



# Adsorption von Metallen an Fulvin- und Huminsäuren

H. KALKA

## Teilmodell für das Hydrochemie-Programm AQUAC

„Virtuelles Wasserlabor“

PHREEQC

HS-Modell

Hydrochemieprogramm **AQUAC**

Geochemie • Wasseraufbereitung • Prozesssimulation

## GLIEDERUNG

1	EINLEITUNG .....	2
2	KONZEPTIONELLES MODELL.....	4
2.1	Das Minimalmodell.....	4
2.2	Verallgemeinerung I: Multi-dentate Bindungen .....	8
2.3	Verallgemeinerung II: Mehrere Metalle (Konkurrenz).....	8
2.4	Verallgemeinerung III: Mehrere Bindungsplatz-Typen.....	9
2.5	Verallgemeinerung IV: Anorganische Liganden .....	10
3	MATHEMATISCHES MODELL .....	12
3.1	Mathematische Grundgleichungen.....	12
3.2	Humin- und Fulvinsäuren.....	14
3.3	Modellparameter .....	16
3.4	Beispiel für einen vollständigen Parametersatz .....	19
4	PROGRAMMBESCHREIBUNG.....	20
5	BEISPIELRECHNUNG .....	25

### LITERATURVERZEICHNIS

### KEYWORDS:

geochemical modeling, fulvic and humic acids, humic substances, aqueous humic-metal complexes, trace metal speciation, Al(III), Fe(III), Cu, Cd, Zn, Ni, equilibrium reactions, surface complexation, surface potential, DOC, DOM, organic matter, GUY-CHAPMAN theory, POISSON-BOLTZMANN equation, PhreeqC, aquaC, CEC, geochemistry

# 1 EINLEITUNG

Die Metall-Huminstoff-Komplexbildung und deren Quantifizierung gewinnen bei Umweltbewertungen zunehmend an Bedeutung, da diese über Mobilität, Bioverfügbarkeit und Biotoxizität von Spurenelementen entscheiden. Die Fachliteratur zu diesem Thema wächst rasant und die Zahl an vorgeschlagenen Modellansätzen ist groß. Das an dieser Stelle zu entwickelnde Modell soll den aktuellen Wissenstand in Form eines Computerprogramms für die Praxis verfügbar machen. Dadurch, dass es auf dem U.S.G.S.-Programm PHREEQC [PA99] (inkl. thermodynamische Datenbank) aufbaut, stehen von vorn herein die wichtigsten Prozesse und Reaktionen der *anorganischen* Geo- und Hydrochemie zur Verfügung.

Bei der Einbeziehung der Humin- und Fulvinsäuren (als „Gemisch“ *organischer* Makromoleküle undefinierter Größe und Elementzusammensetzung) werden berücksichtigt:

- die „anorganische“ Metall-Spezifizierung in freie Ionen, Hydroxokomplexe, Komplexe mit anorganischen Liganden gemäß den thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten
- die Konkurrenz verschiedener Metalle (und der Protonen) um freie Bindungsplätze an Humin- und Fulvinsäuren
- mehrere funktionelle Gruppen (COOH-Gruppen, phenolische OH-Gruppen) mit entsprechender log K-Verteilung in Form eines Multi-Liganden-Modells
- mono-, bi- und tri-dentaten Bindungen mehrwertiger Metalle
- elektrostatische Effekte basierend auf der GUY-CHAPMAN-Theorie (Lösung der POISSON-BOLTZMANN-Gleichung)

Die Schritte von der Grundidee bis zur Bereitstellung eines funktionsfähigen Computerprogramms sind folgende:

1. Entwicklung eines Modellkonzeptes s. Abschn. 2
2. Herleitung der mathematischen Grundgleichungen s. Abschn. 3.1 und 3.2
3. Festlegung der Modellparameter (Inputdaten) s. Abschn. 3.3 und 3.4
4. Programmierung und numerischer Lösungsalgorithmus
5. Einbettung in eine Bedienoberfläche

**Zu 1.** Ausgehend von einer Grundidee („Minimalmodell“) wird das Modellkonzept in Abschn. 2 schrittweise verallgemeinert:

- Metallbindungen: mono-dentat  $\Rightarrow$  multi-dentat
- 1 Metall  $\Rightarrow$  mehrere Metalle (insgesamt  $N_M$ )
- 1 organischer Ligand  $\Rightarrow$  mehrere Liganden-Typen (insgesamt  $2 \times N_S$ )
- Einbeziehung anorganischer Liganden (ternäre Komplexe)

Schon während der Konzepterstellung wird eine Notation eingeführt, die es am Ende gestattet, die Gleichungen mathematisch zu formulieren. Organische Makromoleküle werden dabei als reaktive Oberflächen mit mehreren Liganden betrachtet.

**Zu 2.** Die Grundgleichungen in Abschn. 3.1 und 3.2 bilden das mathematische Fundament des OF-Komplex-Modells (surface complexation). In seiner Gesamtheit stellt es ein System nichtlinearer Gleichungen dar, deren Anzahl in der Größenordnung von  $10^2$  bis  $10^3$  liegt.

**Zu 3.** Die Vielschichtigkeit des OF-Komplex-Modells äußert sich nicht zuletzt auch in seiner großen Zahl an Parametern ( $10^2$  bis  $10^3$ ). In Abschn. 3.3 wird gezeigt, wie man die Parameterzahl durch einfache Annahmen um ein Vielfaches reduzieren kann. Abschn. 3.4 liefert ein Beispiel für einen vollständigen Parametersatz.

**Zu 4.** Die programmtechnische Umsetzung des OF-Komplex-Modells umfasst zwei Aufgaben. Die erste (und wohl auch schwierigste) Aufgabe besteht in der numerischen Lösung des nichtlinearen Gleichungssystems extrem hoher Ordnung. Die zweite Aufgabe ist die Entwicklung einer bedienfreundlichen Programmoberfläche mit den erforderlichen Input/Output-Routinen (inkl. Ergebnisdarstellung in Diagrammen und Tabellen) – siehe Punkt 5.

**Zu 5.** Das numerische Modell selbst ist ein reines „Rechenprogramm“ ohne Bedienoberfläche. Aus diesem Grund wird es eingebettet in das bestehende Hydrochemieprogramm AQUAC [Ka06]. Damit sind dem Anwender von vorn herein alle Möglichkeiten zur Erstellung, Prüfung und Ladungsbilanzierung beliebiger Inputwässer gegeben. Dies betrifft ebenso die grafische Ergebnisdarstellung. Eine Kurzbeschreibung zur Nutzung des HS-Modells im Rahmen von AQUAC ist in Abschn. 4 gegeben.

Es gelten folgende Abkürzungen:

FA	Fulvinsäure (Fulvic Acid)
HA	Huminsäure (Humin Acid)
HS	Huminstoffe bzw. Huminsubstanzen (= FA + HA + unlöslicher Rest)
OF	Oberfläche (OF-Komplex = Oberflächenkomplex)

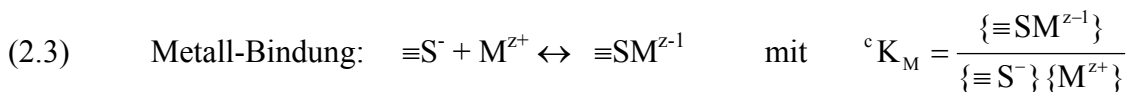
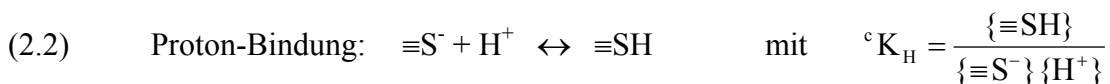
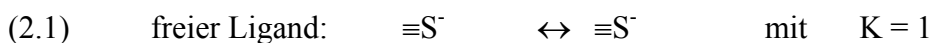
## 2 KONZEPTIONELLES MODELL

### 2.1 Das Minimalmodell

Das Prinzip des OF-Komplex-Modells soll zunächst an einem einfachen System demonstriert werden. Es besteht aus einem organischen Liganden (z. B. die funktionelle COOH-Gruppe) und einem z-wertigen Metall-Ion:

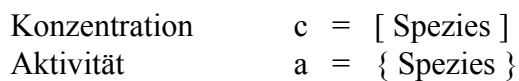


Je nachdem, ob die funktionelle Gruppe eine Bindung mit Protonen  $\text{H}^+$  bzw. mit dem Metall eingeht oder nicht, unterscheidet man drei OF-Spezies (Oberflächenkomplex-Spezies):  $\equiv \text{S}^-$ ,  $\equiv \text{SH}$  und  $\equiv \text{SM}^{z-1}$ . Mit  $\equiv \text{S}^-$  ist hier der freie Ligand bezeichnet (funktionelle Gruppe in der deprotonierten Form). Die Bildungsgleichungen mit den entsprechenden Gleichgewichtskonstanten  $K$  lauten:



Der Index „c“ an den Gleichgewichtskonstanten soll daran erinnern, dass es sich hier um *konditionelle* Konstanten handelt. Weiter unten wird gezeigt, wie man nach Abzug der elektrostatischen Effekte zur *intrinsischen* Gleichgewichtskonstanten gelangt.

**Aktivität.** Im Folgenden gilt es zwischen der Aktivität und der Konzentration einer Spezies zu unterscheiden. Dies wird durch das Setzen von geschweiften bzw. eckigen Klammern zum Ausdruck gebracht:



Während die Konzentrationen in die Gleichungen der Massen- und Ladungsbilanzierung eingehen, beruht die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten stets auf den Aktivitäten – siehe Gl. (2.2) und (2.3). Die Maßeinheit beider Größen ist mol/L (auch mit M abgekürzt).

Der Zusammenhang zwischen Aktivität und Konzentration ist gegeben durch:

$$(2.4) \quad a = \gamma \cdot c$$

mit  $\gamma$  als Aktivitätskoeffizienten. Nur für ideale Lösungen mit unendlich hoher Verdünnung ist  $\gamma = 1$ , und die Aktivität entspricht der Konzentration. Die Berechnung von  $\gamma$  für gelöste anorganische Ionen erfolgt mittels des DEBEY-HÜCKEL-Formalismus. (Dieser An-

satz ist für organische Makromoleküle allerdings nicht mehr anwendbar und wird durch die GUY-CHAPMAN-Theorie ersetzt.)

Die Mol-Bilanz (Massenbilanz) für das Metall und die Oberflächenspezies lauten

$$(2.5) \quad [M]_T = [M^{z+}] + [\equiv SM^{z-1}]$$

$$(2.6) \quad [\equiv S]_T = [\equiv S^-] + [\equiv SH] + [\equiv SM^{z-1}]$$

Hier symbolisiert  $[\equiv S]_T$  die Gesamtzahl der Bindungsplätze pro Liter Lösung (Maßeinheit: mol/L).

**Elektrostatische Effekte.** Die für die Komplexbildung angegebenen konditionellen Gleichgewichtskonstanten in Gl. (2.2) und (2.3) lassen sich umformen, wenn man von den Aktivitäten zu den Konzentrationen gemäß Gl. (2.4) übergeht:

$$(2.7) \quad {}^c K_H = \frac{[\equiv SH]}{[\equiv S^-] \{H^+\}} \cdot \frac{\gamma_{SH}}{\gamma_S}$$

$$(2.8) \quad {}^c K_M = \frac{[\equiv SM^{z-1}]}{[\equiv S^-] \{M^{z+}\}} \cdot \frac{\gamma_{SM}}{\gamma_S}$$

Wie man leicht erkennt, zerfallen die konditionellen Gleichgewichtskonstanten in zwei Faktoren:

$$(2.9) \quad {}^c K_H = K_H \cdot K_{\text{coul}} \quad \text{mit} \quad K_H = \frac{[\equiv SH]}{[\equiv S^-] \{H^+\}}$$

$$(2.10) \quad {}^c K_M = K_M \cdot K_{\text{coul}} \quad \text{mit} \quad K_M = \frac{[\equiv SM^{z-1}]}{[\equiv S^-] \{M^{z+}\}}$$

Der erste Faktor  $K_H$  bzw.  $K_M$  bezeichnet hier die so genannte *intrinsische* Gleichgewichtskonstante (auch thermodynamische Gleichgewichtskonstante) unter der Annahme, dass die Oberfläche keine Ladung trägt. Alle elektrostatischen Effekte sind im zweiten Faktor enthalten. Dazu werden zwei Annahmen getroffen.

Die 1. Annahme geht davon aus, dass die elektrostatische Wechselwirkung für das Proton und für das mono-dentat gebundene Metall-Ion annähernd gleich sind:

$$(2.11) \quad K_{\text{coul}} = \frac{\gamma_{SH}}{\gamma_S} \approx \frac{\gamma_{SM}}{\gamma_S}$$

Die Beschreibung erfolgt dann mit dem Ansatz

$$(2.12) \quad K_{\text{coul}} = \exp \left\{ - \frac{\Delta z F \psi_s}{RT} \right\}$$

mit  $F = 96\,490 \text{ J}/(\text{mol V})$  als FARADAY-Konstante,  $\psi_s$  als mittleres Oberflächenpotenzial (in V),  $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol K})$  als Gaskonstante und  $T$  als Temperatur in K.  $\Delta z$  ist die Ladungsänderung der OF-Spezies infolge der Reaktion, in diesem Fall  $\Delta z = (z-1) - (-1) = z$ .

Besitzen  $\Delta z$  und  $\psi_S$  unterschiedliche Vorzeichen ( $\psi_S$  hat das gleiche Vorzeichen wie die Oberflächenladung  $\sigma_S$ , die in diesem Fall negativ ist), dann ist der Exponent positiv und der COULOMB-Term  $K_{\text{coul}}$  wird sehr groß. Insgesamt erhöht sich dadurch die konditionelle Gleichgewichtskonstante, was die OF-Komplexbildung fördert (das entspricht dem Grundsatz, dass unterschiedliche Ladungen sich gegenseitig anziehen, also Kationen von der negativ geladenen HS-Oberfläche).

Die 2. Annahme betrifft die Auswahl eines physikalischen Ansatzes zur Berechnung des Oberflächenpotenzials  $\psi_S$  aus der Oberflächenladungsdichte  $\sigma_S$ . Hierzu wird die GUY-CHAPMAN-Theorie herangezogen.

**Oberflächenladung.** Die Oberflächenladungsdichte ist definiert als Ladung pro Fläche:

$$(2.13) \quad \sigma_S = \frac{\text{Oberflächenladung}}{\text{Fläche}}$$

und trägt die Maßeinheit  $C/m^2$ . Die elektrische Ladung von 1 mol Elektronen beträgt  $1 \text{ mol} \cdot e \cdot N_A = 96\,490 \text{ C}$ ; hierbei ist  $F = e \cdot N_A$  mit  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  als AVOGADRO-Zahl und der Elektronenladung  $e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ .

Im vorliegenden Beispiel ergibt sich die Oberflächenladung als Differenz zwischen den positiven und negativen OF-Spezies:

$$(2.14) \quad \sigma_S = \frac{F}{A_S \cdot (\text{Hs})} \cdot \left\{ (z-1) [\equiv \text{SM}^{z-1}] - [\equiv \text{S}^-] \right\}$$

mit  $A_S$  als spezifische Oberfläche in  $m^2/g$  und (Hs) als Menge des organischen Materials in  $g/L$ . Die OF-Spezies  $\equiv \text{SH}$  tritt in dieser Gleichung nicht auf, da sie elektroneutral ist.

**GUY-CHAPMAN-Model.** Das GUY-CHAPMAN-Model beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Oberflächenpotenzial  $\psi_S$  und der Oberflächenladung  $\sigma_S$ . Es ist ein Doppelschichtmodell mit einer diffusen Verteilung von Gegenionen in Nähe der geladenen Oberfläche. Das Lösen der POISSON-BOLTZMANN-Gleichung führt zu der Formel

$$(2.15) \quad \sigma_S = \sqrt{8\,000 \cdot RT \varepsilon \varepsilon_0} \cdot \sqrt{I} \cdot \sinh \left( \frac{F \psi_S}{2 RT} \right)$$

mit  $I$  als der Ionenstärke

$$(2.16) \quad I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \cdot [i]$$

Aufgrund der Summation über alle im Wasser gelösten Ionen  $[i]$  steckt in der Ionenstärke die Information über das umgebende Medium (Bulk-Wasser). Wie Gl. (2.15) zeigt, ist diese Information für die Berechnung von  $\psi_S$  aus  $\sigma_S$  von Bedeutung.

Für den Fall  $T = 25 \text{ °C}$  erhält man aus Gl. (2.15)

$$(2.17) \quad \sigma_S = 0.1174 \cdot \sqrt{I} \cdot \sinh (19.46 \cdot \psi_S)$$

Für kleine Potenziale,  $F\psi_s/(2RT) \ll 1$ , lässt sich die Hyperbolische Sinusfunktion  $\sinh x$  auf den ersten Term der TAYLOR-Entwicklung reduzieren,  $\sinh x \approx x$ , und man erhält die lineare Beziehung:

$$(2.18) \quad \sigma_s = \kappa \cdot \psi_s \quad \text{mit} \quad \kappa = 2.28 \cdot \sqrt{I}$$

Das Modell ist allerdings nicht auf diese Näherung beschränkt, sondern verwendet die allgemeine Gleichung (2.15). Aus der letzten Gleichung erkennt man allerdings, dass  $\psi_s$  das gleiche Vorzeichen wie  $\sigma_s$  besitzt (z. B.: negative Oberflächenladung  $\Rightarrow$  negatives Oberflächenpotenzial).

**Inputdaten.** Die Inputdaten, die das Modell erfordert lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Die erste Gruppe charakterisiert die wässrige Lösung an sich (ohne organische Makromoleküle):

Temperatur	T	in °C
pH-Wert	$\text{pH} = -\log \{H^+\}$	
Element- bzw. Ionen-Konzentrationen	$[i]_T$	in mol/L
Metall-Konzentrationen	$[M]_T$	in mol/L

(Die Ionen-Konzentrationen im Bulk-Wasser werden zur Berechnung der Ionenstärke I benötigt.) Die zweite Gruppe charakterisiert die komplexbildenden Fulvin- und Huminsäuren:

Gesamtzahl der Bindungsplätze	$[\equiv S]_T$	in mol/L
spezifische Oberfläche	$A_s$	in $\text{m}^2/\text{g}$
HS-Menge pro Liter	(Hs)	in g/L
Gleichgewichtskonstanten (intrinsisch)	$K_H$ und $K_M$	

Je größer die Gleichgewichtskonstante  $K_M$ , umso stärker ist das Metall an das organische Makromolekül gebunden.

Die Gesamtzahl der Bindungsplätze  $[\equiv S]_T$  ergibt sich direkt aus der gelösten Menge an Huminstoffen (Hs) in g/L und der Kationen-Austauschkapazität CEC in mol/g:

$$(2.19) \quad [\equiv S]_T = \text{CEC} \cdot (\text{Hs})$$

Der CEC-Wert liegt in der Größenordnung von  $3 \cdot 10^{-3}$  bis  $9 \cdot 10^{-3}$  mol/g.

*Anmerkung:* Die spezifische Oberfläche lässt sich aus dem „effektiven“ Moleküllradius  $r_0$  nach der einfachen Formel berechnen:

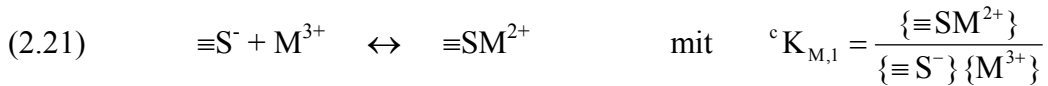
$$(2.20) \quad A_s = \frac{(\pi r_0^2) N_A}{M_r}$$

So ergibt sich für die Humin- und Fulvinsäuren folgende Abschätzung

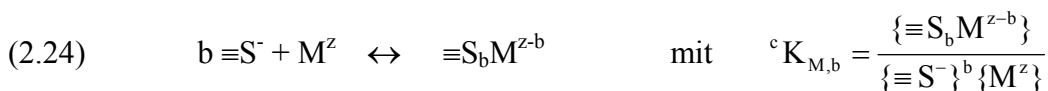
HA:	$r_0 = 2 \dots 2.5 \text{ nm}$	$M_r = 15\,000 \text{ g/mol}$	$\Rightarrow$	$A_s = 510 \dots 800 \text{ m}^2/\text{g}$
FA:	$r_0 = 0.8 \text{ nm}$	$M_r = 1\,500 \text{ g/mol}$	$\Rightarrow$	$A_s = 810 \text{ m}^2/\text{g}$

## 2.2 Verallgemeinerung I: Multi-dentate Bindungen

Die erste Verallgemeinerung betrifft das Zulassen von Mehrfachbindungen bei der Komplexbildung. So treten beispielsweise für ein 3-wertiges Metall  $Me^{3+}$  (wie  $Fe^{3+}$  und  $Al^{3+}$ ) anstelle der einen Reaktionsgleichung Gl. (2.3) nun drei Reaktionsgleichungen:



Die erste Gleichung gilt für die mono-dentate Bindung, die zweite für die bi-dentate und die dritte für die tri-dentate Bindung. Zusammenfassend lässt sich das auch schreiben als



mit  $b \leq z$ . Es ist offensichtlich, dass 2-wertige Metalle nur mono- und bi-dentat gebunden werden können (keine tri-dentaten Bindungen).

Die Mol-Bilanz (Massenbilanz) für das z-wertige Metall und die OF-Spezies ist:

$$(2.25) \quad [M]_T = [M^{z+}] + \sum_{b=1}^z [\equiv S_b M^{z-b}]$$

$$(2.26) \quad [\equiv S]_T = [\equiv S^-] + [\equiv SH] + \sum_{b=1}^z b \cdot [\equiv S_b M^{z-b}]$$

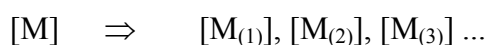
Die Oberflächenladungsdichte ergibt sich als Verallgemeinerung von Gl. (2.14)

$$(2.27) \quad \sigma_s = \frac{F}{A_s \cdot (H_s)} \cdot \left\{ z_s [\equiv S^-] + \sum_{b=1}^z (z-b) \cdot [\equiv S_b M^{z-b}] \right\}$$

mit  $z_s = -1$  und  $z$  als positive Metall-Ladung.

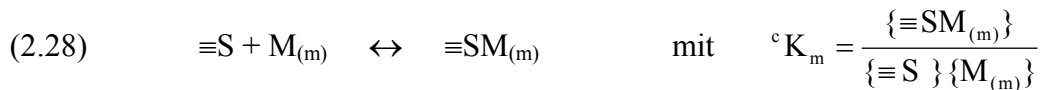
## 2.3 Verallgemeinerung II: Mehrere Metalle (Konkurrenz)

Bei Vorhandensein mehrerer Metalle kommt es zur Konkurrenz um Bindungsplätze auf dem organischen Makromolekül. Die Verallgemeinerung erfolgt dadurch, dass anstelle eines Metalls  $M$  nun insgesamt  $N_M$  Metalle mit unterschiedlichen Ladungen treten:



Der untere Index nummeriert die Metalle von 1 bis  $N_M$ . Der Übersichtlichkeit halber wird die Ladung hier nicht mitgeschrieben und auch keine Unterscheidung zwischen mono-,

bi- und tri-dentaten Bindungen gemacht. In diesem Fall treten anstelle von Gl. (2.3) insgesamt  $N_M$  Reaktionsgleichungen ( $m = 1$  bis  $N_M$ ):



Die Mol-Bilanz (Massenbilanz) für das Metall  $M_{(m)}$  und die OF-Spezies lauten:

$$(2.29) \quad [M_{(m)}]_T = [M_{(m)}] + [\equiv SM_{(m)}]$$

$$(2.30) \quad [\equiv S]_T = [\equiv S] + [\equiv SH] + \sum_{m=1}^{N_M} [\equiv SM_{(m)}]$$

Insgesamt führt die Einbeziehung von  $N_M$  Metallen zu einer Erhöhung der OF-Spezies auf  $N_M + 2$  (bei Berücksichtigung multi-dentater Bindungen sind es deutlich mehr). Die Oberflächenladungsdichte ergibt sich als

$$(2.31) \quad \sigma_s = \frac{F}{A_s \cdot (Hs)} \cdot \left\{ z_s [\equiv S] + \sum_{m=1}^{N_M} z_{sm} [\equiv SM_{(m)}] \right\}$$

mit  $z_s = -1$  und  $z_{sm}$  als Ladung der OF-Spezies  $[\equiv SM_{(m)}]$ .

## 2.4 Verallgemeinerung III: Mehrere Bindungsplatz-Typen

In den bisherigen Betrachtungen trat nur ein einzelner Bindungsplatz-Typ (Liganden-Typ) auf, dessen molare Konzentration durch

$$(2.32) \quad [\equiv S]_T = CEC \cdot (Hs)$$

definiert war. In Wirklichkeit ist aber das Makromolekül „Huminsäure“ bzw. „Fulvinsäure“ (hier mit jeweils „Hs“ abgekürzt) durch ein ganzes Spektrum von funktionalen Gruppen charakterisiert. Dieser Tatsache wird dadurch Rechnung getragen, dass man im Sinne eines Multi-Liganden-Modells („Multi-Site-Modell“) mehrere Bindungsplatz-Typen einführt:

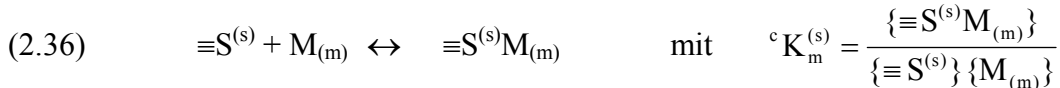
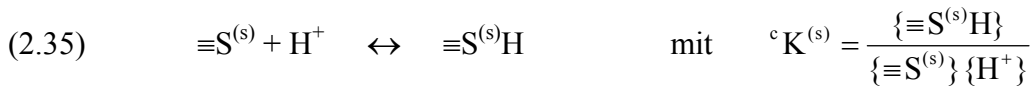
$$[\equiv S]_T \Rightarrow [\equiv S^{(1)}]_T, [\equiv S^{(2)}]_T, [\equiv S^{(3)}]_T \dots$$

wobei der obere Index von 1 bis  $N_s$  läuft. Die Summe über alle Liganden ist

$$(2.33) \quad [\equiv S]_T = \sum_{s=1}^{N_s} [\equiv S^{(s)}]_T$$

wobei  $[\equiv S]_T$  durch die totale Austauschkapazität CEC gemäß Gl. (2.32) definiert ist. Alle Bindungsplatz-Typen tragen die elektrische Ladung  $z_s = -1$ ; die Ladung selbst wird in den Formeln nicht mitgeschrieben.

Die Bildungsgleichungen für die OF-Komplexe mit den entsprechenden Gleichgewichtskonstanten  $K$  lauten (die Indizes durchlaufen dabei die Werte  $m = 1$  bis  $N_M$  sowie  $s = 1$  bis  $N_S$ )



Dieses Modell beinhaltet insgesamt  $(N_S+2) \cdot N_M$  OF-Spezies und  $(N_S+1) \cdot N_M$  Gleichgewichtskonstanten. Im Fall multi-dentater Bindungen erhöht sich die Parameterzahl entsprechend.

Die Molbilanz (Massenbilanz) für das Metall  $M_{(m)}$  und die OF-Spezies lauten:

$$(2.37) \quad [M_{(m)}]_T = [M^z] + \sum_{s=1}^{N_S} [\equiv S^{(s)}M_{(m)}]$$

$$(2.38) \quad [\equiv S^{(s)}]_T = [\equiv S^{(s)}] + [\equiv S^{(s)}H] + \sum_{m=1}^{N_M} [\equiv S^{(s)}M_{(m)}]$$

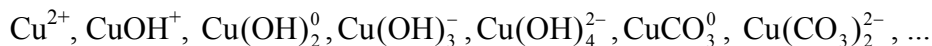
Für die Oberflächenladungsdichte erhält man

$$(2.39) \quad \sigma_s = \frac{F}{A_s \cdot (Hs)} \cdot \left\{ z_s \sum_{s=1}^{N_S} [\equiv S^{(s)}] + \sum_{s=1}^{N_S} \sum_{m=1}^{N_M} z_{ms} [\equiv S^{(s)}M_{(m)}] \right\}$$

mit  $z_s = -1$  und  $z_{ms}$  als Ladung der OF-Spezies  $[\equiv S^{(s)}M_{(m)}]$ .

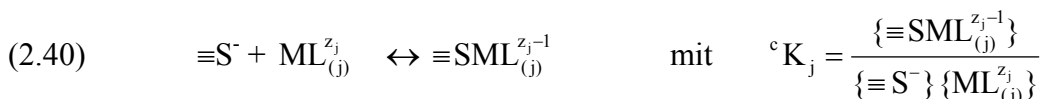
## 2.5 Verallgemeinerung IV: Anorganische Liganden

Metalle bilden in der aquatischen Phase Komplexe mit anorganischen Liganden  $L$  wie  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $S^{2-}$  und andere. So treten neben dem freien Metall-Ion (bzw. Aquo-Metall-Ion) auch noch die entsprechenden anorganischen Komplexe auf. Im Fall von  $Cu$  wären dies zum Beispiel:



Diese Speziesverteilung wird mittels PHREEQC und der thermodynamischen Datenbank berechnet.

Die Einbeziehung von anorganischen Liganden  $L_{(j)}$ , wobei  $j = 1$  bis  $N_L$ , führt demnach zur Bildung sogenannter „ternärer Oberflächenkomplexe“:



Die Molbilanz (Massenbilanz) für das z-wertige Metall M und die OF-Spezies lauten:

$$(2.41) \quad [M]_T = [M^{z+}] + [\equiv SM^{z-1}] + \sum_{j=1}^{N_L} [\equiv SML_{(j)}^{z_j-1}]$$

$$(2.42) \quad [\equiv S]_T = [\equiv S^-] + [\equiv SH] + [\equiv SM^{z-1}] + \sum_{j=1}^{N_L} [\equiv SML_{(j)}^{z_j-1}]$$

Die Oberflächenladungsdichte ergibt sich als

$$(2.43) \quad \sigma_s = \frac{F}{A_s C_s} \cdot \left\{ z_s [\equiv S^-] + (z-1) \cdot [\equiv SM^{z-1}] + \sum_{j=1}^{N_L} (z_j - 1) \cdot [\equiv SML_{(j)}^{z_j-1}] \right\}$$

mit  $z_s = -1$ ,  $z$  als positive Metall-Ladung und  $z_j$  als Ladung des anorganischen Komplexes  $ML_{(j)}$ . Die oberen Gleichungen wurden nur für mono-dentate Bindungen angegeben; im Fall multi-dentater Bindungen sind diese entsprechend zu erweitern.

**Unlösliche Komplexe.** Das Modell berücksichtigt außerdem die Bildung unlöslicher Verbindungen wie  $Fe(OH)_3$  und  $Al(OH)_3$ . Dabei kommt es zur Ausfällung (amorpher) Mineralphasen.

### 3 MATHEMATISCHES MODELL

Die Vorbetrachtungen im vorangegangenen Abschnitt werden nun in mathematischer Form zusammengefasst. Die so erhaltenen Grundgleichungen definieren das OF-Komplex-Modell. (Auf die explizite Einbeziehung der ternären OF-Komplexe aus Abschn. 2.5 in den Formelapparat wird verzichtet; diese sind aber im Modell enthalten.)

#### 3.1 Mathematische Grundgleichungen

Das OF-Komplexmodell umfasst folgende Spezies als dynamische Variable:

$N_S$	Bindungsplatz-Typen mit Ladung $z_S = -1$ :	$[\equiv S^{(s)}]_T$	$s = 1$ bis $N_S$
$N_M^{(I)}$	I-wertige Metalle:	$[M_{(m)}^+]$	$m = 1$ bis $N_M^{(I)}$
$N_M^{(II)}$	II-wertige Metalle:	$[M_{(m)}^{2+}]$	$m = 1$ bis $N_M^{(II)}$
$N_M^{(III)}$	III-wertige Metalle:	$[M_{(m)}^{3+}]$	$m = 1$ bis $N_M^{(III)}$
$N_{OF}^{(s)}$	OF-Spezies pro Bindungsplatz-Typ $s$ :	$[\equiv S^{(s)}], [\equiv S^{(s)}H], [\equiv S_b^{(s)}M_{(m)}^{z_m-b}]$	

Die Gesamtzahl der Metalle und der OF-Spezies betragen

$$(3.1) \quad N_M = N_M^{(I)} + N_M^{(II)} + N_M^{(III)}$$

$$(3.2) \quad N_{OF}^{(s)} = 2 + N_M^{(I)} + 2N_M^{(II)} + 3N_M^{(III)}$$

$$(3.3) \quad N_{OF} = \sum_{s=1}^{N_S} N_{OF}^{(s)} = (2 + N_M^{(I)} + 2N_M^{(II)} + 3N_M^{(III)}) \cdot N_S$$

Die Vorfaktoren 1, 2 und 3 in den Gln. (3.2) und (3.3) resultieren aus der Tatsache, dass 1-wertige Metalle nur mono-dentate, 2-wertige Metalle mono- und bi-dentate und 3-wertige Metalle mono-, bi- und tri-dentate Bindungen eingehen können. Im letzten Fall bedeutet dies zum Beispiel:

$$(3.4) \quad [M_{(m)}^{3+}] \Rightarrow \begin{cases} [\equiv S^{(s)}M_{(m)}^{2+}] & \text{mono - dentat} \\ [\equiv S_2^{(s)}M_{(m)}^+] & \text{bi - dentat} \\ [\equiv S_3^{(s)}M_{(m)}] & \text{tri - dentat} \end{cases}$$

Jede OF-Spezies wird durch eine Bildungsgleichung mit einer entsprechenden Gleichgewichtskonstante definiert. Das sind insgesamt  $N_{OF}$  Gleichungen. Sie lauten:

$$(3.5) \quad \equiv S^{(s)} \leftrightarrow \equiv S^{(s)} \quad \text{mit} \quad K = 1$$

$$(3.6) \quad \equiv S^{(s)} + H^+ \leftrightarrow \equiv S^{(s)}H \quad \text{mit} \quad {}^c K^{(s)} = \frac{\{\equiv S^{(s)}H\}}{\{\equiv S^{(s)}\}\{H^+\}}$$

$$(3.7) \quad b \equiv S^{(s)} + M_{(m)}^{z_m} \leftrightarrow [\equiv S_b^{(s)}M_{(m)}^{z_m-b}] \quad \text{mit} \quad {}^c K_{m,b}^{(s)} = \frac{\{\equiv S^{(s)}M_{(m)}^{z_m-b}\}}{\{\equiv S^{(s)}\}^b \{M_{(m)}^{z_m}\}}$$

mit  $b \leq z_m$ . Die Anzahl dieser Gleichungen kann sehr große Werte annehmen, zum Beispiel: Für ein System mit sechs 2-wertigen, zwei 3-wertigen Metallen sowie 10 Bindungsplatz-Typen ist  $N_{OF} = (2 + 0 \times 1 + 6 \times 2 + 2 \times 3) \times 10 = 200$ . Bei Berücksichtigung der ternären OF-Komplexe mit anorganischen Liganden vervielfacht sich diese Zahl.

Die Molbilanz (Massenbilanz) für das  $z_m$ -wertige Metall  $M_{(m)}$  und die OF-Spezies lauten:

$$(3.8) \quad [M_{(m)}]_T = [M_{(m)}^{z_m}] + \sum_{s=1}^{N_S} \sum_{b=1}^{z_m} [\equiv S_b^{(s)} M_{(m)}^{z_m-b}]$$

$$(3.9) \quad [\equiv S^{(s)}]_T = [\equiv S^{(s)}] + [\equiv S^{(s)}H] + \sum_{m=1}^{N_M} \sum_{b=1}^{z_m} [\equiv S_b^{(s)} M_{(m)}^{z_m-b}]$$

Die Oberflächenladungsdichte ist gegeben durch

$$(3.10) \quad \sigma_s = \frac{F}{A_s \cdot (Hs)} \cdot \left\{ z_s [\equiv S^{(s)}] + \sum_{s=1}^{N_S} \sum_{m=1}^{N_M} \sum_{b=1}^{z_m} (z_m - b) \cdot [\equiv S_b^{(s)} M_{(m)}^{z_m-b}] \right\}$$

mit  $z_s = -1$ ,  $z_m$  als positive Metall-Ladung und  $b \leq z_m$ .

Die konditionellen Gleichgewichtskonstanten in Gln. (3.6) und (3.7) setzen sich aus einer intrinsischen Gleichgewichtskonstanten und einem COULOMB-Term zusammen:

$$(3.11) \quad {}^c K^{(s)} = K^{(s)} \cdot \exp \left\{ -\Delta z F \psi_s / RT \right\}$$

$$(3.12) \quad {}^c K_{m,b}^{(s)} = K_{m,b}^{(s)} \cdot \exp \left\{ -\Delta z F \psi_s / RT \right\}$$

Die intrinsischen Gleichgewichtskonstanten sind thermodynamische Größen, da sie weder vom pH-Wert noch von der Ionenstärke  $I$  abhängen. Die pH-Abhängigkeit der Adsorption ist gewissermaßen durch die explizite Berücksichtigung der Reaktionsgleichungen (3.5) für die Protonen  $H^+$  mit erfasst. Der Einfluss der Ionenstärke steckt in den COULOMB-Termen, besser gesagt, in der Definition des Oberflächenpotenzials  $\psi_s$  – siehe Gl. (3.13) unten.

Das Oberflächenpotenzial  $\psi_s$  wird gemäß der aus der in Gl. (3.10) definierten Oberflächenladung  $\sigma_s$ . Der Zusammenhang zwischen beiden Größen ist durch die GUY-CHAPMAN-Theorie gegeben:

$$(3.13) \quad \sigma_s = \sqrt{8000 \cdot RT \varepsilon \varepsilon_0} \cdot \sqrt{I} \cdot \sinh \left( \frac{F \psi_s}{2 RT} \right)$$

Die Gleichungen (3.11) und (3.12) lassen sich auch umformen in die sogenannte „log k-Wert“-Nomenklatur (zur Vereinfachung ist hier  $\Delta z = 1$  gesetzt):

$$(3.14) \quad \log {}^c K^{(s)} = \log K^{(s)} - \frac{F\Psi_s}{2.3 \cdot RT}$$

$$(3.15) \quad \log {}^c K_{m,b}^{(s)} = \log K_{m,b}^{(s)} - \frac{F\Psi_s}{2.3 \cdot RT}$$

wobei die Beziehung  $\log 10 = 2.3$  verwendet wurde.

Während Gln. (3.11) und (3.12) in Abschn. 2.1 aus Betrachtungen zu den Aktivitätskoeffizienten hergeleitet wurden, kann man die Gleichungen (3.14) und (3.15) auch auf anderem Wege begründen. So lässt sich die freie GIBBS-Energie der OF-Komplexbildung in zwei Terme zerlegen:

$$(3.16) \quad \Delta G = \Delta G_{\text{intr}} + \Delta G_{\text{coul}}$$

Der erste Term beschreibt die intrinsische freie Energie (bei Oberflächenladung = 0), der zweite Term die elektrische Energie

$$(3.17) \quad \Delta G_{\text{coul}} = F\Psi_s$$

Mit Hilfe der allgemeinen thermodynamischen Beziehung

$$(3.18) \quad \Delta G = -RT \ln \tilde{K} \quad \text{und} \quad \Delta G_{\text{intr}} = -RT \ln K$$

folgen unmittelbar nach einfachen Umformungen exakt die Gleichungen (3.14) und (3.15).

## 3.2 Humin- und Fulvinsäuren

Bislang haben wir *ein* organisches Makromolekül (Hs) betrachtet, auf dessen Oberfläche sich  $N_s$  Liganden-Typen befinden. Jeder Liganden-Typ  $\equiv S^{(s)}$  kann dabei in verschiedenen Formen (OF-Spezies) auftreten: als freier Ligand [ $\equiv S^-$ ], als protonierter Ligand [ $\equiv SH$ ] und als Metall-Komplex [ $\equiv SM$ ].

Im Modell werden allerdings – wie es bei Huminstoffen üblich ist – zwei Klassen von Makromolekülen betrachtet: die Fulvinsäuren (FA) und die Huminsäuren (HA). Die Gleichungen in den vorangegangenen Abschnitten gelten dabei für jeweils eine Makromolekülklasse, wobei die Symbole (Hs) bzw.  $\equiv S$  stellvertretend für eine der beiden Makromoleküle bzw. reaktiven Oberflächen stehen:

$$(3.19) \quad (Hs) = \begin{cases} (Fa) \\ (Ha) \end{cases} \quad \text{und} \quad \equiv S = \begin{cases} \equiv Fa \\ \equiv Ha \end{cases}$$

Die Gesamtzahl der Bindungsplätze (in mol/L) ergibt sich aus der Stoffmenge (in g/L) mittels der Kationen-Austauschkapazität (in mol/g):

$$(3.20) \quad [\equiv\text{Fa}]_{\text{T}} = \text{CEC}_{\text{Fa}} \cdot (\text{Fa})$$

$$(3.21) \quad [\equiv\text{Ha}]_{\text{T}} = \text{CEC}_{\text{Ha}} \cdot (\text{Ha})$$

Dies muss aber noch weiter präzisiert werden. So sind für jedes Makromolekül *zwei* Grundtypen von Liganden zu unterscheiden: Typ A mit der funktionellen Gruppe –COOH und Typ B mit der funktionellen Gruppe –OH. Dies betrifft sowohl die Fulvin- als auch die Huminsäuren:

$$(3.22) \quad \equiv\text{Fa} \text{ bzw. } \equiv\text{Ha} = \begin{cases} \equiv\text{A} & \text{für COOH-Typ} \\ \equiv\text{B} & \text{für OH-Typ} \end{cases}$$

Mit anderen Worten, es gilt die einfache Zerlegung

$$(3.23) \quad \left. \begin{array}{l} [\equiv\text{A}]_{\text{T}} = f \cdot [\equiv\text{Hs}]_{\text{T}} \\ [\equiv\text{B}]_{\text{T}} = (1-f) \cdot [\equiv\text{Hs}]_{\text{T}} \end{array} \right\} [\equiv\text{Hs}]_{\text{T}} = [\equiv\text{A}]_{\text{T}} + [\equiv\text{B}]_{\text{T}}$$

wobei die Abkürzung Hs hier stellvertretend für Fa und Ha steht. Der dimensionslose Parameter  $f$  liegt zwischen 0 und 1. Für den Fall, dass die Anzahl der Bindungsplätze vom Typ A doppelt so groß wie die von Typ B angenommen wird, also  $[\equiv\text{A}]_{\text{T}} \approx 2 [\equiv\text{B}]_{\text{T}}$ , muss man  $f = 2/3$  setzen.

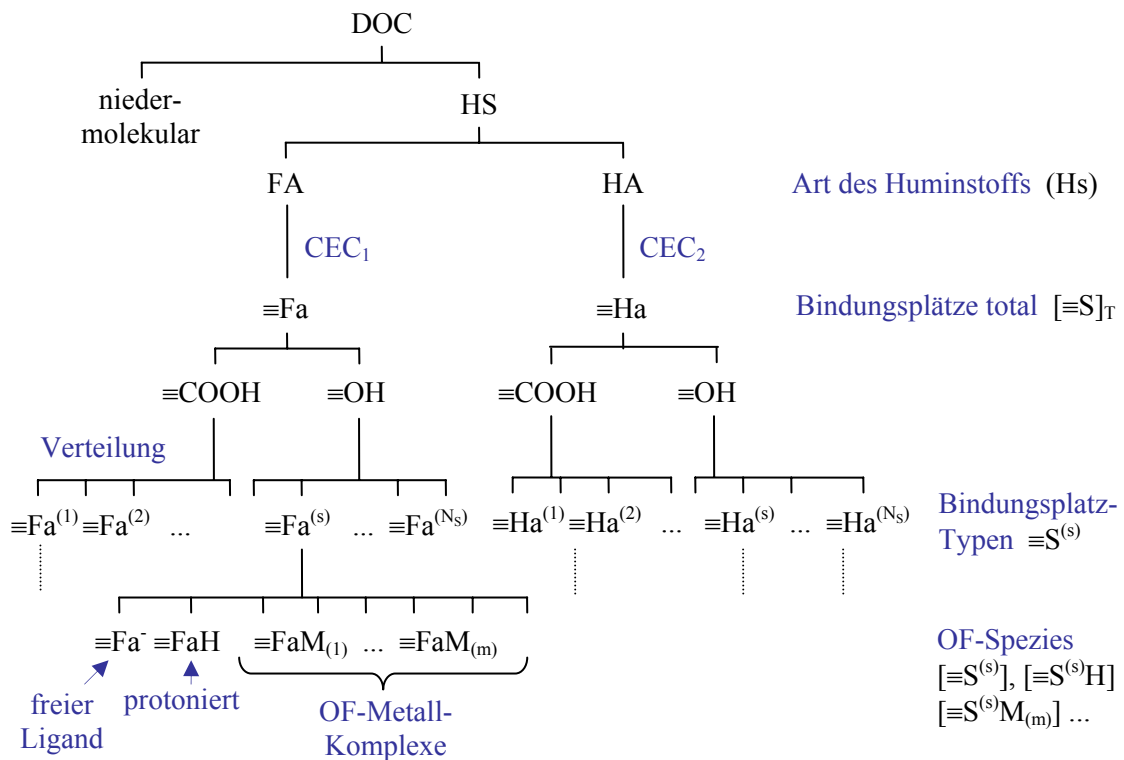


Abb. 3.1 Liganden-Typen und OF-Spezies der Fulvinsäuren (FA) und Huminsäuren (HA)

Da Fulvin- und Huminsäuren keine eindeutig definierten Moleküle sind, sondern ein komplexes Gemisch von Makromolekülen repräsentieren, ordnet man jedem Liganden-Grundtyp A und B eine Schar von Liganden zu (in Form einer diskreten oder kontinuierliche Verteilung). So werden bei einer diskreten Verteilung die Bindungsplätze eines jeden Liganden-Grundtyps auf  $N_S$  Liganden verteilt (die sich durch unterschiedliche log K-Werte auszeichnen). Der einfachste Fall ist hierbei die Annahme einer Gleichverteilung:

$$(3.24) \quad [\equiv A]_T = \sum_{s=1}^{N_S} [\equiv A^{(s)}]_T \quad \text{mit} \quad [\equiv A^{(s)}]_T = \frac{1}{N_S} [\equiv A]_T$$

$$(3.25) \quad [\equiv B]_T = \sum_{s=1}^{N_S} [\equiv B^{(s)}]_T \quad \text{mit} \quad [\equiv B^{(s)}]_T = \frac{1}{N_S} [\equiv B]_T$$

Die Ligandenanzahl liegt gewöhnlich in der Größenordnung zwischen  $N_S = 3$  und 8.

Abb. 3.1 veranschaulicht noch einmal in Form eines Hierarchiebaumes den Zusammenhang zwischen den Fulvin- und Huminsäuren, den Liganden-Typen und den OF-Spezies.

### 3.3 Modellparameter

Die Zahl der Parameter, über die das OF-Komplex-Modell insgesamt verfügt, ist sehr groß und kann bis zu 1 000 betragen (wenn man ternären Komplexe mit anorganischen Liganden sowie multi-dentate Bindungen zulässt). Im Folgenden werden Annahmen gemacht, um die Parameterzahl drastisch zu reduzieren. Die Zahl der freien Parameter liegt danach um mindestens eine Größenordnung unter der Zahl der Reaktionsgleichungen.

Zunächst ist jeder Stoffklasse (FA oder HA) eine reaktive Oberfläche zugeordnet, die durch die in Tab. 3.1 angegebenen Größen charakterisiert ist.

Tab. 3.1 „Globale“ Modellgrößen, die die beiden reaktiven Oberflächen „Fulvinsäure“ und „Huminsäure“ charakterisieren

	FA	HA	Einheit	
HS-Menge (Hs)	(Fa)	(Ha)	g/L	Input
spez. Oberfläche $A_S$	$A_{Fa}$	$A_{Ha}$	$m^2/g$	Input
Austauschkapazität	$CEC_{Fa}$	$CEC_{Ha}$	eq/g	Input
berechnete Größen:				
Bindungsplätze (total)	$[\equiv Fa]_T$	$[\equiv Ha]_T$	eq/L	nach Gl. (3.20), (3.21)
Oberflächenladung	$\sigma_{Fa}$	$\sigma_{Ha}$	$C/m^2$	nach Gl. (3.10)
Oberflächenpotenzial	$\psi_{Fa}$	$\psi_{Ha}$	V	nach Gl. (3.13)

Tab. 3.1 enthält nur die sogenannten globalen oder „integralen“ Modellgrößen. Die Festlegung der Liganden-Verteilung und der Bindungsaffinitäten machen den weitaus größten Teil der Modellparameter aus.

So wird jede einzelne OF-Spezies eindeutig definiert durch (a) die Reaktionsgleichung – siehe Gln. (3.6) und (3.7) – und (b) durch die intrinsischen Gleichgewichtskonstanten (log K-Werte). Für jeden Liganden-Grundtypen A oder B müssen damit  $N_S \cdot (N_M + 1)$  log K-Werte vorgegeben werden. Diese hohe Parameterzahl lässt sich allerdings drastisch reduzieren, wenn man Annahmen zulässt, die die log K-Werte untereinander in Beziehung setzen. Den Ausgangspunkt dafür liefern jeweils zwei Parameter (Mittelwert und Breite der Verteilung):

$$\begin{array}{lll} \log K_A & \text{und} & \Delta_A \quad \text{für } H^+ \text{-Bindung an Ligand A} \\ \log K_B & \text{und} & \Delta_B \quad \text{für } H^+ \text{-Bindung an Ligand B} \\ \log K_{Am} & \text{und} & \Delta_M \quad \text{für Metall-Bindung an Ligand A (m = 1 bis } N_M) \end{array}$$

Die log K-Werte aller anderen OF-Spezies ergeben sich dann mittels folgender einfacher Beziehungen (mit  $s = 1$  bis  $N_S$ ):

$$(3.26) \quad \log K_A^{(s)} = \log K_A - \left\{ \frac{1}{2} - \frac{s-1}{N_S-1} \right\} \Delta_A$$

$$(3.27) \quad \log K_B^{(s)} = \log K_B - \left\{ \frac{1}{2} - \frac{s-1}{N_S-1} \right\} \Delta_B$$

$$(3.28) \quad \log K_{Am}^{(s)} = \log K_{Am} - \left\{ \frac{1}{2} - \frac{s-1}{N_S-1} \right\} \Delta_M$$

$$(3.29) \quad \log K_{Bm}^{(s)} = \alpha_1 \log K_{Am}^{(s)} - \alpha_0$$

Für multi-dentate Metall-Bindungen wird darüber hinaus die Annahme gemacht (sowohl für Typ A- als auch Typ B-Bindungen):

$$(3.30) \quad \log K_{m,b}^{(s)} = \log K_m^{(s)} - (b-1) \cdot \beta$$

wobei  $b \leq z$  mit  $z$  als Metall-Ladung. Die letzten beiden Gleichungen enthalten 3 freie Parameter:  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$  und  $\beta$ .

Zur Illustration zeigt Abb. 3.2 eine typische log K-Wert-Verteilung für die Protonen-Bindung an Fulvinsäuren. Folgende Parameter wurden hierzu verwendet:  $[\equiv A]_T = 4.8 \cdot 10^{-3}$  mM,  $\log K_A = 3.2$ ,  $\Delta_A = 3.3$ ,  $\log K_B = 9.4$  und  $\Delta_B = 4.9$ . Auf der y-Achse sind die Werte von  $[\equiv A^{(s)}]_T$  aufgetragen. Das obere Diagramm zeigt den Fall  $N_S = 4$ , das untere den Fall  $N_S = 8$ .

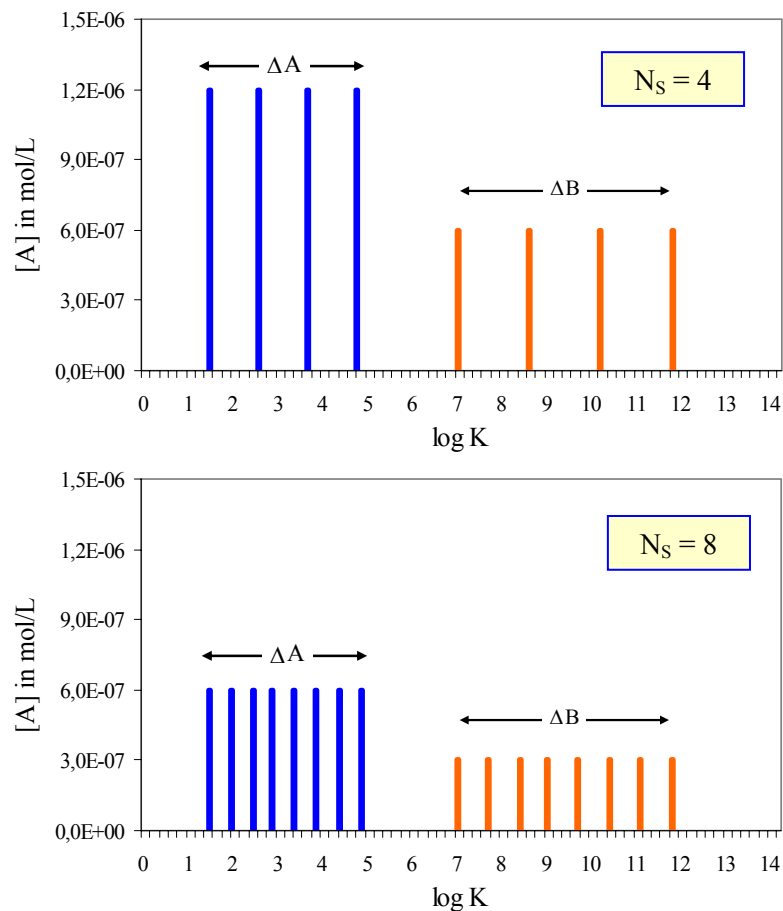


Abb. 3.2 log K-Wert-Verteilung für die Protonen-Bindung an Fulvinsäuren für  $N_s = 4$  (oben) und  $N_s = 8$  (unten). Auf der y-Achse ist  $[=A^{(s)}]_T$  aufgetragen.

**Ternäre OF-Komplexe.** Bei den ternären OF-Komplexen (mit anorganischen Liganden) werden nur die Liganden  $L = OH^-$  berücksichtigt. Das heißt, zusätzlich zu den freien bzw. Aquo-Ionen ( $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ , etc.) gehen in das Modell noch die ersten Hydrolyse-Produkte ( $CaOH^+$ ,  $FeOH^{2+}$ ,  $CuOH^+$ , etc.) ein. Als log K-Wert dieser ternären OF-Komplexe wird der log K-Wert der freien Metall-Ionen verwendet (als  $\log K_{Am}$ ).

### 3.4 Beispiel für einen vollständigen Parametersatz

Als „Startwerte“ für die Modellkalibrierung können zunächst Parameter aus anderen Modellen und Modellierungen herangezogen werden. Bei deren Auswahl ist allerdings Vorsicht geboten, da es sich bei den meisten in der Literatur veröffentlichten Größen um *kon-ditionelle* Parameter handelt, die nur unter ganz bestimmten Annahmen und nur für ganz bestimmte Modelle gelten.

Grundsätzlich sind neben den „herkömmlichen“ Analysedaten, die die aquatische Lösung definieren (wie pH, Temperatur, Konzentration der dominanten Kat- und Anionen sowie der Metalle), die Konzentrationen der Fulvin- und Huminsäuren anzugeben:

Menge an Fulvinsäure	(Fa)	in mg/L	
Menge an Huminsäure	(Ha)	in mg/L	
spezifische Oberfläche für FA	$A_{Fa}$	in $m^2/g$	(z. B. 800 $m^2/g$ )
spezifische Oberfläche für HA	$A_{Ha}$	in $m^2/g$	(z. B. 800 $m^2/g$ )

Alle weiteren Parameter sind in Tab. 3.2 zusammengestellt. Die Angaben zu den log K-Werten in Tab. 3.2 sind dabei aus [Ti02] entnommen. Sie entstammen zwar einem anderen Modell (WHAM – Windermere Humic Aqueous Model), können aber durchaus als erste Orientierung dienen.

Tab. 3.2 Beispiel für einen Parameterdatensatz

		FA	HA	
CEC	mol/g	$7.2 \cdot 10^{-3}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	
f	mol/mol	2/3	2/3	siehe Gl. (3.23)
$N_s$		4	4	
$\log K_A$		3.2	4.1	
$\log K_B$		9.4	8.8	
$\Delta_A$		3.3	2.1	
$\Delta_B$		4.9	3.6	
$\Delta_M$		2.8	2.8	
$\log K_{Am}$				
Al		2.5	2.6	
Fe(III)		2.4	2.5	
Ca		1.3	0.7	
Mg		1.1	0.7	
Cu		2.1	2.0	
Zn		1.6	1.5	
Cd		1.6	1.3	
Pb		2.2	2.0	
$\alpha_0$		1.15	1.15	siehe Gl. (3.29)
$\alpha_1$		3.39	3.39	siehe Gl. (3.29)

Für den Parameter  $\beta$  in Gl. (3.30), der die multi-dentaten Metallbindungen definiert, gibt es keine Information. Er muss daher angepasst werden (Startwert:  $\beta = 1$ ).

## 4 PROGRAMMBESCHREIBUNG

Das Huminstoff-Modell wurde in das bestehende Hydrochemieprogramm AQUAC [Ka06] eingebettet; dieses wiederum basiert auf PHREEQC [PA99].

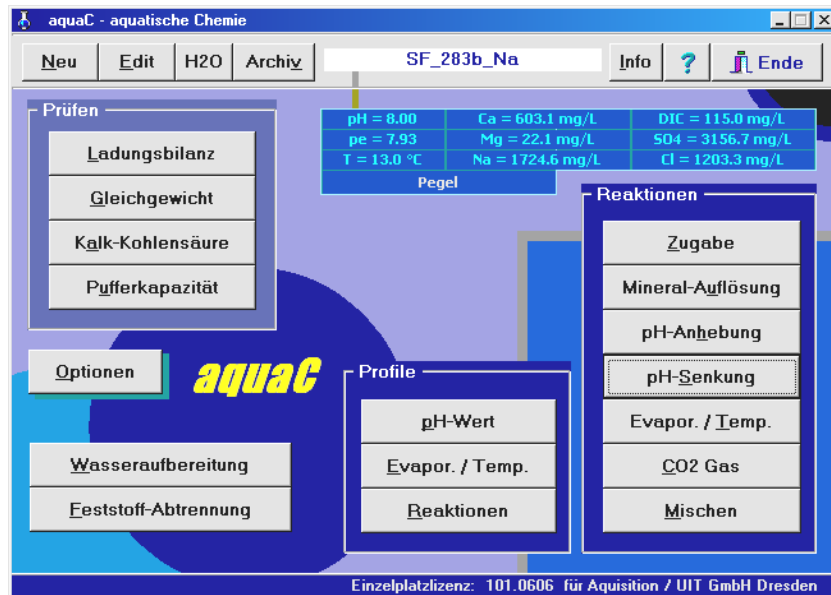


Abb. 4.1 Programm AQUAC (Hauptfenster)

**Parametereinstellungen.** Abb. 4.1 zeigt das Hauptfenster von AQUAC. Die Einbeziehung der Fulvin- und Huminsäuren in die Berechnungen ist einfach; sie erfolgt durch die Parametereinstellung im Fenster „Huminstoffe“ (siehe Abb. 4.2). Ausgehend vom Hauptfenster gelangt man zur Parametereinstellung durch: Taste *Optionen* → Taste *Huminstoffe*.

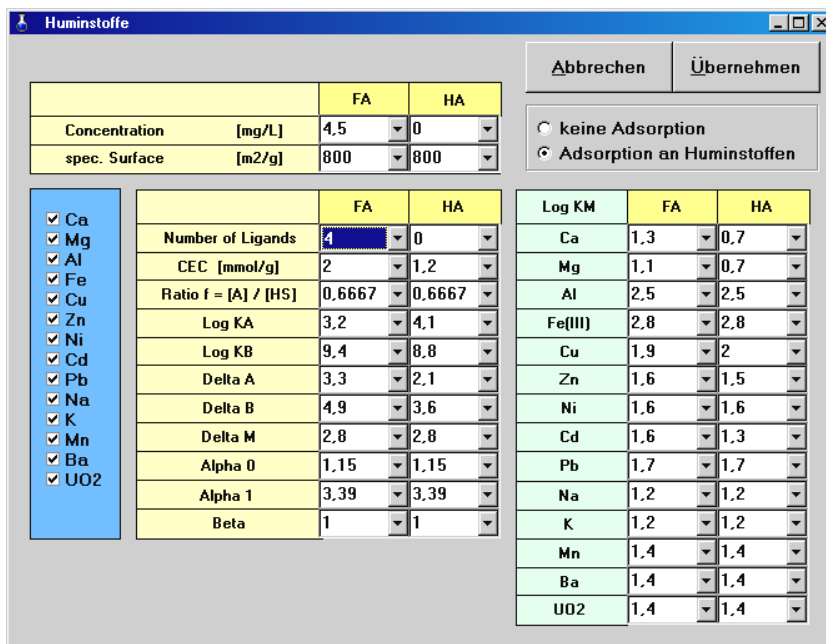


Abb. 4.2 Fenster zur Einstellung der Huminstoff-Parameter

Das Huminstoff-Modell ist aktiviert, wenn man in der Auswahlbox (rechts oben) auf „Adsorption an Huminstoffen“ klickt und das Fenster mit der Taste *Übernehmen* verlässt. Die Parameter, die man in diesem Fenster eingegeben und ändern kann, sind in Abschn. 3.4 zusammengefasst. In der Rechnung werden allerdings nur die Metalle einbezogen, die in der blauen Liste am linken Fensterrand auch angeklickt sind; in diesem Fall sind *alle* zur Verfügung stehenden Metalle angeklickt. (Das Modell kann im Bedarfsfall auch auf andere, hier noch nicht berücksichtigte Metalle erweitert werden.)

Im Beispiel, welches Abb. 4.2 zeigt, werden nur die Fulvinsäuren, nicht aber die Huminsäuren berücksichtigt. Letztere sind hier ausgeschaltet (bei HA sind sowohl für die Konzentration als auch für die Ligandenzahl 0 eingetragen).

**Voreinstellungen.** Die beim Öffnen des Fensters angezeigten Parameter lassen sich im File *ac.ini* voreinstellen (dieses File befindet sich im gleichen Verzeichnis wie das Programm *ac.exe*). Der Teilausschnitt aus dem File *ac.ini*, der für die Huminstoffe relevant ist, lautet:

HUM_CONC	4.5	0.0
HUM_SURF	800	800
HUM_CEC	2.0	1.2
HUM_NS	4	0
HUM_F	0.6667	0.6667
HUM_KA	3.2	4.1
HUM_KB	9.4	8.8
HUM_DA	3.3	2.1
HUM_DB	4.9	3.6
HUM_DM	2.8	2.8
HUM_A0	1.15	1.15
HUM_A1	3.39	3.39
HUM_BET	1.0	1.0
HUM_CA	1.3	0.7
HUM_MG	1.1	0.7
HUM_AL	2.5	2.5
HUM_FE	2.8	2.8
HUM_CU	1.9	2.0
HUM_ZN	1.6	1.5
HUM_NI	1.6	1.6
HUM_CD	1.6	1.3
HUM_PB	1.7	1.7
HUM_NA	1.2	1.2
HUM_K	1.2	1.2
HUM_MN	1.4	1.4
HUM_BA	1.4	1.4
HUM_UO	1.4	1.4

Hinter jedem Schlüsselwort stehen jeweils 2 Parameter: der erste Parameter gilt für die Fulvinsäuren (FA), der zweite für die Huminsäuren (HA).

Die zu berücksichtigenden Metalle werden im File *metal\_hs.ini* festgelegt. Dieses File enthält eine Liste der im Modell bisher vorgesehenen Metalle. Soll ein Metall aus dieser Liste nicht berücksichtigt werden, so setze man hinter das Elementsymbol eine 0 anstelle der 1.

**Berechnung.** Nachdem das Huminstoff-Modell, wie oben beschrieben, aktiviert worden ist, lassen sich ausgehend von einem beliebigen Inputwasser verschiedene Prozesse simulieren (durch Anklicken der entsprechenden Tasten im Hauptfenster):

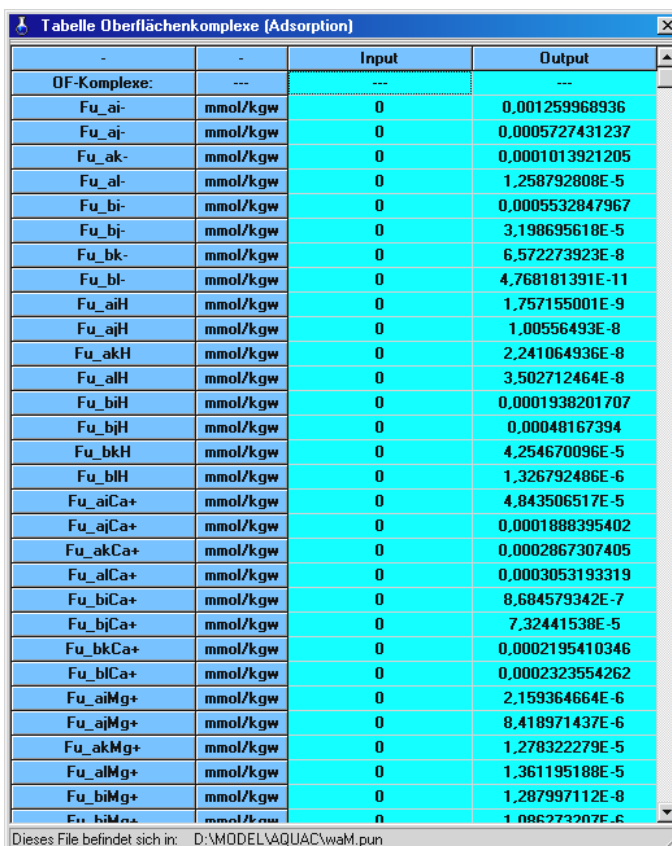
- Gleichgewichtseinstellung
- Reaktionen bei Chemikalien-Zugabe
- pH-Senkung und pH-Anhebung durch Zugabe von Säuren bzw. Basen
- Berechnung von Titrationskurven, etc.

Die nach einem Reaktionsschritt erhaltene Lösung kann als Inputwasser für den nächstfolgendem Reaktionsschritt verwendet werden.

Es ist empfehlenswert, den Ionenbilanzfehler des Inputwassers vor Beginn einer Rechnung zu prüfen und gegebenenfalls das Wasser durch Parameterabgleich „auszubalancieren“ (siehe Taste *Ladungsbilanz* in Abb. 4.1).

**Datenausgabe.** Die Datenausgabe für die Adsorption an Huminstoffen ist sehr umfangreich. Man kann die Ergebnisse sowohl von der Bedienoberfläche aus betrachten, als auch die entsprechenden Outputfiles mit EXCEL weiterbearbeiten.

Nach Abschluss jeder Rechnung öffnet sich automatisch das 1. Ergebnisfenster. Von dort aus gelangt man mit der Taste „*alle Daten*“ zum 2. Ergebnisfenster, und schließlich mit der Taste *Adsorp* zum 3. Ergebnisfenster, welches die Adsorptionsdaten enthält (siehe Abb. 4.3). In diesem Beispiel ist die Gleichgewichtseinstellung mit Fulvinsäuren dargestellt. Durch Bewegen der Laufleiste am rechten Bildrand kann man alle Einzeldaten betrachten. Die Notation bzw. Abkürzung der einzelnen Oberflächenkomplexe wird weiter unten erläutert.



OF-Komplexe:	Input	Output
Fu_ai-	0	0.001259968936
Fu_aj-	0	0.0005727431237
Fu_ak-	0	0.0001013921205
Fu_al-	0	1.258792808E-5
Fu_bi-	0	0.0005532847967
Fu_bj-	0	3.198695618E-5
Fu_bk-	0	6.572273923E-8
Fu_bl-	0	4.768181391E-11
Fu_aiH	0	1.757155001E-9
Fu_ajH	0	1.00556493E-8
Fu_akH	0	2.241064936E-8
Fu_alH	0	3.502712464E-8
Fu_biH	0	0.0001938201707
Fu_bjH	0	0.00048167394
Fu_bkH	0	4.254670096E-5
Fu_blH	0	1.326792486E-6
Fu_aiCa+	0	4.843506517E-5
Fu_ajCa+	0	0.0001888395402
Fu_akCa+	0	0.0002867307405
Fu_alCa+	0	0.0003053193319
Fu_biCa+	0	8.684579342E-7
Fu_bjCa+	0	7.32441538E-5
Fu_bkCa+	0	0.0002195410346
Fu_blCa+	0	0.0002323554262
Fu_aiMg+	0	2.159364664E-6
Fu_ajMg+	0	8.418971437E-6
Fu_akMg+	0	1.278322279E-5
Fu_alMg+	0	1.361195188E-5
Fu_biMg+	0	1.287997112E-8
Fu_bjMg+	0	1.086273207E-6

Abb. 4.3 Ergebnisdarstellung für Adsorption (hier Gleichgewichtseinstellung mit Fulvinsäuren)

Im Fall von sukzessiven pH-Erhöhungen (Taste *pH-Wert* in Abb. 4.1) werden die Ergebnisse auch in Form von Titrationskurven dargestellt (siehe Abb. 4.4). In diesem Fenster kann man die pH-Abhängigkeit sowohl aller gelösten Spezies (Elemente, Ionen und Komplexe) als auch der adsorbierten Spezies (Oberflächenkomplexe) betrachten. Die

Zahl der unterschiedlichen OF-Komplexe kann, wenn man genügend viele Liganden zulässt, weit über 1 000 ansteigen. Auch diese Daten sind komplett als Text-Dateien für die weitere Bearbeitung mit EXCEL verfügbar.

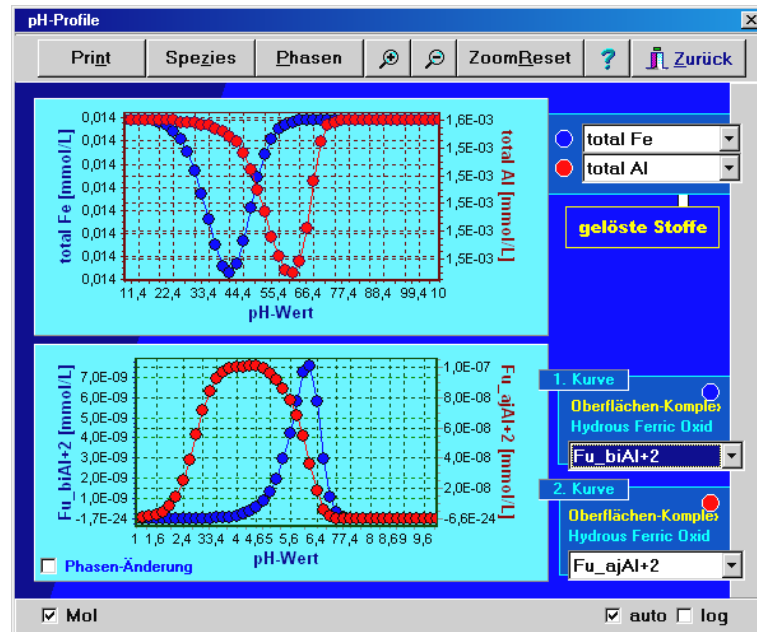


Abb. 4.4 Ergebnisdarstellung in Form von Titrationskurven; das obere Diagramm zeigt die pH-Abhängigkeit der gelösten Stoffe, das untere die Oberflächenkomplexe (adsorbierte Stoffe)

**Zur Nomenklatur.** Die Namensgebung für die zahlreichen OF-Komplexe wurde so gewählt, dass sie mit der allgemeinen PHREEQC-Notation konform ist. Der Name eines OF-Komplexes setzt sich dabei aus vier Teilen zusammen, und zwar in folgender Reihenfolge:

- |  |                        |
|--|------------------------|
| 1. Fulvin- bzw. Huminsäure:              | Fu_ bzw. Hu_           |
| 2. Liganden-Grundtyp A bzw. B:           | a bzw. b               |
| 3. Liganden-Untergruppe (Anzahl $N_S$ ): | i, j, k, l, m, n, o, p |
| 4. adsorbiertes Ion:                     |                        |
| freier Bindungsplatz:                    | - (Minuszeichen)       |
| protonierter Bindungsplatz:              | H                      |
| Metall-Ion:                              | Me                     |

Die ersten drei Teile charakterisieren den Liganden; der 4. Teil das adsorbierte Kation. Setzt sich der Name nur aus den ersten drei Teilen zusammen, dann wird die Anzahl der jeweiligen Liganden-Untergruppen bezeichnet.

*Beispiel.* Für die Fulvinsäuren mit  $N_S = 4$  gibt es insgesamt 8 Liganden-Untergruppen:

Fu\_ai, Fu\_aj, Fu\_ak, Fu\_al, Fu\_bi, Fu\_bj, Fu\_bk, Fu\_bl

die entweder frei bleiben können oder an die Protonen bzw. Metall-Ionen gebunden sind.

Die 8 freien Bindungsplätze sind:

Fu\_ai-, Fu\_aj-, Fu\_ak-, Fu\_al-, Fu\_bi-, Fu\_bj-, Fu\_bk-, Fu\_bl-

Die 8 protonierten Bindungsplätze sind:

Fu\_aiH, Fu\_ajH, Fu\_akH, Fu\_alH, Fu\_biH, Fu\_bjH, Fu\_bkH, Fu\_blH

Die zahlreichen Metall-Fulvinsäure-Komplexe (in der Größenordnung von  $10^2$  bis  $10^3$ ) sind:

Fu\_aiAl<sup>+2</sup>, Fu\_ajAl<sup>+2</sup>, ... Fu\_blAl<sup>+2</sup>,  
Fu\_aiFe<sup>+2</sup>, Fu\_ajFe<sup>+2</sup>, ... Fu\_blFe<sup>+2</sup>,  
...  
Fu\_ai3Al, Fu\_aj3Al, ... Fu\_3Al,  
Fu\_ai3Fe, Fu\_aj3Fe, ... Fu\_3Fe bis Fu\_blUO<sub>2</sub><sup>+</sup>

Die Funktionsweise des HS-Modells wird in Abschn. 5 demonstriert.

## 5 BEISPIELRECHNUNG

Die Funktionsweise des Huminstoff-Modells wird am Beispiel einer „synthetischen Lösung“ demonstriert – siehe Tab. 5.1. Ihre Zusammensetzung ist für alle Metalle einheitlich gewählt: 100  $\mu\text{mol/L}$ . Als Anionen wurde Chlorid mit 1 000  $\mu\text{mol/L}$  festgelegt; der Ladungsausgleich erfolgte mit Sulfat. Hier handelt es sich um eine rein fiktive Lösung, die *keinem* natürlichen Wasser entspricht. Sie soll – ausgehend von *gleichen* Konzentrationsbedingungen – die (relative) Bindungsstärke unterschiedlicher Metalle mit Huminstoffen augenscheinlich machen.

Man beachte, dass in der Lösung die Metall-Ionen nicht in der einfachen Form wie  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  usw. vorliegen, sondern Komplexe bilden, die unterschiedliche Ladungen tragen (teilweise sogar negative Ladungen). Zum Beispiel sind es beim Aluminium neben  $\text{Al}^{+3}$  solche aquatischen Komplexe wie  $\text{AlSO}_4^+$ ,  $\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$ ,  $\text{AlHSO}_4^{+2}$ ,  $\text{AlOH}^{+2}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . Diese Komplexbildung/Speziiierung wird in den Rechnungen für alle Elemente automatisch berücksichtigt. Ebenso berücksichtigt werden die Redox-Reaktionen (wie z. B. für die Verteilung zwischen den Oxidationszuständen  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  und  $\text{Fe}^{(\text{III})}$ ).

Tab. 5.1 Zusammensetzung der „Synthetischen Lösung“ mit  $\text{pH} = 7$ ,  $E_h = 300 \text{ mV}$  und  $T = 15 \text{ }^\circ\text{C}$ .

	$\mu\text{M}$	$\mu\text{g/L}$
Ca	100	4008
Mg	100	2431
Na	100	2299
K	100	3910
SO4	562,6	54041
Cl	1000	35453
Fe(II)	101,6	5676
Fe(III)	98,4	5494
Fe	200	11169
Al	100	2698
Mn	100	5494
Ni	100	5871
Pb	100	20719
Zn	100	6537
Cu	100	6355
Ba	100	13734
As	100	7492
Cd	100	11241
Sr	100	8762
U	100	23803

Um die Untersuchungen in diesen Beispielrechnungen so einfach wie möglich zu gestalten, wurde die Mineralfällung im Modell explizit ausgeschaltet, d. h. solche Festphasen wie  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , Barit und andere blieben unberücksichtigt. (Das Modell lässt die Mineralfällung allerdings zu; im Normalfall würden solche Phasen auch tatsächlich ausfallen.)

**Fulvinsäure.** Eine weitere Vereinfachung besteht darin, dass wir nur die Sorption an Fulvinsäuren betrachten (keine Huminsäuren). Die entsprechenden Inputdaten sind:

Menge an Fulvinsäure:	$F_a = 4.5 \text{ mg/L}$
spez. Oberfläche:	$A_{F_a} = 800 \text{ m}^2/\text{g}$
Austauschkapazität:	$\text{CEC} = 2.0 \text{ mmol/g}$
Bindungsplätze (total)	$[\equiv F_a]_T = \text{CEC} \times F_a = 9.0 \text{ } \mu\text{mol/L}$

Davon entfallen auf die beiden Liganden-Grundtypen (mit dem Verteilungsfaktor  $f = \frac{2}{3}$ ):

$$\begin{aligned} \text{Bindungsplätze (COOH-Typ)} & \quad [\equiv\text{A}]_{\text{T}} = f \cdot [\equiv\text{Fa}]_{\text{T}} = 6.0 \text{ } \mu\text{mol/L} \\ \text{Bindungsplätze (phen. OH-Typ)} & \quad [\equiv\text{B}]_{\text{T}} = (1-f) \cdot [\equiv\text{Fa}]_{\text{T}} = 3.0 \text{ } \mu\text{mol/L} \end{aligned}$$

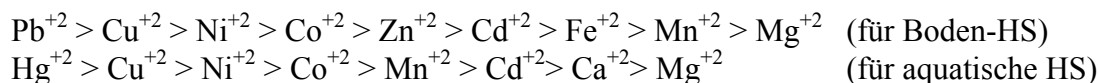
Diese beiden Liganden-Grundtypen sind wiederum in jeweils vier Untergruppen unterteilt ( $N_{\text{S}} = 4$ ).

Für alle anderen Parameter gelten die Werte aus Tab. 3.2 auf Seite 19. Geringe Änderungen wurden nur bei den log K-Werten für drei Metallen vorgenommen. Die vollständige Liste der log k-Werte für die Metalle lautet:

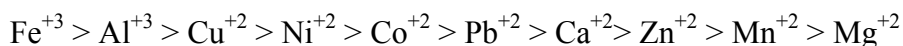
Al	2.5	(unverändert)
Fe(III)	2.8	(in Tab. 3.2: log K = 2.4)
Ca	1.3	(unverändert)
Mg	1.1	(unverändert)
Cu	1.9	(in Tab. 3.2: log K = 2.1)
Zn	1.6	(unverändert)
Cd	1.6	(unverändert)
Pb	1.7	(in Tab. 3.2: log K = 2.2)
Ni	1.6	(keine Angaben in Tab. 3.2)
K	1.2	(keine Angaben in Tab. 3.2)
Na	1.2	(keine Angaben in Tab. 3.2)
Mn	1.4	(keine Angaben in Tab. 3.2)
Ba	1.4	(keine Angaben in Tab. 3.2)
U	1.4	(keine Angaben in Tab. 3.2)

Für alle zusätzlichen Metalle, die nicht in Tab. 3.2 aufgeführt sind, wurden hier Schätzwerte genommen. (Uran wird in Form des Komplexes  $\text{UO}_2^{+2}$  adsorbiert.)

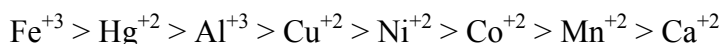
**Ergebnisdarstellung.** Abb. 5.1 zeigt die Menge an adsorbierten Kationen für neutrale und saure Bedingungen. Die Ansäuerung von pH = 7 auf 3 erfolgte hierbei durch HCl-Zugabe. Die Modellergebnisse sind zu vergleichen mit Angaben zur Bindungsstärke der Metall-HS-Komplexe aus der Literatur (siehe [Br01] und darin zitierte Literatur):



und bei pH = 3:



oder in [VA93]:



Diese Verteilung wird in den Rechnungen qualitativ recht gut wiedergegeben.

[Anmerkung. Dass in den Rechnungen unter pH-neutralen Bedingungen kaum Aluminium und Eisen adsorbiert wird, liegt an der Bildung aquatischer Komplexe (wie z. B.  $\text{Al}(\text{OH})_4$ ,

$\text{AlSO}_4^+$  und entsprechende Fe(III)-Komplexe – siehe Abb. 5.3), die in Konkurrenz zu  $\text{Al}^{+3}$  und  $\text{Fe}^{+3}$  treten. Im Modell ist zwar die Adsorption von  $\text{Al}^{+3}$  und  $\text{Fe}^{+3}$  berücksichtigt, aber noch nicht die Adsorption anorganischer Komplexe, wie in Abschn. 2.5 beschrieben, da die zugehörigen thermodynamischen Daten fehlen. Dies ist aber kein großer Nachteil, da – sobald man die Mineralfällung berücksichtigt – aufgrund der schwer- bzw. unlöslichen Komplexe  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  die Adsorption von Al und Fe(III) ohnehin stark eingeschränkt ist.]

Abb. 5.2 repräsentiert die Verteilung der insgesamt zur Verfügung stehenden Bindungsplätze auf die drei grundsätzlichen Beladungsarten: freie, protonierte und mit Metallen beladene Bindungsplätze. Der jeweilige prozentuale Anteil ist:

	frei (unbesetzt):	protoniert ( $\text{H}^+$ ):	mit Metall:
pH = 3	22 %	68 %	10 %
pH = 7	43 %	19 %	38 %

**Titrationenkurven.** Um die Beladungsvorgänge besser zu veranschaulichen, werden sogenannte Titrationenkurven berechnet. Dazu wurde die „synthetische Lösung“ mit HCl auf pH = 1 angesäuert und anschließend durch schrittweisen Entzug von HCl bis auf pH = 9.6 gebracht (insgesamt 43 Schritten mit  $\Delta\text{pH} = 0.2$ ).

Abb. 5.4 zeigt am Beispiel von Fe(III), Al, Cu, Ca und Cd wie sich die Beladungsmenge mit dem pH-Wert ändert. Die einzelnen Metalle verhalten sich dabei unterschiedlich und werden in bestimmten pH-Bereichen besonders stark adsorbiert.

In Abb. 5.5 ist dargestellt, wie sich die FA-Beladung in Abhängigkeit vom pH-Wert generell verhält. Mit „Metall“ ist hier die Summe aller Einzelmetalle bezeichnet, diese ist in stark sauren Wässern nahezu Null (alle Bindungsplätze sind protoniert).

Die Gesamtzahl der Bindungsplätze in unserem Beispiel beträgt  $9 \mu\text{mol}$  (pro Liter Lösung). Um die Molbilanz (Massenerhaltung) besser zum Ausdruck zu bringen, sind in Abb. 5.6 die Ergebnisse aus Abb. 5.5 nochmals wiedergegeben, allerdings nun in Form gestapelter Flächen. Zu Beginn (bei pH = 1) sind fast alle Bindungsplätze protoniert; am Ende (bei pH = 9,6) sind die Hälfte der Austauschplätze mit Metallen beladen, die andere Hälfte sind freie Bindungsplätze. Dieses Diagramm zeigt, wie sich die Beladung zwischen pH = 1 und 9.6 ändert, wobei die Summe aller Plätze (ob beladen oder unbeladen) konstant bleibt, d. h. immer exakt  $9 \mu\text{mol}$  ergibt.

Bei den Huminstoffen wird zwischen zwei Liganden-Grundtypen unterschieden: mit Typ A sind die COOH-Gruppen, mit Typ B die phenolischen OH-Gruppen bezeichnet. Abb. 5.7 zeigt (als Verallgemeinerung des Diagramms in Abb. 5.6) die Beladung dieser Liganden-Grundtypen. Für jeden Liganden-Grundtyp gilt die Molbilanz separat. Die Gesamtzahl der Bindungsplätze ist hierbei:  $6 \mu\text{mol} + 3 \mu\text{mol} = 9 \mu\text{mol}$ .

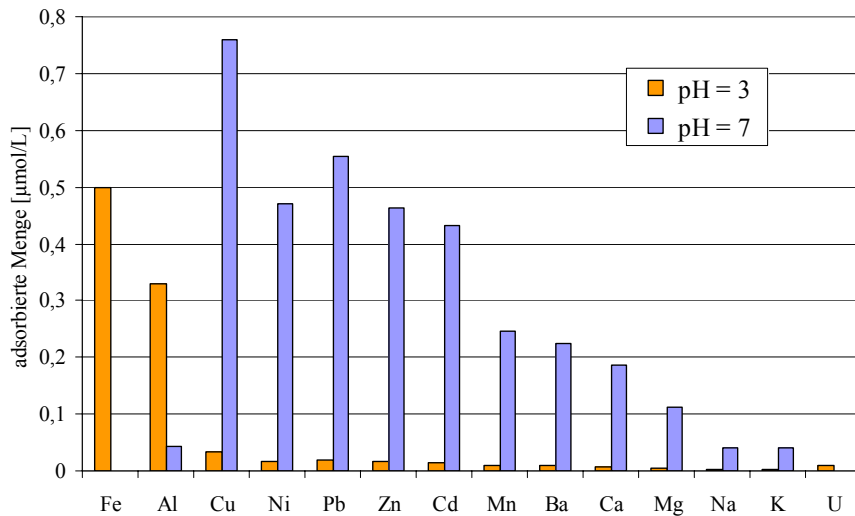


Abb. 5.1 Adsorbierte Kationen bei pH = 3 und 7 (Beispielrechnung mit synthetischer Lösung)

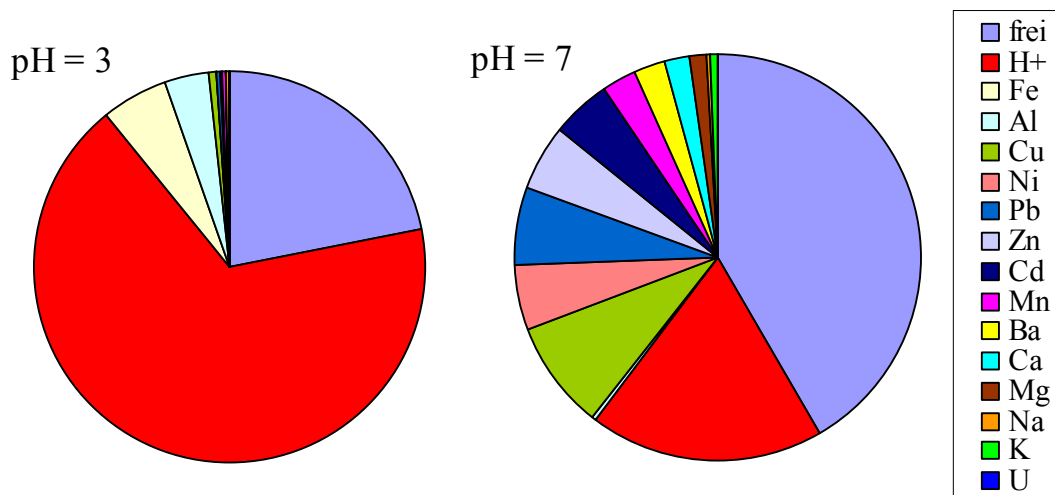


Abb. 5.2 Verteilung der adsorbierten Kationen in Relation zu den freien und protonierten Bindungsplätzen für eine neutrale (pH = 7) und eine saure (pH = 3) Lösung (Beispielrechnung mit synthetischer Lösung)

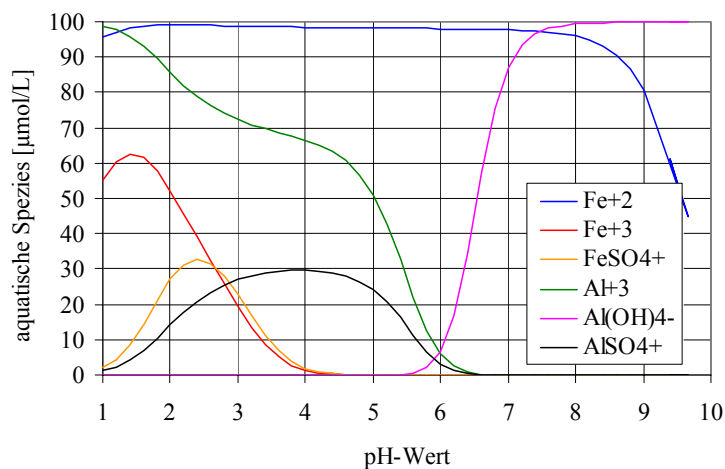


Abb. 5.3 Beispiel zur Verteilung von gelösten Fe- und Al-Spezies in der Gleichgewichtslösung

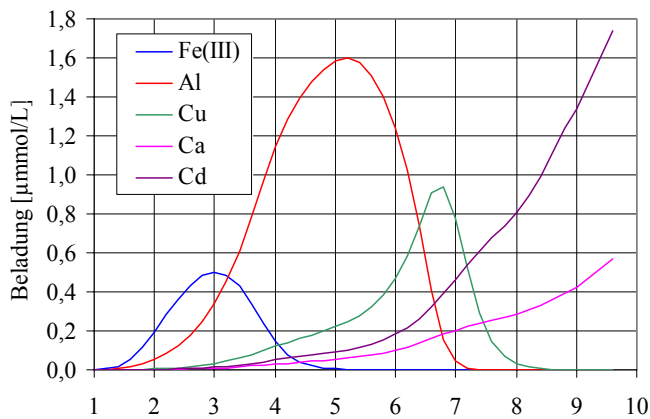


Abb. 5.4 pH-Abhängigkeit der an Fulvinsäuren adsorbierten Metalle (Fe, Al und Cu)

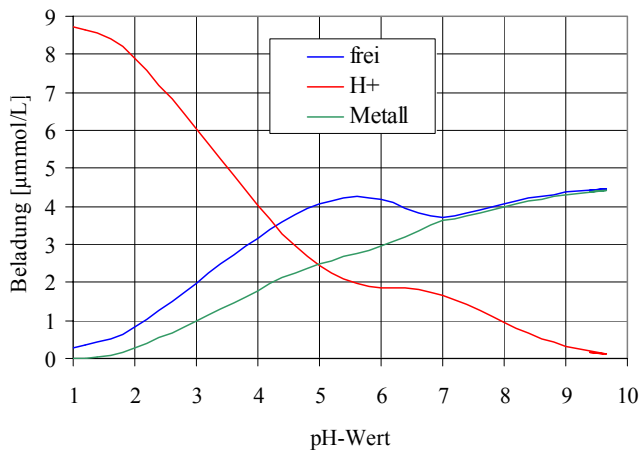


Abb. 5.5 FA-Beladung in Abhängigkeit vom pH-Wert (freie Bindungsplätze, protonierte Bindungsplätze und mit Metallen beladene Bindungsplätze)

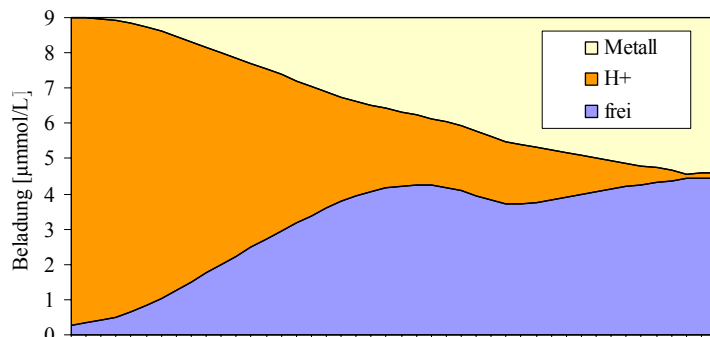


Abb. 5.6 Beladung der Fulvinsäure in Abhängigkeit vom pH. Hier: Darstellung der Kurven aus Abb. 5.5 in Form gestapelter Flächen.

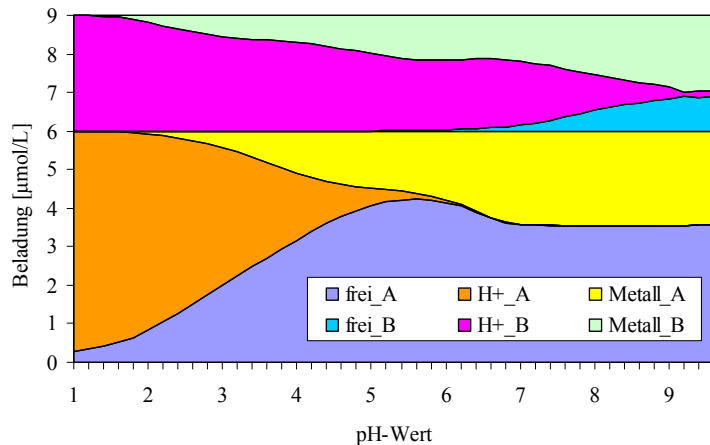


Abb. 5.7 Präzisierung von Abb. 5.6: Freie und beladene Bindungsplätze für die beiden Liganden-Grundtypen A und B

**Ausblick.** Die prinzipielle Funktionsweise des Modells wurde mit dem Datensatz aus Abschn. 3.4 demonstriert. Nicht mehr und nicht weniger. Die Möglichkeiten, über die das HS-Modell verfügt, sind damit aber bei Weitem nicht ausgeschöpft. Sie kommen jedoch erst dann richtig zum Tragen, wenn das Modell anhand von experimentellen Messdatenreihen (aus der Fachliteratur) im Sinne einer Feinanpassung kalibriert wird. So ist z. B. die Rolle der multi-dentaten Bindungen und der Komplexbildung mit anorganischen Liganden noch unklar. Derartige Untersuchungen bleiben dem Nutzer vorbehalten.

Für weitere Anregungen zu Modellerweiterungen sind wir dankbar.

## Literaturverzeichnis

- [AP93] Appelo, C.A.J., D. Postma: Geochemistry, Groundwater and Pollution, A.A. Balkema, Rotterdam 1993
- [Br01] Brüscke, K.: Herkunft, Migrationsformen und Verbleib von Haupt- und Spurenelementen in Sicker- und Porenwässern des ehemaligen Braunkohletagebaus Zwenkau/Cospuden, Dissertation, Göttingen 2001
- [Ka06] Kalka, H.: aquaC – aquatische Chemie (Bedienungsanleitung mit Tutorial), UIT GmbH Dresden, Juni 2006 ([www.aquac.de](http://www.aquac.de))
- [MH93] Morel F.M.M., J.G. Hering: Principles and Applications of Aquatic Chemistry, John Wiley & Sons, New York 1993.
- [PA99] Parkhurst, David L, C.A.J Appelo: User's guide to PhreeqC (version 2), Water-Resources Investigation Report 99-4259, Denver, Colorado 1999
- [Sch92] Scheffer / Schachtschnabel: Lehrbuch der Bodenkunde, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart 1992
- [Si96] Sigg L., W. Stumm: Aquatische Chemie, vdf Hochschulverlag, Zürich 1996
- [Ti02] Tipping E. et al., Geochim. Cosmochim. Acta 66, pp. 3211-3224, 2002
- [Th85] Thurman, E.M.: Organic Geochemistry of Natural Waters, Martinus Nijhoff / Dr. W. Junk Publishers, Dordrecht 1985
- [VA93] Virchenko Y.P., Agapkina G.I.: Organic radionuclide compounds in soils surrounding the Chernobyl nuclear power plant. Euras. Soil Sci. 25 (12) 51-59 (1993)