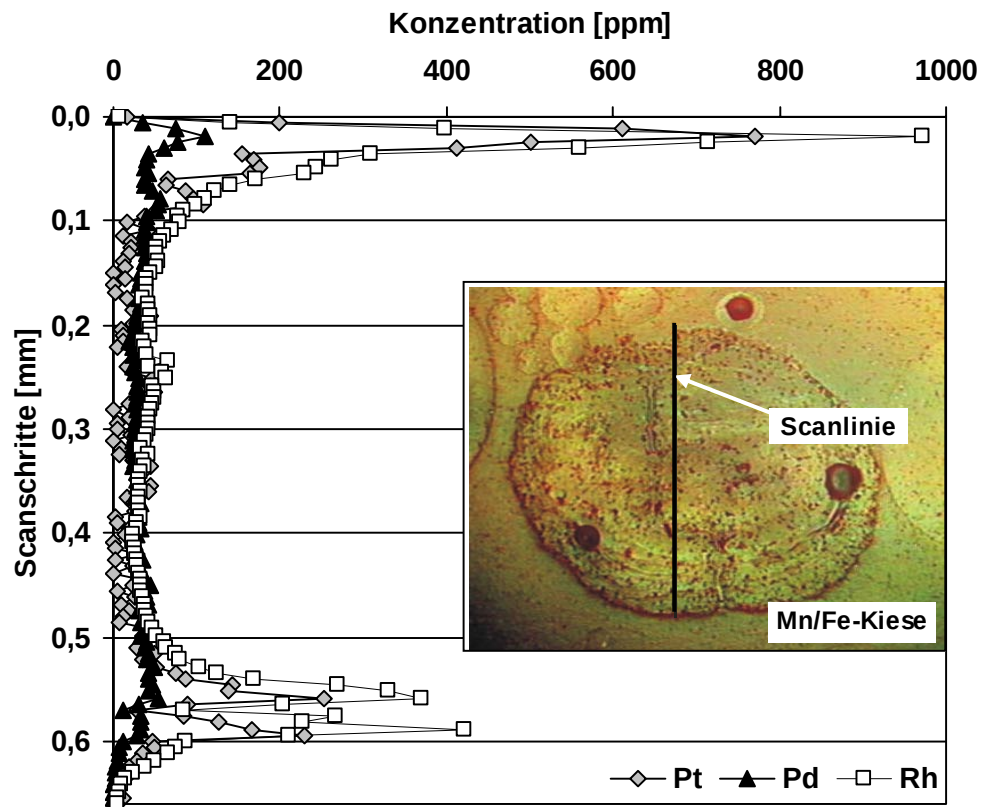


Abbildung 5.17: Linienscan durch ein Mn/Fe-Kieskorn (Korn A)

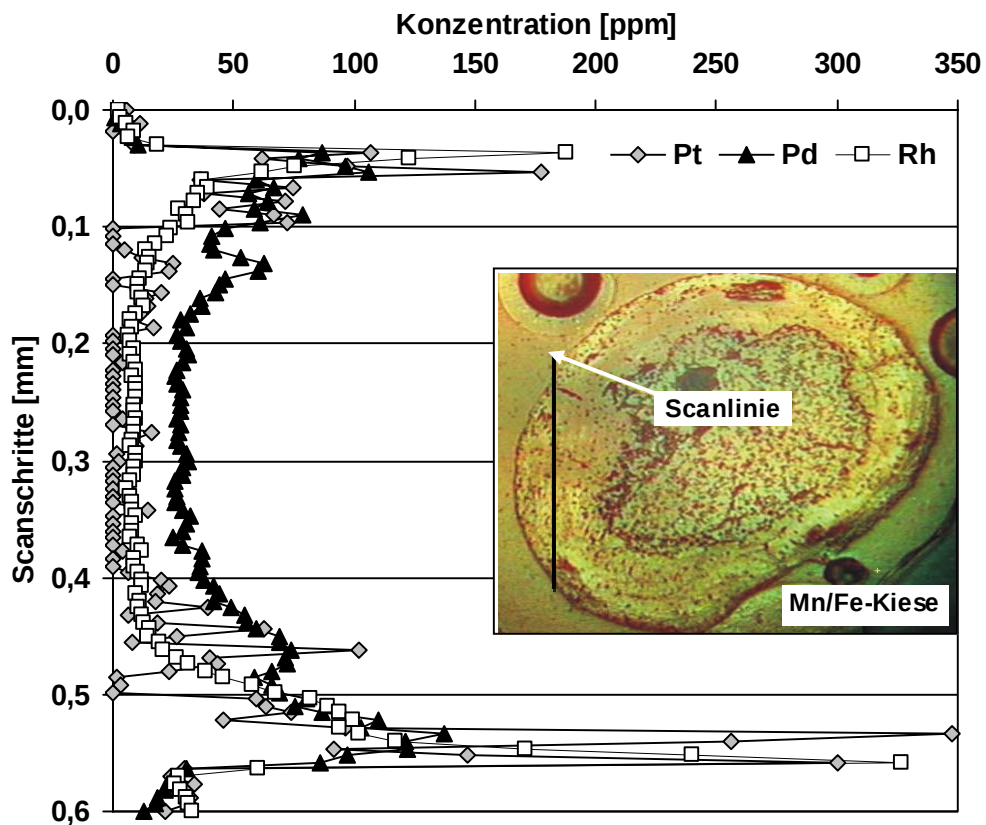


Abbildung 5.18: Linienscan durch ein Mn/Fe-Kieskorn (Korn B)

Die dargestellten Ergebnisse in Abbildung 5.17 und 5.18 zeigen, dass alle drei Platingruppenelemente hauptsächlich an der Oberfläche des Korns akkumuliert sind. Der innere Bereich ist durch eine deutlich geringere und gleichmäßigere Elementverteilung charakterisiert. In Korn A (Abbildung 5.17) stiegen die Gehalte im Randbereich für Platin und Rhodium bis auf 1000 µg/g, demgegenüber überschritten die Gehalte der gleichen Elemente im Korn B (Abbildung 5.18) kaum eine Konzentration von 350 µg/g. Palladium lag im Randbereich beider Körner in deutlich niedrigeren Konzentrationen im Vergleich zu den anderen beiden Platingruppenelementen vor. Im Inneren der Beschichtung wurden höhere Palladium Konzentrationen im Vergleich zu Platin und Rhodium bestimmt. Dies ist bei Korn B besonders deutlich.

Die Hauptelementgehalte der Mn/Fe-Kiese sind innerhalb der Körner relativ gleichmäßig verteilt (Abbildung 5.19). Die Gehalte liegen um 20 bis 35 % für Mangan und um 10 bis 20 % für Eisen. Das relative Mangan/Eisen-Verhältnis von 3:1, in dem die Mn/Fe-Kiese zusammengesetzt sind, stimmt mit den Ergebnissen einer anderen mit dem gleichen Material durchgeführten Studie überein (WAGNER 2001), obwohl die Mn- und Fe-Gehalte hier etwas niedriger liegen.

Ein weiterer Scan wurde an einem Calcitkorn vorgenommen. Für die Untersuchung wurde ein relativ großes Calcitkorn von ca. 2000x1500 µm Größe ausgesucht. Das Korn wurde von oben nach unten gescannt. Die Scanlänge betrug 1200 µm mit 6 µm-Schritten. Der gelbliche Belag am Rand des Kornes spiegelt die Platinmetallverbindungen, die an der Oberfläche gebunden sind, wider.

Die Platinmetallverteilung innerhalb des Calcitkorns ist in Abbildung 5.20 dargestellt. Erwartungsgemäß haben Palladium und Rhodium an der Oberfläche des Korns sehr hohe Konzentrationen erreicht. Platin wurde in deutlich niedrigerer Konzentration im Vergleich zu den beiden anderen Platingruppenelementen mit einem Maximum von 500 µg/g gemessen. Im Inneren des Korns wurden keine PGE-Spuren festgestellt. Das Adsorptionsverhalten der Elemente bezüglich der Calcit-Oberfläche stimmt mit dem des Säulenversuchs überein, in dem deutlich mehr Palladium und Rhodium im Vergleich zu Platin adsorbiert wurde. Platin wurde bereits nach wenigen Tagen in Höhe der Ausgangskonzentration im Säulenablauf gemessen (siehe Abbildung 5.9).

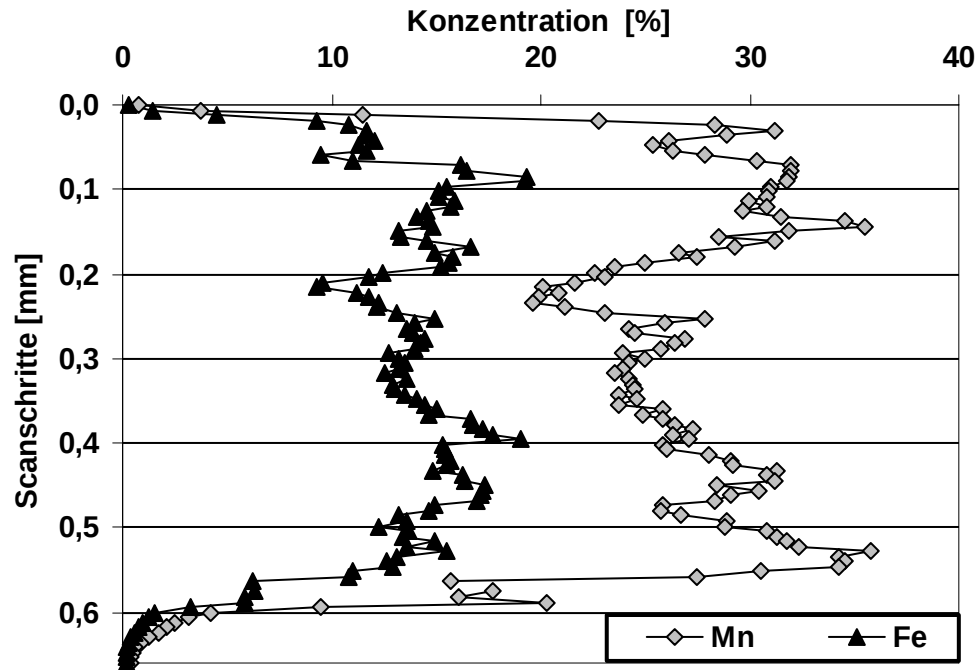


Abbildung 5.19: Verteilung der Hauptelemente Mn und Fe innerhalb des Korn A

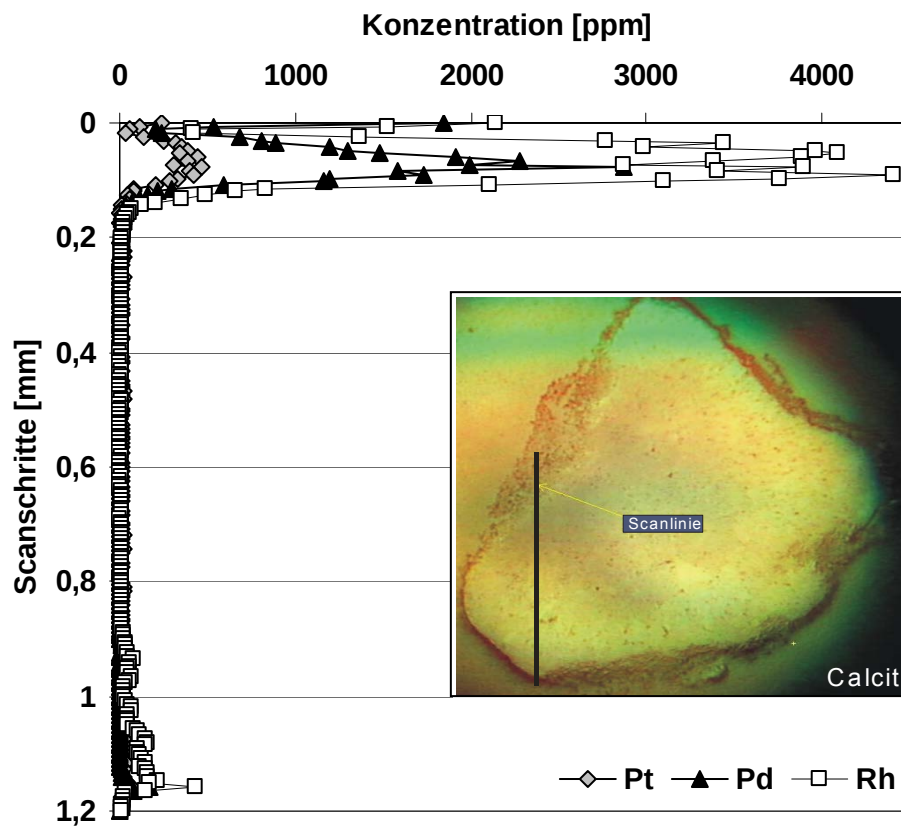


Abbildung 5.20: Linienscan durch ein Calcitkorn

5.4.2 2D-Flächenscans an Einzelmineralkörner

Insgesamt wurden zwei Flächenscans an einem weiteren, kleinen Mn/Fe-Kieskorn von ca. 50x50 µm Größe (ohne Quarzkorn) und an einem ausgewählten Bereich des deutlich größeren Calcitkorns von ca. 2000x1500 µm Größe durchgeführt. Die Mikroskopbilder in Abbildung 5.21 und 5.22 zeigen die gescannten Partikelflächen. Die Anregungsenergie wurde auf 25 keV eingestellt. Die Bildauflösung betrug 55x66 µm und die Scanzeit je 50 Minuten (25 sec pro Messpunkt).

In Abbildung 5.21 sind die Elementverteilungen der drei Platingruppenelemente im Mn/Fe-Kieskorn dargestellt. Die relativ gleichmäßige Verteilung der Platingruppenelemente an den gescannten Oberflächen und die abnehmenden Gehalte der Elemente in den äußeren Scanlinien des Kornes lassen vermuten, dass nur die Spitze des Kornes gescannt wurde. Es konnte aber nicht festgestellt werden, ob es ein kleines Korn war, welches bei der Präparation nicht beschädigt wurde und ohne abgeschnitten zu werden in den Kleber eingebettet wurde oder ob tatsächlich die abgeschnittene Spitze des großen Kornes gescannt wurde.

Aus den Scanbildern der einzelnen Platingruppenelemente ist ersichtlich, dass sich die höchsten Gehalte in der Mitte des Kornes befinden. Platin ist in deutlich höheren Konzentrationen an der Oberfläche des Kornes akkumuliert. Rhodium und vor allem Palladium wiesen deutlich niedrigere Konzentrationen im Vergleich zu Pt auf. Die Verteilung der beiden Elemente ist aber vergleichbar mit der des Platins – maximale Akkumulation der Elemente ungefähr in der Mitte der Scanfläche und relativ niedrige Konzentrationen im Randbereich.

Hohe Platingehalte im Vergleich zu den beiden anderen Platingruppenelementen bestätigen die Vermutung, dass große Platinkomplexe nur an der Oberfläche gebunden und nicht in das Innere des Kornes transportiert werden können. Die beiden anderen Metalle - und dabei vor allem das Palladium - wiesen ein anderes Verteilungsmuster auf. Aus Abbildung 5.18 geht hervor, dass Palladium in die Tiefe des Kornes verlagert werden kann. Das bestätigen erhöhte Palladiumgehalte im Vergleich zu Rhodium und Platin im Beschichtungsinernen. Ein solches Verteilungsmuster kann die niedrigeren Palladiumgehalte an der Mn/Fe-Kiesoberfläche erklären, da anhand der Ergebnisse der Batch- und Säulenversuche deutlich höhere Gehalte des Palladiums zu erwarten waren.

Der aufgenommene Flächenscan über das Calcitkorn ist in Abbildung 5.22 dargestellt. Hier wurde nur ein Teil, nämlich der Kornrand, untersucht. Das Mikroskopbild in Abbildung

5.22 zeigt die gewählte Scanfläche, die über Calcitkorn gelegt wurde. Der Randbereich des Korns wurde bei der Präparation ausgefranst und teilweise beschädigt.

Die aufgenommenen Flächenscans zeigen die Verteilung der einzelnen Platingruppenelemente an der Calcit-Oberfläche. Im Vergleich zu Platin sind die Gehalte an Palladium und Rhodium deutlich höher. Alle drei Platinmetalle sind relativ gleichmäßig an der Oberfläche verteilt.

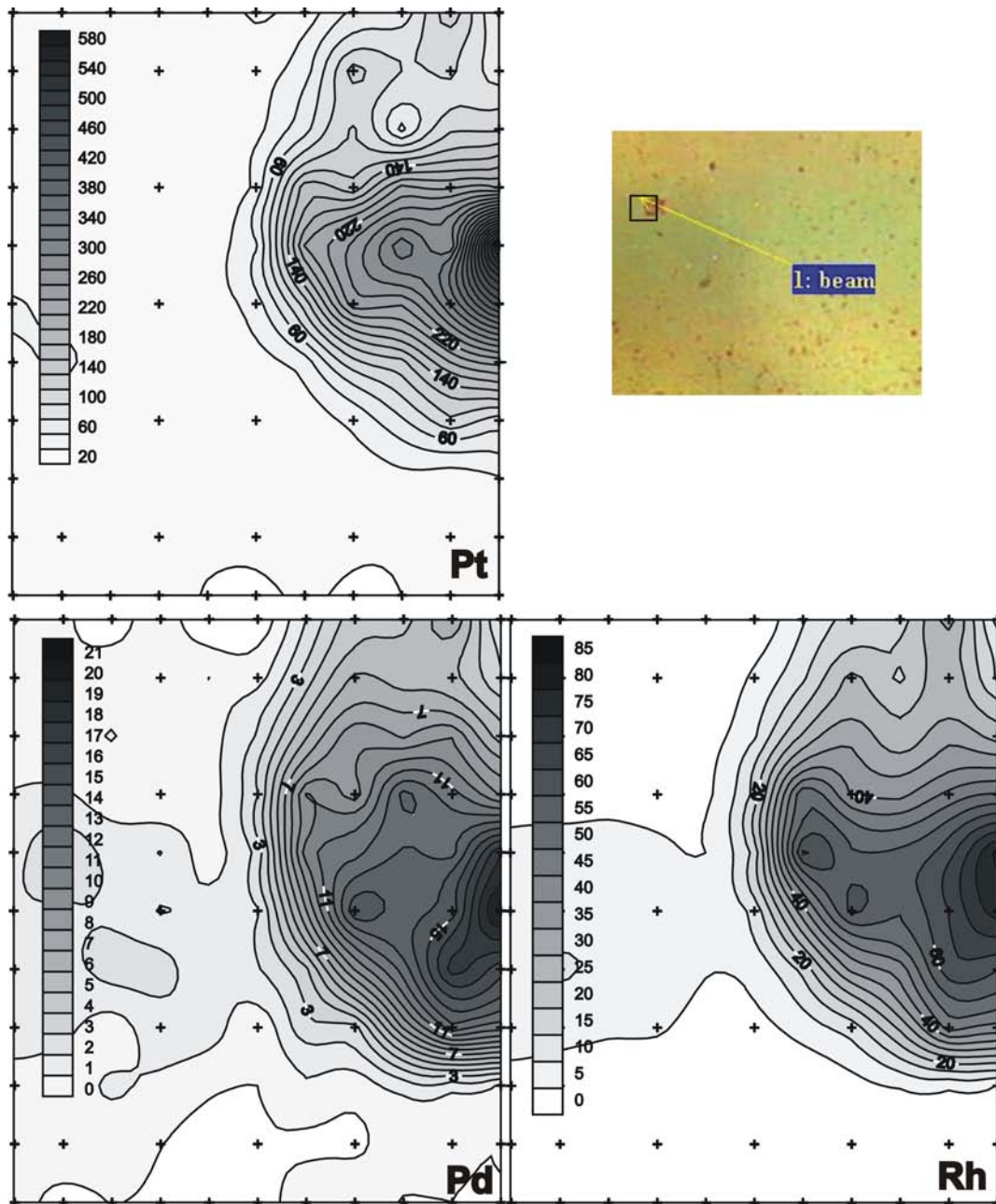


Abbildung 5.21: 2D-Flächenscan des Mn/Fe-Kieskorns mit einer Anregungsenergie von 25 keV (Auflösung: 55 µm*66 µm, Messzeit: 50 min); Optisches Bild der gescannten Partikelfläche (oben rechts) und µ-SyRFA-Elementverteilungen (Konzentrationen in µg/g für alle Elemente)

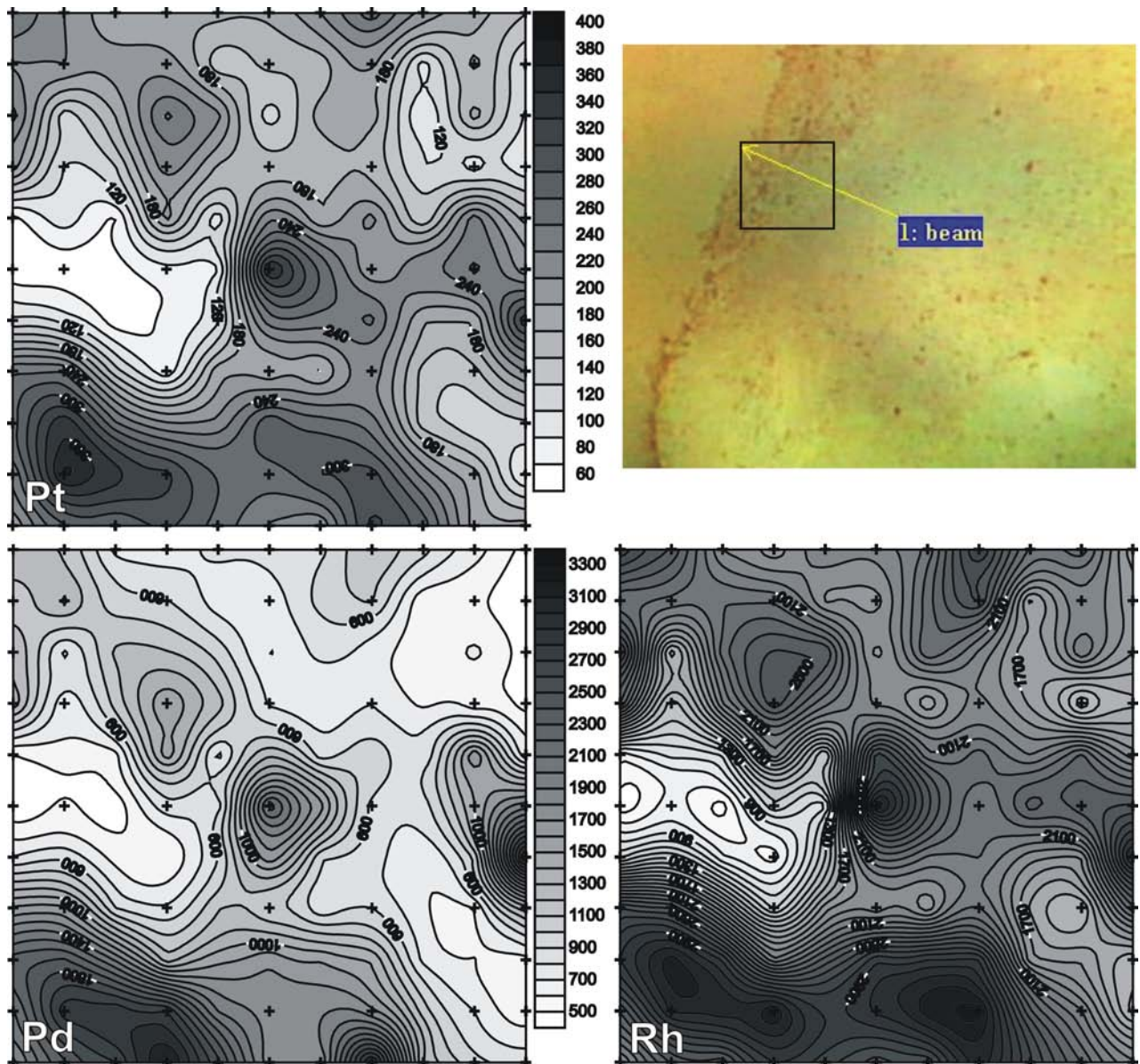


Abbildung 5.22: 2D-Flächenscan eines Calcitkorns mit einer Anregungsenergie von 25 keV (Auflösung: 55 μm *66 μm , Messzeit: 50 min); Optisches Bild der gescannten Partikelfläche (oben rechts) und μ -SyRFA-Elementverteilungen (Konzentrationen in $\mu\text{g/g}$ für alle Elemente)

6 Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Versuche diskutiert. Zuerst wird eine zusammenfassende Übersicht gegeben. Es wird die Sorptionskapazität der untersuchten Festphasen in Bezug auf die drei untersuchten Platingruppenelemente und für jede Festphase die unterschiedliche Affinität der Elemente zu den Festphasen dargestellt. Als Kriterium werden die Beladungen der Festphasen herangezogen. Danach werden die Parameter analysiert, welche die Adsorption der Platingruppenelemente an den Festphasen beeinflussen können.

6.1 Sorptionsverhalten der PGE in Bezug auf Mineralphasen

In Abbildung 6.1 und 6.2 sind die Ergebnisse der Sorptionsversuche (Batch- und Säulenexperiment) dargestellt. Die Ergebnisse zeigen ein unterschiedliches Verhalten der drei Platinmetalle gegenüber den fünf gewählten bodentypischen Mineralphasen. Platin wurde quantitativ nur mit Kaolinit aus der Lösung entfernt. An den anderen Festphasen wurden deutlich niedrigere adsorbierte Pt-Gehalte festgestellt, mit der niedrigsten Sorption an der Oberfläche des Feldspats. Die Festphasenbeladungen für Palladium sind im Vergleich zu Platin und Rhodium an allen Mineralphasen am höchsten gewesen. Mn/Fe-Kiese, Kaolinit und Calcit haben Palladium fast vollständig aus der Lösung entfernt. Feldspat und Quarz zeigten um 30 % niedrigere Beladungen als andere Minerale. Die Palladium-Beladungen dieser zwei Festphasen erscheinen im Säulenversuch noch niedriger als im Batchversuch. Rhodium wurde quantitativ von drei Festphasen gebunden. Die Adsorption erreichte an Mn/Fe-Kiesen, Kaolinit und Calcit 100 %. Demgegenüber wurden für Feldspat und Quarz die niedrigsten Beladungen für Rhodium im ganzen Experiment beobachtet.

Um diese Sorptionsvorgänge erklären zu können, müssen die Faktoren, welche die wichtigsten im System „Feststoff/Lösung“ ablaufenden Reaktionen steuern, betrachtet wurden. Eine wichtige Rolle spielen dabei die Parameter der Lösung wie z.B. der Zustand der in der Lösung vorliegenden chemischen Spezies, deren Konzentrationen, mögliche Konkurrenzreaktionen und der pH-Wert. In den nächsten zwei Kapiteln werden diese Aspekte in Hinblick auf das unterschiedliche Verhalten der drei untersuchten Platinmetalle an den gewählten Festphasen diskutiert.

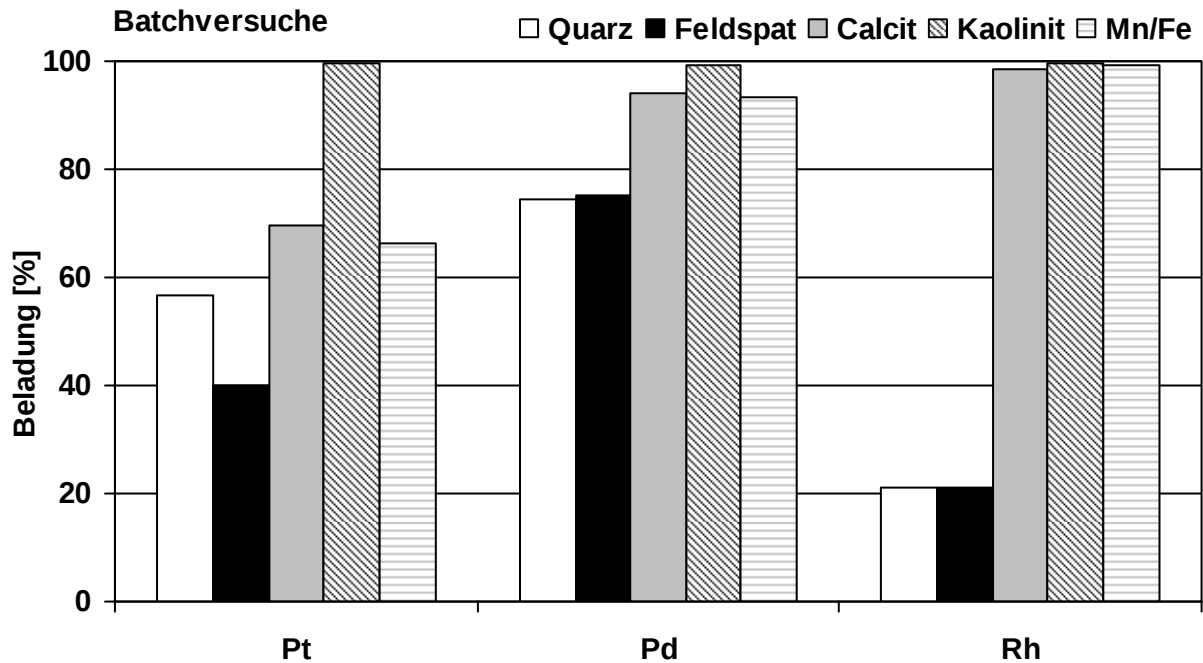


Abbildung 6.1: Festphasenbeladungen für die drei untersuchten Platingruppenelemente in Batchversuchen

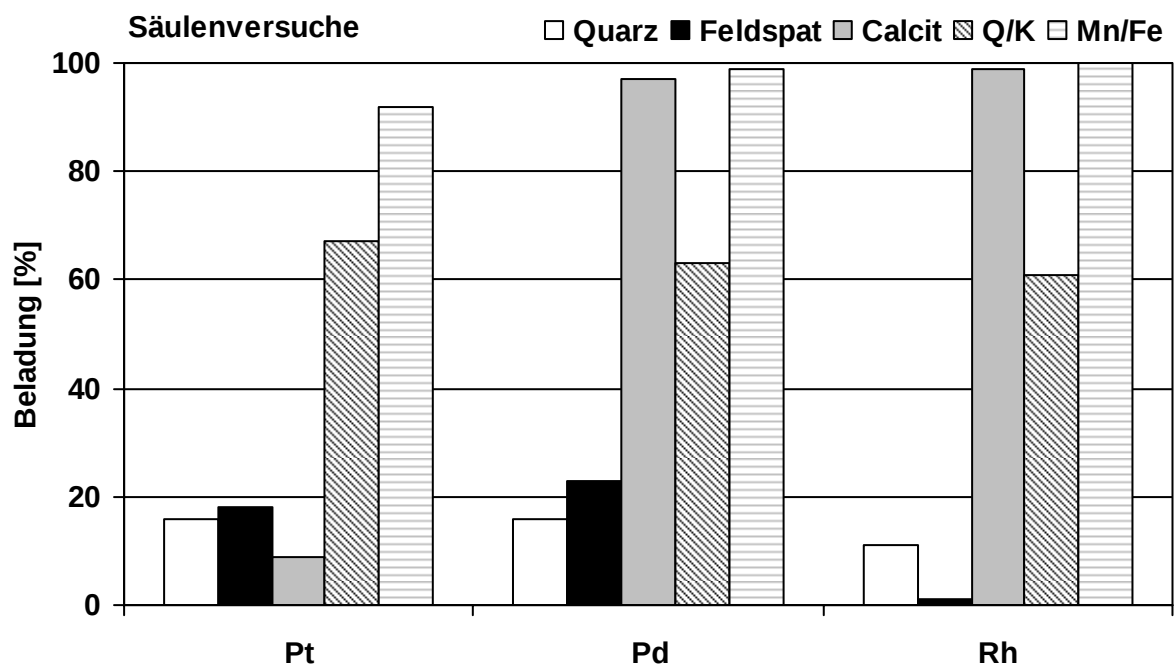


Abbildung 6.2: Festphasenbeladungen für die drei untersuchten Platingruppenelemente in Säulenversuchen

6.1.1 Hydrolysierungseigenschaften der PGE

Platingruppenelemente liegen in wässriger Lösung fast ausschließlich als Komplexe vor. Im sauren Bereich zählen die Chlorokomplexe zu den stabilsten. Aufgrund ihrer Stabilität werden sie für die Durchführung verschiedener Experimente und Synthesen verwendet.

Tabelle 6.1: Hydrolyseschema der handelsüblichen PGE-Verbindungen

Ausgangsspezies	Hydrolyseschema
PtCl_6^{2-} und PtCl_4^{2-}	$\text{PtCl}_n^{m-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{PtCl}_{n-1}(\text{H}_2\text{O})^{m+1} + \text{Cl}^-$
PdCl_4^{2-}	$\text{PdCl}_n^{m-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{PdCl}_{n-1}(\text{H}_2\text{O})^{m+1} + \text{Cl}^-$
RhCl_6^{2-}	$\text{RhCl}_n^{m-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{RhCl}_{n-1}(\text{H}_2\text{O})^{m+1} + \text{Cl}^-$

Die stabilsten Chlorokomplexe der drei untersuchten Platingruppenelemente sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. Dort ist auch der schematische Hydrolyseverlauf dieser Komplexe in wässrigen Lösungen mit niedriger Salzkonzentration dargestellt.

Bei der Lösung der PGE-Chloride in Wasser werden die Cl^- -Ionen durch Wassermoleküle ersetzt, wodurch verschiedene Zwischenprodukte der Hydrolyse entstehen. Zuerst werden Aquochlorokomplexe gebildet, bei weiterer Verdünnung entstehen Aquokomplexe der Platingruppenelemente. Ladung und Struktur dieser PGE-Spezies sind sehr stark pH-abhängig. Tabelle 6.2 gibt einen Überblick über die bevorzugte Ladung der PGE-Komplexe der drei untersuchten Elemente und über mögliche Spezies, die in der Lösung abhängig vom pH-Wert vorliegen. Der Nachweis einzelner Aquochloro- und Aquokomplexe der Platingruppenelemente ist aufgrund ihrer niedrigen Stabilität sehr schwierig. Sie wandeln sich im pH-Bereich der natürlichen Gewässer innerhalb kürzester Zeit in andere Spezies um. Deswegen sind nur die stabilen PGE-Chlorokomplexe mehr oder weniger gut untersucht.

In Tabelle 6.3 sind die pH-Werte dargestellt, die in den Lösungen im Batchversuch nach Ende des Experiments und in den Säulenabläufen gemessen wurden. Die pH-Werte in den Batchversuchen liegen höher als in den Säulenversuchen, was auf die unterschiedlichen Feststoff/Lösungs-Verhältnisse und eine andere Kinetik zurückzuführen ist. Außerdem hat die kontinuierliche Zufuhr der sauren PGE-haltigen Lösung bei den Säulenversuchen, die eine zusätzliche Belastung der Mineraloberflächen mit H^+ -Ionen darstellte, dazu beigetragen.

Im sauren pH-Bereich (bis ungefähr $\text{pH} \sim 3$) liegen die drei Platingruppenelemente in der Lösung überwiegend als negativ geladene Chlorokomplexe vor (Tabelle 6.1) und können dadurch an der positiv geladenen Oberfläche gebunden werden (COTTON 1967). Mit der Verdünnung der Lösung und mit der Verschiebung des pH-Wertes in Richtung stärkerer Alkalität werden die Chlorokomplexe hydrolysiert. Dadurch entstehen beim Übergang in

den leicht sauren Bereich (pH~4-5) für Palladium positiv geladene Aquochlorokomplexe wie z.B. $\text{PdCl}(\text{H}_2\text{O})_3^+$, $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ (TAIT ET AL. 1991), Platin- und Rhodium-Spezies bleiben aber zum größten Teil negativ geladen ($\text{MCl}_n(\text{H}_2\text{O})^{m-}$ wobei M = Pt bzw. Rh, n – Wertigkeit des Elementes, m – Komplexenladung). Das liegt daran, dass die Hydrolyse in kinetischer Hinsicht für Palladium deutlich schneller als für Rhodium und noch schneller als für Platin abläuft. Zu dem Zeitpunkt an dem die vier Cl^- -Ionen des Palladiumchlorides durch Wassermoleküle ersetzt werden, bleiben noch zwei der sechs vorhandenen Cl^- -Ionen der Platin- und Rhodium-Chlorokomplexe nicht ausgetauscht. Diese Hypothese bestätigen die Ergebnisse der Batchversuche mit Feldspat und Quarz, in denen die pH-Werte in der Lösung bedingt durch die Festphasen im leicht sauren Bereich lagen (pH 4,39 im Versuch mit Quarz und pH 4,76 im Versuch mit Feldspat) (Tabelle 6.3). An diesen beiden Festphasen wurden die höchsten Beladungen für Palladium im Vergleich zu den beiden anderen Metallen erzielt. Dies spricht dafür, dass die positiv geladenen Palladium-Komplexe von der negativ geladenen Mineraloberfläche dieser beiden Minerale gebunden waren. Platin und Rhodium zeigten niedrigere Oberflächenbeladungen für Feldspat und Quarz, obwohl für Rhodium die niedrigste Sorption festgestellt wurde. Ein Grund dafür ist die unterschiedliche chemische Zusammensetzung der Standardlösungen dieser zwei Platinmetalle, die für die Sorptionsexperimente als Ausgangslösungen verwendet wurden. Platin lag in der Standardlösung sowohl vierwertig (PtCl_6^{2-}) als auch zweiwertig (PtCl_4^{2-}) vor. Rhodium war in der sauren HCl-haltigen Lösung nur als dreiwertiger sechsfachkoordinierter Chlorokomplex (RhCl_6^{2-}) vorhanden. Da die zweiwertigen Chlorokomplexe schneller hydrolysiert werden als die drei- und vierwertigen, bildeten sich in der Lösung gleichzeitig positiv und negativ geladene Platin-Spezies. Dadurch wurde Platin mehr als Rhodium an die negativ geladenen Oberflächen des Feldspats und Quarzes gebunden, wie dies im Batchversuch festgestellt wurde (Abbildung 6.1). Ein ähnliches Verhalten wie in den Batchversuchen haben die drei Platingruppenelemente auch in den Säulenversuchen mit Feldspat und Quarz gezeigt (Abbildung 6.2). Für Platin und Palladium wurden gleiche Festphasenbeladungen für beide Minerale festgestellt, obwohl die Beladung im Versuch mit Feldspat für Palladium um wenige Prozent höher liegt. Rhodium wies die niedrigste Sorption auf.

Beim Übergang in den neutralen pH-Bereich (~6-7) ist die Hydrolyse aller drei PGE-Chlorokomplexe weitgehend fortgeschritten. Das Vorhandensein der positiv geladenen Aquo- und Hydroxokomplexe in der Lösung bewirkte die vollständige Sorption aller drei Platingruppenelemente an die negativ geladene Kaolinit-Oberfläche, was durch die Batchversuche gezeigt wurde (Abbildung 6.1).

Tabelle 6.2: Bevorzugte Ladung der PGE-Spezies in wässrigen Lösungen mit niedrigem Cl-Gehalt abhängig vom pH-Wert

Milieu	Speziesladungszustand für Elemente			Mögliche Spezies
	Platin	Palladium	Rhodium	
sauer	-	-	-	Chlorokomplexe
leicht sauer	+/-	+	-	Aquochlorokomplexe
neutral	+	+	+	Aquokomplexe
leicht basisch	+ / 0 / -	+ / 0 / -	+ / 0 / -	Aquo-/Hydroxokomplexe
basisch	- / 0 / +	0 / +	0 / +	Hydroxokomplexe/Hydroxide

Tabelle 6.3: Die in den Säulenabläufen gemessenen durchschnittlichen und bei den Batchversuchen in den Lösungen eingestellten pH-Werte

Festphase	pH-Wert	
	Säulenversuche	Batchversuche
Mn/Fe-Kiese	6,74	7,54
Quarz/Kaolinit	4,69	6,09*
Calcit	8,00	8,28
Feldspat	4,06	4,76
Quarz	4,06	4,39

* reiner Kaolinit

Ein ähnliches Bild ergab sich im Säulenversuch mit dem Quarz/Kaolinit-Gemisch, obwohl die Festphasenbeladungen im Vergleich zum Batchversuch etwas niedriger erschienen. Einerseits sind die unterschiedlichen pH-Bedingungen dafür verantwortlich. Im Vergleich zum Batchversuch mit Kaolinit, in dem sich in der Lösung ein pH-Wert von 6,09 eingestellt hat, wurde im Säulenablauf ein pH-Wert von 4,69 gemessen. Dadurch lagen in der Lösung im Säulenversuch überwiegend negativ geladene Aquochlorokomplexe der Platingruppenelemente vor (Tabelle 6.1), was zur geringeren PGE-Adsorption an der negativ geladenen Kaolinit-Oberfläche im Säulenversuch geführt hat. Andererseits haben unterschiedliche Feststoff/Lösungsverhältnisse und die Kinetik dazu beigetragen. Im Batchversuch wurden 5 g Kaolinit mit 50 ml PGE-haltiger Lösung in Kontakt gebracht. Demgegenüber

betrug der Kaolinit-Gehalt im Säulenversuch nur 8 g, der mit Quarz auf 274 g verdünnt (siehe Kapitel 4.3.1) und innerhalb des gesamten Säulenmaterials gleichmäßig verteilt wurde. Bis die PGE-haltige Lösung die oberen Schichten der Säule erreicht hatte, hatten sich die PGE-Spezies aufgrund des pH-Gradients in andere Spezies umgewandelt, so dass im unteren und oberen Bereich der Säule unterschiedlich geladene PGE-Spezies vorkamen. Dadurch war der Kontakt zwischen Kaolinitoberfläche und PGE-haltiger Lösung verzögert, was einen negativen Einfluss auf die PGE-Sorption in diesem Versuch ausgeübt hat.

Die Auswirkung der unterschiedlichen Ladungen der PGE-Komplexe auf die Sorption war auch in den Batch- und Säulenversuchen mit den Mn/Fe-Kiesen ersichtlich. In beiden Versuchen wurde mehr Rhodium und Palladium im Vergleich zu Platin an der Mineraloberfläche gebunden, wobei die Festphasenbeladungen besonders für Platin im Batchversuch niedriger waren. Das Vorhandensein der positiven und negativen Ladung an der Mn/Fe-Kiesoberfläche bewirkte eine gleichzeitige Sorption der unterschiedlich geladenen PGE-Komplexe. Da die in den Batch- und Säulenversuchen eingestellten pH-Werte im neutralen und leicht basischen Bereich lagen (siehe Tabelle 6.3), war zu erwarten, dass die Platingruppenelemente als Aquo- und Hydroxokomplexe verschiedener Ladung in der Lösung vorlagen. Palladium bildete bei diesen pH-Bedingungen eher positiv geladene, Rhodium und Platin hingegen negativ geladene Komplexe aus, wobei für Platin sowohl positiv als auch negativ und möglicherweise sogar neutrale Komplexe gebildet werden konnten. Diese Hypothese bestätigten die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion, die mit den mit PGE belasteten Mn/Fe-Kiesen durchgeführt wurden, welche aus dem Säulenversuch stammen (siehe Kapitel 5.3.3 Abbildung 5.16). Der höchste Palladiumgehalt wurde in der an Mn-Oxiden gebundenen Fraktion festgestellt, was dafür spricht, dass die positiv geladenen Pd-Spezies durch die negativ geladene Mn-Oxidoberfläche gebunden waren. Rhodium und Platin wurden fast ausschließlich in der an Fe-Oxiden gebundenen Fraktion festgestellt, obwohl kleine Platin-Anteile auch in der an Mn-Oxiden gebundenen Fraktion zu messen waren. Da die Fe-Oxidoberfläche bei den im Säulenversuch herrschenden pH-Bedingungen positiv geladen war, mussten die Rhodium- und Platin-Komplexe eine negative Ladung tragen, um dadurch an der Fe-Oxidoberfläche gebunden werden zu können.

Ein ähnliches PGE-Sorptionsverhalten wurde in den Sorptionsversuchen mit Calcit im Vergleich zu den Mn/Fe-Kiesen beobachtet, obwohl im Versuch zu Calcit eher die Fällungs- und Lösungsprozesse die PGE-Festlegung gesteuert haben. Sowohl in den Batch-

als auch in den Säulenversuchen wurde Rhodium und Palladium fast vollständig an der Calcitoberfläche gebunden, demgegenüber zeigte Platin eine deutlich geringere Adsorption. Im Säulenversuch mit Calcit wurde der Säulendurchbruch für Platin schon nach wenigen Tagen festgestellt (Kapitel 5.2 Abbildung 5.9). Eine entscheidende Rolle bei der PGE-Bindung an die Calcitoberfläche spielten Lösungsparameter. Durch die Pufferungseigenschaft des Calcits stellten sich pH-Werte in der Lösung im Batchversuch und im Säulenablauf im basischen Bereich um pH 8 ein (Tabelle 6.3). Dies führte zur Bildung von hydroxidischen PGE-Spezies mit den allgemeinen Formeln $M(OH)_n^{m-}$, $M(OH)_n^0$ und $M(OH)_n^{m+}$ (wobei M – Pt, Pd bzw. Rh, n – Wertigkeit des Elementes, m – Komplexladung) und möglicherweise von carbonatischen PGE-Spezies. Die sichtbare gelbliche Verfärbung des Materials im unteren Säulenabschnitt bestätigen mögliche Fällungsprozesse der Platingruppenelemente (vor allem Palladium und Rhodium) an der Calcitoberfläche. Die niedrigere Sorption des Platins im Batchversuch und das inerte Verhalten gegenüber der Calcitoberfläche im Säulenversuch können entweder mit der Bildung leichtlöslicher Carbonate oder negativ geladener Hydroxokomplexe bei den in den Sorptionsversuchen mit Calcit herrschenden pH-Bedingungen erklärt werden. Dafür gibt es leider keine detaillierteren Beweise.

6.1.2 Wertigkeit und Komplexengröße

Für die Ionensorption und den Ionenaustausch spielen auch die Wertigkeit und die Größe der in der Lösung vorhandenen Ionen eine wichtige Rolle. Im Allgemeinen nimmt die Sorption bzw. der Ionenaustausch mit steigender Wertigkeit und bei gleicher Wertigkeit mit steigendem Radius des nackten Ions zu. Dies erklärt sich daraus, dass die Anziehung des Ions durch die entgegengesetzt geladene Festphasenoberfläche mit steigender Ladung anwächst. Bei gleicher Ladung wird ein Ion um so fester gebunden, je weiter es sich der Oberfläche nähern kann, weil es dann in ein immer stärkeres elektrisches Feld gerät. Es kann sich um so mehr nähern, je kleiner es in wässrigen Lösungen ist.

In Tabelle 6.4 sind die Wertigkeiten, die in natürlichen aquatischen Systemen am häufigsten auftreten, und die Ionenradien der drei untersuchten Platingruppenelemente angegeben. Aufgrund der höheren Wertigkeiten des Platins und des Rhodiums im Gegensatz zum Palladium, ergibt sich folgende Sorptionsreihe für diese drei Platinmetalle: $Pt > Rh > Pd$, wenn Platin vierwertig vorliegt. Wenn Platin zweiwertig erscheint, werden Pt^{2+} -Ionen mit Pd^{2+} -Ionen um die Bindungsplätze konkurrieren. Der Vergleich der Ionenradien dieser

zwei Elemente im zweiwertigen Zustand (Tabelle 6.4) zeigt deutlich, dass die Ionenradien des zweiwertigen Palladiums für beide Koordinationszahlen 4 und 6 höher sind als für Platin-Ionen. Dementsprechend werden die Platinmetalle in folgender Reihenfolge an der Feststoffoberfläche gebunden $\text{Rh(III)} > \text{Pt(II)} > \text{Pd(II)}$.

Tabelle 6.4: In natürlichen aquatischen Systemen am häufigsten auftretende Wertigkeiten und Ionenradien der drei untersuchten Platingruppenelemente

Eigenschaft	Element		
	Pt	Pd	Rh
Wertigkeit	+2 und +4	+2	+3
Ionenradius Å	0,63 (4+, 6)	0,86 (2+, 6)	0,67 (3+, 6)
Wertigkeit/Koordinationszahl	0,80 (2+, 6)	0,64 (2+, 4)	
	0,60 (2+, 4)		

In der Tat sind die Ionen in verdünnten wässrigen Lösungen mehrfach größer, weil sie H_2O -Dipole anziehen und sich so mit einer Wasserhülle umgeben. Die Dicke der Wasserhülle und damit die effektive Größe des Ions sind abhängig von der Ladungsdichte an der Oberfläche des nackten Ions. Diese Ladungsdichte nimmt mit steigender Ladung und abnehmendem Durchmesser des nackten Ions zu. Kleine und hochgeladene Ionen sind stark, große und niedriggeladene schwach hydratisiert. Da gerade Platin in der für die Sorptionsversuche verwendeten Standardlösung überwiegend als Pt(IV) vorliegt, bildet es die größeren Komplexe als Rhodium und Palladium, die entsprechend drei- und zweiwertig erscheinen. Die Ergebnisse der Synchrotronröntgenfluoreszenzanalyse an einem Mn/Fe-Kieskorn zeigten deutlich, dass nur die kleinen Komplexe des Palladiums nicht aber die des Rhodiums und Platins in die Poren der Mn/Fe-Kiese diffundieren. Dies ist an den höheren Palladium-Gehalten im Inneren der Mn/Fe-Kiesbeschichtung in Abbildung 5.18 zu erkennen.

Bedingt durch die unterschiedliche Komplexgröße der drei untersuchten Platingruppenelemente kann es zur Konkurrenz um Bindungsplätze an den Festphasenoberflächen kommen. Gleich geladene aber unterschiedlich große Komplexe des Palladiums und Platins im Säulenversuch mit Mn/Fe-Kiesen werden nicht im gleichen Ausmaß an der Mn/Fe-Kiesoberfläche gebunden. Die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion zeigen, dass die positiv geladenen Palladium-Komplexe an Mn-Oxiden gebunden werden, demgegenüber

erscheinen die positiv geladenen Platin-Komplexe in niedrigeren Gehalten in dieser Fraktion. Das gleiche Ergebnis wurde in dem Batch- und Säulenversuch mit Mn/Fe-Kiesen beobachtet, in denen Platin die niedrigste Adsorption aufwies, obwohl alle drei Platingruppenelemente in gleicher Konzentration für die Sorption zur Verfügung standen. Die in diesem Versuch erzielten Festphasenbeladungen waren nicht nur für Palladium sondern auch für Rhodium im Vergleich zu Platin höher. Dies weist daraufhin, dass Konkurrenzreaktionen zwischen Rhodium- und Platin-Komplexen vorhanden sind.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass die Wertigkeit der untersuchten Platingruppenelemente (Pt, Pd und Rh) und die damit verbundene Komplexgröße einen starken Einfluss auf die Sorptionsvorgänge haben und dadurch die Unterschiede im Sorptionsverhalten dieser drei untersuchten Elemente an den Mineraloberflächen zustande kommen.

6.2 PGE-Fixierung an Mineraloberflächen

Beim Vergleich des Sorptionsverhaltens der untersuchten Festphasen gegenüber den Platingruppenelementen zeigt sich eine generelle Tendenz, dass Feldspat und Quarz im Vergleich zu Mn/Fe-Kiesen, Kaolinit und Calcit ein deutlich geringeres Sorptionsvermögen für Platin, Palladium und Rhodium aufweisen (Abbildung 6.3 und 6.4). Das festgestellte geringere Sorptionsvermögen der Feldspat- und Quarzminerale entspricht der Kenntnis über die Sorptionskapazität dieser beiden Minerale.

Ein höheres Adsorptionsvermögen des Kaolinit und der Mn/Fe-Kiese ist in erster Linie auf die deutlich höheren spezifischen Oberflächen und auf das Vorhandensein der permanenten Ladung an der Mineraloberfläche zurückzuführen. Die Sorption an Calcit nimmt eine Sonderstellung ein und lässt sich nicht allein durch die Sorptionsprozesse erklären. Calcit verursacht eine starke Anhebung des pH-Werts (> 8) in der Lösung, so dass neben der Sorption auch die Fällung der hydroxidischen und carbonatischen PGE-Spezies möglich ist.

Die Sorptionsprozesse an der Mineraloberfläche werden durch viele verschiedene Parameter gesteuert. Auf der einen Seite stehen die Parameter der Lösung wie in der Lösung vorherrschende Spezies, deren Ladungszustand und Größe. Der Einfluss dieser Parameter auf die Sorptionsvorgänge wurde bereits in Kapitel 6.1 diskutiert. Auf der anderen Seite stehen die Parameter der Festphasen wie Kristallstruktur, Größe der spezifischen Oberfläche, Oberflächenladung und Pufferungskapazität, die die wichtigsten an den Mineraloberflächen ablaufenden Prozesse steuern und dadurch die Sorptionsprozesse beeinflussen.

Über diese Parameter und ihren Beitrag zum Ausmaß der Ionensorption wird in den nächsten vier Unterkapiteln gesprochen.

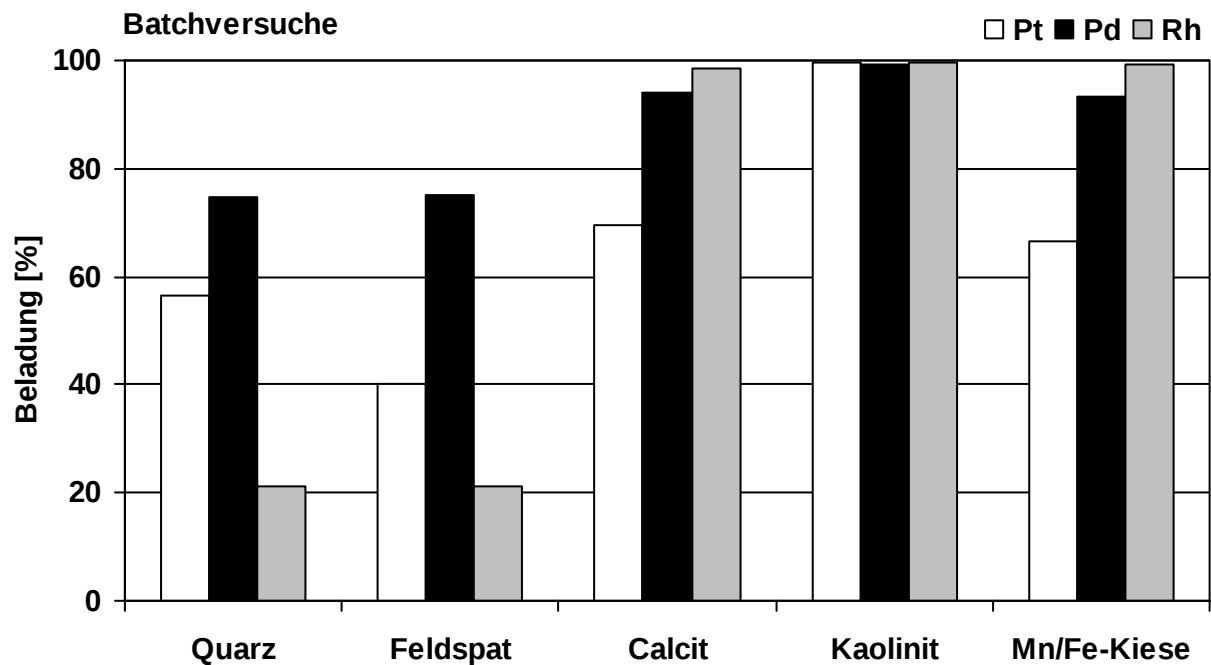


Abbildung 6.3: In den Batchversuchen erzielte Festphasenbeladungen der fünf untersuchten Mineralphasen

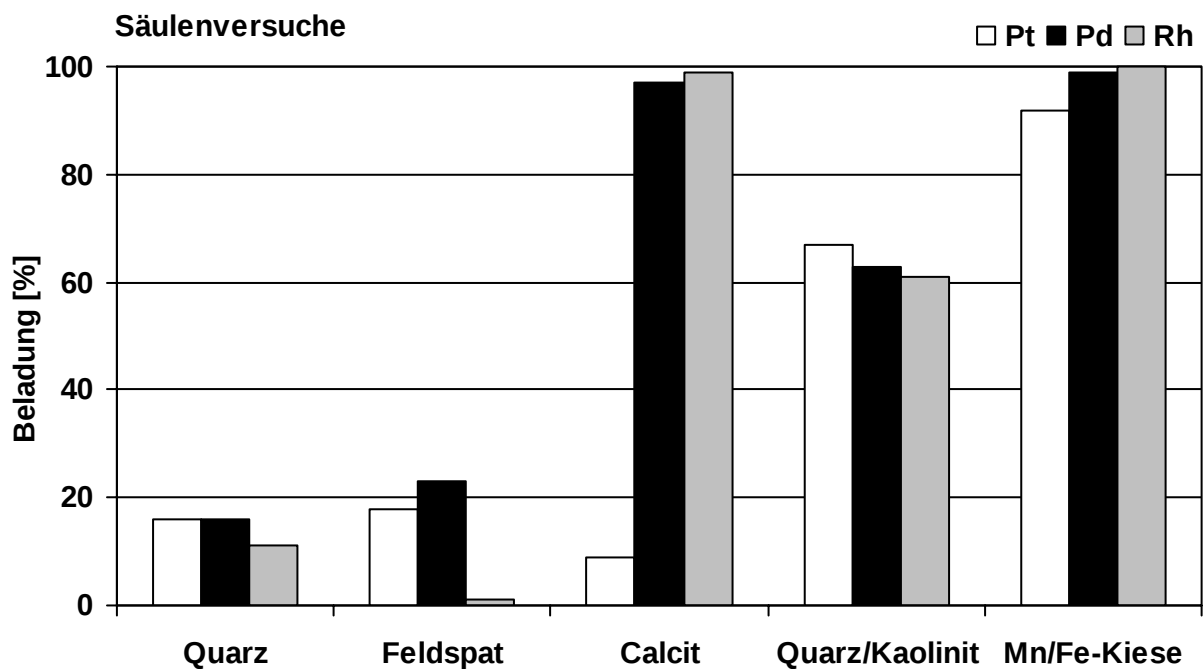


Abbildung 6.4: In den Säulenversuchen erzielte Festphasenbeladungen der fünf untersuchten Mineralphasen

6.2.1 Kristallstruktur

Die Anreicherung der Schwermetalle in Böden wird durch die Zusammensetzung des Bodens bestimmt. Für die Fixierung der Metallionen an den einzelnen Mineraloberflächen spielt die Kristallstruktur des jeweiligen Minerals eine bedeutende Rolle. Sie bestimmt das Vorhandensein der permanenten oder variablen Ladung an den Mineraloberflächen und beeinflusst somit die möglichen an den Mineraloberflächen ablaufenden Sorptionsprozesse. Dadurch haben die strukturellen Unterschiede einen Beitrag zu dem unterschiedlichen Sorptionsverhalten der in dieser Arbeit untersuchten Mineralphasen (Mn/Fe-Kiese, Kaolinit, Calcit, Feldspat und Quarz) gegenüber den drei Platingruppenelementen (Platin, Palladium und Rhodium) geleistet. In diesem Kapitel werden die strukturellen Unterschiede in Hinsicht auf die PGE-Sorption diskutiert.

Quarz

Quarz gehört zu den häufigsten im Boden auftretenden Minerale. Es besteht aus kristallinem SiO_2 , in dem jedes Si-Ion in tetraedrischer Koordination von vier O-Ionen umgeben ist. Jeder SiO_4 -Tetraeder hat vier negative Ladungen und ist über ein gemeinsames O-Atom mit weiteren SiO_4 -Tetraedern vernetzt. Aufgrund der dreidimensionalen Anordnung der Tetraeder gehört Quarz zu den Gerüstsilikaten. Wegen seiner chemischen Beständigkeit (löslich nur in Flusssäure) reichert sich Quarz bei der Verwitterung im Boden an. Zur Vervollständigung der Koordination der Si-Ionen werden OH^- und OH_2 -Gruppen an der Oberfläche des Quarzes angelagert. Je nach pH-Wert entsteht so eine positive oder eine negative Oberflächenladung, die aber für Quarz relativ gering ist. Somit ist die Sorption an der Quarzoberfläche sehr niedrig und nur an Kanten und Brüchen der Quarzminerale möglich.

Das geringere Sorptionsvermögen des Quarzes wurde in Versuchen mit Platingruppenelementen in dieser Arbeit bestätigt. Die niedrigen Festphasenbeladungen wurden im Batchversuch mit Quarz im Vergleich zu anderen Mineralphasen erzielt. Im Säulenversuch mit Quarz kam es zum Durchbruch aller drei Platingruppenelemente bereits nach wenigen Tagen. Davon ausgehend ist Quarz als ein schwaches oder eher inertes Sorptionsmaterial zu bezeichnen.

Feldspat

Kalifeldspat (KAlSi_3O_8) gehört zu den Mineralen der Feldspatgruppe, die auch Gerüstsilikate genannt werden. Feldspäte entstehen durch isomorphen Ersatz des Siliziums (Ionen-

radius 0,042 nm) in der Silikatstruktur durch das fast genauso kleine dreiwertige Aluminium-Ion (0,051 nm). Der dabei entstehende Überschuss an negativer Ladung wird durch Einbau der großen Ionen wie K^+ , Na^+ oder Ca^{2+} in die Lücken der Silikatstruktur ausgeglichen (MATTHES 2001). In Gesteinen kommen die reinen Feldspattypen sehr selten vor, so dass z.B. Kalifeldspäte meist auch Natrium oder andere Kationen enthalten.

In chemischer Hinsicht sind die Feldspäte relativ instabil. In sauren wässrigen Lösungen werden sie hydrolisiert, was zum Zerfall des Feldspats führt. Als feste Produkte der hydrolytischen Spaltung der Kalifeldspäte bilden sich aus ionaren und molekularen Zersetzungsprodukten SiO_2 sowie Aluminiumhydroxid und Tonminerale wie z.B. Kaolinit. Somit sind die Feldspäte nur im neutralen und basischen Bereich für die Sorption von Bedeutung.

In den durchgeführten Sorptionsversuchen wurde Kalifeldspat durch Zufuhr der sauren PGE-haltigen Lösung (pH 4) angegriffen, was zu Zersetzungsprozessen der Feldspatminerale führte. Die relativ niedrigen in Sorptionsversuchen mit Kalifeldspat mit den Platingruppenelementen erzielten Festphasenbeladungen sind auf die Entstehung der neuen Festphasen wie Tonminerale zurückzuführen. Die an Feldspäten gebundenen PGE werden durch den Protonenangriff auf die Feldspatoberfläche wieder in Lösung gebracht und an neu gebildeten Festphasen fixiert. Da solche Umwandlungsprozesse in kinetischer Hinsicht ungünstig sind, bleibt der größte Teil der PGE in Lösung ungebunden. Solches Verhalten wurde besonders im Säulenversuch beobachtet. Mit dem Durchströmen der kontinuierlich zugeführten PGE-haltigen Lösung werden die Zersetzungsprodukte, nämlich von der Feldspatoberfläche wieder aufgelöste PGE-Spezies, aus der Säule ausgetragen. Dadurch passieren alle drei Platingruppenelemente die Säule ungebunden und es kam zum Durchbruch im Säulenversuch mit Feldspat. Da im Batchversuch ein begrenztes Volumen der Lösung und eine festgelegte Masse des Sorptionsmaterials im Verhältnis 50 ml zu 5 g genommen wurden, erscheinen die erzielten Festphasenbeladungen für alle drei Platingruppenelemente im Vergleich zum Säulenversuch deutlich höher.

Kaolinit

Zu den wichtigsten bei der Verwitterung entstehenden Silikaten gehören die Tonminerale. Die Kristalle der Tonminerale bestehen aus Schichten, die über gemeinsame O- und OH-Ionen miteinander verbunden sind. Es ergeben sich zwei typische Schichtarten: SiO_4 -Tetraeder und $Al(O,OH)_6$ -Oktaeder. Je nach Stapelfolge wird zwischen Zweischicht- oder 1:1-Minerale (z.B. Kaolinit) und Dreischicht- oder 2:1-Minerale (z.B. Smectit, Illit) unter-

schieden. Zweischichtminerale weisen eine regelmäßige Abfolge von einer Tetraeder- und einer Oktaederschicht auf. Dreischichtminerale zeichnen sich durch die Stapelfolge Tetraederschicht – Oktaederschicht – Tetraederschicht aus.

Durch isomorphen Ersatz – den Austausch von Si^{4+} durch Al^{3+} in den Tetraederschichten und von Al^{3+} durch Mg^{2+} in den Oktaederschichten – kommt es zu einer negativen Überschussladung, die durch Anlagerung von Kationen in den Zwischenschichträumen der Tonminerale ausgeglichen werden muss. Bei Zweischichtsilikaten wie Kaolinit ist der isomorphe Ersatz sehr gering, die Silikatschichten werden durch Wasserstoffbrückenbindung zwischen den OH-Gruppen der Oktaeder und dem Sauerstoff der Tetraeder zusammengehalten. Aufgrund dieser relativ starken Bindung ist Kaolinit in Wasser nicht quellfähig, was eine Anlagerung der gelösten Ionen in den Zwischenschichträumen unmöglich macht.

Die Dreischichtminerale unterscheiden sich in ihrer Ladung und ihrer Quellfähigkeit. Bei den Illiten z.B. entsteht die negative Ladung vor allem durch den Ersatz von Si^{4+} durch Al^{3+} in den Tetraederschichten. Die K^+ -Ionen bewirken eine feste Bindung der Silikatschichten und verhindern, dass Illit in Wasser quellen kann. Smectite sind weniger stark geladen als Illit. Je nach Art des Kations, welches in den Silikatzwischenschichten angelagert ist, kommt es zu einer unterschiedlich stark ausgeprägten Aufweitung des Zwischenraums (Quellung). Stark hydratisierte Kationen können bei ausreichendem Wasserangebot zu einer vollständigen Aufspaltung der Silikatschichten führen. In Abbildung 6.5 ist der Zusammenhalt der Silikatschichten für verschiedene Tone schematisch dargestellt.

In der vorliegenden Arbeit wurde Kaolinit als Vertreter der Tonmineralgruppe in Sorptionsversuchen auf das Sorptionsvermögen gegenüber den Platingruppenelemente überprüft. Im Vergleich zu den anderen untersuchten Mineralen hat Kaolinit eine höhere Sorptionskapazität gegenüber allen drei untersuchten Platingruppenelementen gezeigt. Die Sorption fand eher an den geladenen OH-Gruppen der Kanten und Bruchflächen des Kaolinit statt, da Kaolinit infolge einer festen Bindung der Schichten zueinander keine aufweitbare zugängliche innere Oberfläche besitzt.

Die erzielten Ergebnisse lassen vermutet, dass die Dreischichtsilikate aufgrund ihrer Quellfähigkeit der Zwischenschichträume eine noch höhere Adsorptionskapazität gegenüber den Platingruppenelementen zeigen werden. So haben SKERSTUPP ET AL. (1994) eine starke Anreicherung der Platingruppenelemente an Na- und HA-Montmorilloniten (HA=Huminsäure) festgestellt.

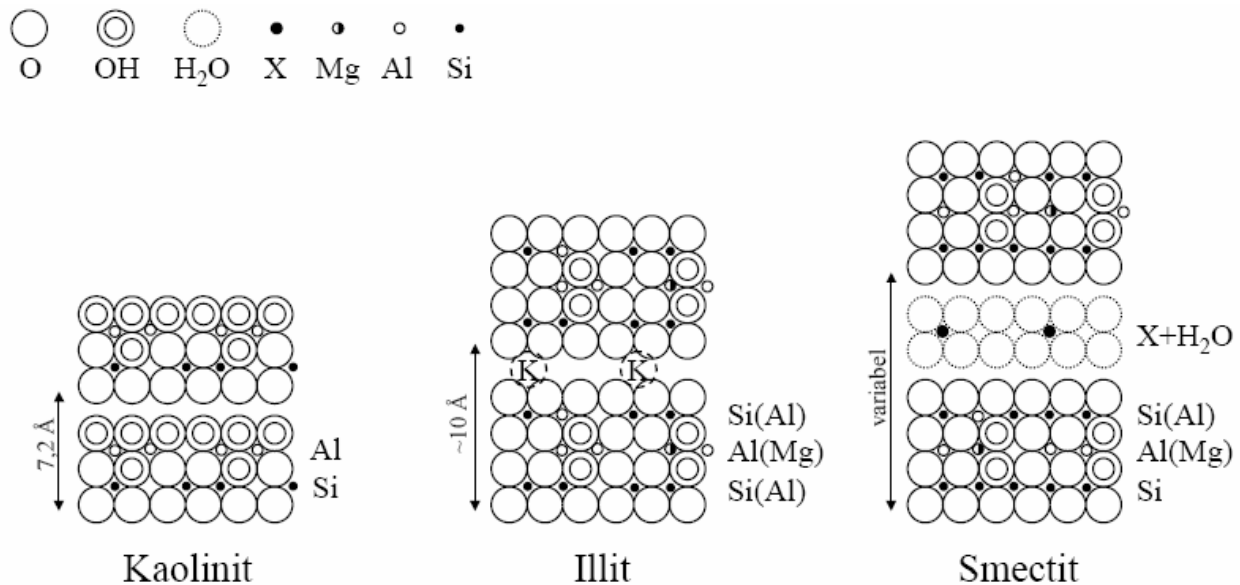


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung der Schichtenverknüpfung in verschiedenen Tönen (aus SCHMITT 2002)

Mn/Fe-Kiese

Bei den Mn/Fe-Kiesen handelt es sich um einen auf Quarzsandkorn aufgebracht, geschlossenen Überzug, der aus Mn- und Fe-Oxiden und –Hydroxiden besteht. Die Untersuchungen mittels EXAFS-Spektroskopie zeigten, dass das Eisen überwiegend als Ferrihydrit ($5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$) und Hämatit (Fe_2O_3) in den Mn/Fe-Kiesen vorliegt. Das Mangan wurde als Rancieit ($(\text{Ca}^{2+}, \text{Mn}^{2+})\text{Mn}_4^{4+}\text{O}_9 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$) charakterisiert. Die Mn- und Fe-Phasen sind relativ gleichmäßig innerhalb des Mn/Fe-Überzugs verteilt. Dies bestätigen die Mikrosondaufnahmen eines Mn/Fe-Kieskorns (Anhang Abbildung 9.2). Das Mn/Fe-Verhältnis liegt bei 1,96, somit sind mehr Mn-Oxide und –Hydroxide als Mn-Oxide und –Hydroxide in den Mn/Fe-Kiesen vorhanden (WAGNER ET AL. 2001).

Strukturbaustein der Fe-Oxide ist ein Oktaeder, in dem das zentrale Fe^{3+} -Ion von sechs O^{2-} - oder von drei O^{2-} - und drei OH^- -Ionen umgeben ist. Die einzelnen Minerale unterscheiden sich lediglich dadurch, wie die Oktaeder räumlich verknüpft sind. Alle Fe(III)-Oxide sind sehr schwerlösliche Verbindungen.

Das maximale Ausmaß der Sorption an Fe-Oxiden hängt von der Dichte und Art der funktionellen Gruppen ab. Z.B. können die OH-Liganden auf der Oberfläche eines kristallinen Fe-Oxides mit einem, zwei oder drei Fe-Atomen koordiniert sein, unter denen besonders die einfach koordinierten aktiv sind.

Mineralogie und Chemismus der Mn-Oxide sind vielfältiger als die der Fe-Oxide, weil sie neben Mn^{4+} auch Mn^{3+} und Mn^{2+} enthalten können. Die Mn-Oxide sind daher häufig ähn-

lich wie die Tonminerale stöchiometrisch zusammengesetzt. Strukturell bestehen die Mn-Oxide aus MnO_6 -Oktaederschichten. Durch Ersatz von Mn^{4+} durch Mn^{2+} sind die Schichten negativ geladen, wodurch verschiedene Kationen zwischen den Schichten gebunden werden, die austauschbar sind. Die Mn-Oxide haben wie die Fe-Oxide eine geringere Löslichkeit und kommen meist zusammen vor, können sich aber auch von diesen trennen, weil das Mangan leichter reduzierbar, schwerer oxidierbar und damit mobiler ist. Die Mn-Oxide besitzen eine hohe Affinität zu vielen Schwermetallen und reichern sie in sich an.

Im Gegensatz zu den anderen in den Sorptionsversuchen untersuchten Mineralphasen weisen Mn/Fe-Kiese eine sehr poröse Struktur auf, was die Reaktionsfläche des Materials vergrößert und dadurch die Sorptionskapazität verstärkt. Die Sorptionsprozesse können nicht nur an der Oberfläche des Minerals stattfinden, sondern die Moleküle und Komplexe aus der Lösung können in die Hohlräume retardieren und dort zurückgehalten werden. Diese Möglichkeit besteht nur für kleinere Ionen, größere dagegen können nur an der Oberfläche gebunden werden. Somit werden Platin- und Rhodium-Komplexe, die durch die höhere Wertigkeit des zentralen Ions große Komplexe in wässrigen Lösungen bilden, überwiegend an der Mn/Fe-Kiesoberfläche gebunden. Die demgegenüber deutlich kleineren Palladium-Komplexe retardieren in den Poren der Mn/Fe-Kiesbeschichtung. Dies bestätigen die Ergebnisse der Feststoffanalytik, in welchen die Elementverteilungen im Inneren der Beschichtung durch höhere Palladium-Gehalte im Vergleich zu den beiden anderen Platingruppenelementen zu charakterisieren sind (siehe Kapitel 5.4 Abbildung 5.18).

Dank dem porösen Aufbau und Vorhandensein der variablen Ladung besitzen Mn/Fe-Kiese eine hohe Sorptionskapazität, die in den Sorptionsversuchen auch für die Platingruppenelemente bestätigt wurde. Das Ausmaß der Sorption hängt aber stark von Randbedingungen ab, die die Oberflächenladung und den Ladungszustand der PGE-Spezies beeinflussen und dadurch die Sorption entweder begünstigen oder beeinträchtigen.

Calcit

Das Mineral Calcit ist eines der häufigsten Minerale der Erdkruste und Hauptbestandteil einer ganzen Gesteinsgruppe, den Kalksteinen. Der Grundbaustein des Minerals Calcit (auch Calciumcarbonat - CaCO_3) ist das Carbonation CO_3^{2-} . Es besteht aus einem Kohlenstoffatom, an welches drei Sauerstoffatome gebunden sind, die ein ebenes Dreieck bilden. Die Gruppen der Carbonationen sind ähnlich wie bei den Schichtsilicaten in Ebenen angeordnet und über Ca^{2+} -Ionen miteinander verbunden. Calcium kann im Kristallgitter durch andere Kationen mit ähnlichen Ionenradien ersetzt werden.

So haben FULLER & DAVIS (1987) den Mechanismus der Adsorption von Cadmium an die Calcitoberflächen festgestellt. In ihren Experimenten wurde Cadmium innerhalb der ersten 24 Stunden schnell adsorbiert, danach erfolgte eine deutlich langsamere und konstantere Festlegung an der Oberfläche. Sie bemerkten, dass bei der Festlegung von Cadmium an Calcit in erster Linie die Chemisorption eine entscheidende Rolle spielt. Dabei kann es aufgrund des relativ ähnlichen Ionenradius von Cd^{2+} (0,97 Å) und Ca^{2+} (0,99 Å) zum Ersatz des Calcium- durch ein Cadmium-Ion im Kristallgitter kommen. Für die Platingruppenelemente ist ein solcher Ersatz nicht möglich, da die Metalle deutlich niedrigere Ionenradien besitzen und außerdem in der Lösung eher als Komplexe vorliegen.

Von den fünf untersuchten Mineralphasen nimmt Calcit eine Sonderstellung ein, da die an der Oberfläche ablaufenden Festlegungsprozesse vor allem von der Puffereigenschaft des Calcits abhängig sind. Im Säure-Base-Haushalt des Bodens stellt Calcit einen großen Basenspeicher dar und spielt somit in Umkehrungsprozessen der Versauerung der Bodenlösung durch H^+ -Ionen eine wichtige Rolle. Die Beeinflussung der Sorption durch Calcit-Pufferung wird ausführlich in Kapitel 6.2.4 diskutiert. Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass die Pufferung der Lösung durch Calcit eine starke Akkumulation der Platingruppenelemente an der Calcit-Oberfläche bewirkt, so dass die Festphasenbeladungen für Calcit in der gleichen Größenordnung auftreten wie die bei den starken Sorbenten Mn/Fe-Kiese und Kaolinit.

6.2.2 Größe der spezifischen Oberfläche

Die Ionensorption an den Mineraloberflächen umfasst die Prozesse, die nicht nur von der Kristallstruktur der Mineralphasen sondern auch von ihrer Größe abhängig sind. Als spezifische Oberfläche wird die auf die Masseinheit (cm^2 bzw. m^2 pro g) einer Substanz bezogene Oberfläche bezeichnet. Sie hängt von der Teilchengröße ab und steigt mit dem Gehalt an Ton, aufweitbaren Mineralen und organischer Substanz.

In Tabelle 6.5 sind die Größen der spezifischen Oberflächen und die vorherrschenden Korngrößen mit ihrem prozentualen Anteil der in den Sorptionsversuchen verwendeten Mineralphasen angegeben. Von den fünf untersuchten Mineralphasen besitzen die Mn/Fe-Kiese und Kaolinit die größten spezifischen Oberflächen, obwohl die Korngröße der Mn/Fe-Kiese zu 82 % im Millimeter-Bereich liegt. Für die anderen drei Minerale sinkt die spezifische Oberfläche von Feldspat über Quarz zu Calcit, dessen Korngröße hauptsächlich im Bereich der Sandfraktion liegt.

Tabelle 6.5: Spezifische Oberflächen der für die Sorptionsversuche verwendeten Mineralphasen (BET-Bestimmung) und deren überwiegende Korngrößen mit ihren prozentualen Anteilen

Festphase	spezifische Oberfläche [cm^2/g]	überwiegende Korngröße [mm]	Gew. [%]
Mn/Fe-Kiese	466.000	1–>2	82
Kaolinit	157.000	<2 μm	52
Feldspat	3000	0,3-0,6	65
Quarz/Kaolinit	720	0,1-0,2	97
Quarz	600	0,1-0,2	86
Calcit	200	0,2–0,6	53

Die spezifische Oberfläche des Quarz/Kaolinit-Gemisches ist nur um etwas höher als die für Quarz, was auf den relativ kleinen Kaolinit-Anteil im Gemisch (3 Gew.-%) zurückzuführen ist. Als Folge der unterschiedlich großen spezifischen Oberflächen ist ein auffällig unterschiedliches Rückhaltevermögen der untersuchten Mineralphasen gegenüber den drei Platingruppenelementen zu beobachten.

In Abbildung 6.6 sind die in den Batch- und Säulenversuchen erzielten Festphasenbeladungen in Abhängigkeit von der Oberflächengröße der jeweiligen Mineralphase dargestellt. Durch die einzelnen Punkte sind Trendlinien gezogen, die eine generelle Tendenz zeigen, dass die Festphasenbeladung mit der steigenden Größe der spezifischen Oberfläche zunimmt. Die Ergebnisse der Sorptionsversuche mit Calcit wurden getrennt betrachtet, da die erzielten hohen Beladungen nicht unbedingt auf die Sorptionseigenschaften des Calcits sondern eher auf die pH-bedingten Fällungsprozesse der Platingruppenelemente an der Calcit-Oberfläche zurückzuführen sind.

Erwartungsgemäß zeigen die Mn/Fe-Kiese und Kaolinit im Vergleich zu Feldspat und Quarz die höchsten Mineraloberflächenbeladungen für alle drei untersuchten Platingruppenelemente. Die etwas niedrigen Beladungen für das Quarz/Kaolinit-Gemisch im Säulenversuch (Abbildung 6.4) sind auf die Zusammensetzung des Gemisches zurückzuführen. Obwohl die Mn/Fe-Kiese eine deutlich höhere spezifische Oberfläche besitzen, sind die Beladungen für alle drei Platingruppenelemente an der Kaolinit-Oberfläche im Batchversuch etwas höher als im Versuch mit den Mn/Fe-Kiesen (Abbildung 6.3).

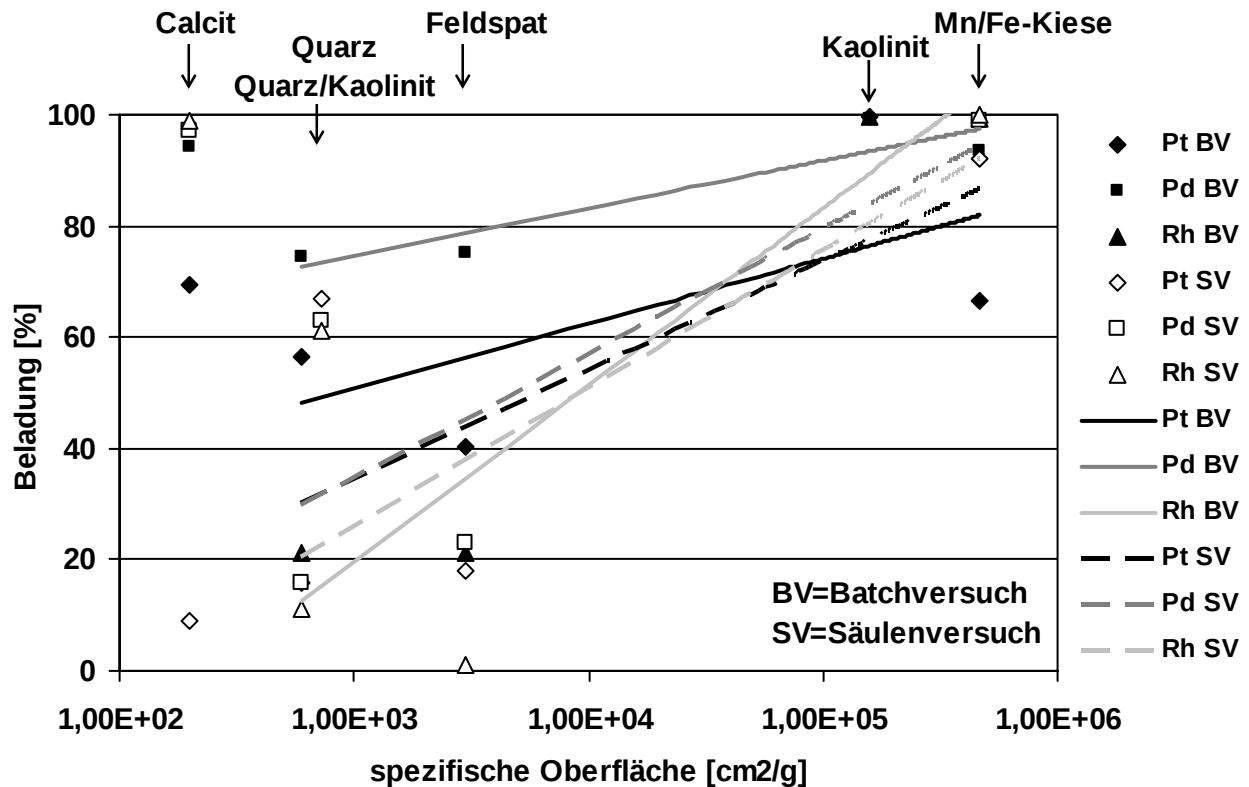


Abbildung 6.6: In Batch- und Säulenversuch erzielte Festphasenbeladungen in Abhängigkeit von der Oberflächengröße der fünf untersuchten Minerale

Demgegenüber wurde in einigen anderen Studien (SKERSTUPP ET. AL 1995, SKERSTUPP ET. AL 1996 und SKERSTUPP ET. AL 1998 IN ZEREINI 1997c) eine höhere Adsorptionskapazität der Mn/Fe-Oxide im Vergleich zu den Tonmineralen beobachtet. Die Untersuchungen basierten auf dem Sorptionsverhalten umweltrelevanter Platingruppenelemente (lösliche Chlorokomplexe und kolloidale Lösungen) gegenüber den Tonmineralen (Montmorillonit) und Mn/Fe-Oxiden. Sie zeigten eine 10-fach höhere PGE-Adsorption an der Oberfläche der Mn/Fe-Oxide als an der Oberfläche des Tonminerals Montmorillonit.

Das ganz andere Sorptionsverhalten der Mn/Fe-Kiese gegenüber dem Tonmineral Kaolinit in den vorliegenden Untersuchungen deutet daraufhin, dass die Sorptionsprozesse an Mineraloberflächen nicht nur von der Größe der spezifischen Oberfläche und ihrer Art, sondern auch von vielen anderen Parametern wie z.B. Ladungszustand der Oberfläche, Vorhandensein der unterschiedlich geladenen PGE-Spezies in der Lösung und pH-Wert der Lösung abhängig sind. Außerdem hat der unterschiedliche Kristallaufbau dieser zwei Tonminerale - Montmorillonit und Kaolinit - die PGE-Sorption beeinflusst.

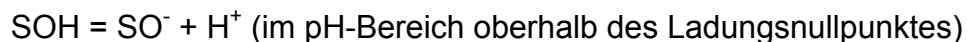
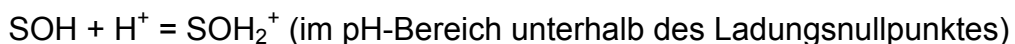
Trotzdem dass Calcit von den fünf untersuchten Mineralphasen die niedrigste spezifische Oberfläche aufweist, liegen die erzielten Festphasenbeladungen sowohl im Batch- als

auch im Säulenversuch relativ hoch. Die hohen Beladungen sind pH-bedingt auf die Lösungs- und Fällungsprozesse an der Mineraloberfläche des Calcits zurückzuführen.

Die festgestellte geringere Sorptionskapazität des Feldspats und des Quarzes entspricht auch den Beobachtungen von SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL (1998).

6.2.3 Oberflächenladung

Generell erfordert die Ionensorption an einer Oberfläche, dass die Oberfläche eine entgegengesetzte Ladung für diese Ionen aufweist. Die Ladung erzeugt ein elektrisches Feld, in das Ionen hineingezogen werden. Negative Ladung kann auf zwei Weisen entstehen: zum einen durch isomorphen Ersatz in der Kristallstruktur (permanente Ladung) und zum anderen durch die Dissoziation der H^+ -Ionen von OH^- - und OH_2 -Gruppen an der Oberfläche (variable Ladung). Die permanente Ladung gibt es praktisch nur bei Schichtsilikaten und sie ist von äußeren Bedingungen unabhängig. Die variable Ladung ist sehr stark pH-abhängig und kann bei einem gegebenen pH-Wert gleichzeitig negativ und positiv sein. Der pH-Wert, bei dem die Zahl negativ und positiv geladener Gruppen gleich ist, wird in der Bodenchemie Ladungsnullpunkt genannt. In diesem Punkt ist das elektrische Oberflächenpotential gleich Null und die Festphasenoberfläche hat in diesem Zustand minimale chemische Aktivität. Je höher der pH-Wert ist, desto höher ist die negative Ladung und die Kationenadsorption wird begünstigt. Und umgekehrt, je niedriger der pH-Wert, desto höher die positive Ladung der Oberflächen und es wird die Anionenadsorption begünstigt. Entsprechend folgenden Reaktionen wirkt sich die Änderung des pH-Wertes auf die Ladung der Oberfläche folgendermaßen aus (SOH bezeichnet die Festphasenoberfläche):



Der pH-Wert des Ladungsnullpunktes ist charakteristisch für jede bestimmte Festphase. Von den fünf untersuchten Mineralphasen kann nur bei dreien (Mn/Fe-Kiese, Kaolinit und zum kleinen Teil für Quarz) eine Ladung auf der Oberfläche entstehen, somit ist dieser Parameter nur für diese drei Festphasen relevant. Die Festlegungsprozesse an Feldspat- und Calcitmineralen werden durch andere Festphaseneigenschaften beeinflusst.

Nach Angaben von WAGNER (2001) haben die für Sorptionsversuche verwendeten Mn/Fe-Kiese einen Ladungsnullpunkt bei pH 8,5 bezogen auf die Fe-Phase und bei pH ~5,0 in Bezug auf die Mn-Phase. Entsprechend der Kenntnis, dass oberhalb des Ladungsnull-

punkts die Festphase negativ und unterhalb positiv geladen ist, besitzen die einzelnen Phasen der Mn/Fe-Kiese zwei pH-Bereiche mit gleicher Ladung und je einen pH-Bereich mit unterschiedlichen Ladungen, was in Abbildung 6.7 schematisch dargestellt ist.

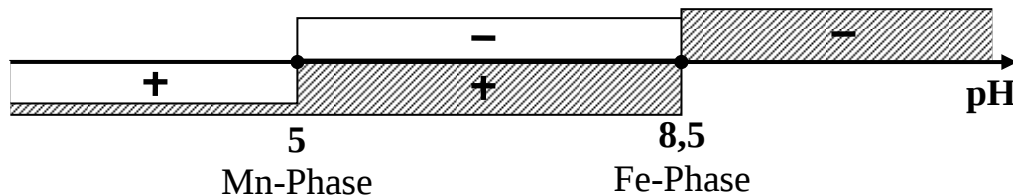


Abbildung 6.7: Ladungszustand der Mn/Fe-Kiesoberfläche in Abhängigkeit vom pH-Wert und Ladungsnullpunkt

Im sauren pH-Bereich unterhalb 5 sind beide Phasen positiv geladen. Bei pH 5 wird der Ladungsnullpunkt der Mn-Phase erreicht, wo die positive Ladung durch negative ausgeglichen wird und quasi null beträgt, demgegenüber bleibt die Fe-Phase noch bis pH 8,5 positiv geladen. Somit entsteht das gleichzeitige Vorhandensein der positiv und negativ geladenen Oberfläche der Mn/Fe-Kiese, wodurch die Vakanzen sowohl für Anionen- als auch für Kationensorption vorhanden sind. Oberhalb von pH 8,5 sind die Fe- und Mn-Phasen negativ geladen, was nur die Sorption der positiv geladenen Spezies an der Oberfläche möglich macht.

In dem Batch- und Säulenversuch mit Mn/Fe-Kiesen stellte sich bedingt durch die Festphase ein pH-Wert von 7,54 und 6,74 ein. Entsprechend der in den Lösungen in den Batch- und Säulenversuchen eingestellten pH-Werten (Tabelle 6.3) und der Erkenntnis über die Ladungsnullpunkte (WAGNER 2001) wird die Mn/Fe-Kiesoberfläche bei den in den Sorptionsversuchen herrschenden pH-Bedingungen gleichzeitig positive und negative Ladung tragen, was die Sorption der geladenen PGE-Komplexe an der Mn/Fe-Kiesoberfläche begünstigt. Die in den Sorptionsversuchen erzielten hohen Festphasenbeladungen für Mn/Fe-Kiese weisen daraufhin, dass die geladenen PGE-Spezies an der Mn/Fe-Kiesoberfläche gebunden sind, obwohl die Beladungen für Platin und Palladium im Batchversuch im Vergleich zum Säulenversuch etwas niedriger erscheinen, was auf das Vorhandensein der neutralen PGE-Spezies bei den gegebenen pH-Bedingungen zurückzuführen ist (siehe Kapitel 6.1.1).

Die relativ hohen Beladungen wurden auch in den Sorptionsversuchen mit Kaolinit erreicht. Tonminerale wie auch Oxide können je nach ihrer Kristallstruktur und Kristallchemie unterschiedliche Ladungsverhältnisse haben. Diese variieren durch die variable Ladung

der SiOH-, AlOH- und Al(OH)₂-Gruppen an den Kristallkanten. Kaolinit besitzt eine sehr niedrige permanente Ladung und einen niedrigen isomorphen Ersatz, hat aber trotzdem hohe Adsorptionskapazität gegenüber den Platingruppenelementen in den Sorptionsversuchen gezeigt.

Der Ladungsnullpunkt des Kaolinit liegt im Bereich um pH 4 (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1998). Die in den Sorptionsversuchen gemessenen pH-Werte lagen oberhalb des Ladungsnullpunktes (Tabelle 6.3). Bei diesen Bedingungen wurden Protonen von der Oberfläche in die Lösung überführt, woraus eine negative Ladung an der Kaolinit-Oberfläche resultierte. Mit steigendem pH-Wert nahmen die Negativität der Oberfläche und die damit verbundene Kationensorption zu. Somit ergaben sich entsprechend dem höheren pH-Wert höhere Festphasenbeladungen für alle drei untersuchten Platingruppenelemente im Batchversuch mit Kaolinit im Vergleich zum Säulenversuch mit der gleichen Mineralphase (Abbildung 6.3, 6.4). Bedingt durch die kontinuierliche Zufuhr der sauren Lösung wurde im Säulenablauf ein niedrigerer pH-Wert von 4,69 im Vergleich zu 6,09 für den Batchversuch mit Kaolinit gemessen, was die PGE-Sorption im Säulenversuch gesenkt hat. Es ist allerdings zu bemerken, dass die niedrigeren Beladungen im Säulenversuch mit Kaolinit nicht nur alleine an den sauren pH-Bedingungen lagen, sondern auch von anderen Parametern wie Feststoff/Lösungs-Verhältnisse und Reaktionskinetik beeinflusst waren.

Zu dem gleichen Schluss, dass die Ladung der Oberfläche bei der Adsorption eine wichtige Rolle spielt und ausschließlich durch den pH-Wert der Lösung beeinflusst wird, sind CHANTAWONG ET AL (2003) gekommen. Sie untersuchten die Adsorption der Schwermetalle (Cd²⁺, Cr³⁺, Cu⁺, Ni²⁺, Pd²⁺ und Zn²⁺) an dem Tonmineral Kaolinit im pH-Bereich von 1 bis 7. Insgesamt nahm die adsorbierte Menge aller Metalle mit Anstieg des pH-Wertes zu.

Quarz wird in der Literatur als ein Sorbent mit geringer (an Kanten und Brüchen) bis fehlender Sorption bezeichnet. Der Ladungsnullpunkt des Quarzes liegt im sehr sauren Bereich (pH 2...3,5). Davon ausgehend verlieren die sehr gering vorliegenden OH-Gruppen teilweise Protonen, was zu einer negativen Ladung der Oberfläche an diesen Positionen führt. In den Sorptionsversuchen mit Quarz hat sich der in der Lösung auf 4 eingestellte pH-Wert kaum verändert (Tabelle 6.3). Eine leichte Anhebung bis pH 4,39 im Batchversuch provozierte die Abspaltung der H⁺-Ionen von wenigen vorhandenen OH-Gruppen, wodurch die negative Ladung an der Oberfläche entstand, an denen die PGE gebunden waren. Die Festphasenbeladungen waren tatsächlich im Batchversuch mit Quarz um meh-

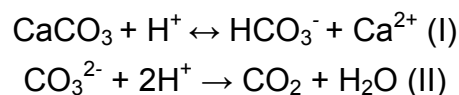
rere Prozent höher als im Säulenversuch. Gleichzeitig ist zu vermuten, dass für die erhöhten Beladungen die Verunreinigungs-komponenten des Quarzes verantwortlich sind. Nach Herstellerangaben (Firma Dorfner GmbH & Co) enthielt Quarz wenige zehntel Massenpro-zente an Al_2O_3 und Fe_2O_3 , die die PGE-Sorption im Versuch mit Quarz erhöhen könnten. Quarz alleine verhält sich eher inert gegenüber den Platingruppenelementen.

6.2.4 Pufferkapazität

Die Pufferung beruht auf einer Reihe von chemischen Reaktionen, bei denen die H^+ -Ionen reversibel oder irreversibel in eine undissoziierte Form überführt werden. Die Pufferreakti-onen im Boden laufen überwiegend an den Feststoffoberflächen ab. Diese unterscheiden sich in ihrer Pufferungskapazität und puffern in unterschiedlichen pH-Bereichen.

Für die Sorption der gelösten Ionen spielt die Pufferungskapazität im System „Sorbit-Sorbent“ eine wichtige Rolle. Sie beeinflusst durch pH-Änderung den Zustand der in der Lösung vorhandenen Spezies und den Ladungszustand der im System vorhandenen Fest-stoffe. Im Boden werden die einzelnen Puffersysteme im Laufe der Versauerung nachein-ander, wenn auch überlappend beansprucht. In Systemen mit einzelnen Mineralphasen hat die Pufferfähigkeit dieser einzelnen Festphasen einen Einfluss auf die im System Fest-stoff/Lösung ablaufenden Prozesse.

Die Pufferung durch Calcit findet im pH-Bereich zwischen 6,5 und 8,0 entsprechend der Reaktion (I) statt. Bei einem pH-Wert unter 5 in der Lösung werden zwei Protonen neutra-lisiert, was der Reaktion (II) entspricht. Diese Reaktion wird bei pH 5 vollständig nach rechts verlaufen und ist nicht umkehrbar. Der Haupt-pH-Bereich der Pufferung für Hydro-gencarbonat liegt zwischen 4,5 und 7.



Die Bindung der H^+ -Ionen aus der Lösung durch Calcit führt zur pH-Erhöhung, was die Fällungsprozesse unter Bildung von schwerlöslichen Carbonaten und/oder Hydroxiden auslösen kann. Diese Lösung/Fällungs-Vorgänge bestimmen die Festlegung und die Mo-bilität der gebundenen Metalle an der Calcitoberfläche (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1998).

Ein Einfluss der Puffereigenschaft der einzelnen Mineralphasen auf die Ionensorption wurde auch in der vorliegenden Arbeit in Sorptionsversuchen mit den Platingruppenele-

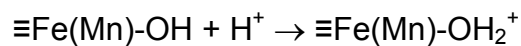
menten beobachtet. Der höhere Pufferungsgrad des Calcits hat eine starke Auswirkung auf die Sorption der einzelnen Platingruppenelemente ausgeübt. Die Pufferung durch Calcit provozierte eine Steigerung des pH-Werts in den Lösungen im Batchversuch von pH 4 (Ausgangslösung) auf pH 8,28 und im Säulenversuch auf einen durchschnittlichen im Säulenablauf gemessenen pH-Wert von 8,00. Die Erhöhung des pH-Wertes löste die Fällung bzw. Kopräzipitation der gelösten Platingruppenelemente aus, was die hohen erzielten Beladungen in den Sorptionsversuchen bestätigen (Abbildung 6.4). In den Batch- und Säulenversuchen mit Calcit wurden Palladium und Rhodium quantitativ aus der Lösung entfernt. Platin demgegenüber wurde deutlich langsamer und nur zu maximal 70 % im Batchversuch und zu einem ganz geringen Anteil von 10 % im Säulenversuch durch Calcit gebunden. Es konnte nicht geklärt werden, ob die gesamten gebundenen Platingruppenelemente tatsächlich an der Oberfläche des Calcits adsorbiert wurden oder ob möglicherweise eine eigene Festphase gebildet und/oder präzipitiert wird. In diesem Punkt besteht noch Untersuchungsbedarf.

Der Sorptionsverlauf an Calcit im Batchversuch (Abbildung 6.3) zeigte, dass die Adsorption nur in den ersten 10 Tagen sehr rasch verlief und es in den weiteren 60 Tagen nur zu einer geringen Zunahme der adsorbierten Menge (besonders bei Palladium und Rhodium) kam. Somit lässt sich vermuten, dass bei der Festlegung zwei verschiedene Prozesse stattfanden. Zuerst erfolgte eine rasche Bindung der Platingruppenelemente durch Adsorption und später eine langsamere Festlegung durch Fällung an der Oberfläche des Calcits. Die PGE-Festlegung an der Calcitoberfläche bestätigen die Ergebnisse der Synchrotronröntgenfluoreszenzanalyse. Die Ergebnisse der an dem Calcit-Korn durchgeführten Scans zeigten eine deutliche Akkumulation und eine relativ gleichmäßige Verteilung aller drei untersuchten Platingruppenelemente an der Calcitoberfläche, obwohl die gebundenen Platin-Gehalte erwartungsgemäß sehr niedrig sind (Abbildung 5.22).

Die Träger der variablen Ladung wie Oxide und Tonminerale sind im neutralen pH-Bereich teilweise mit Kationen belegt. Da die funktionellen Gruppen dieser Stoffe meist schwach sauer sind, werden sie bereits im schwach sauren pH-Bereich protoniert und tragen somit eine positive Ladung. Dadurch werden die Anionen als außer- oder innersphärische Komplexe aus der Lösung sorbiert. Im pH-Bereich oberhalb des Ladungsnullpunktes wird die Oberfläche negativ geladen, was die Kationensorption begünstigt. Somit wird in beiden Fällen ein Proton neutralisiert entweder durch Sorption des H^+ -Ions an der negativ geladenen Oberfläche oder durch Neutralisation eines gegen das sorbierte Anion ausgetausch-

ten OH^- -Ionen. Die Pufferreaktionen an variablen Ladungen verlaufen schnell und sind praktisch voll reversibel.

Da Kaolinit eine relativ kleine variable Ladung besitzt, ist der Beitrag zu den Pufferungsprozessen minimal. Bei den Mn/Fe-Kiesen kann die Pufferung nur durch Mn-Oxide und -Hydroxide erfolgen. Die Protonierung der Fe-Oxide und -Hydroxide ist wegen ihrer extrem geringen Löslichkeit erst bei sehr niedrigen pH-Werten (< 3) von Bedeutung. Im pH-Bereich oberhalb 3 werden sie kaum angegriffen. Demgegenüber sind die Mn-Oxide und -Hydroxide weniger stabil. Im pH-Bereich < 8 werden Protonen für die Reduktion verbraucht, weswegen Mangan in Lösung geht. Außerdem können Eisen-Oxide und -Hydroxide unterhalb ihres Ladungsnullpunkts zusätzliche Protonen entsprechend der Reaktion:



durch Sorption binden. Somit entsteht eine positiv geladene Oberfläche, welche Anionen aus der Lösung an sich zieht.

Der Einfluss der Pufferungskapazität der Mn/Fe-Kiese ist besonders im Säulenversuch bemerkbar. Der im Säulenablauf gemessene pH-Wert von 6,7 deutet daraufhin, dass die in der Ausgangslösung vorhandenen H^+ -Ionen durch die Festphase neutralisiert werden. Die Neutralisierung erfolgt wahrscheinlich durch die Anlagerung der Protonen an die Mn-Oxidoberfläche, wodurch diese eine positive Ladung erhält. Dafür sprechen die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion, in denen der größte Palladiumanteil der an Mn-Oxide gebundenen Fraktion festgestellt wurde (siehe Kapitel 5.3.3 Abbildung 5.16).

Durch kontinuierliche Zufuhr frischer saurer Lösung (pH 4) wurden die unteren Schichten des Säulenmaterials stärker angegriffen als die Schichten, die sich im oberen Säulenbereich befanden. Somit entstand ein pH-Gradient innerhalb der Säule, der sich von unten nach oben entwickelte. Dadurch herrschten unterschiedliche pH-Bedingungen in den unteren und den oberen Säulenbereichen, die einen Einfluss auf die PGE-Spezies in der Lösung und auf die Festphase selbst und somit auch auf die Sorptionsprozesse ausgeübt haben.

Feldspat und Quarz haben einen sehr niedrigen Pufferungsgrad und spielen somit bei den Pufferungsprozessen eine untergeordnete Rolle. Dies bestätigen die kaum veränderten pH-Werte der Ausgangslösung in den Sorptionsversuchen mit Feldspat und Quarz. Sie stiegen im Batchversuch mit Quarz von pH 4 auf 4,39 und auf 4,76 im Versuch mit Feld-

spat. In den Säulenversuchen mit diesen Mineralphasen stellte sich ein pH-Wert von 4,06 ein. Die etwas höhere Pufferung der Lösung durch Feldspat im Batchversuch kann aufgrund der chemischen Verwitterung des Feldspates entstehen. Beim Angriff der sauren Lösung in verdünnten Lösungen greifen die Protonen die Feldspat-Oberfläche an. Zunächst werden die K^+ -Ionen an der Oberfläche durch H^+ -Ionen ersetzt und gehen in Lösung. Erfolgt diese Reaktion in reinem Wasser, so bildet sich KOH an der Oberfläche, was sich an der alkalischen Reaktion einer Aufschlammung von Feldspatpulver in Wasser erkennen lässt. Die Protonenanlagerung schwächt die Si-O-Al-Bindung und führt zum Zerfall des Feldspatminerals. Als feste Produkte der hydrolytischen Spaltung der Kalifeldspäte bilden sich aus den ionaren und molekularen Zersetzungsprodukten SiO_2 , Aluminiumhydroxid und Kaolinit (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1998, WILD 1995). Somit entstehen neue Festphasen, die eigene Beiträge zur Neutralisierung der H^+ -Ionen leisten.

6.3 Wechselwirkungen bedingt durch die Mineralmischung

In natürlichen Böden stehen die an den Mineraloberflächen ablaufenden Prozesse in Zusammenhang mit den Eigenschaften der Mineralphasen des jeweiligen Bodens. Je nach Bodenzusammensetzung wird die eine oder andere Festphaseneigenschaft bedingt durch die Mineraloberflächen bei der Festlegung der sich in Bodenlösung befindenden Stoffe eine entscheidende Rolle spielen. Um mögliche gegenseitige Auswirkungen der verschiedenen Faktoren auf die Sorption der Platingruppenelemente an den gewählten fünf Mineralphasen zu untersuchen, wurden die Batchversuche mit Mineralgemischen der fünf gewählten Festphasen durchgeführt.

In Abbildung 6.8 sind die normierten Festphasenbeladungen der drei Platingruppenelemente dargestellt, die in den Batchversuchen mit verschiedenen Mineralgemischen erzielt wurden. Generell wurde mehr Palladium und Rhodium an den gemischten Mineralphasen adsorbiert als Platin, obwohl an einigen Gemischen die adsorbierten Palladium-Gehalte sich auch um 5-10 % voneinander unterscheiden. Bereits in den Batchversuchen mit den einzelnen Mineralphasen zeigte Platin im Vergleich zu Palladium und Rhodium die niedrigste Sorption an allen Festphasen außer Mn/Fe-Kiese, mit denen es vollständig aus der Lösung entfernt wurde (siehe Abbildung 6.3). In den Batchversuchen mit den Mineralgemischen bestätigte sich die Sonderstellung des Platins in Hinsicht auf die Festlegung an den gewählten Mineralphasen. Hier wurden auch die niedrigsten Festphasenbeladungen für alle untersuchten Mineralgemische für Platin festgestellt.

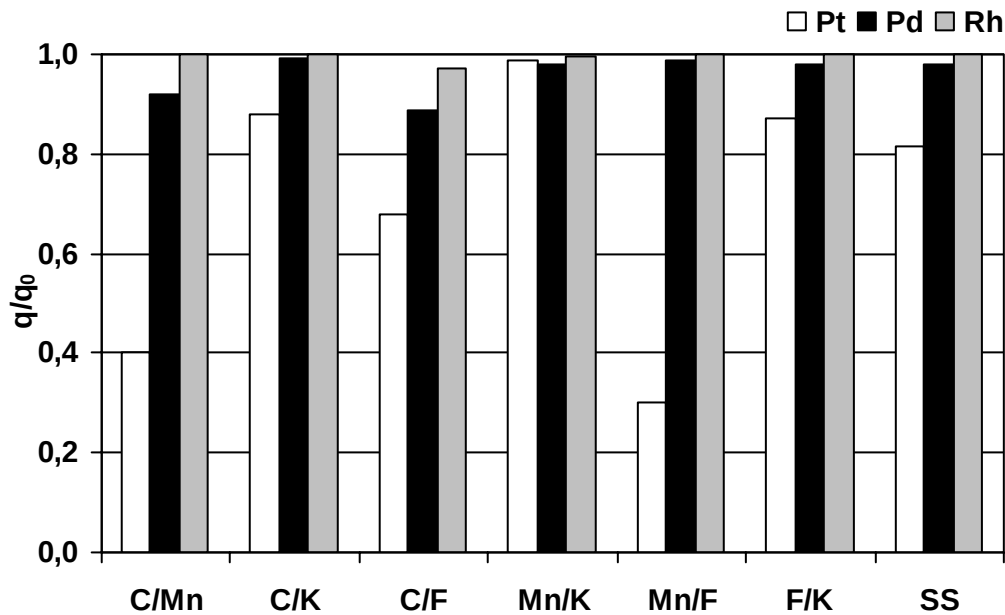


Abbildung 6.8: Normierte Festphasenbeladungen für Mineralgemische (C–Calcit, K–Kaolinit, F–Feldspat, Mn–Mn/Fe-Kiese, SB–synthetischer Boden)

In erster Linie wird die Sorptionskapazität der Mineralgemische durch ihre Zusammensetzung bestimmt. Die Ergebnisse der Batchversuche mit den Mineralgemischen zeigen, dass bei der Sorption dasjenige Mineral eine entscheidende Rolle spielt, das die höchste Sorptionskapazität besitzt. Somit sind die erzielten Festphasenbeladungen für die Mineralgemische mit Feldspat trotz seiner niedrigen Sorptionskapazität relativ hoch und ausschließlich den Festphasen Mn/Fe-Kiese, Kaolinit und Calcit zuzuschreiben. Außerdem sprechen dafür die niedrigen erzielten Festphasenbeladungen im Batchversuch mit reinem Feldspat, die eine geringere Sorptionskapazität dieser Mineralphase gegenüber den Platingruppenelementen noch einmal bestätigen.

Bedingt durch die höhere Sorptionskapazität der einzelnen Festphasen findet im Versuch mit Mn/Fe-Kies/Kaolinit-Gemisch eine vollständige Sorption aller drei Platingruppenelemente statt. Beide Minerale besitzen große spezifische Oberflächen und variable Ladung, und dadurch ein hohes Adsorptionsvermögen. Sogar Platin wurde mit dem Mn/Fe-Kies/Kaolinit-Gemisch vollständig aus der Lösung entfernt, was in den Versuchen mit den anderen Mineralgemischen nicht der Fall war.

Im System Feststoff/Lösung in den Versuchen mit den Calcit-Gemischen spielt einerseits der hohe Puffergrad des Calcits eine entscheidende Rolle bei der PGE-Sorption. Bedingt durch die Calcit-Pufferung stieg der pH-Wert der Lösung in diesen Versuchen bis zum basischen Bereich an (Tabelle 6.7), wodurch die Fällungsprozesse an der Calcit-Oberfläche provoziert wurden. Andererseits hat die pH-Wert-Erhöhung eine Auswirkung auf die zweite

Tabelle 6.6: Gehalte der einzelnen Minerale in den Mineralgemischen

Festphasen	Kaolinit [g]	Calcit [g]	Feldspat [g]
Mn/Fe-Kiese [g]	1,66 \ 3,34	1,12 \ 3,88	0,59 \ 4,41
Kaolinit [g]	-	1,82 \ 3,18	1,05 \ 3,95
Calcit [g]	-	-	1,57 \ 3,43

Festphase in den Calcit-Gemischen ausgeübt. Im Mn/Fe-Kies/Calcit-Gemisch wurden die Sorptionsprozesse an der Mn/Fe-Kiesoberfläche durch die Erhöhung des pH-Wertes begünstigt, da die Verschiebung des pH-Wertes in den basischen Bereich die Negativität der Oberflächenladung erhöht hat. Die gleiche Auswirkung der pH-Wert-Erhöhung ist für Kaolinit im Versuch mit dem Kaolinit/Calcit-Gemisch zu beobachten, obwohl die Festphasenbeladung für dieses Gemisch besonders für Platin deutlich höher war als im Versuch mit dem Mn/Fe-Kies/Calcit-Gemisch.

Die Zusammensetzung der Mineralgemische und die Festphasenverhältnisse spiegelten sich bei der pH-Wert-Einstellung in den Lösungen der Batchversuche mit den Mineralgemischen wieder. Die einzelnen Minerale in den Doppelmischungen hatten nicht die gleichen Massenanteile, sondern waren in einem relativen Verhältnis angepasst an das Vorkommen in typischen Böden zusammengesetzt. Die genauen Gehalte sind in Tabelle 6.6 zusammengestellt, wobei die ersten Zahlen in jedem Feld dem Gehalt des in der linken Spalte und die zweiten dem in der oberen Zeile angegebenen Minerals entsprechen.

Bedingt durch die Mineralphasen stellten sich in den Lösungen folgende pH-Werte ein, die in Tabelle 6.7 wiedergegeben sind. Zum Vergleich sind in der Tabelle auch die in den Batchversuchen mit den einzelnen Mineralphasen gemessenen pH-Werte dargestellt. Die Beeinflussung der Lösung durch Mischung verschiedener Festphasen ist eindeutig. So stellten sich in den Batchversuchen mit dem Calcit-Gemisch bedingt durch den höheren Pufferungsgrad des Calcits die pH-Werte in den Lösungen im basischen Bereich ein. Ein deutlich höherer Feldspatanteil im Feldspat/Calcit-Gemisch hat keinen Einfluss auf die pH-Wert-Einstellung bewirkt, da der Pufferungsgrad des Feldspats sehr niedrig ist.

Demgegenüber scheint im Mn/Fe-Kies/Feldspat-Gemisch der höhere Feldspatgehalt einen Einfluss auf die pH-Wert-Einstellung zu haben. In den Batchversuchen mit den einzelnen

Tabelle 6.7: In den Lösungen der Batchversuche mit den einzelnen Festphasen und Mineralgemischen eingestellte pH-Werte

Festphasen	einzeln	gemischt mit		
		Kaolinit	Calcit	Feldspat
Mn/Fe-Kiese	7,54	7,53	8,14	6,63
Kaolinit	6,09	-	8,22	6,12
Feldspat	4,76	-	7,82	-
Calcit	8,28	-	-	-
Quarz	4,39	-	-	-

Festphasen wurde ein höherer pH-Wert von 7,54 in der Lösung im Versuch mit Mn/Fe-Kiesen bestimmt als im Versuch mit dem Mn/Fe-Kies/Feldspat-Gemisch, in dem ein pH-Wert von 6,63 gemessen wurde.

Der synthetische Boden stellte ein gemischtes System aller fünf untersuchten Mineralphasen dar. Er enthielt 0,1 g Mn/Fe-Kiese, 0,2 g Kaolinit, 0,75 g Feldspat, 0,35 g Calcit und 3,6 g Quarz. Der pH-Wert in der Lösung lag bedingt durch die Mineralphasen im neutralen Bereich und betrug 6,98. Die erzielten Ergebnisse der Batchversuche mit den Doppelmischungen lassen folgende Rückschlüsse auf die PGE-Sorption im Versuch mit dem synthetischen Boden zu.

Hohe Festphasenbeladungen sind auf das Vorhandensein der Mn/Fe-Kiese und Kaolinit in synthetischem Boden zurückzuführen. Die pH-Wert-Einstellung im neutralen Bereich findet ausschließlich aufgrund des höheren Pufferungsgrads des Calcits statt. Bedingt durch den pH-Wert entstehen unterschiedlich geladene Oberflächen (siehe Kapitel 6.2.3), die die Sorption der positiv und negativ geladenen PGE-Spezies begünstigen. Der hohe Quarzanteil im synthetischen Boden leistet keinen Beitrag zur PGE-Sorption, da Quarz aufgrund seines Kristallaufbaus fast keine Adsorptionsplätze anzubieten hat und somit als ein inerte Sorbent zu betrachten ist. Auch Feldspat spielt keine große Rolle bei der PGE-Sorption, da er in wässrigen Lösungen durch Hydrolyse zerstört wird, wodurch andere feste Phasen entstehen, die möglicherweise einen Beitrag zur PGE-Sorption leisten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Sorptionsprozesse in gemischten Systemen von vielen verschiedenen Parametern beeinflusst werden, die in einem Zusammenhang

miteinander stehen. Vor allem spielen solche Festphaseneigenschaften wie die Größe der spezifischen Oberfläche, Ladungszustand und Pufferkapazität eine entscheidende Rolle. Von den fünf untersuchten Festphasen erfüllen Mn/Fe-Kiese, Kaolinit und Calcit diese Forderungen. Somit wird eine starke Akkumulation der untersuchten Platingruppenelemente in tonigen, kalkhaltigen Böden, die reich an Mn- und Fe-Oxide ist, auftreten.

6.4 Mobilisierbarkeit der Platingruppenelemente

Die Fixierung der gelösten Stoffe an den Mineraloberflächen und ihre Freisetzung stehen miteinander in Zusammenhang. Alle Parameter, die die Immobilisierung der gelösten Stoffe an den Mineraloberflächen steuern, sind auch für ihre Remobilisierung von großer Bedeutung. Somit spielen die in den Kapiteln 6.1 und 6.2 beschriebenen Einflussparameter auch bei der Mobilisierung der an ausgewählten Mineralphasen gebundenen Platingruppenelemente eine wichtige Rolle. Der Beitrag des einen oder anderen Parameters hängt vor allem von den Eigenschaften der jeweiligen Festphase ab und von der Zusammensetzung der Lösung, die mit dieser Festphase in Kontakt kommt.

6.4.1 Festphasenabhängige Mobilität

Die in Abbildung 5.13 – 5.15 dargestellten Ergebnisse zeigen die generelle Tendenz, dass die extrahierten Anteile der Platingruppenelemente in den Versuchen mit den Festphasen, die eine hohe Sorptionskapazität besitzen wie Mn/Fe-Kiese und Kaolinit, deutlich niedriger waren als für schwache Sorbente wie Quarz und Feldspat. Obwohl Calcit eine hohe Sorptionskapazität gegenüber den Platingruppenelementen in den Sorptionsversuchen gezeigt hat, sind die extrahierten Anteile im Extraktionsversuch mit Calcit generell höher als für Mn/Fe-Kiese und Kaolinit.

Da die hohe Sorptionskapazität der Mn- und Fe-Oxide und –Hydroxide auf ihre sehr große innere Oberfläche zurückzuführen ist, ist die hohe Bindungsstärke gegenüber den Platingruppenelementen auf die poröse Struktur dieser Mineralphasen zurückzuführen. Wie Modelluntersuchungen mit amorphen und kristallinen Eisenoxiden ergeben haben, wird die Bindungsstärke von Schwermetallen mit zunehmender Reaktionszeit immer stärker und dementsprechend die Mobilisierbarkeit immer geringer (GERTH & BRÜMMER 1983). Somit sind die extrahierten Anteile der drei Platingruppenelemente im Versuch mit den Mn/Fe-Kiesen für alle drei verwendeten Extraktionslösungen niedrig (siehe Abbildung 5.13

– 5.15), wobei sich für Palladium im Vergleich zu den beiden anderen untersuchten Platingruppenelemente die höchsten Extraktionsanteile ergeben haben. Die Versuchsdauer von 24 Stunden war offensichtlich nicht ausreichend, um die gebundenen Platingruppenelemente, besonders die an den inneren Oberflächen der Mn/Fe-Kiese gebunden waren, in Lösung zu bringen.

Die starke Bindung der Platingruppenelemente an die Mn/Fe-Kiese hängt auch mit dem Einbau dieser Elemente in die Oberflächenstruktur der Oxide zusammen. Eine deutliche Neigung der Platingruppenelemente zur Komplexbildung, die in der Literatur öfter erwähnt wird (CHRISTE 1997, HOLLEMAN 1995, COTTON 1982), ermöglicht die Bindung der in der Lösung vorhandenen Chloro-, Aquo- und Hydroxoverbindungen der PGE als außer- und innersphärische Komplexe an den geladenen Oxidoberflächen. Dabei ist es möglich, dass die bidentaten innersphärischen Komplexe mit der Mineraloberfläche gebildet werden, wodurch die Platingruppenelemente stark an der Oberfläche der Mn/Fe-Kiese zurückgehalten werden.

Da die Tonminerale wie auch die Oxide eine variable Ladung besitzen, können die Platingruppenelemente an der Kaolinit-Oberfläche auch in Form der oben beschriebenen Komplexe an der Mineraloberfläche gebunden werden. Die Bindungsstärke ist genauso groß, so dass in allen Extraktionsschritten im Versuch mit Kaolinit keine signifikanten PGE-Konzentrationen in den Extraktionslösungen bestimmt wurden. Etwas höhere extrahierte Anteile wurden nur im Extraktionsschritt mit NH_4NO_3 -Lösung für Palladium gemessen.

In den Extraktionsversuchen mit Calcit, Feldspat und Quarz erschienen die extrahierten Anteile für alle drei PGE im Vergleich zu Mn/Fe-Kiese und Kaolinit etwas höher und variieren je nach Festphase und Metall. Die Unterschiede in der Extrahierbarkeit der drei Platingruppenelemente an diesen drei Festphasen sind mehr auf die Zusammensetzung der Extraktionslösungen als auf strukturelle Unterschiede zurückzuführen.

6.4.2 Einfluss der Zusammensetzung der Extraktionslösungen

Die Zusammensetzung der Extraktionslösungen hat offensichtlich eine entscheidende Rolle in Bezug auf die Remobilisierung der an den Mineraloberflächen gebundenen Platingruppenelemente gespielt, da die extrahierten Anteile in Versuchen mit gleichen Festphasen aber mit verschiedenen Extraktionslösungen weit auseinander liegen.

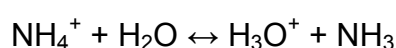
NH_4NO_3 -Lösung

Laut DIN V 19730 wird NH_4NO_3 -Lösung üblicherweise zur Beurteilung der Pflanzenbioverfügbarkeit von Schwermetallen in Extraktionsversuchen eingesetzt. In der vorliegenden Arbeit wurde diese Lösung zur Bestimmung der Mobilisierbarkeit und der davon abhängigen Bioverfügbarkeit der Platingruppenelemente verwendet.

Im Allgemeinen besteht die Funktion der NH_4NO_3 -Lösung im Austausch mit denen an den Mineraloberflächen gebundenen Kationen durch NH_4^+ -Ionen, die in großem Überschuss in der Lösung vorliegen. Durch die in den Sorptionsversuchen herrschenden pH-Wert-Bedingungen sind nur Palladium und zu einem geringen Teil auch zweiwertiges Platin an den negativ geladenen Mn/Fe-Kies- und Kaolinit-Oberflächen als positiv geladene Komplexionen gebunden (siehe Kapitel 6.1.1). Somit können diese durch NH_4^+ -Ionen ausgetauscht werden und gehen in Lösung. Da sich das Palladium in wässrigen Lösungen leichter als die beiden anderen in der Arbeit untersuchten Elemente hydrolisieren lässt, bildet es in einem breiteren pH-Wert-Bereich überwiegend positiv geladene Komplexionen und wird somit im Extraktionsversuch von allen untersuchten Mineraloberflächen am leichtesten in Lösung gebracht. So zeigt sich Palladium im Extraktionsversuch mit NH_4NO_3 -Lösung als mobilstes Platingruppenelement, obwohl für Rhodium im Versuch mit Quarz ein etwas höherer extrahierter Anteil im Vergleich zu Palladium und Platin festgestellt wurde (Abbildung 5.14).

Außerdem erzeugen Platin- und Rhodium-Komplexe aufgrund der höheren Wertigkeit des zentralen Ions im Vergleich zu Palladium deutlich stärkere Bindungen an der Mineraloberfläche. Durch Entstehung der bidentaten binuklearen innersphärischen Komplexe an der Mineraloberfläche (zwei Atome der Mineraloberfläche verbinden sich mit zwei Atomen des Metallkomplexes) werden Platin und Rhodium stärker als Palladium gebunden, welches eher mononuklear an der Mineraloberfläche fixiert ist. Dies erklärt auch eine höhere Mobilisierbarkeit von Palladium gegenüber Platin und Rhodium in den durchgeführten Extraktionsversuchen.

In chemischer Hinsicht gehört NH_4NO_3 -Lösung zu den schwachen Säuren und kann entsprechend der Reaktion:



die Protonen in wässrige Lösung liefern, die zu den Oxonium-Ionen weiter mit H_2O -Molekülen reagieren. Somit liegt der pH-Wert der NH_4NO_3 -Lösung im sauren Bereich. Die für die Extraktion vorbereitete 1 molare NH_4NO_3 -Lösung wies einen pH-Wert von 4,7 auf.

Die freigesetzten Protonen führen zur Sprengung der Bindungen zwischen den Mineraloberflächen und den an diesen Oberflächen gebundenen Metallkomplexen und somit werden diese Komplexionen von den Mineraloberflächen aufgelöst. Besonders leicht gehen solche Komplexionen in Lösung, die aufgrund der Festphaseneigenschaften sehr schwach an die Oberfläche gebunden werden. So sind die extrahierten Anteile in den Extraktionsversuchen mit schwachen Sorbenten wie Quarz und Feldspat deutlich höher als für starke Sorbente wie Mn/Fe-Kiese und Kaolinit.

Außerdem treten die in der Lösung erzeugten NH_3 und NH_4^+ -Ionen als N-Donatoren auf und mit den Platingruppenelementen, die eine sehr starke Neigung zur Komplexbildung haben, bilden sich N-haltige Komplexe in der Lösung. Somit erhöht sich die Affinität zur NH_4NO_3 -Lösung stärker als zur Mineralphase, was die Auflösung einzelner PGE-Komplexe von den Oberflächen der untersuchten Mineralphasen bewirkt. Es ist allerdings zu beachten, dass die komplexierende Wirkung eher für schwach gebundene PGE-Spezies zu erwarten ist.

Bei der Freisetzung der Platingruppenelemente von der Calcit-Oberfläche spielt offensichtlich die Pufferkapazität des Calcits eine wichtige Rolle. Die in die Lösung freigesetzten CO_3^{2-} - bzw. HCO_3^- -Ionen können die NH_4^+ -Ionen binden, was die Konzentration der NH_4^+ -Ionen in der Lösung verringert.

Im Extraktionsversuch mit Calcit im Vergleich zu den anderen Mineralphasen wurden die höchsten extrahierten Palladium-Anteile festgestellt. Dies deutet daraufhin, dass im Sorptionsversuch gebildeter Palladium-Niederschlag pH-bedingt aus leicht löslichen Palladium-Spezies besteht, die bereits mit einem schwach sauren Agens wie NH_4NO_3 in Lösung gebracht werden konnten.

Schneewasser

Das Schneewasser wurde in den Extraktionsversuchen als Ersatz für Regenwasser verwendet, um eine mögliche Remobilisierung der Platingruppenelemente von den Mineraloberflächen durch Niederschläge abzuschätzen. Im Allgemeinen enthalten die Niederschläge verschiedene Säuren wie H_2CO_3 , HNO_3 , H_2SO_4 und HCl . Ein Zeichen dafür, dass das für die Untersuchungen verwendete Schneewasser eher starke Säuren enthielt, war der gemessene pH-Wert von 4,02. Die mit dem Schneewasser extrahierten Anteile lagen für alle drei Platingruppenelemente und für die fünf untersuchten Mineralphasen etwas

niedriger als im Versuch mit NH_4NO_3 -Lösung, obwohl die Mobilitätsreihen der Elemente ähnlich waren.

Im Versuch mit den Mn/Fe-Kiesen und Kaolinit wurden mit dem Schneewasser keine signifikanten extrahierten Anteile gemessen. Nur der Palladium-Gehalt im Versuch mit den Mn/Fe-Kiesen ist wieder etwas höher, was offensichtlich auf die Auflösung der Mn-Oxide bei den sauren pH-Wert-Bedingungen zurückzuführen ist, wodurch die Palladium-Freisetzung ausgelöst wurde. In vorherigen Versuchen wurde mittels sequenzieller Extraktion nachgewiesen, dass nur Palladium nicht aber Platin und Rhodium an der Mn-Oxidoberfläche der Mn/Fe-Kiese gebunden ist (siehe Kapitel 5.3.3).

Erstaunlicherweise wurde Rhodium mit dem Schneewasser im Extraktionsversuch mit Quarz vollständig extrahiert. Die extrahierten Anteile überschritten sogar 100 %, was möglicherweise auf die Interferenzen bei der Ermittlung des an der Quarzoberfläche adsorbier-ten bzw. mit Schneewasser extrahierten Rh-Gehalts mittels HR-ICP-MS zurückzuführen ist, da diese Gehalte sehr nahe beieinander lagen (siehe Tabelle 9.4). Das Ausmaß derartiger Störungen ist sehr schwierig zu erfassen, da zur Gehaltsermittlung nur ein einziges Rh-Isotop (monobar) verwendet wird.

Huminstoffreiches Wasser

Im Boden sind außer den anorganischen Bestandteilen auch organische vorhanden, die durch Absterben der pflanzlichen und tierischen Stoffe entstehen. Ihre chemische Zusammensetzung variiert stark und hängt weitgehend von ihrer Herkunft ab. Zu den biologisch schwer abbaubaren Stoffen natürlicher Herkunft gehören Huminstoffe - eine Vielzahl von hochmolekularen organischen Verbindungen mit sehr unregelmäßigem Strukturaufbau. Die Huminstoffe sind für den Transport und die Verteilung der Schwermetalle in der Umwelt von großer Bedeutung. Sie lagern reversibel Ionen und Moleküle aus der Bodenlösung an und setzen diese Ionen bei bestimmten Bedingungen wieder frei (WILD 1995).

Die Huminstoffe tragen zahlreiche Säuregruppen, von denen die Carboxylgruppen (COOH) und phenolische OH-Gruppen die mengenmäßig größte Bedeutung haben. Somit liegt der pH-Wert des huminstoffreichen Wassers im sauren pH-Bereich (in diesem Versuch bei pH 4,53). In Tabelle 6.8 sind die funktionellen Gruppen der Huminstoffe dargestellt, die für die Komplexbildung der Metallionen eine wichtige Rolle spielen. Die Fixierung der Platingruppenelemente an den Huminstoffen wird hauptsächlich durch Komplexbildung

mit N- und S-haltigen funktionellen Gruppen stattfinden, sofern sich diese Gruppen in günstiger Position befinden (HOLLEMAN 1995).

In den Extraktionsversuchen mit HS-Wasser wurde eine mögliche Freisetzung der an den fünf untersuchten Mineralphasen gebundenen Platingruppenelemente in Anwesenheit von Huminstoffen untersucht. Die in Abbildung 5.13 dargestellten Ergebnisse zeigen eine niedrige Extrahierbarkeit der drei untersuchten Platingruppenelemente in den Versuchen mit Mn/Fe-Kiesen und Kaolinit. In den Versuchen mit den drei anderen Festphasen (Calcit, Feldspat und Quarz) wurden deutlich höhere extrahierte Anteile für Platin und Rhodium festgestellt, jedoch waren für Palladium die extrahierten Anteile genauso niedrig.

Ein sehr niedriges remobilisierendes Potential der Platingruppenelemente durch HS-Wasser im Versuch mit den Mn/Fe-Kiesen und Kaolinit ist auf die Aggregation zwischen den Huminstoffen und den Mineralphasen zurückzuführen. Die an Mn/Fe-Kiesen und Kaolinit gebundenen Platingruppenelemente treten in Interaktion mit den funktionellen Gruppen der an den Mineraloberflächen gebundenen Huminstoffe und werden dadurch noch stärker an den Mineraloberflächen gebunden. Ein ähnliches mobilisierendes PGE-Verhalten wurde in den zwei vorherigen Extraktionsschritten - mit Schneewasser und NH_4NO_3 -Lösung – in Versuchen mit Mn/Fe-Kiesen und Kaolinit beobachtet. Dies spricht dafür, dass die Zusammensetzung der Extraktionslösung für die PGE-Freisetzung von den Festphasen, die eine sehr hohe Adsorptionskapazität besitzen, nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Eine effektive Immobilisierung der Platingruppenelemente (Pt, Pd und Rh) durch Huminstoffe haben auch MENZEL ET. AL (2001) beobachtet. PGE-Chloride und -Nitrate wurden innerhalb einer Woche aus einer huminstoffreichen wässrigen Lösung (pH 4-5) zu 50 % entfernt. Ein starkes akkumulierendes Potential der Mn/Fe-Kiese und von Kaolinit gegenüber den Huminstoffen wurde auch in der Arbeit von HODEL ET AL. (1995) bestätigt. Sie untersuchten die Kinetik der Gleichgewichtseinstellung zwischen diesen Mineralphasen und dem Hohlohseewasser (DOC=6,5 mg/l; pH=4,6). In Versuchen mit beiden Festphasen fand bereits innerhalb der ersten Stunden ein schneller Rückgang der DOC-Konzentration statt. Der Rückgang verlief ähnlich, jedoch wurde für Kaolinit ein deutlich höheres Ausmaß erreicht. Ein biologischer bzw. photochemischer Abbau oder eine Sorption an der Gefäßwand wurden ausgeschlossen.

Ein wenig erhöhte extrahierte Palladium-Anteile im Versuch mit den Mn/Fe-Kiesen im Vergleich zu den beiden anderen Platingruppenelementen können an der Bildung der lösli-

chen Komplexe zwischen Palladium und den Fulvosäuren der Huminstoffe liegen. Die Fulvosäuren sind die löslichen Bestandteile der Huminstoffe, die im Vergleich zu den Huminsäuren (schwerlöslicher Bestandteil der Huminstoffe) ein niedrigeres Molekulargewicht haben und eine höhere negative Ladung besitzen. Da Palladium in Form von positiv geladenen Aquo- und Hydroxokomplexe an den negativ geladenen Mn/Fe-Kies- und Kaolinit-Oberflächen gebunden wurde (siehe Kapitel 6.1.1), können die gebundenen Palladium-Spezies in Interaktion mit den negativ geladenen Fulvosäuren treten, wodurch Palladium in Lösung geht. WOOD (1996) hat bereits in seinen Untersuchungen beobachtet, dass Palladium analog zu den löslichen Komplexen mit Acetat-, Oxalat- und Phtalat-Liganden auch lösliche Komplexe mit den Fulvosäuren der Huminstoffe bilden kann.

Tabelle 6.8: Funktionelle Gruppen der Huminstoffe, die für die Komplexierung von Metallionen wichtig sind (aus FRIMMEL & GEYWITZ 1983)

Strukturformel	Bezeichnung	Strukturformel	Bezeichnung
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{COOH} \\ \end{array}$	Carboxylgruppe	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ -\text{C}-\text{OH} \\ \end{array}$	Hydroxysäuren
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{OH} \\ \diagdown \end{array}$	Phenolische Hydroxylgruppe	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{C}- \\ \diagup \quad \end{array}$	Ketosäuren
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{OH} \\ \end{array}$	Alkoholische Hydroxylgruppe	$\begin{array}{c} \text{SH} \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{C}- \\ \diagup \quad \end{array}$	Thiacarboxygruppen
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$	Ketogruppe	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \diagup \text{N}-\text{C}- \\ \end{array}$	Aminosäuren
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{NH}_2 \\ \end{array}$	Aminogruppe	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \text{C}-\text{N} \diagdown \text{OH} \end{array}$	Hydroxamsäuren
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{SH} \\ \end{array}$	Mercaptogruppe	$\begin{array}{c} \text{SHNH}_2 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \end{array}$	Thiaminogruppen

In den Versuchen mit HS-Wasser für die Mineralphasen Calcit, Feldspat und Quarz wurden deutlich höhere extrahierte Anteile für Platin und Rhodium im Vergleich zu den Mn/Fe-Kiesen und Kaolinit festgestellt (Abbildung 5.13). Die extrahierten Palladium-Anteile sind jedoch deutlich niedriger. Somit bestätigt sich die höchste Mobilisierbarkeit des Palladiums, die in den Versuchen mit den beiden anderen Extraktionslösungen festgestellt wurde, in diesem Versuch nicht. Die Anwesenheit von Huminstoffen hat anstatt der remobilisierenden eine immobilisierende Wirkung auf das Palladium ausgeübt. Ein möglicher Grund dafür ist die Bildung von schwerlöslichen Komplexen zwischen den gebundenen Palladium-Spezies und den Huminsäuren der Huminstoffe, da die Huminsäuren schwerlöslich sind und sich im sauren pH-Bereich niederschlagen.

Aus welchem Grund gerade Palladium im Versuch mit HS-Wasser eine so niedrige Mobilisierbarkeit gezeigt hat, ist noch unklar. Offensichtlich liegt es an der unterschiedlichen Affinität der drei Platingruppenelemente zu den Huminstoffen, so dass die Prozesse, die zur PGE-Komplexierung an den Huminstoffen führen, für Palladium im Vergleich zu Platin und Rhodium ganz anders verlaufen. Außerdem könnten die Unterschiede in der Löslichkeit der gebildeten Humate (Komplexe zwischen den PGE und Huminsäuren) dazu beigetragen haben. Platin und Rhodium haben anscheinend die gleiche Affinität zu den Huminstoffen, da die desorbierten Gehalte dieser beiden Elemente im Versuch mit HS-Wasser einen ähnlichen Wert erreicht haben.

7 Zusammenfassung

Mit Einführung der katalytischen Abgasreinigung bei Ottomotoren begann eine intensive wissenschaftliche Diskussion über mögliche Emissionen von Platingruppenelemente sowie über ihre eventuelle negative Auswirkung auf die Umwelt. Viele Forschungsgruppen, die im Bereich „Edelmetallimmission“ arbeiten, stellten Fragen zu Menge, Größe und Verteilung der emittierten Platingruppenelemente, zur Bioverfügbarkeit, zur Aufnahme und zum Transfer in den Nahrungskreislauf sowie zu ihrem toxikologischen und allergenen Potential. Trotz vieler Untersuchungen ist noch wenig bekannt, was passiert wenn die emittierten Platingruppenelemente mit Bodenmineralen in Kontakt treten: welcher Anteil wird gebunden und wie viel steht mobil zur Verfügung?

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, das Retardations- und Mobilisierungsverhalten der wasserlöslichen Platingruppenelemente (Platin, Palladium und Rhodium) an einigen typischen Bodenmineralen zu charakterisieren. Als Mineralphasen standen dafür Mn/Fe-Kiese, Kaolinit, Calcit, Kalifeldspat und Quarz zur Verfügung. Für die Beurteilung der Mobilisierbarkeit der Platingruppenelemente wurden zwei in der Natur vorkommende Lösungen – Schnee- und Hohlohseewasser – verwendet. Zur Feststellung der Pflanzenbioverfügbarkeit wurde NH_4NO_3 -Lösung eingesetzt.

Aus den Ergebnissen der Batch- und Säulenversuche geht hervor, dass Feldspat und Quarz im Vergleich zu den Mn/Fe-Kiesen, Kaolinit und Calcit ein deutlich geringeres Sorptionsvermögen für Platin, Palladium und Rhodium aufweisen. Die festgestellte geringere Sorptionskapazität der Feldspat- und Quarzminerale entspricht der Kenntnis über das Sorptionsverhalten dieser beiden Minerale. Ein höheres Adsorptionsvermögen des Kaolinit und der Mn/Fe-Kiese ist in erster Linie auf die deutlich höheren spezifischen Oberflächen und auf das Vorhandensein der permanenten und variablen Ladung an den Mineraloberflächen zurückzuführen. Bei der Festlegung der Platingruppenelemente an der Calcitoberfläche spielt die starke pH-Anhebung eine entscheidende Rolle, die durch Puffereigenschaften des Calcits verursacht wird. Dadurch ist neben der Sorption auch die Fällung der hydroxidischen und carbonatischen PGE-Spezies an Calcitminerale möglich.

Auffällige Unterschiede im Sorptionsverhalten der drei Platingruppenelemente in Versuchen mit verschiedenen Mineralphasen sind auf den Zustand der in der Lösung vorliegenden Spezies dieser Elemente zurückzuführen. Bedingt durch die Hydrolyseeigenschaften der einzelnen Platingruppenelemente bildeten sich in der Lösung bei gleichen pH-

Bedingungen verschiedene Komplexe, die sich je nach Element in Struktur, Größe und Ladung unterscheiden. Dabei kam es zur Konkurrenz um die Bindungsplätze zwischen den gleichgeladenen aber unterschiedlich großen PGE-Komplexen, was das Sorptionsausmaß der einzelnen Elemente stark beeinflusst hat.

Die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion mit den Mn/Fe-Kiesen haben die Auswirkung der unterschiedlichen Ladungsverhältnisse der Festphase und der in der Lösung vorliegenden Spezies auf die PGE-Sorption gezeigt. Die positiv geladenen Palladium-Komplexe, die pH-bedingt in der Lösung im Sorptionsversuch mit den Mn/Fe-Kiesen entstanden, wurden überwiegend an der negativ geladenen Oberfläche der Mn-Oxide gebunden. Demgegenüber wurden die bei den gleichen pH-Bedingungen gebildeten negativ geladenen Platin- und Rhodium-Komplexe ausschließlich in der Fe-Oxiden Fraktion festgestellt, die eine positive Ladung an der Oberfläche trugen.

Die Untersuchungen der räumlichen Verteilung der Platingruppenelemente innerhalb der einzelnen Mineralkörner der Mn/Fe-Kiese mittels Synchrotronröntgenfluoreszenzanalyse (SyRFA) haben gezeigt, dass Palladium im Vergleich zu den beiden anderen Platingruppenelementen deutlich kleinere Komplexe in wässrigen Lösungen bildet. Somit wurden Palladium-Komplexe nicht nur an der Oberfläche gebunden, sondern diffundierten in die Poren der Mn/Fe-Kiese und wurden dort zurückgehalten. Dies war an den höheren Palladium-Gehalten im Inneren der Mn/Fe-Kiesbeschichtung zu erkennen.

Die Beeinflussung der PGE-Sorption bedingt durch die Mischung verschiedener Minerale wurde in den Batchversuchen mit Mineralgemischen festgestellt. Bei der Sorption in gemischten Systemen spielen vor allem solche Festphaseneigenschaften wie die Größe der spezifischen Oberfläche, Ladungszustand und Pufferkapazität eine entscheidende Rolle. Somit wiesen die Doppelmischungen mit den Festphasen wie Mn/Fe-Kiesen, Kaolinit und Calcit eine hohe Sorptionskapazität gegenüber den Platingruppenelementen auf.

Die hohen Festphasenbeladungen im Versuch mit dem synthetischen Boden sind auf das Vorhandensein der Mn/Fe-Kiese und des Kaolinit zurückzuführen. Die pH-Einstellung im neutralen Bereich in diesem Versuch fand ausschließlich aufgrund des höheren Pufferungsgrads des Calcits statt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Festlegung der Platingruppenelemente an verschiedenen Bodenminerale in erster Linie von der geochemischen Zusammensetzung des Bodens abhängt und durch die Eigenschaften der vorhandenen Mineralphasen be-

dingt wird. Aufgrund der durchgeführten Untersuchungen wird eine starke Akkumulation der Platingruppenelemente im tonigen, kalkhaltigen Boden, der reich an Oxide und Hydroxide ist, auftreten. Die Bindung der Platingruppenelemente an Bodenminerale wird durch eine pH-Erhöhung und die damit verbundenen Fällungsprozesse verstärkt, somit wird die PGE-Akkumulation durch die Anwesenheit des Calcits im Boden begünstigt.

Die durchgeführten Extraktionsversuche haben gezeigt, dass die gebundenen Platingruppenelemente von den Mineralphasen mit niedriger Sorptionskapazität wie Feldspat und Quarz deutlich leichter mobilisiert werden als von den Festphasen mit einer hohen Sorptionskapazität wie Mn/Fe-Kiese und Kaolinit. Die Mobilisierbarkeit der Platingruppenelemente von der Calcitoberfläche ist offensichtlich von der Löslichkeit der ausgefallenen Stoffe abhängig und hängt mit den Puffereigenschaften des Calcits zusammen.

Die extrahierten Anteile an Platin, Palladium und Rhodium im Versuch mit Calcit lagen in der gleichen Größenordnung wie in den Versuchen mit Feldspat und Quarz. Sehr niedrige extrahierte Anteile in den Versuchen mit Mn/Fe-Kiesen und Kaolinit deuten auf eine höhere Bindungsstärke dieser zwei Mineralphasen gegenüber den Platingruppenelementen im Vergleich zu den drei anderen untersuchten Mineralen hin.

Palladium hat sich als das mobilste Element in den Extraktionsversuchen mit Schneewasser und NH_4NO_3 -Lösung gezeigt, obwohl die extrahierten Rhodium-Anteile ausnahmsweise in den Versuchen mit Quarz höher als für Palladium waren. Dies deutet auf die höhere Bioverfügbarkeit des Palladiums im Vergleich zu Platin und Rhodium. Im Versuch mit huminstoffreichem Wasser wurden relativ niedrig extrahierte Anteile aller drei Platingruppenelemente festgestellt. Platin und Rhodium wiesen in diesem Versuch eine etwas höhere Mobilisierbarkeit im Vergleich zu Palladium auf.

Ein sehr niedriges remobilisierendes Potential der Platingruppenelemente durch huminstoffreiches Wasser im Versuch mit den Mn/Fe-Kiesen und Kaolinit ist auf die mögliche Aggregation zwischen den Huminstoffen und den zwei Mineralphasen zurückzuführen. Die an den Oberflächen der Mn/Fe-Kiese und Kaolinit gebundenen Platingruppenelemente treten in Interaktion mit den funktionellen Gruppen der an den Mineraloberflächen gebundenen Huminstoffe und werden dadurch noch stärker an den Mineraloberflächen gebunden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Remobilisierung der gebundenen Platingruppenelemente im Boden im sauren pH-Bereich möglich ist. Als eventuelle remobilisie-

rende Reagenzien können saurer Regen, Wasseraufstau oder Versauerung der Bodenlösung durch anthropogene Einflüsse in Betracht gezogen werden. Die im Boden vorhandenen Huminstoffe tragen eher zur Immobilisierung der Platingruppenelemente bei, da diese im Boden an den Oxiden und Tonmineralen gebunden sind.

Die in der vorliegenden Arbeit erzielten Ergebnisse sind für die Beurteilung der Bioverfügbarkeit der Kfz-emittierten Platingruppenelemente bedeutsam. Es lagen bisher nur einzelne Untersuchungen vor, die das Sorptionsverhalten der Platingruppenelemente an synthetisierten Fe-Oxiden und Tonmineralen wie Montmorillonit untersucht haben. Demgegenüber wurde in dieser Arbeit das Sorptionsverhalten der wasserlöslichen Platingruppenelemente an mehreren in der Natur vorkommenden typischen Bodenmineralen wie Mn/Fe-Kiese, Kaolinit, Calcit, Feldspat und Quarz überprüft.

Es wurden bisher bereits zahlreiche Extraktionsversuche mit Boden- und Straßenstaubproben zur Feststellung der Mobilisierbarkeit und der damit verbundenen Bioverfügbarkeit der Kfz-emittierten Platingruppenelemente durchgeführt und veröffentlicht. Sehr niedrige PGE-Gehalte in den natürlichen Proben und die Problematik der PGE-Bestimmung mittels ICP-MS aufgrund des Matrixeffekts haben dabei viele Schwierigkeiten gebracht.

Um die Matrixeffekte zu reduzieren wurde in der vorliegenden Arbeit mit einzelnen Mineralen des Bodens gearbeitet, die mit den Platinmetallen belastet wurden. Außerdem wurden die Platingruppenelemente absichtlich in ausreichend hohen Konzentrationen in den Sorptionsversuchen eingesetzt.

Durch Anwendung der in der Natur vorkommenden Extraktionsagenzien wie Schneewasser und huminstoffreiche Lösung wurden die Extraktionsversuche möglichst ähnlich den natürlichen Bedingungen durchgeführt.

Dadurch dass in den Säulenversuchen mit den Mn/Fe-Kiesen und Calcit relativ hohe Festphasenbeladungen erzielt wurden, war es möglich, die räumliche Verteilung der Platingruppenelemente innerhalb der einzelnen Körner dieser beiden Mineralphasen mittels SyRFA zu untersuchen. Aufgrund der sehr niedrigen PGE-Gehalte und ihrer inhomogenen Verteilung in den Bodenproben und Straßenstäuben war es bisher nicht möglich, die Platingruppenelemente mittels Feststoffanalytik zu charakterisieren. Die erfolgreichen Untersuchungen dieser Arbeit leisten somit einen kleinen Beitrag zur Charakterisierung der Kfz-emittierten Platingruppenelemente.

8 Literaturverzeichnis

- ALT, F., BAMBAUER, A., HOPPSTOCK, K., MERGLER, B., TOLG, G. (1993): Platinum traces in airborne particulate matter. Determination of whole content, particle size distribution and soluble platinum. *Fresenius J. Anal. Chem.* **346**: 693-696.
- ARTELT, S., KOCK, H., KÖNIG, H.P., LEVSEN, K., ROSNER, G. (1999): Engine dynamometer experiments: platinum emissions from differently aged three-way catalytic converters. *Atmos. Environ.* **33**: 3559-3567.
- AZAROUAL, M., ROMAND, B., FREYSSINET, P., DISNAR, J.-R. (2001): Solubility of platinum in aqueous solutions at 25°C and pHs 4 to 10 under oxidizing conditions. *J. Geochim. Cosmochim. Acta* **65 (24)**: 4453-4466.
- BECK, G. (1995): *Edelmetall-Taschenbuch*. Heidelberg.
- BEGEROW, J. & DUNEMANN, L. (1999): Anwendung der Sektorfeld-ICP-MS zur Bestimmung der Hintergrundbelastung der Bevölkerung mit Platinmetallen. In Zereini, F. & Alt, F. (1999): *Emissionen von Platinmetallen : Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz*. Berlin. S.3.
- BEYER, J.M., ZEREINI, F., ARTELT, S., URBAN, H. (1998): Platinkonzentrationen in Staubproben aus Frankfurt am Main und Umgebung. In Zereini, F. & Alt, F. (1999): *Emissionen von Platinmetallen : Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz*. Berlin. S.131.
- BOWLES, J.F.W., GIZE, A.P., VAUGHAN, D.N., NORRIS, S.J. (1995): Organic controls on platinum-group element (PGE) solubility in soils: initial data. – *Chron. Rech. Min.* **520**: 65-73.
- CHANTAWONG, V., HARVEY, N.W., BASHKIN, V.N. (2003): Comparison of heavy metal adsorptions by Thai kaolin and ball clay. *Water, Air and Soil Pollution*. **148**: 111-125.
- CHAO, T.T. & THEOBALD, P.K. (1976): The significance of secondary iron and manganese oxides in geochemical exploration. *Econ. Geol.* **71**:1560-1569.
- CHRISTE, H.R. (1997): *Chemie*. Frankfurt am Main.
- COTTON, F.A. (1982): *Anorganische Chemie*. Weinheim.

- Cubelic, M., Pecoroni, P., Schäfer, J., Eckhardt, J.D., Berner, Z., Stüben, D. (1997): Verteilung verkehrsbedingter Edelmetallemissionen in Böden. UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. **9**: 249-258.
- DIERKING, S. (2003): Analyse von Platinmetallgruppenelementen (Pt, Pd, Rh) in Böden und Bewertung ihres Gefährdungspotentials. – Diplomarbeit Universität Hannover.
- DIN V 19736 Säulenversuche.
- DIN V 19730 Extraktion mit Ammoniumnitrat
- ECKHARDT, J-D., SCHÄFER, J. (1997): PGE-Emissionen aus Kfz-Abgaskatalysatoren. In Matschullat, J. Geochemie und Umwelt: Relevante Prozesse in Atmo-, Pedo- und Hydrosphäre.
- EK, K.H., MORRISON, G.M., RAUCH, S. (2004): Environmental routes for platinum group elements to biological materials – a review. Sci. Total. Environ. **334-335**: 21-38.
- ELY, J.C., NEAL, C.R., KULPA, C.F., SHNEEGURT, M.A., SEIDLER, J.A., JAIN, J.C. (2001): Implications of platinum-group element accumulation along US roads from catalytic-converter attrition. Environ. Sci. Technol. **35**: 3816-3822.
- FLIEGEL, D. (2003): Gehalte, Mobilität und Bindungsform von Kfz-emittiertem Platin in Straßensedimenten mittels sequentieller Extraktion, ICP-MS und oberflächenselektiver Analytik im Vergleich zu typischen urbanen Schwermetallen. – Diplomarbeit Universität Karlsruhe.
- FLIEGEL, D., BERNER, Z., ECKHARDT, D., STÜBEN, D. (2004): New date on the mobility of Pt emitted from catalytic converters. Anal. Bioanal. Chem. **397**: 131-136.
- FRIMMEL, F.H & GEYWITZ, J. (1983): Zur koordinativen Bindung von Metallionen an Gewässerhuminstoffe. Frez. Z. Anal. Chem. **316**: 582-588.
- FULLER, C.C. & DAVIS, J.A. (1987): Process and kinetics of Cd(II) sorption by calcareous aquifer sand. J. Geochim. Cosmochim. Acta **51**: 1491-1502.
- GERTH, J. & BRÜMMER, G. (1983): Adsorption und Festlegung von Nickel, Zink und Cadmium durch Goethit (α-FeOOH). Frez. Z. Anal. Chem. **316**: 616-620.
- GOLDBERG, R.N. & HEPLER, L.G. (1968): Thermochemistry and oxidation potentials of the platinum group metals and their compounds. Chem. Rev. **68**: 229-257.

- HANN, S., KOLLENSPERGER, G., KANITSAR, K., STINGLER, G. (2001): ICP-SFMS determination of palladium using IDMS in combination with on-line and off-line matrix separation. *J. Anal. At. Spectrom.* **16**: 1057-1063.
- HODEL, M. (1994): Untersuchungen zur Festlegung und Mobilisierung der Elemente As, Cd, Ni und Pb an ausgewählten Festphasen unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses von Huminstoffen. - Dissertation Universität Karlsruhe.
- HODEL, M., HUBER, L., LEHMANN, M., LENSING, H.J., HERRING, B., FRIMMEL, F.H., PUCHELT, H. (1995): Quantitative Wechselwirkungen zwischen Metallen und Mineralphasen unter Berücksichtigung des Einflusses natürlicher, organischer Wasserinhaltsstoffe und Modellierung des Stofftransports im Grundwasser. - Abschlußbericht des fachübergreifenden Gemeinschaftsprojektes in den Ingenieurwissenschaften. Universität Karlsruhe.
- HOLLEMAN, A.F. (1995): Lehrbuch der anorganischen Chemie. Berlin.
- JARVIS, K.E., GRAY, A.L., HOUK, R.S. (1992): Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry. London.
- JARVIS, J.K. (2001): Temporal and Spatial Studies of Autocatalyst-Derived Platinum, Rhodium, and Palladium and Selected Vehicle-Derived. Trace Elements in the Environment. *Environmental Science & Technology* **35(6)**: 1031-1036.
- JASMUND, K. (1993): Tonminerale und Tone : Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt. Darmstadt.
- JOCHUM, K.P., DINGWELL, D.B., ROCHOLL, A., STOLL, B., HOFMANN, A.W., BECKER, S., BESMEHN, A., BESSETTE, D., DIERZE, H.J., DULSKI, P., ERZINGER, J., HELLEBRAND, E., HOPPE, P., HORN, I., JANSSENS, K., JENNER, G.A., KLEIN, M., McDONOUGH, W.F. (2000): The preparation and preliminary characterisation of eight geological MPI-DING reference glasses for in-situ microanalysis. *Geostandard Newsletters, J. Geost. & Geoanal.* **24(1)**: 87-133.
- KOVACHEVA, P. & DJINGOVA, R. (2002): Ion-exchange method for separation and concentration of platinum and palladium for analysis of environmental samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Anal. Chem. Acta* **464**: 7-13.

- KÖLLENSPERGER, G., HANN, S., STINGEDER, G. (2000): Determination of Rh, Pd and Pt in environmental silica containing matrices: capabilities and limitations of ICP-SFMS. *J. Anal. At. Spectrom.* **15**:1553-1557.
- LEWANDOWSKI, J. (1997): *Schadstoffe im Boden : eine Einführung in Analytik und Bewertung*. Berlin.
- LUSTIG, S., ZANG, S., MICHALKE, P., SCHRAMMEL, P. (1997): Platinum determination in nutrient by inductively coupled plasma mass spectrometry with special respect to the hafnium oxide interference. *Fresenius J. Anal. Chem.* **357**: 1157-1163.
- MATTHES, S. (2001): *Mineralogie: eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*. Berlin.
- MENZEL C.M., BERNER Z., STÜBEN D. (2001): Coupling size-exclusion chromatography and ICP-MS to investigate the speciation of platinum-group elements in environmental samples. *Geostand. Newsl.* **25**: 239-251.
- MERKEL, B. (2002): *Grundwasserchemie : praxisorientierter Leitfaden zur numerischen Modellierung von Beschaffenheit, Kontamination und Sanierung aquatischer Systeme*. Berlin.
- MIDDLESWORTH, J.M., WOOD, S.A. (1999): The stability of palladium(II) hydroxide and hydroxy-chloride complexes: An experimental solubility study at 25-85°C and 1 bar. *J. Geochim. Cosmochim. Acta* **63(11,12)**: 1751-1765.
- MOLDOVAN, M., GOMEZ, M.M., PALACIOS, M.A. (1999): Determination of platinum, rhodium and palladium in car exhaust fumes. *J. Anal. At. Spectrom.* **14**: 1163-1169.
- MOLDOVAN, M., RAUCH, S., GOMEZ, M., PALACIOS, M.A., MORRISON, G.M. (2001): Bioaccumulation of palladium, platinum and rhodium from urban particulates and sediments by the freshwater isopod *Asellus aquaticus*. *Water Res.* **35(17)**: 4175-4183.
- MOLDOVAN, M., PALACIOS, M.A., GOMEZ, M.M., MORRISON, G., RAUCH, S., MCLEOD, C., MA, R., CAROLI, S., ALMONTI, A., PETRUCCI, F., BOCCA, B., SCHRAMMEL, P., ZISCHKA, M., PETTERSSON, C., WASS, U., LUNA, M., SAENZ, J.C., SANTAMARIA, J. (2002): Environmental risk of particulate and soluble platinum group elements released

from gasoline and diesel engine catalytic converters. *Sci. Total. Environ.* **296**: 199-208.

MÜLLER, M. & HEUMANN, K.G. (2000): Isotope dilution inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry in connection with a chromatographic separation for ultra trace determinations of platinum group elements (Pt, Pd, Ru, Ir) in environmental samples. *Fresenius J. Anal. Chem.* **368**: 109-115.

NACHTIGALL, D. (1997): Verfahren zur Bestimmung von Platinspezies in anorganischen und biologischen Systemen. - Bio- und Umweltanalytik; Fraunhofer-Institut für Toxikologie und Aerosolforschung.

ODENSAß, M. (2000): Empfehlungen für die Durchführung und Auswertung von Säulenversuchen gemäß Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV). Essen.

PALACIOS, M.A., GOMEZ, M., MOLDOVAN, M., GOMEZ, B. (2000): Assesment of environmental contamination risk by Pt, Rh and Pd from automobile catalyst. *Microchem. J.* **67**: 105-113.

PALACIOS, M.A., GÓMEZ, M.M., MOLDOVAN, M., MORRISON, G., RAUCH, S., MCLEOD, C., MA, R., LASERNA, J., LUCENA, P., CAROLI, S., ALIMONTI, A., PETRUCCI, F., BOCCA, B., SCHRAMMEL, P., LUSTIG, S., ZISCHKA, M., WASS, U., STENBOM, B., LUNA, M., SAENZ, J.C., SANTAMARÍA, J. AND TORRENS, J.M. (2005): Platinum-group elements: quantification in collected exhaust fumes and studies of catalyst surfaces. *Sci. Total. Environ* **257(1)**: 1-15.

PATEL, K.S., SHARMA, P.C., HOFFMANN, P. (2000): Graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of palladium in soil. *Fresenius J. Anal. Chem.* **367**: 738-741

RANKENBURG, K., ZEREINI, F. (1999): Verteilung von Platingruppenelementen (PGE) im Boden entlang der Autobahn Frankfurt-Mannheim. In Zereini & Alt (1999): Emissionen von Platinmetallen : Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. S. 205-214.

RAUCH, S., MORRISON, G.M., MOLDOVAN, M. (2002): Scanning laser ablation-ICP-MS tracking of platinum group elements in urban particles. *Sci. Total. Environ.* **286**: 243-251.

- RAVINDRA, K., BENCS, L., GRIEKEN, R. (2004): Platinum group elements in the environment and their health risk. *Sci. Total. Environ.* **318**: 1-43.
- RIEPE, H.G., GOMEZ, M., CAMARA, C., BETTMER, J. (2000): Feasibility studies on the suppression of HfO^+ mass interferences on platinum determination by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) by modification of the sample introduction system. *J. Anal. At. Spectrom.* **15**: 507-511.
- ROSNER, G., KÖNIG, H.P., KOCK, H., HERTEL, R.F., WINDT, H. (1991): Motorstandexperimente zur Untersuchung der Platin-Akkumulation durch Pflanzen. *Angew. Botanik* **65**: 127-132.
- SCHÄFER, J., ECKHARDT, J.-D., PUCHELT, H. (1995): Einträge von Platingruppenelementen aus Kfz-Abgaskatalysatoren in straßennahe Böden.
- SCHÄFER, J., ECKHARDT, J.D., PUCHELT, H. (1996): Traffic-related noble metal emissions in Southwest Germany. *VM Goldschmidt Conf. J. Conf. Abst.* **1**: 536.
- SCHÄFER, J. (1998): Einträge und Kontaminationspfade Kfz-emittierter Platin-Gruppenelemente (PGE) in verschiedenen Umweltkompartimenten. Universität Karlsruhe.
- SCHÄFER, J., ECKHARDT, J.-D., BERNER, Z., STÜBEN, D. (1999): Time-dependent increase of traffic-emitted platinum-group elements (PGE) in different environmental compartments. *Environ. Sci. & Technol.* **33**: 3166-3170.
- SCHAEFFER, F. & SCHACHTSCHABEL, P. (1998): *Lehrbuch der Bodenkunde*. Stuttgart.
- SCHMITT, D. (2002): Charakterisierung der Bindung von Metallionen an natürliche organische Substanzen und deren Auswirkung auf Adsorption und Transport. - Dissertation Universität Karlsruhe.
- SKERSTUPP, B. & URBAN, H. (1999): Zur Löslichkeit und Speziesumwandlung von Platin aus Autoabgaskatalysatoren durch Huminsäure. In Zereini, F. & Alt, F. (1999): *Emissionen von Platinmetallen : Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz*. Berlin. S. 249.
- SKERSTUPP, B., FRANK, G., URBAN, H. (1994): Experimentelle Untersuchungen zur Adsorption von Chlorokomplexen und Kolloiden der Platingruppenelemente (PGE)

auf Montmorilloniten, mit besonderer Berücksichtigung der Bestimmung der adsorbierten Spezies. Beiträge zur Jahrestagung, DTTG, Regensburg.

SKERSTUPP, B., ZEREINI, F., URBAN, H. (1995): Adsorption of platinum and palladium on hydrous ferric oxide (HFO) - an investigation by TXRF and XPS. Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft. **7**: 234.

ST. MARKOVA, I. (1998): Beseitigung des Matrixeffekts bei der Analyse von Edelmetallspuren mit induktiv gekoppeltem Plasma. Fresenius J. Anal. Chem. **322**:11-16

SURES, B., ZIMMERMANN, S., MESSERSCHMIDT, J., VON BOHLEN, A., ALT, F. (2001): First report on the uptake of automobile catalyst emitted palladium by European eels (*Anguilla anguilla*) following experimental exposure to road dust. Environ. Pollut. **113**: 341-345.

TAIT, C.D., JANECKY, D.R., ROGERS, P.S.Z. (1991): Speciation of aqueous palladium (II) chloride solutions using optical spectroscopy. J. Geochim. Cosmochim. Acta **55**: 1253-1264.

WAGNER, M., SALICHOW, A., STÜBEN, D. (2001): Geochemische Reinigung kleiner Fließgewässer mit Mangankiesen, einem Abfallsprodukt aus Wasserwerken (GReiFMan). Abschlussbericht zum BMBF-Vorhaben. Universität Karlsruhe.

WEI, C., MORRISON, M. (1994a): Platinum analysis and speciation in urban gullypots. Anal. Chim. Acta **284**: 587-592.

WEI, C., MORRISON, G. (1994b): Platinum in road dusts and urban river sediments. Sci. Total. Environ. **146/147**: 169-174.

WILD, A. (1995): Umweltorientierte Bodenkunde : eine Einführung. Berlin.

WOOD, S.A., MOUNTAIN, B.W., FENLON, B.J. (1989): Thermodynamic constants on the solubility of platinum and palladium in hydrothermal solutions: reassessment of hydroxide, bisulphide, and ammonia complexing. Econom. Geol. **84**: 2020-2028.

WOOD, S.A. (1991): Experimental determination of the hydrolysis constants of Pt(II) and Pd(II) at 25°C from the solubility of Pt and Pd in aqueous hydroxide solutions. J. Geochim. Cosmochim. Acta **55**: 1759-1767.

- WOOD, S.A., MOUNTAIN, B.W., PAN, P. (1992): The aqueous geochemistry of platinum, palladium and gold: recent experimental constraints and a re-evaluation of theoretical predictions. *Canad. Mineral.* **30**: 955-982.
- WOOD, S.A. (1996): The role of humic substances in the transport and fixation of metals of economic interest (Au, Pt, Pd, U, V). *Ore Geol. Rev.* **11**: 1-31
- ZEIEN, H & BRÜMMER, G.W. (1991): Chemische Extraktion zur Bestimmung der Bindungsformen von Schwermetallen in Böden. *Ber. ökolog. Forsch.* **6**: 62-91.
- ZELLER, A. (2004): Untersuchungen zum genotoxischen Potenzial von partikulären Platingruppenelementen in kultivierten Lungenzellen. – Dissertation. Universität Karlsruhe.
- ZEREINI, F., SKERSTUPP, B., ALT, F., HELMERS, E., URBAN, H. (1997a): Geochemical behaviour of platinum-group elements (PGE) in particulate emissions by automobile exhaust catalysts: experimental results and environmental investigations. *Sci. Total. Environ.* **206**: 137-146.
- ZEREINI, F., RANKENBURG, K., BEYER, J-M., ARTELT, S. (1997b): Verteilung von Platingruppenelementen (PGE) in den Umweltkompartimenten Boden, Schlamm, Straßenstaub, Straßenkehrgut und Wasser. *Z. Umw. & Ökotox.* **9(4)**: 193-200.
- ZEREINI, F., ALT, F., RANKENBURG, K., BEYER, J.M., ARTELT, S. (1997c): The distribution of platinum group elements (PGE) in the environmental compartments of soil, mud, roadside dust, road sweeping and water: emission of the platinum group elements (PGE) from motor vehicle catalytic converters. *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* **9**: 193-200.
- ZEREINI, F. & ALT, F. (1999): Emissionen von Platinmetallen : Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. Berlin.
- ZEREINI, F. & ALT, F. (2000): Anthropogenic platinum-group element emissions. Their impact on man and environment. Berlin.

9 Anhang

Tabelle 9.1: Die berechneten Beladungen der einzelnen Mineralphasen im Batchversuch

Festphasen	Pt [nmol/5g]			Pd [nmol/5g]			Rh [nmol/5g]		
	MTW	STD	n	MTW	STD	n	MTW	STD	n
Mn/Fe-Kiese	36,2	1,2	5	39,2	0,8	9	51,3	0,2	8
Kaolinit	54,3	0,1	6	41,7	0,4	7	51,5	0,2	8
Feldspat	21,9	1,0	6	31,5	0,7	5	10,9	1,5	6
Calcit	37,9	0,8	2	39,5	0,5	6	51,0	0,5	7
Quarz	30,8	0,3	2	31,3	0,3	4	11,0	0,7	5
$q_0=q_{\max}$	54,50			41,97			51,69		

wobei MTW = Mittelwert, STD = Standardabweichung, n = Werteanzahl, die für MTW- und STD-Ermittlung verwendet wurde.

Tabelle 9.2: Berechnete Beladungen (Batchversuch)

	Quarz	Feldspat	Calcit	Kaolinit	Mn/Fe-Kiese
Pt [$\mu\text{g/g}$]	1,20	1,90	1,46	2,12	1,48
Pd [$\mu\text{g/g}$]	0,66	0,87	0,83	0,89	0,84
Rh [$\mu\text{g/g}$]	0,20	1,06	1,05	1,06	1,06

Tabelle 9.3: PGE-Gehalte in den einzelnen Schichten der Mn/Fe-Kiessäulen

Schichttiefe [cm]	Gehalte [mg/kg]		
	Platin	Palladium	Rhodium
30	2,8	1,7	0,1
29	2,4	1,6	0,1
28	5,5	2,7	0,2
27	5,1	2,8	0,2
26	6,3	2,3	0,2
25-21	6,9	2,5	0,2
20-16	10,8	2,9	0,2
15-11	17,3	2,9	0,3
10-6	30,8	3,5	0,4
5	45,7	4,3	3,4
4	87,1	51,0	18,9
3	131,8	243,7	93,5
2	270,6	719,5	459,0
1	1154,6	1359,9	3457,1

Tabelle 9.4: Gehalte der einzelnen Platinmetalle im Extraktionsversuch (Festphasen des Batchversuchs)

Platin							
Festphase	adsorbiert µg/g	desorbiert µg/g mit			% von adsorbierter Menge		
		HS	NH ₄ NO ₃	SW	HS	NH ₄ NO ₃	SW
Quarz	1,20	0,15	0,12	0,13	12,4	10,2	11
Feldspat	1,90	0,09	0,10	0,18	4,7	5,4	10
Calcit	1,46	0,13	0,11	0,08	8,7	7,6	5
Kaolinit	2,12	0,01	0,07	0,01	0,5	3,1	1
Mn/Fe-Kiese	1,48	0,01	0,003	0,004	0,9	0,2	0,3
Palladium							
Quarz	0,66	0,005	0,13	0,16	0,7	20,4	24
Feldspat	0,87	0,02	0,14	0,24	2,2	16,4	28
Calcit	0,83	0,01	0,19	0,20	1,4	22,6	24
Kaolinit	0,89	0,01	0,06	0,02	0,7	7,2	2
Mn/Fe-Kiese	0,84	0,04	0,06	0,07	4,9	6,8	9
Rhodium							
Quarz	0,20	0,03	0,06	0,23	12,7	32,1	113
Feldspat	1,06	0,06	0,07	0,26	6,0	6,1	24
Calcit	1,05	0,10	0,06	0,01	9,6	5,4	1
Kaolinit	1,06	0,003	0,01	0,005	0,3	1,0	0,4
Mn/Fe-Kiese	1,06	0,02	0,004	0,004	1,6	0,3	0,4

Tabelle 9.5: Extrahierte Anteile der Platingruppenelemente (belastete Festphasen des Batchversuchs)

		Quarz	Feldspat	Calcit	Kaolinit	Mn/Fe-Kiese
Pt [%]	^{a)} HS	12,4	4,7	8,7	0,5	0,9
	^{b)} AN	10,2	5,4	7,6	3,1	0,2
	^{c)} SW	10,6	9,6	5,3	0,6	0,3
Pd [%]	HS	0,7	2,2	1,4	0,7	4,9
	AN	20,4	16,4	22,6	7,2	6,8
	SW	24,3	27,5	23,8	2,2	8,6
Rh [%]	HS	12,7	6,0	9,6	0,3	1,6
	AN	32,1	6,1	5,4	1,0	0,3
	SW	112,9	24,3	0,8	0,4	0,4

^{a)}HS - huminstoffreiches Wasser; ^{b)}AN – Ammoniumnitrat; ^{c)}SW – Schneewasser.



Abbildung 9.1: Säulenanlage

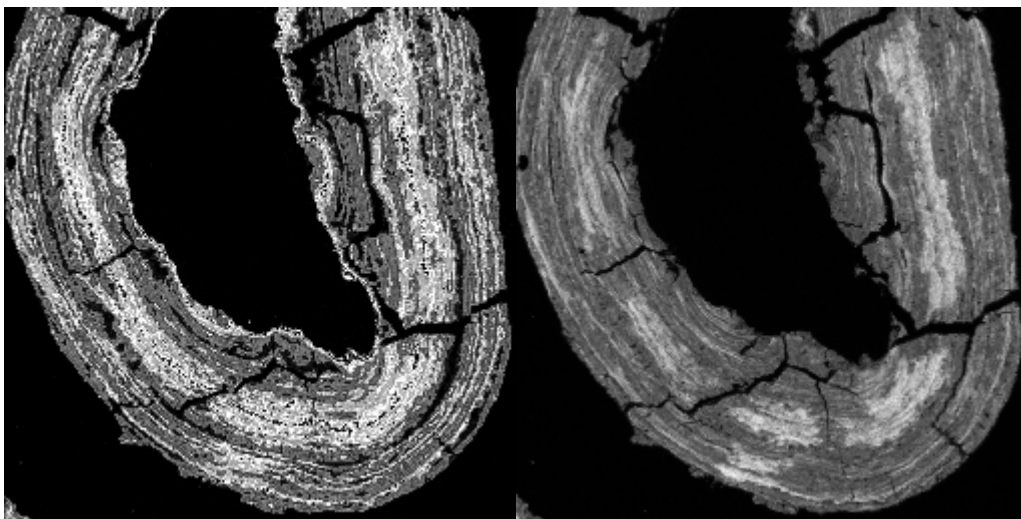


Abbildung 9.2: Mikrosondeaufnahme eines Mn/Fe-Kieskorns (heller = höherer Gehalt; aus WAGNER ET AL. 2001

**In der Reihe "Karlsruher Geochemische Hefte" (ISSN 0943-8599)
sind erschienen:**

Band 1: U. Kramar (1993)

Methoden zur Interpretation von Daten der geochemischen
Bachsedimentprospektion am Beispiel der Sierra de San Carlos/ Tamaulipas Mexiko

Band 2: Z. Berner (1993)

S-Isotopengeochemie in der KTB - Vorbohrung und Beziehungen zu den Spuren-
elementmustern der Pyrite

Band 3: J.-D. Eckhardt (1993)

Geochemische Untersuchungen an jungen Sedimenten von der Galapagos-
Mikroplatte:
Hydrothermale und stratigraphisch signifikante Signale

Band 4: B. Bergfeldt (1994)

Lösungs- und Austauschprozesse in der ungesättigten Bodenwasserzone und
Auswirkungen auf das Grundwasser

Band 5: M. Hodel (1994)

Untersuchungen zur Festlegung und Mobilisierung der Elemente As, Cd, Ni und Pb
an ausgewählten Festphasen unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses von
Huminstoffen.

Band 6: T. Bergfeldt (1995)

Untersuchungen der Arsen- und Schwermetallmobilität in Bergbauhalden und
kontaminierten Böden im Gebiet des Mittleren Schwarzwaldes.

Band 7: M. Manz (1995)

Umweltbelastungen durch Arsen und Schwermetalle in Böden, Halden, Pflanzen und
Schlacken ehemaliger Bergbaugebiete des Mittleren und Südlichen Schwarzwaldes.

Band 8: J. Ritter (1995)

Genese der Mineralisation Herrmann gang im Albtalgranit (SE-Schwarzwald) und
Wechselwirkungen mit dem Nebengestein.

Band 9: J. Castro (1995)

Umweltauswirkungen des Bergbaus im semiariden Gebiet von Santa Maria de la
Paz, Mexiko.

Band 10: T. Rüde (1996)

Beiträge zur Geochemie des Arsens.

Band 11: J. Schäfer (1998)

Einträge und Kontaminationspfade Kfz-emittierter Platin-Gruppen-Elemente (PGE) in
verschiedenen Umweltkompartimenten.

Band 12: M. A. Leosson (1999)

A Contribution to the Sulphur Isotope Geochemistry of the Upper Continental Crust:
The KTB Main Hole - A Case Study

Band 13: B. A. Kappes (2000)

Mobilisierbarkeit von Schwermetallen und Arsen durch saure Grubenabwässer in
Bergbaualtlasten der Ag-Pb-Zn-Lagerstätte in Wiesloch

Band 14: H. Philipp (2000)

The behaviour of platinum-group elements in petrogenetic processes:
A case study from the seaward-dipping reflector sequence (SDRS), Southeast
Greenland volcanic rifted margin

Band 15: E. Walpersdorf (2000)

Nähr- und Spurenelementdynamik im Sediment/Wasser-Kontaktbereich nach einer
Seekreideaufspülung - Pilotstudie Arendsee -

Band 16: R. H. Kölbl (2000)

Models of hydrothermal plumes by submarine diffuse venting in a coastal area: A
case study for Milos, South Aegean Volcanic Arc, Greece

Band 17: U. Heiser (2000)

Calcium-rich Rhodochrosite layers in Sediments of the Gotland Deep, Baltic Sea, as
Indicators for Seawater Inflow

In der Fortsetzungsreihe "Karlsruher Mineralogische und Geochemische Hefte"
(ISSN 1618-2677) sind bisher erschienen:

Band 18: S. Norra (2001)

Umweltgeochemische Signale urbaner Systeme am Beispiel von Böden, Pflanzen,
und Stäuben in Karlsruhe

Band 19: M. von Wagner, Alexander Salichow, Doris Stüben (2001)

Geochemische Reinigung kleiner Fließgewässer mit Mangankiesen, einem
Abfallsprodukt aus Wasserwerken (GReiFMan)

Band 20: U. Berg (2002)

Die Kalzitapplikation als Restaurierungsmaßnahme für eutrophe Seen – ihre
Optimierung und Bewertung

Band 21: Ch. Menzel (2002)

Bestimmung und Verteilung aquatischer PGE-Spezies in urbanen Systemen

Band 22: P. Graf (2002)

Meta-Kaolinit als latent-hydraulische Komponente in Kalkmörtel

Band 23: D. Buqezi-Ahmeti (2003)

Die Fluidgehalte der Mantel-Xenolithe des Alkaligesteins-Komplexes der Persani-Berge, Ostkarpaten, Rumänien: Untersuchungen an Fluid-Einschlüssen

Band 24: B. Scheibner (2003)

Das geochemische Verhalten der Platingruppenelemente bei der Entstehung und Differenzierung der Magmen der Kerguelen-Flutbasaltprovinz (Indischer Ozean)

Ab Band 25 erscheinen die Karlsruher Mineralogischen und Geochemischen Hefte im Karlsruher Universitätsverlag online unter der Internetadresse

<http://www.uvka.de/univerlag/institut.php?fakultaet=1>

Auf Wunsch sind beim Karlsruher Universitätsverlag gedruckte Exemplare erhältlich („print on demand“).

Band 25: A. Stögbauer (2005)

Schwefelisotopenfraktionierung in abwasserbelasteten Sedimenten - Biogeochemische Umsetzungen und deren Auswirkung auf den Schwermetallhaushalt

Band 26: X. Xie (2005)

Assessment of an ultramicroelectrode array (UMEA) sensor for the determination of trace concentrations of heavy metals in water

Band 27: F. Friedrich (2005)

Spectroscopic investigations of delaminated and intercalated phyllosilicates

Band 28: L. Niemann (2005)

Die Reaktionskinetik des Gipsabbindens: Makroskopische Reaktionsraten und Mechanismen in molekularem Maßstab

Band 29: F. Wagner (2005)

Prozessverständnis einer Naturkatastrophe: eine geo- und hydrochemische Untersuchung der regionalen Arsen-Anreicherung im Grundwasser West-Bengalens (Indien)

Band 30: F. Pujol

Chemostratigraphy of some key European Frasnian-Famennian boundary sections (Germany, Poland, France)

Zur Bewertung der Umweltrelevanz der Kfz-emittierten PGE (Pt, Pd, Rh) ist das Verständnis ihres Verhaltens im Boden von grundlegender Bedeutung. In dieser Arbeit wurde das Sorptionsverhalten wasserlöslicher PGE an fünf typischen Bodenmineralen (Mn/Fe-Oxide, Kaolinit, Feldspat, Kalk, Quarz) untersucht. Deutliche Unterschiede in Adsorption und Mobilisierung lassen auf die Mobilität und somit auf die Bioverfügbarkeit der Kfz-emittierten PGE schließen. Die Unterschiede werden durch spezifische Mineraleigenschaften sowie Ladung und Struktur der gelösten PGE-Spezies erklärt. Mittels Synchrotron-Messungen wurde die unterschiedliche räumliche Verteilung der PGE in einzelnen Mineralkörnern gezeigt. Extraktionsversuche mit natürlichen Wässern belegten die unterschiedliche Remobilisierbarkeit der PGE.

ISSN: 1618-2677

ISBN-13: 978-3-86644-062-3

ISBN-10: 3-86644-062-6

www.uvka.de