

**Konzentration und Speziation von
verschmutzungsrelevanten Spurenmetallen in tropischen,
huminstoffreichen Fluss- und Küstensystemen
Ost-Sumatras**

Dissertation zum Erlangen des akademischen Grades eines
-Doktor der Naturwissenschaften-
(Dr. rer. nat.)
des Fachbereichs 02: Biologie/Chemie
der Universität Bremen

Vorgelegt von:
Björn Alexander Bach

Bremen,
2012

Konzentration und Speziation von verschmutzungsrelevanten Spurenmetallen in tropischen, huminstoffreichen Fluss- und Küstensystemen Ost-Sumatras.

Dissertation zum Erlangen des akademischen Grades eines „Doktor der Naturwissenschaften“ (Dr. rer. nat.) des Fachbereichs Biologie/Chemie der Universität Bremen.

Vorgelegt von: Björn Alexander Bach

Gutachter: 1. Prof. Dr. Wolfgang Balzer
2. Prof. Dr. Otto Schrems

Prüfer: 1. Prof. Dr. Wolfram Thiemann
2. Dr. Uwe Schüßler

Datum des Kolloquiums: 25.06.2012

Danksagung

Ich möchte allen Menschen danken, die mich in welcher Form auch immer bei dieser Arbeit unterstützt und zu ihrem Gelingen beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Balzer von der Universität Bremen gilt mein besonderer Dank, da er mich mit dieser Arbeit betraut und mich als mein Doktorvater bei ihrer Entstehung beraten und unterstützt hat. Herrn Prof. Dr. Otto Schrems vom Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung (AWI) Bremerhaven möchte ich für seine Tätigkeit als Zweitgutachter danken. Desweiteren möchte ich mich bei meinen Prüfern Herrn Prof. Dr. Wolfram Thiemann und Herrn Dr. Uwe Schüssler von der Universität Bremen bedanken.

Auch bei folgenden ehemaligen und aktuellen Mitgliedern der AG Meereschemie möchte ich mich für die fachliche Beratung und motivierende Diskussionen bedanken: Dr. Uwe Schüssler, Dr. Muhammad Lukman, Dr. Wolfgang Barkmann, Olaf Wilhelm, Jun Fu, Xiaoliang Tang und Ute Wolpmann. Mein Dank gilt auch Marco Müller, dessen Proben aus der SPICE II –Kampagne im März 08 ich aufarbeiten, analysieren und in dieser Dissertation verwenden konnte. Bei Sebastian Mänz von der Leuphana Universität Lüneburg bedanke ich mich für seine Unterstützung und die motivierenden Gespräche. Zudem gilt mein Dank den Kollegen, die ich im Rahmen des S.P.I.C.E. II Projekts kennen lernen durfte, für ihre Gesellschaft und Unterstützung: Dr. Tim Rixen, Dr. Antje Baum, Csilla Kovacs (ZMT Bremen), Dr. Herbert Siegel (IOW Warnemünde), Dr. Thomas Pohlmann, Dr. Bernhard Meyer (Universität Hamburg), Dr. Daniel Ziehe (Universität Oldenburg), Dr. Joko Samiaji, Dr. Christine Jose (Universität Riau), Dr. Husna (Universität Palembang).

Dr. Christoph Reinke, Tilmann Wahne, Hans Christoph Oskierski, Marlis Koch und Kathrin Schulz möchte ich für ihre konstruktiven Anregungen und Ratschläge danken.

Großer Dank gebührt zudem meiner Familie, meiner Freundin und allen meinen Freunden für ihre emotionale Unterstützung und ihr Verständnis.

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Konzentrationen, die Verteilungen und das Verhalten von sechs verschmutzungsrelevanten Spurenmetallen (Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb) und gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC; $< 0.45\mu\text{m}$) in huminstoffreichen Flusssystemen auf der Insel Sumatra untersucht. Die Probennahmen wurden in sechs Flüssen und Ästuaren an der Ostküste (Rokan, Siak, Kampar, Indragiri, Batang Hari, Musi) sowie zu Vergleichszwecken in 3 huminstoffarmen Flüssen und Ästuaren an der Westküste Sumatras durchgeführt. Die genommenen Proben wurden mittels konventioneller Filtration in die partikuläre ($> 0.45\ \mu\text{m}$; SPM) und die gelöste Phase ($< 0.45\ \mu\text{m}$) aufgeteilt. Die gelöste Phase wurde mittels Ultrafiltration in drei Kolloidfraktionen ($0.45\mu\text{m} - 30\ \text{kDa}$, $30\ \text{kDa} - 10\ \text{kDa}$, $10\ \text{kDa} - 5\ \text{kDa}$) und die echt gelöste Phase ($< 5\ \text{kDa}$) separiert.

Die Konzentrationen der untersuchten Metalle, sowohl in den gelösten als auch in den partikulären Phasen aller in dieser Studie untersuchten Flüsse, liegen in Bereichen, die als unbelastet gelten. Dies ist vermutlich auf die in Indonesien und speziell auf Sumatra nur gering vorhandene Schwerindustrie zurückzuführen.

Die Flüsse Rokan, Siak, Kampar und Indragiri weisen große Torfflächen in ihren Einzugsgebieten auf, wodurch sie hohe DOC- bzw. Huminstoff- Konzentrationen, niedrige pH-Werte und eine tief dunkle Braunfärbung haben. Sie können als sogenannte Schwarzwasserflüsse eingestuft werden. Dagegen haben die Flüsse Batang Hari und Musi niedrige DOC-Konzentrationen, hohe pH-Werte und eine helle Braunfärbung. Sie können als sogenannte Weißwasserflüsse bezeichnet werden.

Die Konzentration und die Verteilung der Spurenmetalle variiert zwischen den beiden Flusstypen. Während die partikulären Metalle relativ ähnliche Konzentrationen in diesen Flüssen zeigen, weisen die Schwarzwasserflüsse höhere Konzentrationen von gelösten Spurenmetallen auf als die Weißwasserflüsse. Dies kann auf die Bindung der Spurenmetalle in den Kolloidfraktionen der Schwarzwasserflüsse durch die Komplexbildung mit Huminstoffen zurückgeführt werden. In den Ästuargebieten der Flüsse verhalten sich die partikulär gebundenen Spurenmetalle allgemein konservativ. Gelöste Spurenmetalle hingegen werden häufig auf Grund der Ausflockung der Kolloidfraktionen sowie der Sorption der Kolloidfraktionen und der echt gelösten Phase an das SPM aus der Lösung entfernt. In allen Ästuaren ist eine fluktuierende Metallkonzentration zwischen den Kolloidfraktionen und der echt gelösten Phase zu beobachten, die sowohl auf Aggregations- als auch Degradationsprozesse zurückzuführen ist.

Die Flüsse der Westseite weisen im Gegensatz zu den Flüssen der Ostseite sehr felsige Einzugsgebiete und eine geringe Konzentration von Huminstoffen auf, wodurch die gelösten Metalle nur zu einem geringen Anteil in den Kolloidfraktionen vorkommen.

Abstract

In this thesis, the concentrations, distributions, and behaviours of six typically anthropogenic trace metals (Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb) and dissolved organic carbon (DOC; $< 0.45 \mu\text{m}$) were determined in humic-rich river systems on Sumatra. This study has been carried out in six rivers and their adjacent estuaries (Rokan, Siak, Kampar, Indragiri, Batang Hari, Musi) on the west side as well as in three humic-poor river systems on the east side of Sumatra. The samples were separated into the dissolved ($< 0.45 \mu\text{m}$) and the particulate ($> 0.45 \mu\text{m}$; SPM) phase by conventional filtration. Subsequently, the dissolved phase has been separated into three colloidal fractions ($0.45\mu\text{m} - 30 \text{ kDa}$, $30 \text{ kDa} - 10 \text{ kDa}$, $10 \text{ kDa} - 5 \text{ kDa}$) and into the truly dissolved phase ($< 5 \text{ kDa}$) by ultrafiltration.

All rivers show naturally low concentration levels of dissolved and particulate trace metals, which are comparable to those of unpolluted rivers systems. This may be attributed to the comparatively low level of industrialisation in Indonesia, especially on Sumatra.

The catchments of the rivers Rokan, Siak, Kampar and Indragiri are characterised by wide peat areas, which supply high inputs of DOC, especially in the form of humic substances. Based on their high DOC- loads, low pH- values and dark brown colours, the rivers Rokan, Siak, Kampar and Indragiri can be labelled as *blackwater rivers*. The Batang Hari and the Musi, on the other hand, can be denoted as *whitewater rivers* due to their low DOC-concentrations, high pH-values and light brown colours.

In comparison, the *blackwater rivers* hold higher concentrations of dissolved trace metals than the *whitewater rivers*. This can be attributed to the complexation of trace metals by humic substances in the colloidal fractions of these rivers. The transport of the particulate and dissolved trace metals through the estuaries is largely influenced by complex biogeochemical processes. While a generally conservative behaviour of the particulate trace metals in the mixing zones was observed, the dissolved trace metals are partly removed by flocculation of the colloidal fractions, as well as by sorption of the colloidal fractions and the truly dissolved phase to the SPM. Exchange of dissolved trace metals between the colloidal fractions and the truly dissolved phase was observed in all estuarine mixing zones, which is generated by aggregation and degradation of colloidal material.

In contrast to the rivers on the east side, the rivers on the west side of Sumatra are characterised by rocky catchments and low concentrations of humic substances implying that the dissolved trace metals are found in the colloidal fractions to a minor extent.

Inhaltsverzeichnis

GLOSSAR	10
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	14
TABELLENVERZEICHNIS	17
1 EINLEITUNG.....	18
1.1 SPURENMETALLE IN AQUATISCHEN SYSTEMEN	21
1.2 KOLLOIDE IN AQUATISCHEN SYSTEMEN	23
1.2.1 Arten von aquatischen Kolloiden	23
1.2.2 Größe von aquatischen Kolloiden.....	27
1.2.3 Eigenschaften von aquatischen Kolloiden.....	28
1.2.4 Kolloide als Träger von Spurenmetallen.....	30
1.3 ÄSTUARE.....	34
1.3.1 Ästuar-Typen.....	35
1.3.2 Ästulare als Filter.....	36
1.3.3 Konservative und non-konservative Vermischung	36
1.3.4 Kolloide in Ästuargebieten.....	37
1.3.5 Das Verhalten kolloidaler Spurenmetalle in Ästuargebieten.....	38
1.4 TROPISCHE EINZUGSGEBIETE	41
1.4.1 Schwarz- und Weißwasserflüsse.....	41
1.4.2 Organischer Kohlenstoff in Schwarz- und Weißwasserflüssen	43
1.4.3 Metalle in Schwarz- und Weißwasserflüssen.....	44
1.5 STUDIENGEBIET SUMATRA	46
1.5.1 Ostküste.....	47
1.5.2 Westküste.....	48
2 METHODIK.....	49
2.1 REINIGUNG DER MATERIALIEN.....	49
2.2 PROBENAUFBEREITUNG.....	49
2.2.1 Konventionelle Filtration	50
2.2.2 Ultrafiltration.....	50
2.2.3 UV-Aufschluss	58
2.2.4 Flüssig/flüssig-Extraktion	58
2.2.5 Mikrowellenaufschluss.....	59
2.3 ANALYSE.....	60
2.3.1 DOC.....	60
2.3.2 Elementbestimmung mittels ICP-MS.....	60
2.4 QUALITÄTSSICHERUNG.....	61
2.4.1 Nachweis- und Bestimmungsgrenze.....	61
2.4.2 Standardabweichung und Wiederfindung	62

3	ZUSAMMENFASSENDER DISKUSSION	64
3.1	METHODIK.....	64
3.2	KONZENTRATION UND VERTEILUNG VON SPURENMETALLEN UND ORGANISCHEM KOHLENSTOFF IN DEN FLÜSSEN	65
3.3	VERHALTEN VON SPURENMETALLEN UND ORGANISCHEM KOHLENSTOFF IN DEN ÄSTUARGEBIETEN.....	67
3.4	VERTEILUNGSKOEFFIZIENTEN	69
3.5	VERGLEICH DER FLUSSSYSTEME AUF DER OST- UND WESTSEITE SUMATRAS	69
3.6	OFFENE FRAGEN UND AUSBLICK.....	71
	LITERATUR (KAPITEL 1 - 3).....	72
4	SOLID-SOLUTION PARTITION IN SIX MAJOR EAST-SUMATRAN ESTUARIES	82
4.1	INTRODUCTION	83
4.2	STUDY AREA	84
4.3	METHODS AND MATERIALS.....	86
4.3.1	<i>Sample Collection</i>	86
4.3.2	<i>Sample Analysis</i>	87
4.4	RESULTS AND DISCUSSION	88
4.4.1	<i>General Water Properties of the Rivers and Estuaries</i>	88
4.4.2	<i>Trace-Metal Concentrations in the Dissolved and Particulate Phases of the Rivers</i>	91
4.4.3	<i>Estuarine Trace-Metal Behaviour in the Dissolved Phase</i>	93
4.4.4	<i>Estuarine Trace-Metal Behaviour in the Suspended Particulate Matter</i>	98
4.4.5	<i>Distribution Coefficient</i>	101
4.5	CONCLUSION	104
4.6	REFERENCES.....	105
5	THE DISTRIBUTION OF COLLOIDAL TRACE METALS IN TROPICAL ESTUARIES OF EASTERN SUMATRA.....	112
5.1	INTRODUCTION	113
5.2	STUDY AREA	114
5.3	METHODS AND MATERIALS.....	116
5.3.1	<i>Sample Collection</i>	116
5.3.2	<i>Ultrafiltration</i>	116
5.3.3	<i>Sample Analysis</i>	117
5.4	RESULTS AND DISCUSSION	118
5.4.1	<i>Organic Carbon</i>	118
5.4.2	<i>Colloidal Trace-Metal Distribution in the Rivers</i>	121
5.4.3	<i>Trace-Metal Distribution between the Truly Dissolved Phase and the Colloidal Fractions along the Salinity Gradient</i>	131
5.4.4	<i>Trace-Metal Partition Coefficients</i>	132
5.5	CONCLUSION	135
5.6	REFERENCES.....	136

6 THE DISTRIBUTION OF PARTICULATE, DISSOLVED, AND COLLOIDAL TRACE METALS IN TROPICAL ESTUARIES: COMPARISON BETWEEN WEST- AND EAST-SUMATRA	146
6.1 INTRODUCTION	147
6.2 STUDY AREA	147
6.3 METHODS AND MATERIALS	148
6.3.1 <i>Sample Collection</i>	148
6.3.2 <i>Ultrafiltration</i>	149
6.3.3 <i>Sample Analysis</i>	149
6.4 RESULTS AND DISCUSSION	150
6.4.1 <i>pH-Values</i>	150
6.4.2 <i>Organic Carbon</i>	151
6.4.3 <i>Trace Metals in the Suspended Particulate Matter</i>	153
6.4.4 <i>Trace Metals in the Total Dissolved Phase</i>	156
6.4.5 <i>Trace-Metal Distributions between Truly Dissolved Phase and Colloidal Fractions</i>	158
6.5 CONCLUSION	164
6.6 REFERENCES	164
ANHANG	171

Glossar

°C	Grad Celsius / degree Celsius (centigrade)
µl	Mikroliter / microlitre
µm	Mikrometer / micrometre
µM	Mikromol pro Liter / micromol per liter
µmol	Mikromol / micromol
AAS	Atomabsorptionsspektrometer
Abb.	Abbildung / figure
AG	Arbeitsgruppe / working group
Al	Aluminium / aluminium
APDC	Ammoniumpyrrolidincarbodithioat / ammonium pyrrolidincarbodithioate
Bsp.	Beispiel / for example
c.f.	confer / vergleiche/ compare
C ₂ H ₄ O ₂	Essigsäure / acetic acid
Ca	Kalzium / calcium
Cd	Kadmium / cadmium
C _d , w/v	metal concentration in a defined solution
CF	Konzentrationsfaktor / concentration factor
CFUF	cross-flow-ultrafiltration
Co	Kobalt / cobalt
COC	kolloidal organischer Kohlenstoff / colloidal organic carbon (5 kDa –0.45 µm)
cont'd	fortgesetzt / continued
C _p , w/w	metal concentration in a defined mass
Cu	Kupfer / copper
d.h.	das heißt / that is
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff / dissolved organic carbon (< 0.45 µm)
DOM	gelöstes organische Material / dissolved organic material (< 0.45 µm)
DTC	Dithiocarbamat / dithiocarbamate
e.g.	exempli gratia / zum Beispiel / for example
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure / ethylenediaminetetraacetic acid
et al.	et alia / und andere / and others
Fe	Eisen / iron

Fig.	Abbildung / figure
fortges.	fortgesetzt / continued
g	Gramm / gramme
h	Stunde / hour
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid / hydrogen peroxide
H ₃ PO ₄	Phosphorsäure / phosphoric acid
HCL	Salzsäure / hydrochloride acid
HClO ₄	Perchlorsäure / perchloric acid
HF	Flusssäure / hydrofluoric acid
HNO ₃	Salpetersäure / nitric acid
HPW	Reinstwasser / high purity water
ICP-MS	induktiv gekoppeltes Plasma – Massenspektrometer / inductively coupled plasma mass spectrometry
Kap.	Kapitel / chapter
KC	Verteilungskoeffizient: Kolloid / echte Lösung < 5 kDa / distribution coefficient: colloidal Phase / truly dissolved phase < 5 kDa
KD	Verteilungskoeffizient: SPM / Lösung < 0.45 µm / distribution coefficient: SPM / dissolved phase < 0.45 µm
kDa	Kilodalton / kilodalton
km	Kilometer / kilometre
km ²	Quadratkilometer / square kilometer
km ³	Kubikkilometer / cubic kilometer
KP	Verteilungskoeffizient: SPM / echte Lösung < 5 kDa / distribution coefficient: SPM / truly dissolved phase < 5 kDa
L	Liter / liter
l/min	Liter pro Minute / litre per minute
LDPE	“low-density” Polythelen / polyethylene
M	Mol pro Liter / mol per liter
m ³	Kubikmeter / cubic meter
Mar.	März / March
Mg	Magnesium / magnesium
mg/l	Milligramm pro Liter / milligramme per litre
min.	Minute / minute
ml	Milliliter / millilitre

mm	Millimeter / millimeter
mM	Nanomol pro Liter / nanomol per Liter
MΩ	Megaohm / megaohm
N	Probenanzahl / number of samples
NaDETC	Natrium-diethyldithiocarbamate-trihydrat/ sodium-diethyldithiocarbamate-trihydrate
Ni	Nickel / nickel
nm	Nanometer / nanometre
nmol	Nanomol / nanomol
NMWCO	nominal molecular weight cut-off
Nov.	November
OC	organischer Kohlenstoff / organic carbon
Oct.	Oktober / October
org.	organisch / organic
PAH	polycyclic aromatic hydrocarbon
Pb	Blei / lead
PC	Polycarbonat / polycarbonate
Perm	Permeat / permeate
PES	Polyethersulfon / polyethersulfone
PMP	Polymethylpenten / polymethylpente
POC	partikulärer organischer Kohlenstoff / particulate organic matter (> 0.45 µm)
PP	Polypropylen / polypropylene
ppb	Teile von einer Million / parts per billion
ppm	Teile von einer Milliarde / parts per million
PSU	Polysulfon / polysulfone
PTFE	Polytetrafluorethylen / polytetrafluoroethylene
reg.	regeneriert / regenerated
Ret	Retentat / retentate
RSD	relative Standardabweichung / relativ standarddeviation
s	Sekunde / second
s.	siehe / see
s.a.	see above
s.b.	see below
s.o.	siehe oben

s.u.	siehe unten
SD	Standardabweichung / standard deviation
Sept.	September
Si	Silizium / silicium
SPM	suspendierte Partikel / suspended particulate matter (> 0.45 µm)
Std.	Stunden / hour
T	Tonne / tonne
Tab.	Tabelle / table
TDL	theoretische Verdünnungslinie / theoretical dilution line
TDS	echt gelöste Phase / truly dissolved phase
Tg	Teragramm / teragram
TM	Spurenmetall / trace metal
TMZ	Trübungsmaximum / turbidity maximum zone
UV	Ultraviolettstrahlung / ultraviolet radiation
vgl.	vergleiche / compare
W	Watt / watt
yr	Jahr / year
z.B.	zum Beispiel / for example
ZMT	Leibnitz-Zentrum für Marine Tropenökologie

Abbildungsverzeichnis

Kapitel 1-3

Abb.1: Hypothetische Struktur von Huminsäure.	25
Abb.2: Verschiedene Kolloidarten und –größen sowie Analysetechniken .	28
Abb.3: Steigende und fallende theoretische Verdünnungslinie sowie positive und negative Abweichungen.	37
Abb.4: Karte der neun beprobten Flüsse und der Probestationen auf Zentralsumatra.	46
Abb.5: Karte der Torfflächen in Indonesien.	48
Abb.6: Schema der konventionellen Filtration und Ultrafiltration unter Angabe der Ausschlussgrößen sowie Größenfraktionen.	50
Abb.7: Schematischer Aufbau einer Cross-Flow-Ultrafiltration im Konzentrationsmodus.	53

Kapitel 4

Fig.1: Map of the sampling stations in the Rokan, the Siak, and the Kampar.	84
Fig.1 (cont'd.): Map of the sampling stations in the Indragiri, the Batang Hari, and the Musi.	85
Fig.2: pH, DOC and SPM as a function of salinity for six estuaries on Sumatra.	90
Fig.3: Salinity profiles of dissolved Cd, Co, Fe, and Pb.	95
Fig.3 (cont'd.): Salinity profiles of dissolved Cu, and Ni.	97
Fig.4: Salinity profiles of particulate Cd, Co, Fe, and Pb.	100
Fig.4 (cont'd.): Salinity profiles of particulate Cu, and Ni.	101
Fig.5: Calculated log K_d -values vs. SPM load.	103
Fig.5 (cont'd): Calculated log K_d -values vs. SPM load.	104

Kapitel 5

Fig.1: Map of the sampling stations in the Rokan, the Siak, the Kampar, the Indragiri, and the Musi.	115
Fig.2: Organic carbon concentrations and percental distributions in three colloidal fractions and the truly dissolved fraction at different salinities in five rivers on east-Sumatra during different seasons.	120

Fig.2 (cont'd): Organic carbon concentrations and percental distributions in three colloidal fractions and the truly dissolved fraction at different salinities in five rivers on east-Sumatra during different seasons.	121
Fig.3: Fe concentrations and percental distributions in three colloidal fractions and the truly dissolved fraction at different salinities in five rivers on east-Sumatra during different seasons.	123
Fig.3: (cont'd): Fe concentrations and percental distributions in three colloidal fractions and the truly dissolved fraction at different salinities in five rivers on east-Sumatra during different seasons.	124
Fig.4: Pb concentrations and percental distributions in three colloidal fractions and the truly dissolved fraction at different salinities in five rivers on east-Sumatra during different seasons.	125
Fig.5: Cd concentrations and percental distributions in three colloidal fractions and the truly dissolved fraction at different salinities in five rivers on east-Sumatra during different seasons.	126
Fig.5: (cont'd): Cd concentrations and percental distributions in three colloidal fractions and the truly dissolved fraction at different salinities in five rivers on east-Sumatra during different seasons.	127
Fig.6: Co concentrations and percental distributions in three colloidal fractions and the truly dissolved fraction at different salinities in five rivers on east-Sumatra during different seasons.	127
Fig.6: (cont'd): Co concentrations and percental distributions in three colloidal fractions and the truly dissolved fraction at different salinities in five rivers on east-Sumatra during different seasons.	128
Fig.7: Ni concentrations and percental distributions in three colloidal fractions and the truly dissolved fraction at different salinities in five rivers on east-Sumatra during different seasons.	129
Fig.8: Cu concentrations and percental distributions in three colloidal fractions and the truly dissolved fraction at different salinities in five rivers on east-Sumatra during different seasons.	130
Fig.8: (cont'd): Cu concentrations and percental distributions in three colloidal fractions and the truly dissolved fraction at different salinities in five rivers on east-Sumatra during different seasons.	131

Fig.9: Correlation between $\log K_p+K_c$ and SPM load for Cd, Co, Fe, and Cu in the Rokan, the Kampar, the Indragiri, and the Musi.	134
--	-----

Kapitel 6

Fig.1: Map of the sampling stations in the Rokan, the Siak, the Anai, the Kuranji, and the Arau.	148
Fig.2: Organic carbon concentrations in the total dissolved phase along the salinity gradients of the estuaries on the west- and two estuaries on the east-side of Sumatra during different seasons.	151
Fig.3: Organic carbon concentrations and percental distributions in three colloidal fractions and the truly dissolved fraction at different salinities in five rivers on east-Sumatra during different seasons.	152
Fig.4: SPM load and trace-metal concentrations in the SPM along the salinity gradients of three estuaries on the west- and two estuaries on the east-side of Sumatra.	155
Fig.5: Trace-metal concentrations in the dissolved phase along the salinity gradients of three estuaries on the west- and two estuaries on the east-side of Sumatra.	157
Fig.6: Co concentrations and percental distributions in three colloidal fractions and the truly dissolved fraction at different salinities in four rivers on west- and east-Sumatra during different seasons.	160
Fig.7: Cu concentrations and percental distributions in three colloidal fractions and the truly dissolved fraction at different salinities in four rivers on west- and east-Sumatra during different seasons.	161
Fig.8: Ni concentrations and percental distributions in three colloidal fractions and the truly dissolved fraction at different salinities in four rivers on west- and east-Sumatra during different seasons.	162
Fig.9: Ni concentrations and percental distributions in three colloidal fractions and the truly dissolved fraction at different salinities in four rivers on west- and east-Sumatra during different seasons.	163

Tabellenverzeichnis

Kapitel 1-3

Tab.1: Mittels ICP-MS gemessene Elemente und Isotope sowie verwendete Massen.	60
Tab.2: Methodische Nachweis- und Bestimmungsgrenzen von Cd, Co, Cu, Fe und Pb.	61
Tab.3: Standardabweichungen und Wiederfindungen der Elemente in mittels UV-Digester aufgeschlossenen Referenzmaterialien.	62
Tab.4: Standardabweichungen und Wiederfindungen der flüssig/flüssig-Extraktionen von Elementen aus drei Referenzmaterialien.	62
Tab.5: Standardabweichungen und Wiederfindungen der Elemente in mittels Mikrowelle aufgeschlossenen Referenzmaterialien.	63
Tab.6: Bereiche der Massenbilanzen der Elemente und von organischem Kohlenstoff.	63

Kapitel 4

Tab.1: Water parameters in the freshwater zones of six rivers on Sumatra.	88
Tab.2: Dissolved metal concentrations in the freshwater zones of six rivers on Sumatra and in other rivers systems.	92
Tab.3: Particulate metal concentrations in the freshwater zones of six rivers on Sumatra and in other rivers systems.	93
Tab.4: Comparison of $\log_{10} K_d$ -values from six Sumatran rivers with literature data.	101

Kapitel 5

Tab.1: Average partition coefficients for five river systems on east Sumatra.	133
---	-----

Kapitel 6

Tab.1: Salinity, SPM load and suspended particulate metal concentrations in estuarine waters from Sumatra and other locations.	154
Tab.2: Dissolved metal concentrations in estuarine waters from Sumatra and other Locations.	156

1 Einleitung

Proportional mit der wachsenden globalen Bevölkerung steigt die Belastung der aquatischen Systeme durch anthropogen emittierte Schadstoffe, zu denen unter anderem verschiedene Spurenmetalle zählen (Bliefert, 2002). Dies betrifft sowohl die Flüsse als auch die Ozeane, in die ein Großteil der Spurenmetalle über die Ästuargebiete der Flüsse eingetragen wird; in diesen Mischzonen von Süß- und Salzwasser können sich die Konzentration und die Speziation der Spurenmetalle auf Grund von chemischen und physikalischen Prozessen verändern (Chester, 2003). Ein relevanter Teil dieser Prozesse läuft dabei unter der Beteiligung der kolloidalen Größenfraktionen ab; Kolloide können die Speziation, den Transport, die Toxizität und die Bioverfügbarkeit von Spurenmetallen beeinflussen (Doucet et al., 2007). In den letzten zwei Jahrzehnten wurde die Fraktion der Kolloide zunehmend unter der Verwendung neuer Techniken wie der Ultrafiltration untersucht (Guo et al., 2007). Ein Großteil dieser Studien befasst sich mit Flusssystemen in den Industrieländern der gemäßigten Klimazone (z.B. Dai et al., 1995a; Kraepiel et al., 1997; Martin et al., 1995; Wen et al., 1999). Nur wenige Arbeiten setzen sich mit der Konzentration und dem Verhalten von Spurenmetallen in den Ästuargebieten von tropischen Flüssen unter Berücksichtigung der kolloidalen Fraktionen auseinander (z.B. Martinez et al., 2006). Speziell für das Entwicklungsland Indonesien, in welchem eine Vielzahl von huminstoffreichen Schwarzwasserflüssen existiert und durch dessen Flüsse jährlich ca. 10 % des globalen Eintrages von gelöstem organischem Kohlenstoff in die offene See erfolgt (Baum et al., 2007), gibt es keine Studien dieser Art.

Die vorliegende Arbeit soll diese Lücke schließen, sie befasst sich mit der Konzentration und der Verteilung von sechs verschmutzungsrelevanten Spurenmetallen (Cd, Co, Cu, Ni, Pb) in huminstoffreichen Flüssen auf Sumatra unter Berücksichtigung der partikulären, kolloidalen und echt gelösten Phase. Ein weiterer Schwerpunkt liegt auf der Konzentration und dem Verhalten der Metalle in den Ästuargebieten während des Übergangs von Süß- zu Salzwasser. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die auf der Ostseite Sumatras gelegenen Flüsse Rokan, Siak, Kampar, Indragiri, Batang Hari, Musi sowie deren Ästuar untersucht. Um Vergleichsdaten zu gewinnen, wurden zudem die Flüsse Anai, Kuranji und Arau auf der Westseite Sumatras beprobt.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des S.P.I.C.E. II (Science for the protection of the Indonesian coastal ecosystem) – Projekts im Cluster 4 unter dem Thema „Beeinflussung der

Küstenökosysteme Ost-Sumatras durch anthropogene und natürliche Flussfrachten von Schwermetallen und PAH's“ angefertigt. Sie ist wie folgt aufgebaut: Kapitel 1.1 (Spurenmetalle in aquatischen Systemen) und 1.2 (Kolloide in aquatischen Systemen) sollen eine Übersicht über Spurenmetalle und Kolloide in aquatischen Systemen geben. Zudem wird in Kapitel 1.2 die Relevanz von Kolloiden als Träger von Spurenmetallen erörtert. In Kapitel 1.3 (Ästuare) wird die Bedeutung von Ästuaren unter der besonderen Berücksichtigung von Prozessen, die den Transport von Spurenmetallen beeinflussen, veranschaulicht. Kapitel 1.4 (Tropische Einzugsgebiete) stellt die Charakteristika und Besonderheiten von tropischen Schwarzwasserflüssen dar. Kapitel 1.5 (Studiengebiet Sumatra) behandelt die Gegebenheiten der Studiengebiete auf der Ost- und der Westseite Sumatras. In Kapitel 2 (Methodik) werden die verwendeten analytischen Methoden beschrieben. In Kapitel 3 (Zusammenfassung) befindet sich eine zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse. Eine detailliertere Darstellung und Diskussion der Ergebnisse erfolgt in den Kapiteln 4, 5 und 6, die aus drei im Rahmen dieser Arbeit erstellten und zur Veröffentlichung vorbereiteten Manuskripten bestehen. In Kapitel 4 (Solid-Solution Partition in Six Major East-Sumatran Estuaries) werden die Konzentrationen von gelöstem organischem Kohlenstoff als auch gelösten und partikulären Spurenmetallen in den sechs Flüssen auf der Ostseite Sumatras erörtert. Des Weiteren wird das Verhalten der gelösten und partikulären Spurenmetalle in den Ästuargebieten behandelt. Kapitel 5 (The Distribution of Colloidal Trace Metals in Tropical Estuaries of Eastern Sumatra) hat als Schwerpunkt die Verteilung von organischem Kohlenstoff und Spurenmetallen zwischen den Kolloidfraktionen und der echt gelösten Phase in den Flüssen und Ästuaren. In Kapitel 6 (The Distribution of Particulate, Dissolved, and Colloidal Trace Metals in Tropical Estuaries: Comparison between West- and East-Sumatra) erfolgt ein Vergleich der Charakteristika sowie der Verteilung und dem Verhalten von Spurenmetallen zwischen den Flüssen auf der Ostseite und der Westseite Sumatras.

Diese Arbeit präsentiert die ersten wissenschaftlichen Daten der Konzentration, der Verteilung und des Verhaltens von Spurenmetallen unter besonderer Berücksichtigung der Kolloidfraktion in diesen Studiengebieten.

Die Ziele dieser Arbeit sind:

1. Bestimmung der Konzentrationen von gelösten und partikulären Spurenmetallen in sechs huminstoffreichen Flüssen und angrenzenden Ästuargebieten auf der Ostseite Sumatras.
2. Interpretation des Verhaltens der gelösten und partikulären Spurenmetalle in den Ästuargebieten.
3. Bestimmung und Interpretation der Verteilungen und Konzentrationen kolloidgebundener Spurenmetalle in den Flüssen sowie deren Verhalten in den Ästuargebieten.
4. Vergleich mit den Konzentrationen und dem Verhalten partikulärer, gelöster und kolloidgebundener Spurenmetalle in drei huminstoffarmen Flüssen und Ästuaren auf der Westseite Sumatras.

1.1 Spurenmetalle in aquatischen Systemen

Spurenmetalle sind ubiquitär in der Umwelt vorhanden und können für Organismen sowohl essentielle als auch unbenötigte Elemente darstellen. Während Organismen gegenüber essentiellen Metallen eine relativ hohe Toleranz haben, wirken unbenötigte Metalle oft schon in geringen Dosen toxisch. Zu den toxisch wirkenden Metallen zählen unter anderem Cd, Co, Cu, Ni, und Pb (Bliefert, 2002). Dabei besteht jedoch die Möglichkeit, dass auch toxische Metalle in sehr geringen Konzentrationen als essentielle Metalle wirken können. Zum Beispiel kann Cd bei einer Knappheit von Zn als Nährstoff von Phytoplankton genutzt werden (z.B. Lee et al., 1995). Wie alle Elemente sind auch Metalle an Stoffkreisläufen beteiligt, die sich neben der Atmosphäre und den Böden über die aquatischen Systeme erstrecken. Spurenmetalle können über verschiedene Wege in aquatische Systeme gelangen. In die Ozeane werden Spurenmetalle sowohl über die Atmosphäre als auch über hydrothermale Prozesse eingetragen; der Haupteintrag erfolgt jedoch über Flüsse bzw. über die Bereiche, in denen sich Frisch- und Salzwasser mischen, die als Ästuar bezeichnet werden (Bliefert, 2002; Chester 2003). In Gewässern existieren verschiedene natürliche und anthropogene Quellen für Spurenmetalle. Die natürliche Hauptquelle von Spurenmetallen in Flüssen ist die Verwitterung von Gesteinen in den Einzugsgebieten, daneben existieren viele anthropogene Quellen, zu denen unter anderem die metallverarbeitenden Industrien und die Nutzung fossiler Brennstoffe wie Kohle und Erdöl zählen (Chester, 2003; Libes, 2009). Zu typisch anthropogen emittierten Metallen zählen Cd, Cu, Hg, Ni, Pb und Zn, wohingegen Al, Fe und Mn typische Metalle sind, die durch Verwitterungsprozesse in Gewässer gelangen, da sie in hohen Konzentrationen in der Erdkruste vorkommen (Libes, 2009). Die Konzentration der Spurenmetalle aus natürlichen Quellen ist dabei zu einem Großteil von den geomorphologischen Gegebenheiten der Einzugsgebiete abhängig (Chester, 2003).

Das Verhalten, der Transport, die Bioverfügbarkeit und die Toxizität von Spurenmetallen in aquatischen Systemen sind zu einem Großteil von ihrer chemischen Speziation abhängig (Chester, 2003). Spurenmetalle in natürlichen Gewässern existieren in verschiedenen Formen, dabei streben sie nach der höchst möglichen Stabilität, welche sie durch die Bindung an eine andere Spezies erreichen können. Unter anderem können Metalle Hydroxide (z.B. Fe-Hydroxide) bilden oder Komplexe mit organischen (z.B. Huminstoffe) und anorganischen (z.B. Cl⁻) Liganden eingehen (Chester, 2003; Libes, 2009). Spurenmetalle können dabei in verschiedenen Größenfraktionen gebunden sein, die methodisch bzw. operational definiert

werden. So wird traditionell lediglich zwischen suspendierten Partikeln (SPM) $> 0.45 \mu\text{m}$ (bzw. $0.2 \mu\text{m}$) und der gelösten Phase $< 0.45 \mu\text{m}$ (bzw. $0.2 \mu\text{m}$) unterschieden; auf Grund der Verwendung neuer Techniken wie der Ultrafiltration wird heutzutage in der gelösten Phase zwischen der Kolloidfraktion $< 0.45 \mu\text{m}$ ($0.2 \mu\text{m}$) bis 1-10 nm und der echt gelösten Phase $< 1 - 10 \text{ nm}$ unterschieden; da diese Grenzen methodisch definiert sind, variieren sie mitunter zwischen verschiedenen Autoren (z.B. Dai et al., 1995a; Sañudo-Wilhely, et al., 1996; Wen et al., 1999). Ein bedeutender Teil der Spurenmetallliganden in der gelösten Phase $< 0.45 \mu\text{m}$ ($0.2 \mu\text{m}$) kann, vor allem im Frischwasser, in der Kolloidfraktion vorkommen, zum Beispiel in Form von organischem Kohlenstoff und Metall-Hydroxiden (Chester, 2003; Doucet et al., 2007; Libes, 2009). Die Verteilung der Spurenmetalle zwischen den unterschiedlichen Phasen ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Dazu zählen neben den Eigenschaften der Metalle auch die Gegebenheiten der Gewässer sowie die Arten und Konzentrationen der darin vorkommenden Kolloide. Zum Beispiel können Spurenmetalle in Gewässern, die reich an gelöstem organischem Kohlenstoff (DOC; $< 0.45 \mu\text{m}$) sind (z.B. der Rio Negro), andere Verteilungen als in DOC-armen Gewässern (z.B. der Rio Solimões) zeigen (Benedetti et al., 2003; Küchler et al., 1994; s.a. Kap. 1.4.3). Da sich die aquatischen Parameter (z.B. pH-Wert und Ionenstärke) während des Übergangs zwischen Frisch- zu Salzwasser in Ästuargebieten verändern, kann es zudem zu einer Umverteilung der Spurenmetalle, vor allem die Kolloidebene betreffend, kommen (Doucet et al., 2007; Libes 2009). Will man das Verhalten von Spurenmetallen in aquatischen Systemen verstehen, ist neben der Kenntnis der Wasserparameter sowie der partikulären und gelösten Spurenmetalle also auch die Kenntnis der kolloidgebundenen Spurenmetalle unerlässlich.

In dieser Arbeit wird folgende Nomenklatur verwendet: partikulär: $> 0.45 \mu\text{m}$; gelöst: $< 0.45 \mu\text{m}$; kolloidal: $0.45 \mu\text{m} - 5 \text{ nm}$; echt gelöst: $< 5 \text{ nm}$. Suspendierte Partikel ($> 0.45 \mu\text{m}$) werden als SPM (suspended particulate matter) bezeichnet. Die gelöste Phase ($< 0.45 \mu\text{m}$) beinhaltet sowohl die kolloidale Fraktion ($0.45 \mu\text{m} - 5 \text{ nm}$) als auch die echt gelöste Phase ($< 5 \text{ nm}$). Organischer Kohlenstoff $> 0.45 \mu\text{m}$ wird als partikulärer org. Kohlenstoff (POC), org. Kohlenstoff $< 0.45 \mu\text{m}$ als gelöster org. Kohlenstoff (DOC) sowie org. Kohlenstoff zwischen $0.45 \mu\text{m}$ und 5 nm als kolloidaler org. Kohlenstoff (COC) bezeichnet. Der partikuläre org. Kohlenstoff (POC) ist ein Teil der suspendierten Partikel (SPM). Der kolloidale org. Kohlenstoff (COC) ist ein Teil des gelösten org. Kohlenstoffs (DOC).

1.2 Kolloide in aquatischen Systemen

Als Kolloide werden flüssige, feste oder gasförmige disperse Partikel bezeichnet, die in einem Dispersionsmedium, das ebenfalls flüssig, fest oder gasförmig sein kann, gleichmäßig verteilt sind (Hofmann, 2004). Die Größe von Kolloiden liegt zwischen $\sim 1 \text{ nm} - 1 \text{ }\mu\text{m}$ und ist operativ definiert (Manahan, 2010). In der aquatischen Chemie sind vor allem Suspensionen, also feste Kolloide in flüssigen Dispersionsmitteln, von Bedeutung. Kolloide in natürlichen Gewässern bestehen aus Nanopartikeln und Makromolekülen, zu denen unter anderem Huminstoffe, Tonminerale sowie Metall-Oxyde und -Hydroxide zählen (Doucet et al., 2007). Kolloide können, insbesondere durch Komplezierungen und Sorptionen, als Träger für Spurenelemente (Nährstoffe und Kontaminanten) fungieren und deren Speziation, den Transport, die Toxizität sowie die Bioverfügbarkeit in aquatischen Systemen beeinflussen (Doucet et al., 2007; Guo et al., 2007). In der aquatischen Chemie wurden Kolloide auf Grund ihrer geringen Größe und methodischer Probleme ihrer Separation lange Zeit vernachlässigt; die traditionelle Trennung über Filter mit Porenweiten von $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ führte dazu, dass Kolloide zur gelösten Phase gezählt wurden; Prozesse auf kolloidaler Ebene, wie das Entfernen gelöster Schwermetalle durch die Ausflockung von Kolloiden in Ästuaren, wurden dadurch nicht erkannt oder falsch interpretiert (z.B. Guo et al., 2007; Sañudo-Wilhelmy et al., 1996). Heutzutage ist es möglich, Kolloide auf Grund der Verwendung neuer Analysen- und Aufbereitungstechniken zu untersuchen. So können zum Beispiel Kolloidgröße und -anzahl mittels Elektronenmikroskopie oder Lichtstreuung bestimmt werden (Hofmann, 2004; Lead et al., 2007). Für die Analyse der chemischen Zusammensetzung von Kolloiden ist zumeist eine vorangehende Separation notwendig. Diese Separation wird häufig auf Grund der Kolloidgröße mittels Feld-Fluss-Fraktionierung oder Ultrafiltration durchgeführt (z.B. Lead et al., 2007), wobei in den meisten Studien wie auch in dieser Arbeit die Ultrafiltration wegen ihrer guten Anwendbarkeit genutzt wird (z.B. Guo et al., 2007; Wilding et al., 2004; s.a. Kap. 1.2.4.3 + 2.2.2)

1.2.1 Arten von aquatischen Kolloiden

Kolloide lassen sich auf Grund verschiedener Kriterien, wie zum Beispiel ihrer Herkunft oder ihrer Teilchenform, voneinander unterscheiden (Hofmann, 2004; Fillela, 2007). Bei aquatischen Kolloiden sind diese Kriterien häufig ihr Verhalten gegenüber dem

Dispersionsmittel sowie ihre anorganische oder organische Natur (z.B. Filella, 2007; Manahan, 2010).

Auf Grund ihres Verhaltens gegenüber dem Dispersionsmittel unterscheidet man zwischen hydrophilen, hydrophoben und Assoziationskolloiden; *hydrophile* Kolloide bilden sich durch direktes Lösen im Wasser, zu ihnen gehören diverse Makromoleküle wie Proteine und Polymere (Manahan, 2010). *Hydrophobe* Kolloide sind in Wasser unlöslich und werden durch ihre geladene Oberfläche, die von einer diffusen Ionenschicht umgeben ist, im Wasser stabilisiert; zu den hydrophoben Kolloiden gehören sowohl anorganische Partikel wie Metall-Hydroxide und Tonminerale als auch Huminstoffe (Filella, 2007; Steinberg, 2003). *Assoziationskolloide* bestehen aus Mizellen. Mizellen werden aus Aggregaten von Ionen gebildet, die einen hydrophilen Kopf und einen organophilen Schwanz haben; Mizellen bilden sich erst ab einer bestimmten Ionenkonzentration und formen Sphären, in denen sich die organophilen Schwänze zusammenlagern und die hydrophilen Köpfe nach außen zeigen; zu den Assoziationskolloiden gehören unter anderem Seifen und Tenside (Hofmann, 2004; Manahan, 2010).

1.2.1.1 Anorganische Kolloide

Zu den typisch aquatischen anorganischen Kolloiden gehören unter anderem Sulfide, bestimmte Metall-Oxide sowie Tonminerale; anorganische Kolloide in natürlichen Wässern haben vielfältige Quellen; sie können unter anderem durch Ausfällung (z.B. Metall-Oxide und -Sulfide) oder Einleitung von Abwässern entstehen sowie durch die Auswaschung angrenzender Böden (z.B. Tonminerale) eingetragen werden; die vorherrschenden anorganischen Kolloide in aquatischen Systemen sind Aluminiumsilikate sowie Eisen- und Mangan-Oxide (Filella, 2007).

Aluminiumsilikate sind die am häufigsten vorkommenden Kolloide in aquatischen Systemen. Sie werden durch die Verwitterung von Fels in den Systemen selbst sowie in deren Einzugsgebieten freigesetzt (Filella, 2007).

In der Lösung ist Eisen in Anwesenheit von Sauerstoff schwerlöslich und liegt im Süßwasser zumeist als hydratisiertes Fe(III)-Oxid vor; oft werden Fe-Hydroxide durch Huminstoffe in der Lösung stabilisiert (z.B. Boyle et al., 1977; Sholkovitz et al., 1978).

Mangan liegt im Süßwasser größtenteils gelöst als reduziertes Mn(II) vor, lediglich ein kleiner Teil ist als unlösliches Mn(III, IV) -Oxid oder -Hydroxid im Kolloidbereich vorhanden (Chester, 2003; Filella, 2007).

1.2.1.2 Organische Kolloide

Es existieren vielfältige Typen von organischen Kolloiden, die aus externen Quellen (wie aus angrenzenden Böden) stammen oder direkt in den Gewässern gebildet werden. Ein großer Teil des gelösten organischen Materials (dissolved organic matter; DOM; $< 0.45 \mu\text{m}$) in aquatischen Systemen kann als Kolloid vorliegen (Filella, 2007). So wurden zum Beispiel im Galveston Ästuar bis zu 70% (Wen et al., 1999), im Thurso Ästuar bis zu 63% (Batchelli et al., 2009), im Venedig Ästuar bis zu 26% (Martin et al., 1995) und im Golf von Mexiko bis zu 53% (Guo et al., 1994) des gelösten organischen Kohlenstoffs (dissolved organic carbon; DOC; $< 0.45 \mu\text{m}$) im kolloidalen Bereich gefunden. Unter anderem zählen zu den organischen Kolloiden in aquatischen Systemen Lipide, Proteine, Kohlenhydrate und Huminstoffe; in natürlichen Gewässern sind vor allem Kohlenhydrate und Huminstoffe auf Grund ihrer hohen Konzentrationen von Bedeutung (Filella, 2007).

Kohlenhydrate werden in natürlichen Gewässern vor allem durch Algen und Bakterien produziert und bestehen zu einem Großteil aus Polysacchariden. Polysaccharide kommen unter anderem in den Fibrillen von Bakterien, Algen und Pflanzen vor. Besonders bei der Zersetzung von Zellen kommt es zur Freisetzung von Polysacchariden (Filella, 2007).

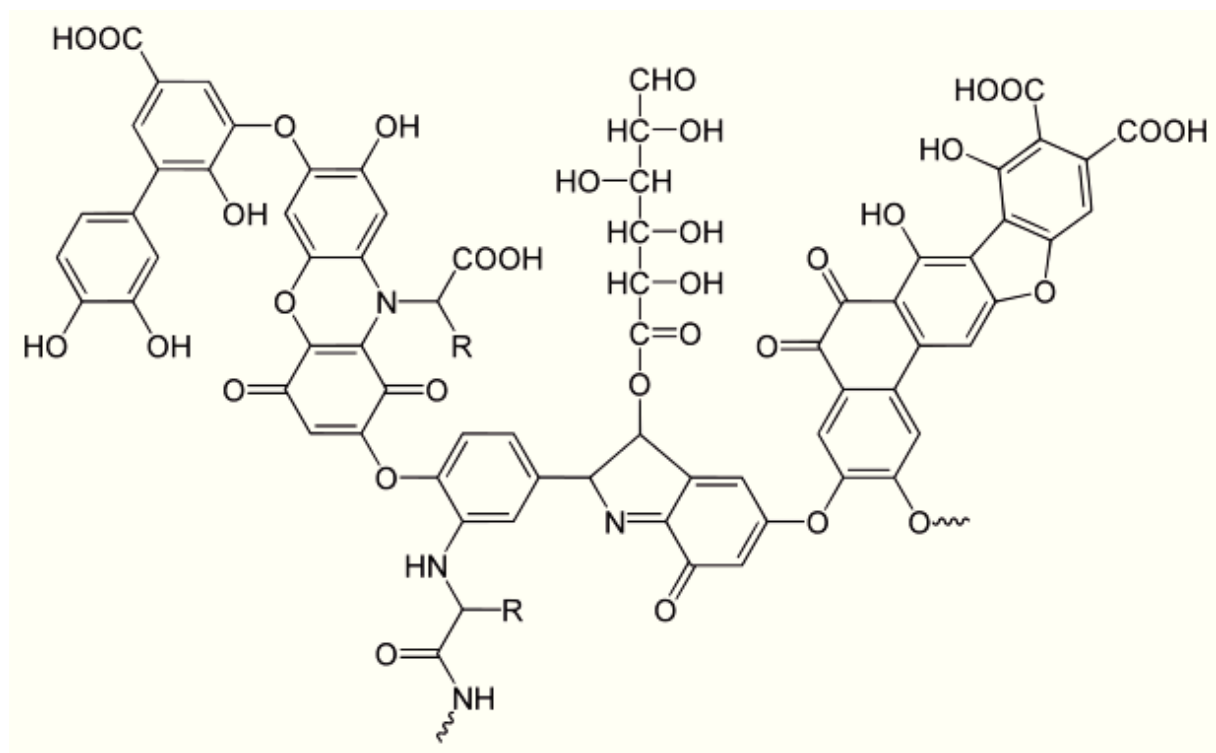


Abb. 1. Hypothetische Struktur von Huminsäure (Quelle: Stevenson, 1994).

Huminstoffe sind hochmolekulare organische Verbindungen, die in Böden während des Abbaus von organischem Material durch die Degradation von komplexen org. Verbindungen (z.B. Lignin) und durch die Biosynthese von aromatischen und nicht-aromatischen org. Verbindungen entstehen (Manahan, 2010; MacCarthy, 2001; McKnight et al., 1998; Steinberg, 2003). Huminstoffe in aquatischen Systemen können sowohl externe (allochthonous) als auch interne (autochthonous) Quellen haben (Steinberg, 2003). Im Frischwasser wird ein Großteil der Huminstoffe aus angrenzenden Böden eingetragen, in denen sie durch Abbau, unter anderem von höheren Pflanzen, gebildet werden (Filella, 2007; Town et al., 2002). Besonders reich an Huminstoffen sind Feuchtgebiete wie Torf- und Sumpfflächen; auf Grund dessen ist der Huminstoffgehalt in Flüssen oft positiv mit dem Feuchtgebietanteil der Einzugsgebiete und der Abflussmenge korreliert (Steinberg, 2003). Darüber hinaus werden Huminstoffe im Frisch- und Salzwasser durch den Abbau von organischem Material, wie zum Beispiel Plankton, gebildet (Filella, 2007; Steinberg, 2003). Huminstoffe werden auf Grund ihrer Löslichkeit in Laugen und Säuren in Humine, Huminsäuren und Fulvinsäuren unterteilt. Humine sind weder in Lauge noch in Säure löslich, Huminsäuren sind in Lauge löslich, fallen jedoch bei der Zugabe von Säure aus, während Fulvinsäuren sowohl in Lauge als auch in Säure löslich sind (Steinberg, 2003). In Wasser sind Fulvinsäuren löslich, wohingegen Huminsäuren und Humine unlöslich sind (MacCarthy, 2001). Die unterschiedlichen Löslichkeiten sowie die verschiedenen Größen (s. Abb. 2; vgl. Kap. 1.2.2) von Huminstoffen sind auf ihre unterschiedlichen Strukturen zurückzuführen. Huminstoffe sind aus verschiedenen funktionellen Gruppen wie Carboxyl-, Carbonyl-, Amino- und Hydroxylgruppen sowie aromatischen Ringen und Alkylketten aufgebaut (Abb. 1; Manahan, 2010; Steinberg, 2003). Humine haben einen hohen Anteil von Kohlenstoff, das höchste Molekulargewicht und nur wenige funktionelle Gruppen; Huminsäuren hingegen weisen eine Vielzahl von funktionellen Gruppen, einen geringeren Kohlenstoffgehalt und geringeres Molekulargewicht auf (vgl. Abb. 1); Fulvinsäuren haben den geringsten Kohlenstoffgehalt sowie das geringste Molekulargewicht und die höchsten Anzahl an funktionellen Gruppen, von denen ein Großteil Carboxylgruppen sind; die Löslichkeit der Huminstoffe sowie ihr saurer Charakter steigt dabei mit der Anzahl der funktionellen Gruppen (MacCarthy, 2001; McKnight et al., 1998; Steinberg, 2003). Auf Grund ihrer häufig negativen Ladung haben Huminstoffe eine hohe Kationenaustauschkapazität, zudem können sie wegen ihrer funktionellen Gruppen Chelat-Komplexe mit Kationen eingehen, daher gelten sie als besonders starke natürlich vorkommende Liganden für Spurenmetalle (Manahan, 2010; Steinberg, 2003).

1.2.1.3 Organische Überzüge anorganischer Kolloide

Anorganische Kolloide kommen in natürlichen Gewässern selten als rein anorganisch vor, sondern weisen oftmals Überzüge aus organischem Material auf. Die Überzüge können unter anderem aus Kohlenhydraten und Huminstoffen bestehen (z.B. Berner and Berner, 1996; Filella, 2007). Organische Überzüge können die Eigenschaften von anorganischen Kolloiden wie Stabilität, Verhalten im Ästuar und Bindung von Spurenmetallen verändern (z.B. Lyvén et al., 2003; Town et al., 2002). Als Beispiel kann die Verhinderung der Koagulation von Fe-Hydroxiden durch die Sorption von Huminstoffen (Boyle et al., 1977; Lyvén et al., 2003; Sholkovitz, 1978) genannt werden.

1.2.2 Größe von aquatischen Kolloiden

Die tatsächliche Größenverteilung natürlicher Kolloide lässt sich nur schwer bestimmen. Dies liegt zum einen an den verwendeten Techniken. So variieren oftmals die tatsächlichen Filtrationseigenschaften von den häufig zur Kolloidseparation benutzten Ultrafiltrationseinheiten zwischen verschiedenen Herstellern (z.B. Buessler et al., 1996). Auch besteht die Möglichkeit, dass sich die Ausschlussgröße der verwendeten Membran während des Filtrationsprozesses verändert (Guo et al., 2000b), dass Kolloide die Membran durchdringen (Dai et al., 1998; Wen et al., 1996) oder an sie sorbieren (Guo et al., 2000b; Wen et al., 1996) und dass sich die Struktur der Kolloide durch die Filtration verändert (s.a. Kap. 2.2.2; z.B. Wells, 2002; Wen et al., 1996; Wilding et al., 2004). Zum anderen können verschiedene Kolloidtypen miteinander Verbindungen eingehen und über mehrere Größenordnungen vorhanden sein: zum Beispiel werden Metall-Hydroxide oftmals von Huminstoffen in der Lösung stabilisiert (z.B. Boyle et al. 1977; Sholkovitz, 1978). Eine grobe Größeneinteilung verschiedener Kolloidtypen ist in Abbildung 2 dargestellt. Organische wie auch anorganische Kolloidtypen können sich über mehrere Größenordnungen erstrecken. So befinden sich organische Kolloide wie Fulvin- und Huminsäuren im Bereich von 1-10 nm, wobei ein substantieller Teil, vor allem der Fulvinsäuren, auch in der echten Lösung unter 1 nm zu finden ist; der inerte Teil der Huminstoffe, die Humine, befinden sich im Bereich von ca. 10 nm bis 0.45 μm (Lead 2007; Wen et al., 1999). Anorganische Kolloide wie Mn-Oxidhydroxide oder Tonminerale sind vor allem in Größen über 10 nm zu finden, während Fe-Oxidhydroxide in Größenordnungen von < 1 nm bis > 0.45 μm vorkommen (Lyvén et al., 2003; Wen et al., 1999). Verbindungen von organischen und anorganischen Kolloiden kommen in der Regel in der Größenordnung der anorganischen Kolloide vor (Boyle et al.,

1977; Lead, 2007; Lyvén et al., 2003; Wen et al., 1999). Diese Größeneinteilung sollte jedoch nur als grobe Orientierung dienen, da die Größenangaben der Kolloidtypen in der Literatur variieren. So wird an anderer Stelle beispielsweise die Größe von Huminsäuren mit deutlich über 1 nm angegeben (vgl. Steinberg, 2003).

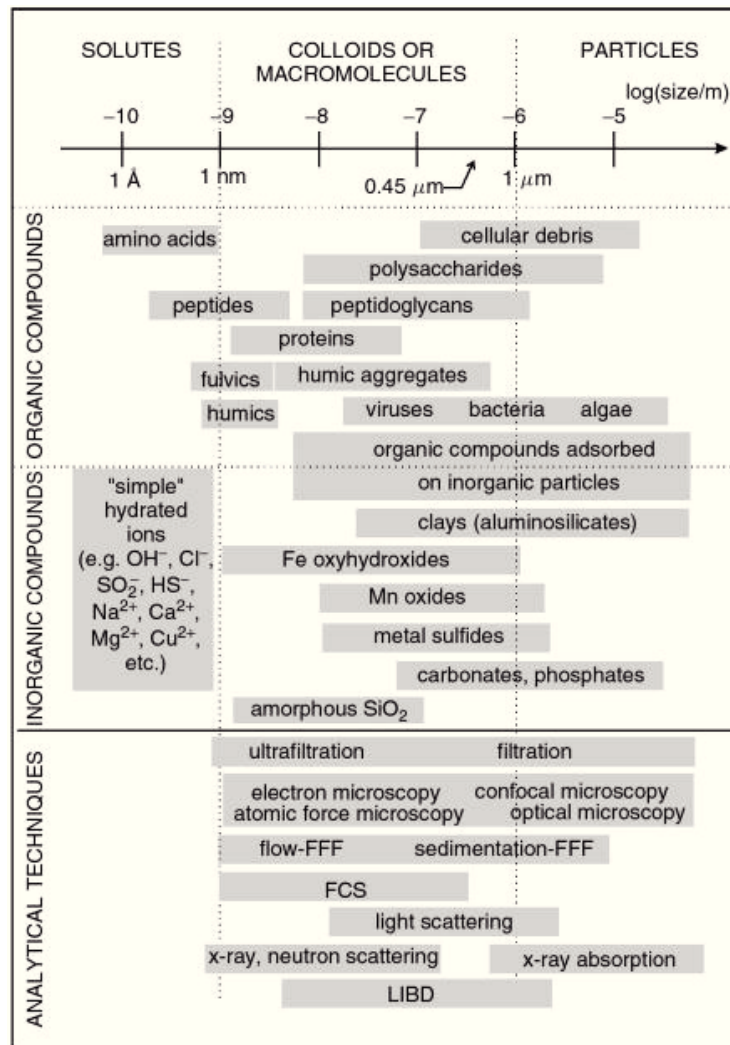


Abb.2. Verschiedene Kolloidarten und –größen sowie Analysetechniken (Quelle: Lead et al., 2007).

1.2.3 Eigenschaften von aquatischen Kolloiden

Auf Grund der geringen Größe von Kolloiden dominieren ihre Oberflächeneigenschaften wie Oberflächengröße und –ladung gegenüber ihren Feststoffeigenschaften (z.B. Guo et al., 2007). Kolloide können wegen ihres großen Verhältnisses von Oberfläche zu Masse als Träger diverser organischer (z.B. polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe) und anorganischer Stoffe (z.B. Spurenmetalle) fungieren (Hofmann, 2004; Steinberg 2003).

Zudem zeigen Kolloide im Dispersionsmedium eine gleichmäßige Verteilung, die sich in einem definierten Beobachtungszeitraum nicht verändert (Guo et al., 2007; Hofmann, 2004). Auf Grund dieser Verteilung verhalten sich Kolloide im Wasser ähnlich wie ihr Dispersionsmedium, das heißt, anders als größere Partikel ($>1 \mu\text{m}$) werden sie nicht oder nur wenig durch die Schwerkraft beeinflusst und sedimentieren nicht (Lead et al., 2007). Diese Verteilung kann durch sterische oder elektrostatische Stabilisierungen erfolgen, ohne welche die Kolloide auf Grund von zwischenmolekularen Kräften zu größeren Partikeln aggregieren und letztendlich sedimentieren würden. Die *sterische* Stabilisierung erfolgt durch die Anheftung von Makromolekülen wie Polymeren an die Kolloidoberfläche (Filella, 2003; Hofmann, 2004): Diese Polymere können verschieden affine Enden aufweisen und sich mit einem der Enden an das Kolloid heften, während das andere (hydrophile) Ende in das Dispersionsmedium ragt; dies führt dazu, dass ein direkter Kontakt und somit die Aggregation der Kolloide durch die sie umgebenden Polymere verhindert wird. Die *elektrostatische* Stabilisierung von Kolloiden erfolgt auf Grund der Ausbildung einer Ionendoppelschicht an ihrer Oberfläche (Hofmann, 2004; Manahan, 2010): Bei diesen Kolloiden wird ihre geladene Oberfläche durch Gegenionen kompensiert, die eine diffuse Schicht um die Kolloide bilden; die Abstoßung zwischen den Ionenschichten stabilisiert die Kolloide gegenüber den zwischen den Kolloiden anziehend wirkenden Van-der-Waals-Kräften; die Ionenschichten können jedoch durch die Veränderung der Ionenstärke des Dispersionsmediums, etwa durch eine Erhöhung des Salzgehaltes, gestört werden; als Folge können die Kolloide destabilisiert werden und koagulieren. Die Oberflächenladung von aquatischen Kolloiden ist meist negativ, sie kann auf drei Wegen entstehen: Auf Grund von chemischen Reaktionen an der Oberfläche können Kolloide ihre Ladung verändern. Bei Kolloiden mit funktionellen Gruppen, zum Beispiel Metall –Oxiden und Huminstoffe, kann die Ladung der Kolloidoberfläche abhängig von ihrem Ionisierungsgrad und somit vom pH-Wert sein. Bei einem pH-Wert von 7 sind die meisten Kolloide in natürlichen Wassern negativ geladen (Filella, 2007; Hofmann, 2004; Manahan, 2010). Kolloide können zudem eine permanente Ladung durch den Austausch von Ionen erhalten, zum Beispiel kann Si in SiO_2 durch Al ausgetauscht werden, wodurch eine negative Ladung entsteht (Filella, 2007; Manahan, 2010). Ein weiterer Weg, durch den Kolloide Ladungen erhalten können, ist die Adsorption eines Ions, zum Beispiel eines Tensides (Filella, 2007; Manahan, 2010).

1.2.4 Kolloide als Träger von Spurenmetallen

Kolloide sind wichtige Liganden für gelöste Spurenmetalle und können deren Speziation, den Transport, die biologische Verfügbarkeit und die Toxizität in aquatischen Systemen beeinflussen. Die Bindung von Spurenmetallen wird unter anderem durch die große spezifische Oberfläche der Kolloide sowie durch die vielfach an anorganischen (z.B.: Metall-Hydroxide) als auch an organischen (z.B.: Huminstoffe) Kolloiden vorhandenen funktionellen Gruppen begünstigt (Doucet et al., 2007, Manahan, 2010). Die Bindung von Spurenmetallen wird aber auch durch die Aggregation und Lösung von Kolloiden beeinflusst; es ist nicht auszuschließen, dass sie in natürlichen Gewässern von weiteren noch unbekanntem oder unverstandenen Mechanismen bestimmt wird (z.B. Doucet et al., 2007). Die Eigenschaften der Bindung wie Stärke und Reversibilität sind von der Art der Kolloide und der Spurenmetalle abhängig; zudem kann die Bindung von Metallen durch Parameter wie pH-Wert, Salz- und Sauerstoffgehalt beeinflusst werden (Doucet et al., 2007; Manahan, 2010).

1.2.4.1 Die Bedeutung von Kolloiden als Träger von Spurenmetallen

Ein großer Teil der sich in der Lösung $< 0.45 \mu\text{m}$ befindenden Spurenmetalle kann an Kolloide gebunden sein. Da sich Wasserparameter und Art der Kolloide in verschiedenen aquatischen Systemen und auch innerhalb der Systeme unterscheiden, schwankt auch der Anteil kolloidal gebundener Schwermetalle. So sind zum Beispiel in den russischen Flüssen Ob und Yenisey, die mit 10-30 mg/l reich an gelöstem organischem Kohlenstoff sind, 89-97% des Fe, 50-60% des Ni, 50-80% des Cu und 50-76% des Cd an Kolloide gebunden (Pokrovsky et al., 2002). In der Rhone (Frankreich), die mit 10 mg/l eine etwas überdurchschnittliche Konzentration an gelöstem organischem Kohlenstoff hat (vgl. Town et al., 2002), sind dagegen 38% des Cd, 18% des Ni und 40% des Cu an Kolloide gebunden (Dai et al., 1995a). Im Fluss Thur (Schweiz), der einen unterdurchschnittlichen DOC-Gehalt von 3 mg/l aufweist, sind lediglich 5% des Co, 11% des Cu sowie 5-6% des Ni und des Zn als Kolloid vorhanden (Sigg et al., 2000).

Besonders in Ästuaren können die Anteile der kolloidgebundenen Spurenmetalle auf Grund der sich dynamisch verändernden Wasserparameter schwanken, wobei in den niedrig salinen Bereichen der Ästuare der kolloidgebundene Anteil der Spurenmetalle meist am höchsten ist. Zum Beispiel verringern sich im Ästuar der Rhone während der Mischung von Süß- und Salzwasser die kolloidal gebundenen Anteile der gelösten Spurenmetalle von 38% auf 7% für Cd, von 40% auf 23% für Cu und von 18% auf 2% für Ni (Dai et al., 1995a). Im

Frischwasserbereich der San Francisco Bucht sind mehr als 84% des gelösten Fe und Al sowie ca. 20% des Cu an Kolloide gebunden, während bei hoher Salinität dieser Anteil noch ca. 40% des Fe und weniger als 10% des Al und des Cu ausmacht (Sañudo-Wilhelmy, 1996). Im Galveston Ästuar verändern sich mit steigender Salinität die kolloidalen Anteile des Cd von 59% auf 23%, des Co von 27% auf 20%, des Cu von 65% auf 50%, des Fe von 96% auf 49%, des Ni von 40% auf 33% und des Pb von 80% auf 68% (Wen et al., 1999). Die Veränderungen des Anteils der kolloidal gebundenen Spurenmetalle sind auf verschiedene Prozesse, wie zum Beispiel Ad- und Desorptionen der Metalle als auch Ausflockungen und Auflösungen der Kolloide zurückzuführen (s.a. Kap. 1.3.5). Ähnliche Veränderungen sind in fast allen Ästuaren zu finden, wobei jedoch auch in den höher salinen Bereichen von Ästuaren ein signifikanter Teil der Spurenmetalle an Kolloide gebunden sein kann, wie die oben genannten Beispiele zeigen.

Auch im Schelfgebiet und im offenen Ozean kann ein bedeutsamer Anteil von Spurenmetallen an Kolloide gebunden vorkommen. So kommen in der Ostsee 36% des gelösten Cu, 37% des gelösten Fe und 14% des gelösten Ni an Kolloide gebunden vor (Larsson et al., 2002). Der kolloidale Anteil der gelösten Spurenmetalle im Golf von Maine macht 4% für Cd, 7% für Cu und 3% für Ni aus (Greenamoyer et al., 1997). Im Pazifik wurden kolloidale Anteile von 1-2% für Cd, von 63-64% für Cu, von 3-9% für Ni und von 8-9% für Pb (Wen et al., 1996) sowie von 13-50% für Fe (Nishioka et al., 2001) gefunden. Gelöstes Fe im Südlichen Ozean liegt zu einem Anteil von 37-51% in kolloidaler Form vor (Boye et al., 2010). Der Grad, zu dem die Spurenmetalle in kolloidaler Form vorliegen, ist wie in den Flüssen und Ästuaren auch im Ozean von den Wasserparametern wie pH-Wert, Salinität und Sauerstoffgehalt abhängig (z.B. Doucet et al., 2007; Wells et al., 2002). Wie im Golf von Mexiko und in der Mid-Atlantic-Bight beobachtet wurde, wird er zudem auch im Seewasser durch die Konzentration von kolloidalem organischem Kohlenstoff beeinflusst (Guo et al., 2000a)

1.2.4.2 Organische und anorganische Kolloide als Träger für Spurenmetalle

Gelöste Spurenmetalle weisen unterschiedliche Affinitäten für anorganische und organische Kolloide auf, oftmals beschränkt sich diese Affinität dabei nicht nur auf eine der beiden Kolloidarten. So gelten zum Beispiel Fe und Pb als stark „partikelreaktiv“ und gehen häufig Bindungen mit Metall-Hydroxiden ein bzw. bilden diese im Falle von Fe selber (Bsp. Wen et al., 1999, 2008). Beide Metalle weisen jedoch auch eine hohe Affinität für Huminstoffe auf (Doucet et al., 2007; Liu et al., 2000; Wen et al., 1999). Die Affinitäten von Metallen für

verschiedene Liganden wurden in diversen Feld- und Laborversuchen untersucht, bei denen vor allem Huminstoffe und Metall-Hydroxide im Vordergrund standen; so wurde beobachtet, dass sowohl Huminstoffe als auch Fe- und Mn- Hydroxide als Liganden für Cd, Co, Ni, Pb und Zn wirken können (z.B. Doucet et al., 2007; Hiriade et al., 1994; Liu et al., 2000; Lyvén et al., 2003; Sholkovitz, 1978; Tessier et al., 1996). Aus verschiedenen Versuchen ist zudem bekannt, dass der Grad der Komplexierung von Spurenmetallen durch Fe-Hydroxid der Sequenz $Pb > Cu > Zn > Ni > Co > Cd$ folgt (Sholkovitz, 1978), während die Stabilitätskonstanten von Huminsäure-Metall-Komplexen (Sholkovitz, 1978) und das Maß der Komplexierung von Metallen durch Huminstoffe im Flusswasser (Hiriade et al., 1994) der ungefähren Sequenz $Fe > Cu > Pb > Co > Ni > Zn > Cd$ folgen.

Da in natürlichen Gewässern häufig Mischformen von anorganischen und organischen Kolloiden vorhanden sind, ist es zweckdienlich, Kolloide aufgrund ihrer vorherrschenden Zusammensetzung zu unterteilen. In Frischwasser und Küstengewässern wird der Kolloidpool häufig von Kolloiden, die reich an organischem Kohlenstoff sind und Kolloiden, die reich an Eisen sind, dominiert (z.B. Doucet et al., 2007; Wen et al., 2008). Beide Kolloidarten gelten auf Grund ihrer hohen Konzentrationen als wichtigste potentielle Träger für andere Elemente, insbesondere für Übergangsmetalle wie Cd, Co, Cu und Zn (Lyvén et al., 2003; Town et al., 2002).

Fe ist in der Lösung häufig als kolloidales Hydroxid vorhanden, welches oftmals durch Huminstoffe stabilisiert wird (z.B. Boyle et al., 1977; Sholkovitz, 1978). Auf Grund seiner hohen Affinität für Huminstoffe kann es jedoch auch an organische Kolloide gebunden vorkommen (Doucet et al., 2007; Town et al., 2002; Wen et al., 2008). Zudem besteht die Möglichkeit, dass Fe-Hydroxide und Huminstoffe Mischkolloide erzeugen (z.B. Doucet et al., 2007; Sholkovitz, 1978; Wen et al., 2008). Gelöstes Pb in natürlichen Gewässern ist sehr „partikelreaktiv“ und bindet sich trotz seiner Affinität für Huminstoffe fast ausschließlich an Fe-dominierte Kolloide (z.B. Doucet et al., 2007; Waeles et al., 2008; Wen et al., 2008). Ni und Cu in der Lösung sind hingegen vor allem an die von organische Kohlenstoff dominierten Kolloide gebunden, was auf ihre Affinität gegenüber Huminstoffen zurückgeführt werden kann; beide Elemente können zudem auch zu großen Teilen in der echten Lösung auf Grund der Komplexierung durch kleinere Fulvinsäuren vorkommen (z.B. Doucet et al., 2007; Shank et al., 2006; Wen et al., 1999). Dies gilt insbesondere für Ni, welches eine stärkere Affinität für Fulvin- als für Huminsäuren aufweist (Lyvén et al., 2003), wohingegen Cu eine stärkere Affinität für Huminsäuren hat (Lyvén et al., 2003; Town et al., 1993). Co weist im Vergleich mit Ni und Cu eine geringere Affinität für Huminstoffe auf (Lyvén et al., 2003), bindet sich in

Gewässern jedoch ebenfalls vor allem an organische Kolloide (Pokrovsky et al., 2002; Viers et al., 1997). Gleiches wie für Co gilt auch für Cd und Zn. Auch diese beiden Metalle binden sich in natürlichen Gewässern vornehmlich an organische Kolloide, haben im Vergleich mit Co, Cu und Ni jedoch auch eine hohe Affinität für anorganische Kolloide (z.B. Doucet et al., 2007; Lyvén et al., 2003; Pokrovsky, et al., 2002; Waeles et al., 2008; Wen et al., 2011). Der Grad, zu dem die Spurenmetalle an organische und anorganische Kolloide gebunden sind, wird neben ihren Affinität gegenüber der jeweiligen Phase auch von Faktoren wie DOC-Gehalt sowie pH-Wert beeinflusst und kann zwischen verschiedenen Gewässern schwanken. So können in DOC-reichen Flüssen (z.B. Schwarzwasserflüsse, s.a. Kap. 1.4.3) auch Fe und Pb zu einem Großteil an organische Kolloide gebunden sein (Eyrolle et al., 1996; Dupré et al., 1999; Pokrovsky et al., 2002; Viers et al., 1997). Des Weiteren wurde in Speziierungsmodellen berechnet, dass sich Spurenmetalle (z.B. Co, Cu, Ni, Zn, Pb) bei niedrigen pH-Werten (~5; z.B. in Schwarzwasserflüssen; s.a. Kap. 1.4.3) überwiegend an organische Kolloide binden, wohingegen sie bei hohen pH-Werten (~8) zu einem Großteil an Fe-Hydroxide gebunden vorkommen (Lyvén et al., 2003).

1.2.4.3 Kolloidfraktionierung mittels Cross-Flow-Ultrafiltration

Die chemische Analyse aquatischer Kolloide kann mittels verschiedener Techniken erfolgen, denen mit wenigen Ausnahmen eine Fraktionierung aufgrund der Kolloideigenschaften vorangeht. Diese Fraktionierung kann bei der Analyse von kolloidalen Spurenmetallen und organischem Kohlenstoff auf Grund von chemischen Affinitäten mittels Ionenaustauschern (Jiann et al., 2005; Wen et al., 2011) und auf Grund der Kolloidgröße mittels Feld-Fluss-Fraktionierung (Dahlqvist, et al., 2007; Stolpe et al., 2012) sowie Cross-Flow-Ultrafiltration (CFUF; Dahlqvist, et al., 2007; Jiann et al., 2005; Wells et al., 2000; Wen et al., 1999) durchgeführt werden. In den meisten Studien wie auch in dieser Arbeit wird die Cross-Flow-Ultrafiltration zur Fraktionierung verwendet, da sie kostengünstig und vergleichsweise leicht anwendbar ist, zudem können die Kolloide durch die Wahl des Konzentrationsfaktors beinahe beliebig aufkonzentriert werden (s.a. Kap. 2.2.2; vgl. Lead et al., 1997; Waeles et al., 2008; Wells et al., 2002). Ultrafiltration ermöglicht eine Abtrennung von Kolloiden im Bereich ~1 nm – 1 µm (z.B. Schlosser and Croot, 2008; Guo et al., 2007; Wells et al., 2002; Wen et al., 1999). Die Ausschlussgrenze, auch Cut-Off, der Ultrafiltration wird im Allgemeinen als „Nominal Molecular Weight Cut-Off“ (NMWCO) angegeben und definiert die minimale Masse eines Moleküls, das durch die Filtrationsmembran zurückgehalten wird (z.B. Guo et al., 2007; Wen et al., 1999). Die Molekülmasse wird dabei üblicherweise in Kilodalton (kDa)

angegeben (z.B. Guo et al., 1994; Sañudo-Wilhely et al., 1996). Für die Fraktionierung von aquatischen Kolloiden werden in Studien häufig Membranen mit NMWCOs von 1-10, 50 und 100 kDa verwendet (vgl. Guo et al., 2007; Schlosser and Croot, 2008), wobei je nach Studie ein NMWCO unter 1-10 kDa (z.B. Sigg et al., 2000; Dai et al., 1995a; Sañudo-Wilhely et al., 1996; Wen et al., 1999) als echt gelöst bezeichnet wird.

Die seit Anfang der 1990er Jahre verwendete CFUF bietet gegenüber statischer Ultrafiltration den Vorteil, dass große Mengen kolloidalen Materials innerhalb kurzer Zeit auch aus Lösungen mit hohem Trübstoffgehalt isoliert werden können, wobei das kolloidale Material lediglich geringe Veränderungen erfährt (z.B. Wells, 2002; Wilding et al., 2004). Diese Vorteile bezieht die CFUF aus ihrem Aufbau. Bei der CFUF wird das zu trennende Gemisch entlang der Filtrationsmembran geleitet und unter leichtem Überdruck in zwei Phasen aufgeteilt (s.a. Abb.7, Kap. 2.2.2). Die durch die Membran zurückgehaltene Phase wird als Retentat, die die Membran durchtretende Phase als Permeat bezeichnet; anders als bei der statischen Filtration entsteht dabei kein Filterkuchen, wodurch Verstopfungen des Filters sowie Veränderungen des NMWCOs reduziert werden (z.B. Guo et al., 2007; Wells 2002). Eine weiterführende Diskussion und Beschreibung der Anwendung der CFUF im Rahmen dieser Arbeit findet in Kapitel 2.2.2 statt.

1.3 Ästuare

Als Ästuar wird ein teilweise eingeschlossener Wasserkörper bezeichnet, in den ein oder mehrere Flüsse münden und der eine Verbindung zur offenen See hat; Ästuare bilden die Übergänge zwischen Flüssen und Ozeanen, die in diesem Zusammenhang auch als Endglieder (endmember) bezeichnet werden; Ästuare sind komplexe aquatische Systeme, die sowohl fluvialen (z.B. Abflussmenge) als auch marinen (z.B. Tide) Einflüssen ausgesetzt sind; sie weisen Parameter auf, die sich dynamisch verändern und zu denen unter anderem Salinität, pH-Wert und Partikelkonzentration zählen (z.B. Chester, 2003). Ästuare sind Ökosysteme, die durch den Einfluss von Fluss- und Seewasser eine hohe Konzentration an Nährstoffen und eine hohe biologische Produktivität haben. Sie beherbergen zahlreiche Organismen und dienen unter anderem Fischen als Brutstätte. Die Ufer von Ästuaren zählen zu den am dichtesten besiedelten Gebieten auf der Welt, sie dienen den Menschen zudem als

Nahrungsquelle, werden jedoch auch anthropogen beeinflusst wie zum Beispiel durch Verschmutzungen (z.B. Berner and Berner, 1996).

1.3.1 Ästuar-Typen

Ästuar lassen sich auf Grund ihrer Wasserzirkulation in verschiedene Typen unterteilen. Die Wasserzirkulation in Ästuaren ist sowohl von der Flussströmung und Tide als auch von den geomorphologischen Gegebenheiten abhängig. Man unterscheidet zwischen *salt-wedge*, *highly-stratified*, *partially-stratified* und *well-mixed* Ästuaren. *Salt-wedge Ästuar* werden von der Flussströmung dominiert, als Folge bildet sich ein Keil aus Salzwasser unter dem ausströmenden Flusswasser; eine Durchmischung der Frisch- und der Salzwasserschicht findet erst an der Flussmündung statt (z.B. Berner and Berner, 1996; Chester, 2003). Auch in *highly-stratified Ästuaren* dominiert die Flussströmung gegenüber der Tide, wodurch sich eine obere Frisch- und eine untere Salzwasserschicht bilden; allerdings ist die Dominanz des Flusswassers geringer als in *salt-wedge Ästuaren* und das Salzwasser fließt zu einem geringen Teil landeinwärts; in diesem Ästuar-Typ dringt das Salzwasser in die darüber befindliche Süßwasserschicht ein, wodurch eine teilweise Vermischung von Frisch- und Salzwasser stattfindet (z.B. Berner and Berner, 1996; Chester, 2003). In *partially stratified Ästuaren* fließt das Salzwasser aufgrund der Tide unter dem Flusswasser landeinwärts; auch diese Ästuar sind durch eine Frisch- und eine Salzwasserschicht gekennzeichnet, welche sich jedoch in beide Richtungen miteinander vermischen; die Salzwasserströmung ist stark genug, um suspendierte Partikel landeinwärts zu tragen, wodurch sich ein *Trübungsmaximum* bilden kann (Chester, 2003). Ein *Trübungsmaximum (TMZ)* ist durch eine starke Wasserturbulenz, welche beim Zusammentreffen von Süß- und Salzwasser entsteht, und durch eine hohe Partikelkonzentration gekennzeichnet. Die hohe Partikelkonzentration wird durch den flussabwärts gerichteten Transport von fluvialen und flussaufwärts gerichteten Transport von marinen und fluvialen Partikeln sowie die Aufwirbelung von Sediment verursacht (Chester, 2003). In *well-mixed Ästuaren* dominiert die Tide gegenüber der Flussströmung, wodurch eine Vermischung von Süß- und Salzwasser ohne die Ausbildung verschiedener Schichten verursacht wird (z.B. Berner and Berner, 1996; Chester, 2003). Die verschiedenen Ästuar-Typen können zudem durch sich verändernde Flussströmungen und Tide in einander übergehen. So besteht die Möglichkeit, dass *well-mixed Ästuar* durch zunehmende Flussströmungen zu *partially-stratified Ästuaren* werden und *Trübungsmaxima* ausbilden (Zwolsman et al., 1999).

Neben diesen Ästuar-Typen existiert zudem die seltene Form der *Anti-Ästuar*. *Anti-Ästuar* sind fast vollständig von der See, etwa durch Sandbänke, abgeschlossene Wasserkörper, in denen die Verdunstungsrate höher als der Zufluss von Wasser ist (Berner and Berner, 1996). In diese Ästuar fließt das Salzwasser in der oberen statt unteren Schicht ein, wodurch eine den normalen Ästuar entgegengesetzte Zirkulation entsteht.

1.3.2 Ästuar als Filter

Aufgrund ihrer dynamischen Gegebenheiten können Ästuar auf unterschiedliche Arten als Filter für verschiedene gelöste und partikuläre Stoffe und Elemente wirken. In der Folge können diese Stoffe sowohl im Ästuargebiet sedimentieren und darin verbleiben oder in die offene See transportiert werden (Berner and Berner, 1996). Zu den betreffenden Stoffen können neben DOC und SPM sowie POC (als Teil des SPM) auch in die Flüsse oder Ästuar eingetragene Schadstoffe wie Schwermetalle zählen. Ob und wie Ästuar als Filter wirken, ist sehr selektiv und sowohl von den Eigenschaften des betreffenden Ästuar als auch von den betreffenden Stoffen abhängig (Chester, 2003). Das Verhalten der Stoffe wird durch eine Reihe von chemischen, physischen und biologischen Prozessen bestimmt. Diese implizieren zumeist den Wechsel zwischen den echt gelösten, kolloidalen und partikulären Formen (Berner and Berner, 1996; Chester, 2003). Neben der Entfernung der Stoffe aus der Lösung ist auch das Hinzufügen möglich, da SPM und Sedimente in Ästuargebieten sowohl als Senke als auch als Quelle dienen können. Die Sedimente werden auf Grund dessen auch als drittes Endglied bezeichnet. Eine besondere Bedeutung für die erwähnten Prozesse kommt den Trübungsmaxima in Ästuargebieten zu; Trübungsmaxima sind auf Grund der hohen Partikelkonzentrationen besonders reaktive Bereiche (Chester, 2003).

1.3.3 Konservative und non-konservative Vermischung

Um zu bestimmen, ob ein Stoff aus der Lösung entfernt oder hinzugefügt wird, findet häufig ein idealisiertes Modell der Mischung von Frisch- und Salzwasser Verwendung. Bei diesem Modell wird die Konzentration des zu untersuchenden Stoffes gegen einen Parameter, der sich mit hoher Wahrscheinlichkeit konservativ verhält (d.h. er erfährt keinen Gewinn oder Verlust während des Mischens von Frisch- und Salzwasser), aufgetragen (Chester, 2003). Üblicherweise wird als Parameter die Salinität oder Chlorinität verwendet. Verhält sich der zu untersuchende Stoff konservativ, liegen seine Konzentrationen auf einer geraden Linie zwischen den Konzentrationen im Frisch- und Salzwasser (Abb.3). Diese direkte Linie

zwischen den Konzentrationen des Stoffes in den Endgliedern wird auch als theoretische Verdünnungslinie (TDL) bezeichnet (Berner and Berner, 1996). Weichen die Konzentrationen des Stoffes mit steigender Salinität/Chlorinität von der TDL ab, wird dies als non-konservatives Verhalten bezeichnet, das heißt, die Stoffkonzentrationen im Ästuaren werden nicht nur durch das reine Mischen von Frisch- und Salzwasser bestimmt (Chester, 2003). Nimmt die Konzentration des zu untersuchenden Stoffes im Ästuar zu, führt dies zu einer konkaven Konzentrationskurve über der TDL, während aus einer Konzentrationsabnahme eine konvexe Kurve unter der TDL resultiert. Non-konservatives Verhalten kann durch verschiedene chemische Prozesse, wie zum Beispiel Ausflockung oder Ad- und Desorption, herbeigeführt werden (s.a. Kap. 1.3.4 + 1.3.5; Chester, 2003). Eine non-konservative Abweichung von der TDL kann jedoch auch durch den Einfluss eines Zuflusses entstehen, durch den die Stoffkonzentration in der Lösung verdünnt oder erhöht wird (Berner and Berner, 1996).

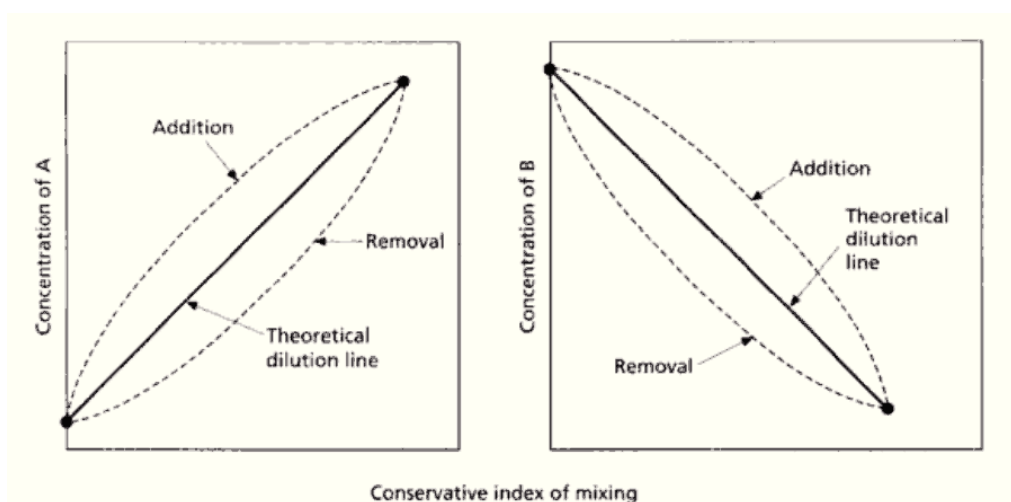


Abb.3. Steigende und fallende theoretische Verdünnungslinie sowie negative und positive Abweichungen (Quelle: Chester, 2003).

1.3.4 Kolloide in Ästuargebieten

Während der Mischung von Süß- und Salzwasser können sich Kolloide sowohl konservativ als auch nicht-konservativ verhalten. Konservatives Verhalten wird durch die Mischung von fluvialen und marinen Kolloiden bestimmt. In der Regel nimmt die Kolloidkonzentration dabei ab, da sie im Salzwasser geringer ist (Doucet et al., 2007) Dies wurde zum Beispiel im Venedig- (Martin et al., 1995), im Rhone- (Dai et al., 1995a), im Ob- und im Yenisey-Ästuar beobachtet (Dai et al., 1995b). Nicht-konservatives Verhalten entsteht, wenn Kolloide im

Ästuar aus der Lösung entfernt oder zu ihr hinzugefügt werden. Die Entfernung von Kolloiden aus der Lösung wird häufig durch Ausflocken verursacht. Das Ausflocken von Kolloiden kann durch die Änderung der Ionenstärke im Ästuar herbeigeführt werden, in deren Folge die stabilisierenden Ionenschichten gestört werden, die Kolloide koagulieren und letztendlich sedimentieren (z.B., Boyle et al., 1977; Sholkovitz, 1978). Dieses Verhalten von Kolloiden in Ästuaren ist sehr häufig und trifft sowohl auf organische als auch auf anorganische Kolloide zu, es wurde unter anderem für das Weser- (Turner et al., 1992), das San Francisco- (Sañudo-Wilhelmy et al., 1996), das Galveston- (Wen et al., 1999) und das Minab-Ästuar (Biati et al., 2010) beschrieben. Auch die Entfernung von Kolloiden ist möglich und wurde bei organischen Kolloiden auf Grund von photochemischer oder mikrobieller Degradation im Galveston- (Wen et al., 1999), im Naragansett- (Wells et al., 2000), im Cape Fear- (Shank et al., 2006) und im Rhone-Ästuar (Dai et al., 1995a) beobachtet. Zudem können Kolloide Ästuaren wie auch Flüssen durch den Eintrag von kolloidalem organischem Kohlenstoff und durch die Ausfällung von Fe-Oxihydroxiden zugefügt werden: Kolloidaler organischer Kohlenstoff kann durch Flut- und Regenereignisse aus den angrenzenden Böden eingetragen werden (Steinberg, 2003), wie unter anderem im Fluss Kalix beobachtet wurde (Dahlqvist et al., 2007). Fe-Oxihydroxide können durch die Oxidation von reduziertem Fe (II) ausfallen; dies wurde unter anderem im Trübungsmaximum des Schelde-Ästuars, in das sauerstoffarmes Porenwasser aus dem Sediment eingetragen wird (Zwolsman et al., 1993), und im Kalix Fluss, dem sauerstoffarmes Grundwasser zugeführt wird (Dahlqvist et al., 2007), beobachtet.

1.3.5 Das Verhalten kolloidaler Spurenmetalle in Ästuargebieten

Der Einfluss von aquatischen Kolloiden auf die Speziation und den Transport von Spurenmetallen ist in Ästuar- und Küstenbereichen auf Grund ihrer hohen Konzentrationen am größten (z.B. Doucet et al., 2007; Town et al., 2002). Das Verhalten von kolloidalen Spurenmetallen in Ästuaren wird zu einem Großteil vom Verhalten ihrer Träger bestimmt und variiert zwischen verschiedenen Ästuaren wie auch in den Flüssen auf Grund verschiedener örtlicher Gegebenheiten wie Wasserparameter, Kolloid-Typen sowie Ästuar-Arten und den geo-biologischen Eigenheiten der Einzugsgebiete. Im Folgenden soll eine kurze Übersicht über die häufigsten Verhaltensweisen gegeben werden, wobei jedoch kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben wird.

Das konservative Verhalten von kolloidalen Spurenmetallen wurde unter anderem in den Ästuaren des Mekong (Cd, Cu, Ni, Pb; Cenci et al., 2004), des Mississippi (Fe; Powell et al.

2003; Stolpe et al., 2010), der Ob (Cu, Ni; Dai et al., 1995b), der Rhone (Cu; Dai et al., 1995a), der Gironde (Cd, Cu, Ni, Zn; Kraepiel et al., 1997) und der Yenisey (Cu; Dai et al., 1995b) beobachtet. Das konservative Verhalten der Spurenmetalle im Mekong wird mit einer geringen SPM-Konzentration, durch die mögliche Sorptionsprozesse minimiert werden, begründet (Cenci et al., 2004). Demgegenüber wird in Gironde (Dai et al., 1995a), Rhone (Kraepiel et al., 1997), Ob und Yenisey (Dai et al., 1995b) davon ausgegangen, dass das konservative Verhalten durch die Komplexbildung mit einem sich konservativ verhaltenden Teil des kolloidalen organischen Kohlenstoffes verursacht wird. Auch das konservative Verhalten von Fe im Mississippi-Ästuar wird mit der Bindung von Fe an sich konservativ verhaltende, von organischem Kohlenstoff dominierte Kolloide erklärt (Powell et al., 2003; Stolpe et al., 2010).

In vielen Ästuaren werden Spurenmetalle im niedrig salinen Bereich durch Ausflockung ihrer kolloidalen Träger entfernt. Ausflockungen wurden sowohl für Fe-reiche Kolloide als auch für von organischen Kohlenstoffen dominierten Kolloiden beobachtet, unter anderem in Laborversuchen (z.B. Boyle et al., 1977, Sholkovitz, 1978) und in verschiedenen Ästuaren wie der Gironde (Kraepiel et al., 1997), der Weser (Turner et al., 1992), dem Minab-Ästuar (Biati et al., 2010) oder dem San Francisco-Ästuar (Sañudo-Wilhelmy et al., 1996) (s.a. Kap. 1.3.4). Durch diese Ausflockungen können zudem auch andere kolloidal gebundene Spurenmetalle aus der Lösung entfernt werden. So wird zum Beispiel im Minab-Ästuar davon ausgegangen, dass kolloidales Cu, Ni, Pb und Zn durch die Ausflockung von gelöstem organischem Kohlenstoff aus der Lösung entfernt wird (Biati et al., 2010). Im Galveston-Ästuar wird die Ausflockung von kolloidalem Cu und Pb mit der der gemeinsamen Ausflockung von kolloidalem Fe und kolloidalem organischem Kohlenstoff begründet; dieser Prozess wird im Galveston-Ästuar zudem durch die photochemisch oder mikrobiell induzierte Auflösung von Kolloiden ergänzt, wodurch Teile des kolloidal gebundenen Cd, Cu, Fe, Pb und Zn in kleinere Kolloidfraktionen und die echte Lösung übergehen (Wen et al., 1999). Mit dem gemeinsamen Ausflocken von kolloidalem organischem Kohlenstoff bzw. kolloidalem Fe wird auch die Entfernung von kolloidalem Al, Fe und Cu aus der Lösung des San Francisco-Ästuars (Sañudo-Wilhelmy et al., 1996) sowie die Entfernung von kolloidalem Fe, Ni (nur Yenisey) und Pb aus den Ästuaren von Ob und Yenisey erklärt (Dai et al., 1995b).

Die Entfernung von kolloidalen Spurenmetallen aus der Lösung kann zudem durch die Sorption an suspendierte Partikel unterstützt werden, wovon auch Metalle in der echten Lösung betroffen sein können. Dieser Prozess wurde für Co, Cu und Mn im Tamar-Ästuar (Turner et al., 2005), für Fe, Mn und Pb im Weser-Ästuar (Turner et al., 1992) und für Cu und

Zn im Schelde-Ästuar (Zwolsman et al., 1997) beobachtet. Für alle drei Ästuarie wird davon ausgegangen, dass dieser Prozess durch die Resuspension von sedimentierten Partikeln im Trübungsmaximum, welche einen geringen Spurenmetallgehalt aufweisen, verursacht wird; die kolloidalen und echt gelösten Spurenmetalle sorbieren dabei an die Partikel, um das Konzentrationsgleichgewicht zwischen der partikulären und der kolloidalen bzw. der partikulären und der echt gelösten Phase wieder herzustellen (Turner et al., 1992, 2005; Zwolsman et al., 1997). Zudem kann dieser Prozess durch den landeinwärts gerichteten Gezeitentransport von marinen Partikeln verstärkt werden, wie für das Schelde-Ästuar beschrieben wurde (Zwolsman et al., 1997). Dieser Prozess wurde auch in einem Laborversuch von Hatje et al. (2003) für Cd, Co, Cr, Mn und Zn nachvollzogen. In diesem Versuch sorbierte mit steigender Partikelkonzentration ein zunehmender Teil der Spurenmetalle.

Die Resuspension von Partikeln, die reich an Spurenmetallen sind, kann hingegen eine Konzentrationszunahme von Spurenmetallen in Kolloiden und der echten Lösung durch Desorption bewirken. Dies wurde unter anderem in den Trübungsmaxima des Tamar- (Turner et al., 2005) und des Weser-Ästuars (Turner et al., 1992) für Pb beobachtet. Sorptions-Prozesse können überall im Ästuar auftreten, kommen jedoch vor allem bei hohen Partikelkonzentrationen vor.

Spurenmetalle können sich außerdem von ihren Trägern auf Grund der Konkurrenz von Seewasser-Ionen (z.B. Ca, Mg Na) um Bindungsstellen lösen und in die echte Lösung übergehen; zudem kann diese Desorption durch die Bildung von Komplexen mit Seewasserionen, zum Beispiel mit Chlorid- und Sulfat- Ionen, gefördert werden (z.B. Audrey et al., 2007; Hatje et al., 2003; Kraepiel et al., 1997; Wen et al., 2011; Zwolsmann et al., 1993). So wird zum Beispiel die Desorption von kolloidalem Cd, Cu und Ni im Ochlockonee-Ästuar mit der Konkurrenz durch Mg und Ca begründet (Powell et al., 1996). Im Gironde-Ästuar wird die Zunahme von Cd, Cu, Ni und Zn in der Lösung mit der Desorption der Metalle vom Sediment sowie von den suspendierten Partikeln und Kolloiden auf Grund der Komplexbildung mit Chloriden (Cd, Ni, Zn), Sulfaten (Ni, Zn) Carbonaten (Cu) erklärt (Audry et al., 2007; Kraepiel et al., 1997). Auch für das Rhone- (Dai et al., 1995a), das Mississippi- (Shiller et al., 1991) und das Galveston-Ästuar (Wen et al., 1999) wurde die Zunahme von Cd in der echten Lösung auf Grund der Desorption von Kolloiden und suspendierten Partikeln durch die Bildung von Chlorokomplexen beschrieben. Im Rhone- (Dai et al., 1995a) und Galveston- (Wen et al., 1999) Ästuar wird dies zudem durch die Degradation von Kolloiden gefördert.

1.4 Tropische Einzugsgebiete

Die partikulären ($> 0.45 \mu\text{m}$) und gelösten ($< 0.45 \mu\text{m}$) Elementkonzentrationen, die Zusammensetzung und Konzentration von gelöstem (DOC; $< 0.45 \mu\text{m}$) und partikulärem (POC; $> 0.45 \mu\text{m}$) organischen Kohlenstoff sowie ein Teil (z.B. pH) der Wasserparameter in Flüssen werden signifikant von den Gegebenheiten der Einzugsgebiete beeinflusst (z.B. Chester, 2003; Steinberg, 2003). Zu diesen Gegebenheiten zählen neben den vorherrschenden Gesteinsarten auch das Klima und die Vegetation sowie die dadurch entstehenden Bodenarten. So weisen Gebirgsflüsse, welche ein vorrangig felsiges Einzugsgebiet haben, typischerweise eine geringe DOC-Konzentration und eine Sedimentfracht auf, deren Zusammensetzung ähnlich der des Felsens ist; dem gegenüber haben Flüsse mit flachen Einzugsgebieten oftmals eine höhere DOC-Konzentration und eine Sedimentfracht, welche ähnlich wie der vorherrschende Boden zusammengesetzt ist (Berner and Berner, 1996). In den feuchten Tropen kommen besonders hohe Temperaturen und Niederschlagsmengen vor, was zu einer starken chemischen und physischen Verwitterung von Gestein sowie der Bildung eines ausgewaschenen und nährstoffarmen Bodens führt (Sultan et al., 2011; Viers et al., 2000; Zepp, 2008). In ebenen Flächen kann auf Grund der hohen Niederschlagsmenge eine Versumpfung des Bodens erfolgen, die in Kombination mit der üppigen Vegetation und durch chemische Verwitterung über einen längeren Zeitraum die Bildung von großen Torfflächen, die mehrere Meter tief reichen, begünstigt (Konhauser et al., 1994; Morley, 1981; Steinberg, 2003; Zepp, 2008). In den tropischen Breitengraden existieren ca. 441025 km^2 an Torfflächen, von denen ca. 247778 km^2 auf Südostasien, ca. 107486 km^2 auf Südamerika, ca. 55860 km^2 auf Afrika und ca. 23374 km^2 auf Mittelamerika sowie die Karibik entfallen (Page et al., 2011).

1.4.1 Schwarz- und Weißwasserflüsse

Aufgrund des Vorkommens von großen Torfflächen und Feuchtgebieten in den Einzugsgebieten können Flüsse in den feuchten Tropen eine überdurchschnittlich hohe Konzentration ($>5 \text{ mg/l}$) an DOC, insbesondere an Huminstoffen, aufweisen (Berner and Berner, 1996). Dies kann zudem durch die hohen Niederschlagsraten, die Trockenlegung von Torfflächen sowie die voranschreitende Abholzung des Regenwaldes gefördert werden (Ludwig et al., 1996). Flüsse mit einer besonders hohen Huminstoffkonzentration haben eine intensive Braunfärbung, weshalb sie auch als

Schwarzwasserflüsse bezeichnet werden (z.B. Ertel et al., 1986; Konhauser et al., 1994). Diese hohen Konzentrationen werden oftmals durch die Entwässerung angrenzender Torfsümpfe und -flächen verursacht. In Schwarzwasserflüssen können Huminstoffe einen Anteil von bis zu 70% am DOC haben (Ertel et al., 1986), in den Torf- und Sumpfflächen von bis zu 80-90% (Moran et al., 1990; Thurman, 1985). Neben dem hohen Huminstoffgehalt weisen Schwarzwasserflüsse auf Grund der vornehmlich chemischen Verwitterung ihrer Einzugsgebiete einen geringen pH-Wert (~4) sowie eine geringe Konzentration an suspendierten Partikeln (SPM) auf, zudem sind sie relativ nähr- und sauerstoffarm (z.B. Ertel et al., 1986; Konhauser et al., 1994; Kuchler et al., 1994). Obwohl Schwarzwasserflüsse oft eine geringe SPM- Konzentration haben, kann dieses SPM einen hohen Anteil an POC, unter anderem auf Grund der Eintragung von Pflanzenresten aus Feuchtgebieten, aufweisen (Benedetti et al., 2003; Dupré et al., 1996). Schwarzwasserflüsse kommen vor allem in den feuchten Tropen, etwa in Südamerika, Afrika und Südostasien vor und sind zumeist kleinere Wasserläufe. So befinden sich unter anderem in den Einzugsgebieten des Amazonas (z.B. Ertel et al., 1986; Eyrolle et al., 1996), des Orinoko (Mora et al., 2009) und des Kongo (Dupré et al., 1996) Schwarzwasserflüsse. Auch in Indonesien existiert eine Vielzahl von kleineren Schwarzwasserflüssen, wie zum Beispiel der Mandau (~35 mg/l DOC) auf Sumatra (Baum et al., 2007) und der Sebangau (44-52 mg/l DOC) auf Borneo (Moore et al., 2011). Des Weiteren kommen auch in den gemäßigten Breitengraden Flüsse mit hohen Huminstoffkonzentrationen vor, die als Schwarzwasserflüsse bezeichnet werden, etwa der Thurso in Schottland (~17 mg/l) (Batchelli et al., 2009). Der größte Schwarzwasserfluss ist der im Amazonasgebiet gelegene Rio Negro, welcher eine durchschnittliche DOC-Konzentration von 12 mg/l aufweist (Berner and Berner, 1996; Kuchler et al., 1994).

Im Gegensatz zu Schwarzwasserflüssen werden tropische Flüsse mit einer hellen Braunfärbung, einem niedrigen DOC-Gehalt sowie einer hohen SPM-Konzentration häufig als *Weißwasserflüsse* bezeichnet; Weißwasserflüsse haben eher bergige Einzugsgebiete, in denen die physikalische Verwitterung überwiegt (z.B. Konhauser et al., 1994). Der in der Literatur am häufigsten genannte Weißwasserfluss ist wahrscheinlich der Rio Solimões (DOC: ~4 mg/l; Ertel et al., 1986), welcher ebenso wie der Rio Negro ein Zufluss des Amazonas ist (z.B. Konhauser et al., 1994; Kuchler et al., 1994).

Die hier verwendeten Bezeichnungen Schwarz- und Weißwasserfluss haben ihren Ursprung in der Einteilung der Zuflüsse des Amazonas auf Grund ihrer Farbgebung (z.B. Konhauser et al., 1994; Kuchler et al., 1994). Unter den Zuflüssen des Amazonas existieren auch so genannte Klarwasserflüsse, die jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit sind und nur der

Vollständigkeit halber erwähnt werden. Klarwasserflüsse kommen vor allem im Gebirge vor, sind sehr transparent und weisen einen hohen pH-Wert sowie eine niedrige SPM-Konzentration auf (z.B. Benedetti et al., 2003; Konhauser et al., 1994). Im Folgenden wird im Sinne der Lesbarkeit die Bezeichnung Weißwasserflüsse auch für DOC-arme Tropenflüsse verwendet, welche in der Literatur nicht explizit als solche bezeichnet werden (z.B. Eyrolle et al., 1996, Viers et al., 1997).

1.4.2 Organischer Kohlenstoff in Schwarz- und Weißwasserflüssen

Neben unterschiedlichen DOC-Konzentrationen weisen Schwarz- und Weißwasserflüsse auch unterschiedliche Verteilungen von organischem Kohlenstoff zwischen den Kolloidfraktionen und der echt gelösten Fraktion auf.

In verschiedenen Studien aus dem Amazonasgebiet (Benedetti et al., 2003; Eyrolle et al., 1996; Kuchler et al., 1994) und Zentralafrika (Viers et al., 1997) wurde festgestellt, dass in Schwarzwasserflüssen der Großteil (bis zu 84% im Amazonasgebiet; Eyrolle et al., 1996) des DOC in den Kolloidfraktionen vorliegt, während in Weißwasserflüssen die echt gelöste Fraktion den höchsten Anteil am DOC (bis zu 82% im Amazonasgebiet; Eyrolle et al., 1996) aufweist. Dies wird ebenso wie die hohe DOC-Konzentration auf den Eintrag von Huminstoffen zurückgeführt. Die DOC-Anteile der einzelnen Kolloidfraktionen und der echt gelösten Fraktion können dabei variieren und sind von den Gegebenheiten der Einzugsgebiete und Flusssysteme abhängig. Zum Beispiel weist der Megong (Kamerun) den größten DOC-Anteil in Kolloidfraktionen >300 kDa auf (Viers et al., 1997), während im Rio Negro die Kolloidfraktion 1-10 kDa den größten DOC-Anteil hält (Kuchler et al., 1994). Auch in verschiedenen Zuläufen des Rio Negro wurden zwischen den Kolloidfraktionen variierende DOC-Anteile gefunden (Eyrolle et al., 1996; Mounier et al., 1998). Neben höheren DOC-Konzentrationen weisen Schwarzwasserflüsse durch den Eintrag von teilweise degradierten Pflanzenresten aus den Torfgebieten zumeist auch höhere POC-Konzentrationen als Weißwasserflüsse auf (Benedetti et al., 2003; Dupré et al., 1996; Patel et al., 1999). Auf Grund unterschiedlicher Prozesse kann zudem der organische Kohlenstoffgehalt zwischen den verschiedenen Größenfraktionen fluktuieren. So wurden im Rio Negro Ausflockungen auf Grund von Änderungen der Ionenstärke durch die Mischung mit Nebenflüssen sowie Degradationen durch UV-Strahlung beobachtet (Mounier et al., 1998). Solche Fluktuationen treten auch bei der Mischung von Schwarz- und Weißwasserflüssen auf (Aucour et al., 2003; Mounier et al., 1998), wobei zudem DOC an POC-arme Partikel sorbieren kann, was bei der Mischung des Rio Negro und des Rio Solimões festgestellt wurde (Benedetti et al., 2003;

Ertel et al., 1986). In Schwarzwasserflüssen besteht ein Großteil des DOC in den Kolloidfraktionen aus Huminsäuren, wohingegen der DOC in der echt gelösten Phase überwiegend aus Humin- und Fulvinsäuren besteht (Benedetti et al., 2003; Ertel et al., 1986; Viers et al., 1997).

1.4.3 Metalle in Schwarz- und Weißwasserflüssen

Da viele Metalle eine hohe Affinität für DOC und insbesondere für Huminstoffe aufweisen, wirken sich die DOC-Konzentrationen und -Verteilungen auch auf die Konzentrationen und Verteilungen der Metalle aus. Wie unter anderem im Kongo- (Dupré et al., 1996), Orinoko- (Mora et al., 2009) und Amazonasgebiet (Benedetti et al., 2003) sowie in Kamerun (Viers et al., 1997) festgestellt wurde, weisen Schwarzwasserflüsse im Vergleich mit Weißwasserflüssen häufig höhere Konzentration von gelösten Spurenmetallen (z.B. Al, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb) auf. Dies kann auf die Komplexierung durch Huminstoffe (z.B. Dupré et al., 1996; Viers et al., 1997) sowie die in Schwarzwasserflüssen niedrigen pH-Werte (~4) zurückgeführt werden (Lyvén et al., 2003; Viers et al., 1997). Ein Großteil dieser Spurenmetalle kann in den Kolloidfraktionen vorkommen (z.B. Benedetti et al., 2003; Dupré et al., 1996; Mora et al., 2009; Viers et al., 1997).

In Schwarzwasserflüssen im Amazonasgebiet (Eyrolle et al., 1996) und in Kamerun (Dupré et al., 1996; Olivié-Lauquet et al., 1999) wurde festgestellt, dass 64-95% des Al und des Fe an Huminstoffe gebunden sein können. Al und Fe kommen oftmals zu einem großen Teil in Kolloidfraktionen >100 kDa vor und bilden neben den Komplexen mit Huminstoffen auch Hydroxide (z.B. Kuchler et al., 1994; Viers et al. 1997). Ein substantieller Teil ist in der Regel jedoch auch an Huminstoffe in kleineren Kolloidfraktionen gebunden (Eyrolle et al., 1996; Dupré et al., 1996; Kuchler et al., 1994; Mora et al., 2009; Viers et al., 1997). Beide Metalle können zudem in der echt gelösten Fraktion durch Fulvinsäuren komplexiert werden (Benedetti et al., 2003; Eyrolle et al., 1996; Wen et al., 1999). In Weißwasserflüssen hingegen liegen Al und Fe fast ausschließlich als Hydroxide in Kolloidfraktionen >100 kDa vor (Benedetti et al., 2003; Eyrolle et al., 1996).

Auch andere Metalle, insbesondere Metalle mit hohen Affinitäten für Huminstoffe wie Co, Cu und Ni, kommen in Schwarzwasserflüssen zu großen Teilen in verschiedenen Kolloidfraktionen gebunden vor (z.B. Kuchler et al., 1994; Viers et al., 1997). Die Verteilung dieser Metalle innerhalb der Kolloidfraktionen richtet sich dabei stark nach der Verteilung der Huminstoffe und kann, wie auch die DOC-Verteilung, zwischen verschiedenen Flüssen variieren (s.o.) (Benedetti et al., 2003; Kuchler et al., 1994; Lyvén et al., 2003; Viers et al.,

1997). Obwohl Pb in Flüssen mit durchschnittlichen DOC-Gehalten überwiegend an Fe-Hydroxide gebunden ist kann es in Schwarzwasserflüssen auf Grund seiner Affinität für Huminstoffe sowie der niedrigen pH-Werte, auch zu substantiellen Teilen an organische Kolloide gebunden sein (Lyvén et al., 2003; Pokrovsky, et al., 2002; Viers et al., 1997).

Neben den Spurenmetallen in den Kolloidfraktionen und der echt gelösten Phase zeigen auch partikuläre Spurenmetalle Unterschiede zwischen Schwarz- und Weißwasserflüssen. Auf Grund der vornehmlich physikalischen Verwitterung in den Einzugsgebieten können Weißwasserflüsse neben höheren SPM-Ladungen auch höhere Metallkonzentrationen im SPM aufweisen. Dies wurde in Vergleichen von Rio Negro und Rio Solimões (Aucour et al., 2003) sowie von Schwarz- und Weißwasserflüssen in Südwestafrika (Dupré et al., 1996; Olivié-Lauquet et al., 1999) beobachtet. Zudem besteht die Möglichkeit, dass partikuläre Spurenmetalle in Schwarzwasserflüssen durch den höheren Eintrag von POC aus den Einzugsgebieten „verdünnt“ werden (Benedetti et al., 2003; Dupré et al., 1996). Es gibt jedoch auch Studien, in denen in Schwarzwasserflüssen höhere partikuläre Spurenmetallkonzentrationen als in Weißwasserflüssen gefunden wurden (Seyler et al., 2003). Diese Unterschiede sind möglicherweise auf lokale und/oder temporäre Variationen der Gegebenheiten in den Studiengebieten zurückzuführen.

Wie für organischen Kohlenstoff beschrieben (s.o.) kann es in den Flüssen zu einer Fluktuation von Spurenmetallen zwischen den Größenfraktionen kommen. Diese werden zu einem Großteil von den Fluktuationen des organischen Kohlenstoffs beeinflusst und treten vor allem bei der Mischung von Schwarz- und Weißwasser auf. Zum Beispiel wurde bei der Mischung des Rio Negro und des Rio Solimões die Ausflockung von Al- sowie Fe-Huminstoffkomplexen und -Hydroxiden (Aucour et al., 2003; Benedetti et al., 2003) als auch die Freisetzung von gelöstem Mn (Aucour et al., 2003) auf Grund der Degradation von organischem Kohlenstoff beobachtet.

1.5 Studiengebiet Sumatra

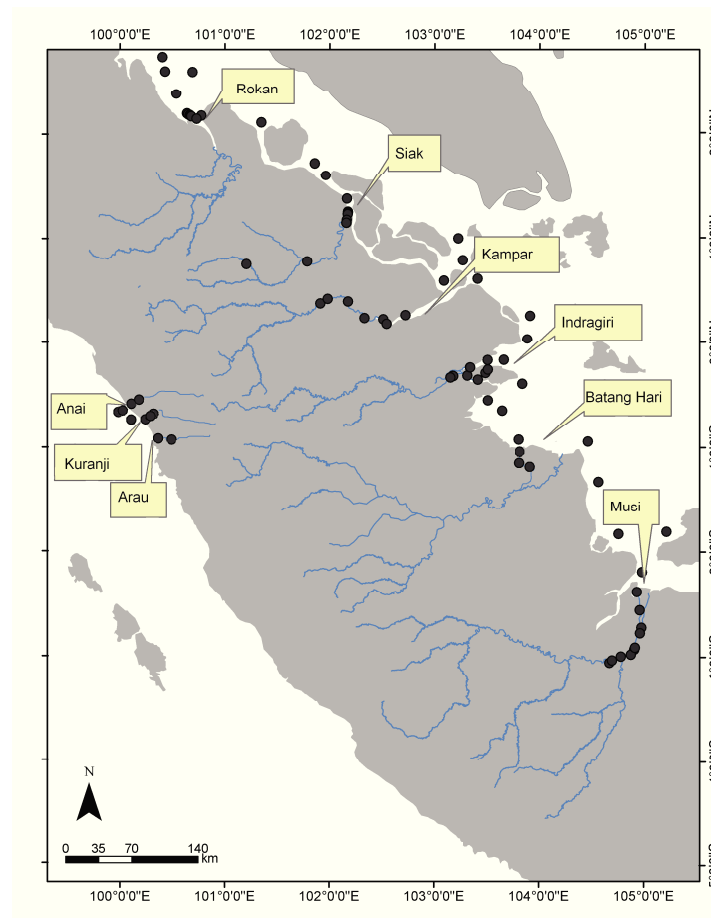


Abb.4. Karte der neun beprobten Flüsse und der Probenstationen auf Zentralsumatra (Quelle: A. Baum, ZMT).

Das Studiengebiet dieser Arbeit umfasst sechs Flüsse auf der Ostseite und drei Flüsse auf der Westseite Zentralsumatras sowie die dazugehörigen Ästuar- und Küstengebiete (Abb. 4) (die exakten Probenstationen werden in den Kapiteln 4-6 dieser Arbeit angegeben). Die Insel Sumatra gehört zu Indonesien und hat eine Fläche von 473.481 km². Sumatra liegt im Indischen Ozean und wird im Osten durch die Straße von Malakka von der malaysischen Halbinsel getrennt sowie mittig vom Äquator überquert. Für ganz Indonesien wird ein Frischwasserabfluss von 4.260 km³ pro Jahr angenommen, dies entspricht ca. 11% des weltweiten Frischwasserzuflusses in die offene See (Syvitski et al., 2005). Milliman et al. (1999) gehen davon aus, dass zusammen mit diesem Ablauf ca. 4.2*10⁹t Sediment pro Jahr exportiert werden, was einen Anteil von 20-25% des weltweiten Sedimentexports ausmacht. Dies sind erstaunliche Mengen, wenn man bedenkt, dass Indonesien lediglich 2% der globalen Landmasse hält. Die Autoren nehmen des Weiteren an,

dass allein die ca. 82 Flüsse Sumatras dabei mit ca. $0.78 \cdot 10^9$ t Sediment pro Jahr einen globalen Anteil von ca. 4-6% in den Ozean exportieren. Zudem transportieren die indonesischen Flüsse ca. 21 Tg DOC pro Jahr in die offene See, was einen Anteil von ca. 10% des globalen DOC Eintrags ausmacht (Baum et al., 2007). Dieser hohe Export kann sowohl auf hohe Niederschlagsraten als auch auf die in Indonesien vorhandenen großen Torfflächen (insgesamt 206950 km², ca. 47% der gesamten tropischen Torfflächen) zurückgeführt werden (Abb. 5; Page et al., 2011). Das Studiengebiet auf Zentralsumatra liegt in der innertropischen Konvergenzzone und erfährt auf Grund des Monsuns besonders zwischen März und September hohe Niederschlagsraten. Davon unabhängig können starke Niederschläge jedoch auch von Oktober bis April auftreten (Laumonier, 1997).

1.5.1 Ostküste

Das Studiengebiet an der Ostküste Sumatras umfasst die sechs Flüsse Rokan, Siak, Kampar, Indragiri, Batang Hari und Musi sowie ihre Ästuar- und Küstengebiete. Die Quellen der Flüsse befinden sich an der Ostseite des im Westen von Sumatra gelegenen Barisan Gebirgszuges, von wo aus sie durch die Ebene Sumatras fließen, bis sie die Straße von Malakka (Rokan, Siak, Kampar) bzw. die nördliche Javasee (Indragiri, Batang Hari, Musi) erreichen. Die Längen der Flüsse (inkl. Quellflüsse) betragen (basierend auf Karten): 330 km (Rokan), 370 km (Siak), 350 km (Kampar), 380 km (Indragiri), 775 km (Batang Hari) und 750 km (Musi). Alle Flüsse und ihre Ästuar- haben große Einzugsgebiete (Siak: 1 Mio. ha), die zu unterschiedlichen Teilen von Palmölplantagen, Sümpfen und Torfflächen geprägt sind (Baum et al., 2007; Lukman, 2010). So weisen besonders die Einzugsgebiete des Rokan, des Siak, des Kampar und des Indragiri große Torfflächen auf, welche an den Einzugsgebieten des Batang Hari und des Musi einen geringeren Anteil einnehmen (Abb.5) (Laumonier, 1997). Es existieren zudem zahlreiche Zuflüsse und Kanäle, welche die Einzugsgebiete entwässern. Mitunter zählen zu diesen Zuflüssen Schwarzwasserflüsse (z.B. der Maundau, welcher in den Siak mündet), die eine besonders hohe Konzentration an Huminstoffen aufweisen (Baum et al., 2007). Entlang der Ufer befinden sich zahllose kleine Siedlungen sowie die Städte Pekanbaru (Siak), Tembilahan (Indragiri), Jambi (Batang Hari) und Palembang (Musi), die mitunter Petroleum- und Gummiindustrien beherbergen.

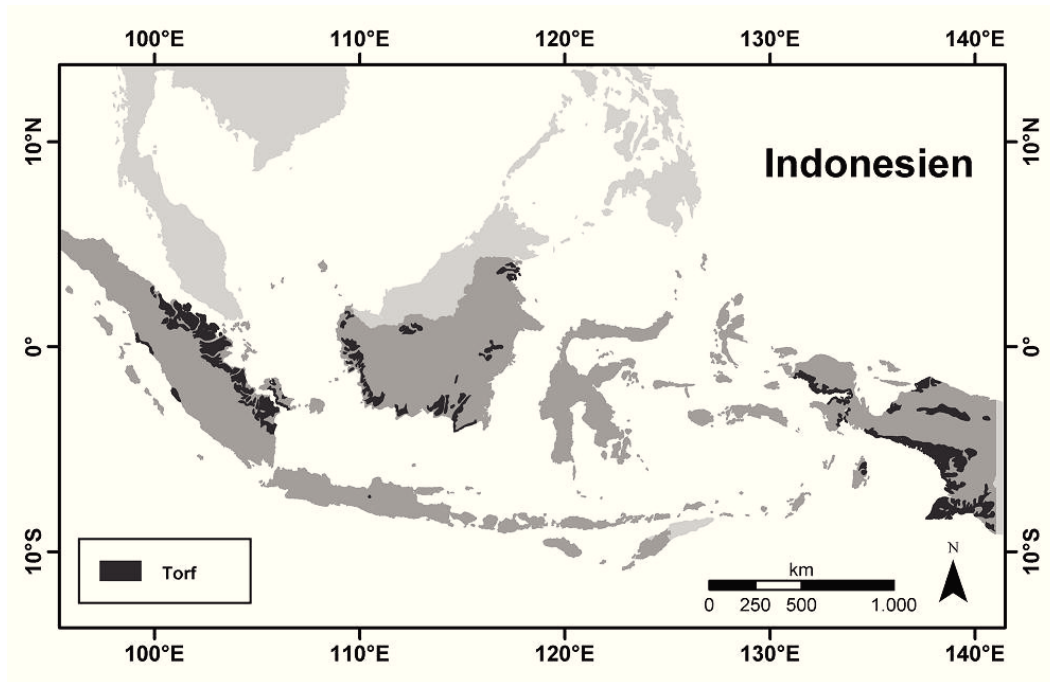


Abb.5. Karte der Torfflächen in Indonesien (Quelle: A. Baum, ZMT).

1.5.2 Westküste

Das Studiengebiet an der Ostküste umfasst die Flüsse Anai, Kuranji und Arau sowie ihre Ästuarie. Die Flüsse entspringen an der Westflanke des Barisan Gebirgszuges und münden in den Indischen Ozean. Ihre Länge von der Küste bis zu ihren Quellen beträgt 20-30 km (Schätzung anhand einer Karte). Die Einzugsgebiete der Flüsse sind im Vergleich zur Ostseite gesehen relativ klein, da sie von dem Barisan Gebirgszug begrenzt werden. Die Einzugsgebiete sind vor allem durch die Bergflanken und Felder geprägt, Torfflächen sind nur vereinzelt vorhanden (Laumonier, 1997). Alle Flüsse durchqueren die Stadt Padang und sind teilweise kanalisiert. Auch die Ästuarie befinden sich innerhalb der Stadtgrenzen.

2 Methodik

2.1 Reinigung der Materialien

Alle Materialien, die mit den Proben in Kontakt kamen, wurden vor der Verwendung gründlich gereinigt. Zudem wurden alle Materialien vor und nach sowie, wenn möglich, während ihrer Verwendung in LDPE-Tüten verpackt. Eine Liste der verwendeten Chemikalien, Materialien und Geräte befindet sich in Anhang a.

Alle LDPE-Flaschen, konventionelle Filtrationseinheiten, Pinzetten und PP-Vials wurden für jeweils drei Tage in 2%iges Mucosol (alkalischer Reiniger), 3M HCL und 3M HNO₃ eingelegt. Nach dem Mucosol-Bad wurden sie mit warmem Leitungswasser und Reinstwasser (high purity water: HPW), nach dem HCL- und dem HNO₃-Bad nur mit HPW gespült. Pipettenspitzen und AAS-Cups wurden eine Woche in 3 M HNO₃ eingelegt und danach gründlich mit HPW gespült. PC-Filter wurden jeweils für 24 Std. in 2 M HNO₃ sowie HPW eingelegt. Alle Materialien wurden unter einer Cleanbench getrocknet. Die Spießampullen wurden mittels Pyrolyse gereinigt. Mit Ausnahme für die Reinigung der LDPE-Flaschen, konventionellen Filtrationseinheiten, Pinzetten und PP-Vials wurde bei allen Arbeiten ausschließlich HNO₃ (65%) verwendet, die in einem Subboiling-Prozess gereinigt wurde. Weitere Reinigungsprozeduren werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

2.2 Probenaufbereitung

Die Proben wurden in einer Tiefe von bis zu einem Meter mit 2L LDPE-Flaschen genommen und bis zur weiteren Bearbeitung kühl und dunkel gelagert. Alle Proben wurden mittels konventioneller Filtration in suspendierte Partikel <0.45 µm (SPM) und die gelöste Phase >0.45 µm getrennt. Ein Teil der filtrierte Proben wurde zudem durch Ultrafiltration in drei Kolloidfraktionen (0.45 µm -30 kDa, 30-10 kDa, 10-5 kDa) und die echt gelöste Phase (<5 kDa) aufgeteilt (Abb.6). Alle Filtrationen wurden vor Ort durchgeführt. Alle wässrigen Proben wurden zur Entfernung der DOC-Matrix mit UV-Strahlung aufgeschlossen. Aus den wässrigen Proben mit einer Salinität über 0.5 wurden die Spurenmetalle für die Analyse extrahiert (s.u.). Alle SPM-Proben wurden mittels Mikrowelle aufgeschlossen. Aufschlüsse und Extraktionen wurden im Reinraum (Klasse: 1000) der AG Meereschemie in der Universität Bremen durchgeführt.

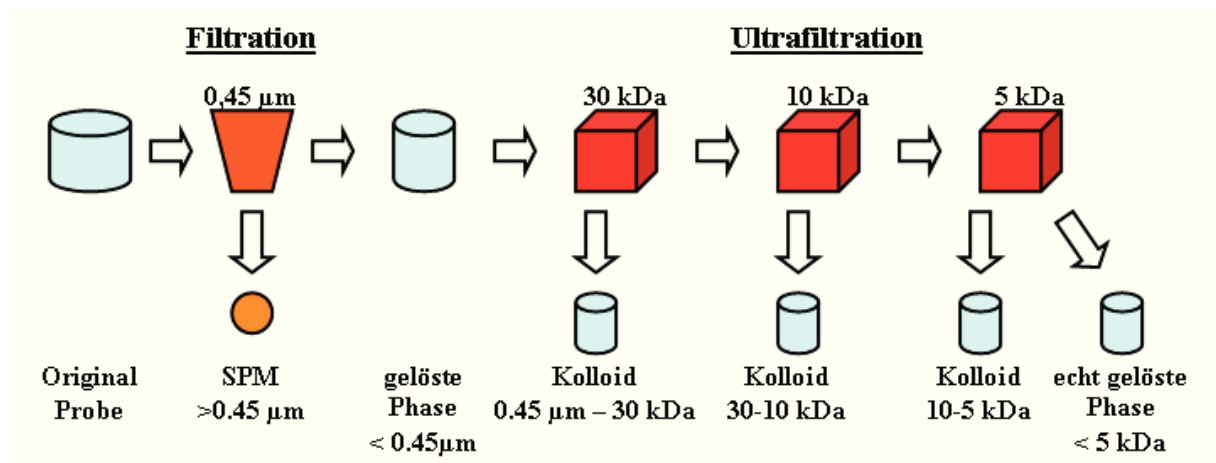


Abb.6. Schema der konventionellen Filtration und Ultrafiltration unter Angabe der Ausschlussgrößen sowie Größenfraktionen.

2.2.1 Konventionelle Filtration

Die Filtration der Originalproben wurde mit Polycarbonatfiltern (Nuclepore, Durchmesser 47 mm, Porengröße $0,45 \mu\text{m}$) in 500 ml Polyethersulfon-Filtrationseinheiten (Nalgene) innerhalb von 24 Std. nach Probenahme durchgeführt. Die Einheiten wurden durch Vakuumpumpen betrieben. Pro Filter wurden je nach SPM-Konzentration bis zu 2 Liter Wasser filtriert. Während der Filtration wurden die Einheiten mit LDPE-Tüten abgedeckt, um Kontaminationen zu vermeiden. Das Filtrat wurde in LDPE-Flaschen gesammelt. Filtrate, die nicht für die Ultrafiltration vorgesehen waren, wurden mit HNO_3 (65%) auf pH 2 angesäuert. Zudem wurden Aliquote der Filtrate zur DOC-Analyse in 10ml Spießampullen überführt und mit H_3PO_4 (20%) auf pH 2 angesäuert. Die Filter wurden vor und nach der Filtration in PC-Petrischalen gelagert und ausschließlich mit Pinzetten berührt. Alle Proben wurden dunkel und kühl gelagert. Zwischen den Filtrationen wurden die Einheiten mit HPW und Wasser der folgenden Probe gespült. Die PC-Filter wurden vor der Verwendung gewogen, um später ihre exakte Beladung zu bestimmen.

2.2.2 Ultrafiltration

Für die Ultrafiltration der vorfiltrierten ($>0,45 \mu\text{m}$) Proben wurden Einheiten (Vivaflow 200, Sartorius Stedim) mit den Ausschlussgrößen (NMWCO) von 30 kDa, 10 kDa und 5 kDa verwendet (s.a. Kap. 1.2.4.3). Die Einheiten wurden mittels einer vorgeschalteten

Peristaltikpumpe betrieben (s. Abb. 7). Die Ultrafiltration wurde schnellstmöglich, in der Regel innerhalb von 24 Std., nach der konventionellen Filtration durchgeführt.

Die Verwendung von CFUF zur Kolloidfraktionierung kann studienintern und -übergreifend zu unterschiedlichen Ergebnissen und Fehlern führen. Die Gründe hierfür können vielfältig sein und sowohl in den Eigenschaften der Proben als auch der Anwendung der verwendeten Ultrafiltrationsmembranen liegen. Im Folgenden soll eine kurze Übersicht dieser Gründe gegeben und die Anwendung der CFUF im Rahmen dieser Arbeit beschrieben werden.

2.2.2.1 Fraktionsgrößen

Die studienübergreifende Vergleichbarkeit von Ergebnissen wird oftmals durch unterschiedliche Grenzen der untersuchten Kolloidfraktionen erschwert. So variiert die angegebene Grenze vom Kolloid zur echten Lösung oftmals zwischen 1-10 kDa (e.g. Dai et al., 1995a; Sañudo-Wilhely, et al., 1996; Wen et al., 1999), während die Grenze zum SPM mit 0.45 μm oder 0.2 μm angegeben wird (vgl. Doucet et al., 2007; Guo et al., 2007; Schlosser and Croot, 2008). Auch eine Fraktionierung innerhalb der Kolloide wird oftmals mit verschiedenen NMWCOs durchgeführt. Unter anderem wurden in verschiedenen Studien NMWCOs von 10, 20, 30, 50, 100 und 1000 kDa verwendet (z.B. vgl. Guo et al., 2007; Schlosser and Croot, 2008). In dieser Arbeit wurden Einheiten mit NMWCOs von 30 kDa, 10 kDa und 5 kDa verwendet.

2.2.2.2 Aufbau

Die Fraktionierung von Kolloiden in mehr als eine Größenfraktion kann mittels Kaskaden- oder Parallel-CFUF durchgeführt werden (vgl. Lead et al., 1997). Bei der Kaskaden-CFUF wird dieselbe Probe nacheinander durch verschiedene CFUF-Einheiten mit sich verringernden NMWCOs gefiltert (z.B. Guo et al., 1994; Powell et al., 1996; Ren et al., 2010). Bei der Parallel-CFUF werden mehrere Aliquote einer Probe separat durch CFUF-Einheiten mit verschiedenen NMWCOs gefiltert (z.B. Wells et. al, 2000; Wen et al., 1999). Die parallele Anwendung der Einheiten bietet den Vorteil einer geringeren Bearbeitungszeit, zudem wird die Gefahr der Fehlerfortpflanzung reduziert (Lead et al., 1997; Wen et al., 1999). Der kaskadenartige Aufbau hingegen benötigt weniger Probenvolumen, zudem wird durch diesen Aufbau die Sorption von Molekülen an die Membrane reduziert (Lead et al., 1997; Waeles et al., 2008; s.a. Kap. 2.2.2.8: „Sorptionen an Membran und Einheit“), was besonders in kolloidreichen Gewässern von Vorteil ist.

In dieser Arbeit wurde die Kaskaden-CFUF auf Grund der erwarteten hohen Kolloidkonzentration verwendet, die Einheiten wurden in der absteigenden Reihenfolge ihrer NMWCOs benutzt. Dabei wurde das gewonnene Permeat zur Filtration durch die nächste Einheit verwendet. Aus dieser Kaskadenfiltration einer vorfiltrierten ($>0.45 \mu\text{m}$) Probe ergeben sich also drei Retentate ($>30 \text{ kDa}$, $>10 \text{ kDa}$, $>5 \text{ kDa}$) sowie ein Permeat ($<5 \text{ kDa}$). Die ultrafiltrierten Proben wurden in 125 ml (Retentate) bzw. 500 ml (Permeate) LDPE-Flaschen überführt und vor Ort mit HNO_3 (65%) auf pH 2 angesäuert. Von allen Proben wurden vor Ort Aliquote in 10 ml Spießampullen überführt und zur späteren DOC-Analyse mit H_3PO_4 (20%) auf pH 2 angesäuert. Die als Reservoirs verwendeten 1l LDPE-Flaschen sowie die Einheiten waren während der gesamten Prozedur mit LDPE-Tüten abgedeckt, um Kontaminationen zu vermeiden.

2.2.2.3 Berechnung

Die Konzentration der Analyten in den Kolloidfraktionen kann über verschiedene Methoden errechnet werden (vgl. Doucet et al., 2007). Am weitesten verbreitet ist die Berechnung unter Einbeziehung des Konzentrationsfaktors (CF; das Verhältnis der Volumen von Retentat und Permeat; z.B. Dai et al., 1998; Wilding et al., 2004) sowie der Analytkonzentrationen in Retentat und Permeat (s.u.). Zudem besteht die Möglichkeit der Berechnung aus der Differenz der Konzentrationen in der gelösten Phase und im Permeat (z.B. Dai et al., 1995a). Bei beiden Methoden ist zu beachten, dass sich die verwendeten Konzentrationen statistisch voneinander unterscheiden müssen und die Werte nicht innerhalb der gegenseitigen Standardabweichung liegen; dies kann bei geringen Analytkonzentrationen in der Kolloidfraktion vor allem bei der Berechnung über die Differenz von gelöster Phase und Permeat vorkommen; die Berechnung über CF, Retentat und Permeat ist auf Grund der Anreicherung der Kolloidfraktion im Retentat in dieser Hinsicht stabiler (Dahlqvist et al., 2004).

Da im Rahmen dieser Arbeit Studiengebiete beprobt wurden, in denen sowohl hohe als auch niedrige Analytkonzentrationen vorkommen, wurde die Berechnung der Kolloidfraktionen unter Berücksichtigung des CF sowie der Konzentrationen in Retentaten und Permeaten durchgeführt. Aus den Analytkonzentrationen in den drei Retentaten und einem Permeat lassen sich die Konzentrationen in drei Kolloidfraktionen ($0.45 \mu\text{m}$ - 30 kDa , 30 - 10 kDa , 10 - 5 kDa) berechnen. Die Analytkonzentration im Perm5 entspricht der Konzentration in der echt gelösten Phase ($<5 \text{ kDa}$) und bedarf keiner Berechnung. Es ist zu beachten, dass die Analytkonzentration in den 10 kDa und 30 kDa Permeaten aus der Summe der Analytkonzentrationen des 5 kDa Kolloids und Permeats bzw. des 10 kDa Kolloids und

Permeats errechnet wird. Zur Berechnung wurden folgende Formeln verwendet (z.B. Dahqvist et al., 2004; Guo et al., 2007; Wilding et al., 2004):

$$\text{Konzentrationsfaktor} = \frac{\text{Retentatvolumen} + \text{Permeatvolumen}}{\text{Retentatvolumen}}$$

$$[\text{Kolloid}] = \frac{[\text{Retentat}] - [\text{Permeat}]}{\text{Konzentrationsfaktor}}$$

2.2.2.4 Modus

CFUF-Systeme können sowohl im Durchfluss- als auch im Konzentrationsmodus verwendet werden. Während im Durchflussmodus die einfache Auftrennung des Gemisches in Retentat und Permeat erfolgt, wird im Konzentrationsmodus das Retentat in das Ausgangsgemisch zurückgeleitet (s.a. Abb. 7), auf diese Weise wird die abzutrennende Kolloidfraction im Reservoir des Ausgangsgemisches aufkonzentriert (vgl. Guo et al., 2007). Dies bietet den Vorteil, dass höhere CFs gewählt werden können (Dai et al., 1998; Wilding et al., 2004), zudem können während der Filtrationsprozesse Proben bei variierenden CFs genommen und so Informationen über das Filtrationsverhalten des CFUF-Systems erhalten werden (z.B. Schlosser and Croot, 2008; Wilding et al., 2004). Auch in dieser Arbeit wurden die Einheiten im Konzentrationsmodus betrieben, um den CF frei wählen zu können.

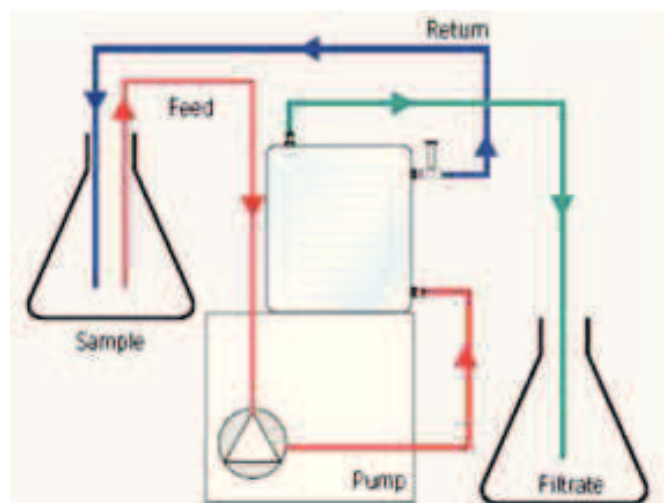


Abb. 7. Schematischer Aufbau einer Cross-Flow-Ultrafiltration im Konzentrationsmodus (Quelle: Sartorius Stedim).

2.2.2.5 *Der Nominal Molecular Weight Cut-Off von Ultrafiltrationsmembranen*

Der NMWCO von Membranen ist als die Grenze definiert, bei der 90% eines spezifischen, globularen Moleküls zurückgehalten werden; diese Ausschlussgrenze kann jedoch für andere Moleküle mit gleicher Masse auf Grund eines anderen hydrodynamischen Durchmessers davon abweichen (z.B. Guo et al., 200b; Wilding et al., 2004). Zudem können je 20% der Poren einer Ultrafiltrationsmembran größer bzw. kleiner als der angegebene NMWCO ausfallen (bezogen auf eine 1 kDa-Membran; Guo et al., 2007). Dies bedeutet, dass ein kleiner Teil von Molekülen mit Massen in der Nähe des NMWCOs die Membran passieren kann bzw. zurückgehalten werden kann, obwohl ihre Massen oberhalb bzw. unterhalb des NMWCOs liegt (z.B. Guo et al., 2007; Wilding et al., 2004).

Die tatsächlichen NMWCOs von Membranen können zudem zwischen Herstellern variieren. So wurde in verschiedenen Vergleichsstudien (s.u.) mit kolloidalem organischem Kohlenstoff und Spurenmetallen festgestellt, dass variierende Abweichungen der tatsächlichen von den angegebenen NMWCOs bei allen getesteten Membranen vorhanden sind. Diese betragen in älteren Studien, bezogen auf 1 kDa-Membranen, bis zu Faktor 50 (Buessler et al., 1996; Gustafsson et al., 1996). In neueren Studien getestete Einheiten weisen oftmals geringere Abweichungen von Faktor 2.1 bis Faktor 2.5 (bezogen auf 1 kDa-Membranen) auf (z.B. Guo et al., 2000b; Hassellöv et al., 2007; Larsson et al., 2002; Schlosser and Croot, 2008; Wilding et al., 2004). Vor der Verwendung von CFUF-Modellen, über die es keine Erfahrungsberichte gibt, sowie bei Unsicherheiten über den tatsächlichen NMWCO einer Einheit, sollte selbiger mittels Referenzmaterialien getestet werden (z.B. Guo et al., 2007; Wilding et al., 2004).

Die NMWCOs der in dieser Arbeit verwendeten Ultrafiltrationseinheiten Vivaflo 200 der Marke Sartorius Stedim wurden auf Grund des positiven Erfahrungsberichts von Schlosser and Croot, 2008, welche diese Einheiten zur Separation von marinen Fe-Kolloiden verwendet haben, nicht mit Referenzmaterialien getestet.

2.2.2.6 *Die Sauberkeit der Filtrationseinheiten*

Neben den NMWCOs kann auch die Sauberkeit der CFUF-Einheiten zwischen Herstellern variieren. So wurden bei einem Vergleich verschiedener Einheiten in den methodischen Blanks variierende Konzentrationen von organischem Kohlenstoff (~10-100 μM) gefunden (z.B. Buessler et al., 1996; Dai et al., 1998; Gustafsson et al., 1996). Neben org. Kohlenstoff können in fabrikneuen Einheiten auch Spurenmetalle wie Fe vorhanden sein

(z.B. Larsson et al., 2002; Schlosser and Croot, 2008). In jedem Fall ist vor der Verwendung eine Reinigung der CFUF-Einheiten notwendig. Zur Entfernung von Kontaminationen sollten die Einheiten vor Erstgebrauch gründlich mit verdünnter Säure (HCL), einem Chelatbildner wie EDTA sowie HPW gespült werden; die Einheiten können nach gründlicher Reinigung zudem mehrfach verwendet werden (z.B. Dai et al., 1998; Schlosser and Croot, 2008).

Die in dieser Arbeit verwendeten Ultrafiltrationseinheiten wurden zur Reinigung vor der erstmaligen Verwendung für jeweils 30 min. mit HCL (1%) und EDTA (10 mM) sowie vor, zwischen und nach beiden Schritten mit HPW gespült.

2.2.2.7 Der Konzentrationsfaktor

Die Höhe des Konzentrationsfaktors (CF) kann die Auftrennung der Kolloidfraktionen entscheidend beeinflussen. Allerdings ist die optimale Höhe nach wie vor Gegenstand von Diskussionen (eg. Guo et al., 2007; Wells, 2002). In zahlreichen Studien wurden mit steigenden CFs zunehmende Konzentrationen von Spurenmetallen und organischem Kohlenstoff im Permeat festgestellt, dies wurde sowohl bei der Filtration von See- (z.B. Dai et al., 1998; Guo et al., 2000b) und Küsten- (z.B. Dai et al., 1998) als auch Ästuarwasser (z.B. Batchelli et al., 2009; Wen et al., 1996) beobachtet. Die Stärke dieser Zunahme und die Höhe des Konzentrationsfaktors, bei dem konstante Konzentrationen im Permeat erreicht werden, variieren zwischen verschiedenen Studien. Zum Beispiel wurden in Versuchen mit 1 kDa-Membranen (Typ: PSU) auch noch bei CFs >50 steigende DOC- und Referenzmolekülkonzentrationen in den Permeaten festgestellt, wobei die Konzentrationszunahme ab einem CF von 40 jedoch schwächer wurde, weswegen zur Isolierung von Kolloiden in Seewasser CFs > 40 verwendet wurden (Guo et al., 2000b). In Versuchen mit 1 kDa (Typ: regenerierte Zellulose) und 10 kDa (Typ: PES) -Membranen anderer Hersteller wurden hingegen bereits bei CFs >5 (1 kDa-Membran; Wilding et al., 2004) und >1.2 (10 kDa-Membran; Schlosser and Croot, 2008) konstante Konzentrationen von Referenzmolekülen im Permeat erreicht. Auch wurden bei CFs von 5-10 erfolgreich kolloidaler organischer Kohlenstoff und Spurenmetalle in See- und Küstenwasser isoliert (Dai et al., 1998; Wen et al., 1996).

Über die möglichen Gründe für die Konzentrationszunahme im Permeat herrscht Uneinigkeit. Nach Guo et al. (1996, 2000b, 2007) wird diese Zunahme durch eine Zurückhaltung von Molekülen mit kleineren Massen als der NMWCO bei niedrigen CFs verursacht. Die Autoren gehen davon aus, dass sich diese Moleküle zusammen mit größeren Molekülen in einer Grenzschicht, welche durch Konzentrationspolarisation an der Membran gebildet wird,

befinden und ihr Transport durch die Membran mit steigenden CFs zunimmt. Sie empfehlen daher CFs >40, um eine Überbewertung der Kolloidfraktion zu vermeiden. Nach Schlosser and Croot (2008) könnten die Retentionen bei niedrigen CFs (< 1.2) neben Konzentrationspolarisationen auch durch Ladungseffekte an der Membran sowie durch Sorptionen im Bereich des Auslasses hinter der Membran verursacht werden. Nach Dai et al. (1998) wird die Zunahme von Molekülen im Permeat vor allem durch einen bei steigenden CFs verstärkten Transport von Molekülen mit Massen größer dem NMWCO durch die Membran verursacht. Dieser verstärkte Durchbruch entstand in ihren Studien bei hohen Kolloidkonzentrationen und ist nach ihrer Aussage dominanter als der zunehmende Transport von Molekülen mit kleineren Massen. Diese Autoren empfehlen daher CFs ~5, um einen Durchbruch von Kolloiden durch die Membran zu vermeiden. Ähnliche Beobachtungen haben auch Wen et al. (1996) gemacht. Für die Ultrafiltration von kolloidreichem Küstenwasser empfehlen diese Autoren CFs von 5-10, um unerwünschte Effekte wie die Rückhaltung von Molekülen sowie die Sorption (s.u.) und den Durchbruch von Kolloiden (s.o.) zu vermeiden. Nach Guo et al., (2000b; 2007) besteht der Zusammenhang von CF und Kolloiddurchbruch jedoch nicht, da ihrer Meinung nach Moleküle mit Massen über dem NMWCO die Membran lediglich auf Grund der abweichenden Porengrößen passieren können (s.o.). Nach diesen Autoren können höhere CFs im Gegenteil einen verstärkten Ausschluss von Molekülen auf Grund einer Verkleinerung des NMWCOs durch die Sorption von Kolloiden bewirken (s.u.).

Der optimale CF zur Isolation von Kolloiden scheint also durch verschiedene Effekte beeinflusst zu werden und zudem von der Membran sowie von Art und Konzentration der Moleküle und Kolloide abhängig zu sein. Es ist außerdem zu beachten, dass die Höhe des CFs die Sorption von Molekülen an Einheit und Membran beeinflussen kann (s. Kap. 2.2.2.8; z.B. Guo et al., 2007; Wells et al., 2002; Wen et al., 1996). Auf Grund der erwarteten hohen Kolloidkonzentrationen wurden in dieser Arbeit CFs von ~5 bis ~9 verwendet. Dazu wurden die Proben von Ausgangsvolumen zwischen ~600 ml und ~1000 ml auf ein Retentatvolumen von ~125 ml aufkonzentriert.

2.2.2.8 Sorptionen an Membran und Einheit

Die Sorption von Kolloiden ebenso wie die Sorption von Molekülen mit Massen kleiner dem NMWCO an Membran und Einheit wurde für organische Kohlenstoffe als auch für Spurenmetalle beobachtet (z.B. Guo et al., 2007; Dai et al., 1998; Hassellöv et al., 2007; Schlosser and Croot, 2008; Wen et al., 1996; Wilding et al., 2004). Die Sorptionen an die

Membran können dabei eine Veränderung des NMWCO bewirken (Guo et al., 2000b, 2007). Des Weiteren können an Einheit und Membran sorbierte Analyten als Verlust in Retentat und Permeat auftreten (z.B. Guo et al., 2000; Schlosser and Croot, 2008). Neben der Höhe des CFs sind diese Sorptionen auch von Art und Konzentration der Kolloide sowie der kleineren Moleküle abhängig und lassen sich nicht vermeiden (z.B. Dai et al., 1998; Hassellöv et al., 2007). Die Verluste können jedoch durch eine Vorkonditionierung der Membran mit Probenwasser verringert werden (Dai et al., 1998; Hassellöv et al., 2007). In verschiedenen Studien wurde zudem beobachtet, dass sowohl die Anwesenheit von Liganden wie EDTA als auch die Anwesenheit von kolloidalem organischem Kohlenstoff die Adsorptionen von Spurenmetallen an Einheit und Membran verringern können (Dai et al., 1998; Schlosser and Croot, 2008). Neben dem CF kann sich auch das Verhältnis von Retentat- zu Permeatfluss (Cross-Flow Ratio) auf die Ultrafiltration auswirken. Hohe Cross-Flow Ratios (>15) können eine Sorption von Kolloiden an der Membran verringern und eine Selbstreinigung auf Grund der Fließgeschwindigkeiten bewirken (Guo et al., 2007; Larsson et al., 2002). Der Verlust von Analyten an die Membran und Einheit lässt sich über die Massenbilanz errechnen (s. Kap. 2.2.2.9). Falls erforderlich, ist es möglich, einen Teil der sorbierten Spurenmetalle durch eine Spülung mit verdünnter Säure (HCl) zu lösen und diesen bei der Konzentrations- und Massenbilanzberechnung zu berücksichtigen (Dai et al., 1998; Schlosser and Croot, 2008). In dieser Arbeit wurden die CFUF-Systeme nach jeder Probe sowohl mit HPW zur Reinigung gespült als auch mit der folgenden Probe zur Konditionierung vorgespült. Die Cross-Flow Ratios wurden bei der Anwendung der CFUF-Einheiten nicht bestimmt. Jedoch wurden die Einheiten mit dem, vom Hersteller angegebenen, höchstmöglichen Druck (~ 4 Bar) betrieben, woraus die Verwendung der größtmöglichen Cross-Flow Ratios resultiert, welche sehr wahrscheinlich über einem Wert von 15 liegen.

2.2.2.9 Die Massenbilanz

Um Verluste von Analyten oder eine Kontaminationen während des Ultrafiltrationsprozesses zu prüfen, sollte bei jeder Filtration die Massenbilanz errechnet werden. Die Massenbilanz kann aus der Summe der Analytkonzentrationen in Permeat und Retentat, dividiert durch die Analytkonzentration in der Ausgangslösung, berechnet werden (z.B. Guo et al., 2000a, b, 2007; Powell et al., 1996; Wen et al., 1999). Die Massenbilanzen wurden auch für die Ultrafiltrationen dieser Arbeit berechnet. Proben mit einer Abweichung der Massenbilanz von über $\pm 50\%$ wurden aus der Diskussion und der Darstellung ausgeschlossen (Tab. 6 und Anhang b).

2.2.3 UV-Aufschluss

Alle filtrierten und ultrafiltrierten Proben wurden zur Entfernung der DOC-Matrix mittels UV-Strahlung in einem Metrohm UV-Digester aufgeschlossen. Verschiedene Studien haben gezeigt, dass der Aufschluss der DOC-Matrix nötig ist, um eine vollständige Extraktion der kolloidalen und echt gelösten Spurenmetalle zu gewährleisten (s.a. Kap. 2.2.4; z.B. Grasshoff et al., 1999; Wen et al., 1996, 1999). Die Proben in dieser Arbeit wurden jeweils mit 100 ml/l H₂O₂ (25%) versetzt, über eine Dauer von 2.15 Std. aufgeschlossen und im Anschluss in gereinigte LDPE 125 ml Flaschen überführt. Es wurden sowohl 12 ml als auch 60 ml Probengefäße aus Quarzglas verwendet. Pro Aufschluss wurde ein Prozedurblank mit HPW angefertigt. Die Probengefäße wurden vor und nach jedem Aufschluss mit HPW gespült und lagerten zwischen den Aufschlüssen für mindestens 12 Std. in ~2M HNO₃. Die Aufschlussdauer und die zugegebene Menge an H₂O₂ wurden ermittelt, indem eine Mischprobe aus verschiedenen Proben der Studiengebiete angefertigt wurde. Aliquote dieser Probe wurden nach Aufschlüssen über verschiedene Zeiträume (2.15-4.30 Std.) und unter der Zugabe verschiedener Mengen H₂O₂ (100-200 ml/l) sowie ohne Aufschlüsse extrahiert. Demnach führen Erhöhungen der Aufschlussdauer über 2.15 Std. und Erhöhungen der H₂O₂-Zugabe über 100ml/l lediglich zu geringen Steigerungen der Extraktionseffizienz von unter 5%. Dieses Verfahren wurde zudem mit Referenzmaterialien getestet (Kap. 2.4.2)

2.2.4 Flüssig/flüssig-Extraktion

Die Elemente Cd, Co, Cu, Fe, Ni und Pb wurden aus den filtrierten und UV-aufgeschlossenen Proben mittels flüssig/flüssig-Extraktion extrahiert und um einen Faktor von 40 bzw. 100 (Perm5) aufkonzentriert. Die Prozedur basiert auf einer modifizierten Methode von Danielsson et al., 1982 (vgl. Grasshoff et al., 1999).

Für die Extraktionen wurden je 40g der Proben eingewogen. Im Falle von Perm5 wurden 100g genutzt, da von dieser Probenart mehr Material vorhanden war und die Spurenmetalle darin im Allgemeinen geringere Konzentrationen aufweisen. Um eine Kontamination der Proben zu vermeiden, wurden Aliquote der Proben mit Hilfe eines Puffers auf pH 4.5 eingestellt. Die Proben wurden danach mit der entsprechenden Menge Puffer, mit 100 µl Dithiocarbamat (DTC) und mit 10 ml des organischen Lösungsmittels Freon versetzt und für 15 min. auf einem mechanischen Schüttler durchmischt. Nach einer 15 minütigen Ruhephase wurde die organische Phase in PP-Vials überführt und alle verbleibenden Wassertropfen wurden mit Hilfe einer Pipette entfernt. Die organische Phase wurde im Anschluss mit 50µl

konz. HNO_3 versetzt, per Hand für 2.5 min. geschüttelt und für 30 Minuten ruhen gelassen. Nach der Ruhepause wurden 950 μl HPW hinzugefügt und die Vials wieder für 2.5 min. geschüttelt. Nach einer Pause von weiteren 15 min. wurde ca. 1 ml der wässrigen Phase in kleine PP-Röhrchen überführt. Nach der Extraktion wurde der pH-Wert der organischen Phase überprüft. Pro Extraktion wurde ein Prozedurblank unter Verwendung des UV-Prozedurblanks angefertigt. Alle Arbeiten, mit Ausnahme des Schüttelns, wurden unter einer Cleanbench (Klasse: 100) durchgeführt.

Das Freon wurde vor der Verwendung destilliert. Das DTC wurde aus 0.5g APDC, 0.75g NaDETC und 49g HPW an jedem Extraktionstag frisch hergestellt und zur Reinigung 3-mal mit je 5ml Freon extrahiert. Die Pufferlösung wurde aus 51g Ammoniak (25%) sowie 31.3g Essigsäure (96%) angesetzt. Die Extraktionsgefäße wurden vor und nach jeder Nutzung für 2 min. mit HPW gespült und gefüllt mit 0.5 M HNO_3 gelagert. Richtigkeit und Präzision dieser Methode wurde mit Referenzmaterialien überprüft (Kap. 2.4.2).

2.2.5 Mikrowellenaufschluss

Die die in dieser Arbeit zum Aufschluss der Filter verwendete Mikrowellenmethode wurde in der AG Meereschemie entwickelt und basiert auf Methoden zum Aufschluss von marinen Sedimenten (z.B. Lohring et al., 1992; Nakashima et al., 1988; Zwolsman et al., 1999). Es handelt sich dabei um einen Total-Aufschluss und umfasst sowohl die Filterbeladung als auch den Filter selbst. Die Filterproben wurden für ca. 1 Tag unter einer Cleanbench vorgetrocknet. Im Anschluss daran wurden sie in Exikatoren getrocknet und ihre Beladungen durch Wägung bestimmt. Für den Aufschluss der Filter wurden PTFE-Druckgefäße in einer MLS Mikrowelle (1200 Mega) verwendet. Der Aufschluss erfolgte in mehreren Schritten. Das Befüllen der Gefäße wurde unter einer Cleanbench durchgeführt. In einem ersten Schritt wurde die Zersetzung der Filter unter Zugabe von 5 ml HNO_3 (65%) über eine Dauer von 35 min. bei 350 W durchgeführt. Im Anschluss erfolgte der Druckaufschluss mit Zugabe von 1 ml HF (40%), 0.5 ml HCL (30%) und 0.5 ml HClO_4 (70%) über 90 min. bei 30-650 W, gefolgt von zwei Abrauchprozessen zur Entfernung des Säuregemisches über jeweils 50 min. bei 400 W. Dabei entstandener Feststoff wurde in 5 ml 0.5 M HNO_3 über 30 min. bei 400 W gelöst, die Lösung wurde in PP-Vials überführt. Nach jedem Aufschlussprozess wurden die Gefäße mittels eines Druckaufschlusses (30 min., 350-550 W) unter Zugabe von 1 ml HF (40%), 5 ml HNO_3 (65%) und 1 ml HClO_4 (70%) gereinigt. Richtigkeit und Präzision dieses Verfahrens wurden mit Referenzmaterialien überprüft (Kap. 2.4.2).

2.3 Analyse

2.3.1 DOC

Alle in dieser Arbeit verwendeten DOC-Daten wurden von Prof. Dr. Balzer (AG Meereschemie) erhoben und zur Verfügung gestellt. Die Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs in den wässrigen Proben wurde im Leibnitz-Zentrum für Marine Tropenökologie (ZMT) mit einem Apollo 9000 DOC-Analyser von Herrn Tang (AG Meereschemie) durchgeführt. Die Nachweisgrenzen des Gerätes betragen 1 ppm DOC. Die relative Standardabweichung der Analyse liegt bei ~3% (Herstellerangabe).

2.3.2 Elementbestimmung mittels ICP-MS

Die qualitative und quantitative Bestimmung der Spurenmetalle wurde mit einem Sektorfeld ICP-MS (Element 2, Thermo Scientific) durchgeführt. Die Spurenmetalle Cd, Co, Cu, Fe, Ni und Pb wurden mittels externer Kalibrierung quantifiziert, die zur Bestimmung verwendeten Massen sind in Tab. 1 gelistet. Die Kalibrationsbereiche der Elemente für die angewendeten Aufbereitungsverfahren sind in Anhang c aufgelistet. Elementkonzentrationen außerhalb der Kalibrationsbereiche wurden nicht verwendet oder nach einer Verdünnung der Probe erneut bestimmt. Als interner Standard wurde Rhodium benutzt. Es wurde mit hot-Plasma bei einer Generatorleistung von 1200W gemessen. Folgende Gasflussraten wurden verwendet: cool gas: 16 l/min, sample gas: 1 l/min, auxiliary gas: 1 l/min. Vor jeder Messung wurde ein Tuning des ICP-MS durchgeführt sowie der Mass-Offset bestimmt. Alle Arbeiten wurden unter einer Cleanbench durchgeführt.

Tab. 1: Mittels ICP-MS gemessene Elemente und Isotope sowie verwendete Massen.

Element	Isotop	Masse
Cd	111	110.9036
Co	59	58.9327
Cu	63	62.9291
Fe	56	55.9344
Fe	57	56.9349
Ni	60	59.9302
Pb	208	207.9761
Rh	103	102.905

Die Konzentrationen der Elemente in den Proben wurden unter Berücksichtigung der Verdünnungs- und Anreicherungs-faktoren, der Blanks sowie der entsprechenden Probenmatrix (z.B. Partikelkonzentration) berechnet.

2.4 Qualitätssicherung

Bei allen durchgeführten Arbeiten wurde die „Gute Laborpraxis“ berücksichtigt. Es wurde großen Wert auf sauberes und exaktes Arbeiten gelegt. Die Effektivität und Effizienz der verwendeten Methoden wurde mit Hilfe von Referenzmaterialien überprüft. Für alle verwendeten Methoden wurden regelmäßig Prozedurblanks erstellt. Die Leistung und Empfindlichkeit des ICP-MS wurde bei jeder Messung mit externen Standards überprüft.

2.4.1 Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Methoden wurden über die Leerwertmethode aus je fünf Prozedurblanks errechnet (z.B. Schwedt, 2008). Bei dieser Methode wird die Nachweisgrenze aus der durchschnittlichen Konzentration der fünf Prozedurblanks addiert mit dem Dreifachen der dazugehörigen Standardabweichung berechnet. Für die Berechnung der Bestimmungsgrenze wird das gleiche Verfahren jedoch mit dem Sechsfachen der Standardabweichung verwendet. Für die Berechnung der Grenzen des SPM- Aufschlusses wurde eine Filterbeladung von 16mg angenommen (Tab.2).

Tab. 2: Methodische Nachweis- und Bestimmungsgrenzen (n=5) von Cd, Co, Cu, Fe, Ni und Pb.

	Cd	Co	Cu	Fe	Ni	Pb
UV-Aufschluss						
Nachweisgrenze	pM 2.1	nM 0.08	nM 0.11	nM 0.8	nM 0.34	pM 24
Bestimmungsgrenze	2.7	0.12	0.17	1.2	0.44	35
LiLi-Extraktion						
Nachweisgrenze	pM 3.4	nM 0.09	nM 0.15	nM 1.0	nM 0.45	pM 31
Bestimmungsgrenze	4.8	0.13	0.17	1.5	0.58	45
SPM-Aufschluss						
Nachweisgrenze	pmol/g 42	nmol/g 0.31	nmol/g 5.1	µmol/g 0.12	nmol/g 15	nmol/g 0.8
Bestimmungsgrenze	63	0.42	8.4	0.18	17	1.1

2.4.2 Standardabweichung und Wiederfindung

Die Standardabweichungen (angegebenen als relative Standardabweichung: RSD) und Wiederfindungen der verwendeten Methoden wurden über die dreifache Messung von zertifizierten Referenzmaterialien ermittelt. Für die UV-Aufschlussmethode wurde das Referenzmaterial SLRS (Flusswasser) verwendet (Tab. 3). Für die flüssig/-flüssig-Extraktionsmethode wurden die Referenzmaterialien SLRS (Flusswasser), SLEW (Ästuarwasser) und CASS (Küstenwasser) verwendet (Tab. 4). Für die Mikrowellenaufschlussmethode wurden die Referenzmaterialien MESS (marines Sediment) und MAG (marines Sediment) verwendet (Tab. 5). Die Standardabweichung und die Wiederfindung der CFUF-Methode wurden nicht bestimmt. Als Maß der Präzision und der Genauigkeit für diese Methode können lediglich die errechneten Massenbilanzen (Tab. 6 und Anhang b) in Verbindung mit den Standardabweichungen und den Wiederfindungen der UV-Aufschluss- und der Extraktionsmethode dienen.

Tab. 3: Standardabweichungen und Wiederfindungen der Elemente in mittels UV-Digester aufgeschlossenem Referenzmaterial.

UV-Aufschluss		
Element	RSD (%)	Wiederfindung (%)
	SLRS	SLRS
Cd	6.38	103
Co	8.76	107
Cu	1.62	110
Fe	0.19	105
Ni	1.12	97
Pb	4.83	92

Tab. 4: Standardabweichungen und Wiederfindungen der flüssig/flüssig-Extraktionen von Elementen aus drei Referenzmaterialien.

flüssig/flüssig-Extraktion						
Element	RSD (%)			Wiederfindung (%)		
	SLRS	SLEW	CASS	SLRS	SLEW	CASS
Cd	2.27	3.32	9.85	94	89	97
Co	4.56	2.16	3.22	88	103	95
Cu	4.75	7.62	5.01	87	93	92
Fe	0.87	9.70	1.54	91	99	112
Ni	3.67	7.79	5.80	91	95	93
Pb	3.91	4.96	7.16	87	101	92

Tab. 5: Standardabweichungen und Wiederfindungen der Elemente in mittels Mikrowelle aufgeschlossenen Referenzmaterialien (n.b.= nicht bestimmt).

Mikrowellenaufschluss				
Element	RSD (%)		Wiederfindung (%)	
	MAG	MESS	MAG	MESS
Cd	3.90	6.45	124	149
Co	3.68	1.30	98	90
Cu	7.92	3.32	104	91
Fe	n.b.	1.89	n.b.	98
Ni	3.40	3.73	99	91
Pb	6.62	5.50	85	92

Tab. 6: Bereiche der Massenbilanzen von Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb und gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC; Balzer et al., unveröffentlicht)

Element	Massenbilanz (%)
Cd	58-154
Co	64-140
Cu	57-147
Fe	52-146
Ni	61-150
Pb	53-131
DOC	71-148

3 Zusammenfassende Diskussion

In der vorliegenden Arbeit wurden die Konzentrationen und die Verteilungen von sechs verschmutzungsrelevanten Spurenmetallen (Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb) und organischem Kohlenstoff in Küstenregionen und in huminstoffreichen Flüssen der Insel Sumatra untersucht. Ein weiterer Schwerpunkt war das Verhalten der Spurenmetalle und des organischen Kohlenstoffs in den Ästuargebieten der Flüsse. Die Probennahmen wurden in sechs Flüssen und Ästuaren an der Ostküste (Rokan, Siak, Kampar, Indragiri, Batang Hari, Musi) sowie zu Vergleichszwecken in 3 Flüssen und Ästuaren an der Westküste (Anai, Kuranji, Arau) Sumatras durchgeführt. Es wurden die suspendierte partikuläre Phase ($>0.45\mu\text{m}$; SPM), drei kolloidale ($0.45\mu\text{m} - 30\text{ kDa}$, $30\text{ kDa} - 10\text{ kDa}$, $10\text{ kDa} - 5\text{ kDa}$) Fraktionen und die echt gelöste Phase (für diese Arbeit als $< 5\text{ kDa}$ definiert) dieser Proben untersucht. Diese Arbeit präsentiert die ersten Daten der Konzentrationen von Cd, Co, Fe, Ni, Pb und organischem Kohlenstoff in der partikulären, kolloidalen und echt gelösten Phase sowie deren Verteilungen zwischen den Phasen und deren Verhalten in den Ästuaren für diese Studiengebiete. Alle erhobenen Daten befinden sich in Anhang b.

3.1 Methodik

Die quantitative Bestimmung der Spurenmetalle in allen Fraktionen wurde mit einem hochauflösenden Sektorfeld-ICP-MS (Thermo Element 2) durchgeführt. Zudem wurden die Gehalte von organischem Kohlenstoff (DOC; $< 0.45\mu\text{m}$) in allen Fraktionen außer der partikulären sowie die pH-Werte aller Proben bestimmt.

Die Auftrennung der Proben in die partikuläre ($> 0.45\ \mu\text{m}$) und gelöste Phase ($< 0.45\ \mu\text{m}$) erfolgte durch konventionelle Filtration (PC, Nuclepore, Porengröße: $0.45\mu\text{m}$). Die gelöste Phase wurde im Anschluss mittels 30 kDa , 10 kDa und 5 kDa Ultrafiltrationseinheiten in 3 Kolloidfraktionen und die echt gelöste Phase ($< 5\text{ kDa}$) separiert. Die Fraktionen werden operational wie folgt benannt: $0.45\mu\text{m} - 30\text{ kDa}$: 30 kDa Fraktion, $30\text{ kDa} - 10\text{ kDa}$: 10 kDa Fraktion und $10\text{ kDa} - 5\text{ kDa}$: 5 kDa Fraktion. Die Kolloidseparation mittels Cross-Flow-Ultrafiltration ist eine gut anwendbare Methode, die jedoch die Einhaltung und die Anwendung strikter Rahmenbedingungen erfordert, um konsistente Ergebnisse zu erhalten. Die Ultrafiltration wurde auf Grund von positiven Erfahrungsberichten mit Einheiten der Marke Sartorius Stedim (Produktname: Vivaflow 200) durchgeführt. Die Einheiten wurden vor der ersten Verwendung im Labor mit HCL und EDTA gereinigt, um einen möglichst

niedrigen Prozedurblank zu erreichen. Wegen der erwarteten hohen Kolloidkonzentration wurden die drei Einheiten in einem Kaskadenaufbau betrieben. Dieser hat den Vorteil, die Sorption von Kolloiden an die einzelnen Membranen zu vermindern. Um Sorptionen zu vermeiden bzw. zu vermindern, wurden die Einheiten zudem vor jeder Filtration mit Probenwasser konditioniert und es wurden hohe Cross-Flow-Ratios (>15) verwendet, wodurch eine Selbstreinigung der Membran erfolgt. Desweiteren wurden Konzentrationsfaktoren zwischen 5-9 gewählt, um Sorptionen und den Durchbruch von Kolloiden durch die Membran zu vermeiden. Die Berechnung der Analytkonzentrationen in den Kolloidfraktionen wurde unter Berücksichtigung des Konzentrationsfaktors sowie der Analytkonzentrationen in Retentat und Permeat durchgeführt. Diese Berechnung hat den Vorteil, dass auch bei geringen Analytkonzentrationen in Retentat und Permeat eine mögliche Überschneidung der Standardabweichungen dieser Werte vermieden wird. Um Verluste der Analyten oder Kontaminationen während der Filtration zu prüfen, wurden die Massenbilanzen für alle Proben errechnet. Proben mit einer Abweichung $> 50\%$ wurden aus der Diskussion und der Darstellung ausgeschlossen.

Die partikuläre Fraktion wurde zur Analyse mit Hilfe eines Mikrowellenaufschlusses (Totalaufschluss) vollständig in Lösung gebracht. Die Spurenmetalle der gelösten und kolloidalen Proben mit einer Salinität größer null wurden mittels Flüssig-/Flüssig-Extraktion aus der Salzmatrix entfernt und angereichert. Die gelösten Phasen und die Kolloidfraktionen wurden vor der Extraktion per UV-Strahlung aufgeschlossen, um die Effizienz der Extraktion zu erhöhen und um möglichst richtige Ergebnisse zu erhalten. Die Effizienz sowie die Reproduzierbarkeit der Analysen und Probenaufbereitungen wurden unter der Verwendung von Blindwerten und Referenzstandards routinemäßig überprüft.

3.2 Konzentration und Verteilung von Spurenmetallen und organischem Kohlenstoff in den Flüssen

Die an der Ostküste Sumatras mündenden Flüsse unterscheiden sich sowohl in ihrem pH-Wert als auch in ihrem DOC - und SPM - Gehalt voneinander. Die nördlicher gelegenen Flüsse Rokan, Siak, Indragiri und Kampar weisen hohe DOC (9 - 19 ppm) - und SPM (42 - 538 mg/l) - Gehalte sowie niedrige pH-Werte (5 – 6) auf. Im Gegensatz dazu haben die südlicheren Flüsse Batang Hari und Musi geringe DOC (4 – 5 ppm) - und SPM (18- 80 mg/l) – Gehalte sowie hohe pH-Werte (~ 7). Auf Grund ihrer hohen DOC-Gehalte und niedrigen pH-Werte sowie ihrer dunkelbraunen Färbung können die nördlichen Flüsse (Rokan, Siak,

Indragiri, Kampar) als Schwarzwasserflüsse eingestuft werden. Demgegenüber können die südlichen Flüsse (Batang Hari, Musi) auf Grund ihrer geringen DOC-Gehalte sowie höheren pH-Werte und hellen Braunfärbung als Weißwasserflüsse bezeichnet werden. Die unterschiedlichen Parameter sind auf die Einzugsgebiete der Flüsse zurückzuführen. In den Einzugsgebieten der Schwarzwasserflüsse sind große Torfflächen und Sumpfgebiete vorhanden, aus denen ein starker Eintrag von organischem Kohlenstoff, von dem ein Großteil aus Huminstoffen besteht, und SPM erfolgt. Dem gegenüber sind die Einzugsgebiete der Weißwasserflüsse weniger durch Feuchtgebiete und eher durch sandige Böden gekennzeichnet. Diese unterschiedlichen Einflüsse spiegeln sich auch in der kolloidalen Verteilung des DOC wieder. Während in den Schwarzwasserflüssen ein Großteil des DOC in den Kolloidfraktionen (~70%), insbesondere in der 30 kDa Fraktion, vorkommt, ist in den Weißwasserflüssen ein signifikanter Teil des DOC in der echt gelösten Phase vorhanden (~70%).

Die Bestimmungen der Metalle zeigen, dass die Konzentrationen sowohl in den gelösten als auch in den partikulären Phasen aller in dieser Studie untersuchten Flüsse unter den Gehalten von belasteten bzw. in Industrieländern verorteten Flüssen liegen. Dies ist vermutlich auf die in Indonesien und speziell auf Sumatra nur gering vorhandene Schwerindustrie zurückzuführen. Der anthropogene Eintrag von verschmutzungsrelevanten Spurenmetallen und somit eine Erhöhung der Metallkonzentrationen über den natürlichen Level kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Im Vergleich der Flüsse untereinander zeigen alle partikulären Spurenmetalle ähnliche Konzentrationen, mit Ausnahme von Fe und Cu, welche in den Weißwasserflüssen höhere Konzentrationen als in den Schwarzwasserflüssen aufweisen. Dies wird vermutlich durch einen starken Eintrag von partikulärem organischem Kohlenstoff in die Schwarzwasserflüsse und eine dadurch verursachte „Verdünnung“ der partikulären Metalle bewirkt.

Demgegenüber weisen die Schwarzwasserflüsse höhere Konzentrationen an gelösten Spurenmetallen als die Weißwasserflüsse auf. Dies kann auf die Komplexierung der Metalle durch Huminstoffe in den Kolloidfraktionen der Schwarzwasserflüsse, welche höhere Konzentrationen aller Spurenmetalle als die Kolloidfraktionen der Weißwasserflüsse aufweisen, zurückgeführt werden. Die in den Kolloidfraktionen der Weißwasserflüsse vorhandenen Spurenmetalle sind auf Grund der geringen Konzentration von kolloidalem organischem Kohlenstoff vermutlich zu einem Großteil an Eisenhydroxide gebunden.

Das Maß, in dem die verschiedenen Metalle in den Kolloidfraktionen vorkommen, variiert in allen Flüssen mit ihren Affinitäten für Huminstoffe. Fe und Pb kommen vor allem in

Fraktionen > 30 kDa vor. Dies kann neben der hohen Affinität von Fe für hochmolekulare Huminstoffe auch durch seine Tendenz Hydroxide zu bilden und die hohe Affinität von Pb für Fe-reiche Kolloide sowie Huminstoffe erklärt werden. Cd kommt zu einem Großteil in der echt gelösten Phase vor, was auf seine geringe Affinität für Huminstoffe zurückzuführen ist. Co, Cu und Ni weisen neben einer hohen Affinität für Huminsäuren auch verschiedene hohe Affinitäten für Fulvinsäuren auf, weswegen sie über die verschiedenen Kolloidfraktionen und die echt gelöste Phase verteilt vorkommen. Anders als in anderen tropischen Schwarzwasserflüssen kommt ein signifikanter Anteil von Co, Cu und Ni jedoch in der Fraktion 30 kDa vor. Dieser Anteil stimmt mit dem signifikanten DOC Anteil in dieser Fraktion überein und wird vermutlich durch die Komplexierung mit hochmolekularen Huminstoffen verursacht.

Innerhalb der Flüsse variieren die Anteile der gelösten Spurenmetalle ($< 0.45 \mu\text{m}$) zwischen den kolloidalen und der echt gelösten Fraktion. Diese Fluktuationen werden vermutlich durch den Austausch von DOC zwischen den Fraktionen verursacht, welcher auf Grund von Kolloidaggregation (z.B. verursacht durch eine pH-Wertänderung) und -degradation (z.B. verursacht durch UV-Strahlung) entsteht. Zwischen den Fraktionen fluktuierende Metallkonzentrationen wurden in den Süßwasserbereichen anderer Flusssysteme lediglich in den Mischgebieten von Hauptflüssen mit unterschiedlichen Parametern, nicht jedoch innerhalb dieser Flüsse beobachtet.

3.3 Verhalten von Spurenmetallen und organischem Kohlenstoff in den Ästuargebieten

In den Ästuargebieten der Flüsse können sowohl konservative als auch nicht-konservative Verhaltensweisen des SPM sowie der partikulären und gelösten Metalle beobachtet werden. Das SPM in den niedrig-salinen Bereichen des Rokan und Kampar zeigt abrupt ansteigende und danach abfallende Konzentrationen, woraus auf das Vorhandensein von Trübungsmaxima geschlossen werden kann. Diese entstehen durch den seewärts gerichteten Transport von fluvialen Partikeln sowie den landwärts gerichteten und tidebeeinflussten Transport von fluvialen und marinen Partikeln.

Die partikulären Spurenmetalle verhalten sich in den Ästuargebieten weitestgehend konservativ, was auf das simple Mischen von fluvialen und marinen Partikeln zurückzuführen ist. Jedoch können non-konservative Abnahmen für partikuläres Cd, Cu, Fe, Ni und Pb im Kampar sowie für partikuläres Co, Cu und Fe im Musi beobachtet werden. Diese gehen mit

einer Erhöhung der SPM-Ladung in beiden Flüssen überein und werden vermutlich durch die Aufwirbelung von sedimentierten Partikeln, welche geringere Metallkonzentrationen aufweisen, verursacht.

Die Verhaltensweisen der gelösten Spurenmetalle variieren zwischen den Ästuaren. Co, Cu, Fe, Ni und Pb werden in den Trübungsmaxima des Rokan und des Kampar durch Ausflockung ihrer Kolloidfraktionen und Sorption an das SPM entfernt. Demgegenüber verhalten sie sich im Siak, Indragiri, Batang Hari und Musi mit wenigen Ausnahmen konservativ. Die Konzentration von gelöstem Cd nimmt hingegen im Kampar, Batang Hari und Musi bei mittlerer Salinität auf Grund der Desorption vom SPM, verursacht durch die Bildung von Chlorokomplexen und der Konkurrenz von Seewasserionen (z.B. Ca, Mg), zu. Diese Zunahme ist vor allem in der echt gelöste Phase zu beobachten. Im Gegensatz dazu wird Cd im Kampar und Musi bei niedriger Salinität durch Sorption ans SPM, verursacht durch den steigenden pH-Wert und höhere SPM-Konzentrationen, aus der Lösung entfernt. Diese Entfernung betrifft sowohl kolloidales als auch echt gelöstes Cd. Neben diesen Ausflockungen und Sorptionen ist in allen Ästuaren mit steigender Salinität eine Konzentrationsabnahme von organischem Kohlenstoff sowie Cu, Fe, Ni und Pb in den 30 kDa und 10 kDa Fraktionen zu beobachten. Diese Abnahme wird durch eine Konzentrationszunahme in der 5 kDa Fraktion und der echt gelösten Phase begleitet. Dieser Konzentrationstransfer wird wahrscheinlich durch die UV- oder mikrobiell-induzierte Degradation der Kolloide verursacht (vgl. Wells et al., 2000; Wen et al., 1999). Ergänzend dazu wird ein Teil der Kolloide durch Ausflockung aus der Lösung entfernt, da die Konzentrationsabnahme in den Fraktionen > 10 kDa größer als die Konzentrationszunahme in den Fraktionen < 10 kDa ist. Die Kombination dieser zwei Prozesse wurde bereits in anderen Ästuaren für organischen Kohlenstoff sowie Fe, Pb und Ni, jedoch nicht für Cu beobachtet. Auch für Cd und Co ist in allen Ästuaren ein Konzentrationstransfer zu beobachten. Dieser erfolgt mit steigender Salinität von allen Kolloidfraktionen in die echt gelöste Phase, was auf die Desorption von den Kolloidfraktionen zurückzuführen ist. Im Fall von Cd wird die Konzentrationszunahme in der echt gelösten Phase zudem durch Desorptionen vom SPM gefördert (s.o.). Bei Cd kann dies, wie erwähnt, durch die Komplexbildung mit Cl-Ionen sowie der Konkurrenz durch marine Ionen verursacht werden, wohingegen Co durch den steigenden pH-Wert von seinem Träger desorbieren kann. Wahrscheinlich wird der Transfer von Cd und Co in die echt gelöste Phase zudem von der oben beschriebenen kolloidalen Degradation gefördert.

3.4 Verteilungskoeffizienten

Zur weiteren Untersuchung wurden die Koeffizienten der Verteilung zwischen der gelösten und partikulären Phase (K_d -Koeffizient) als auch der Verteilung zwischen der echt gelösten und kolloidalen Phase (K_c -Koeffizient) für alle Metalle errechnet.

Die Berechnung des Verteilungskoeffizienten ergibt, dass die K_c -Werte für Cd, Ni und Cu gleich oder größer als die K_d -Werte sind, woraus sich auf eine für diese Metalle zumindest gleich große Komplexierungskapazität der Kolloide im Vergleich mit den SPM schließen lässt. Die K_c -Werte von Co, Fe und Pb hingegen liegen knapp unter den K_d -Werten und deuten eine zumindest ähnliche Komplexierungskapazität der kolloidalen und partikulären Phase für diese Metalle an. Die Werte des K_d -Koeffizienten nehmen mit wenigen Ausnahmen in folgender Reihenfolge ab: Fe > Pb > Co > Ni > Cd > Cu. Diese Sequenz zeigt die Affinitäten der Metalle für die partikuläre Phase. Ähnliche Sequenzen wurden auch für anderen unbelastete Flusssystemen festgestellt. Die K_c -Werte nehmen in der Reihenfolge Fe > Cu > Pb > Co > Ni > Cd ab. Diese Reihenfolge ist vergleichbar mit der Sequenz für die Stabilität von Metall-Huminsäurekomplexen (Sholkovitz et al., 1978) sowie der Sequenz für die Bindung von Metallen durch Huminstoffe in Frischwasser (Hiriade et al., 1994). Daraus lässt sich schließen, dass die Komplexierungskapazität der Kolloide maßgeblich durch Huminstoffe bestimmt wird.

Die Auftragung der K_d -Werte gegen die SPM-Konzentration ergibt negative Korrelationen insbesondere für Cu und Fe in allen Flüssen. Diese negativen Korrelationen sind als „Partikelkonzentrationseffekt“ bekannt und deuten auf die Anwesenheit dieser Metalle in den Kolloidfraktionen hin. Der K_c -Wert sollte also frei von diesem Effekt sein. Bei Auftragung der K_c -Werte gegen die SPM-Ladung sind für Cu und Fe jedoch ebenfalls negative Korrelationen vorhanden. Diese können durch Kolloide in der Fraktion < 5 kDa verursacht werden. Dementsprechend würde die Fraktion < 5 kDa nicht die echt gelöste Phase repräsentieren.

3.5 Vergleich der Flusssysteme auf der Ost- und Westseite Sumatras

Die untersuchten Flüsse auf der Westseite Sumatras (Anai, Kuranji, Arau) weisen im Vergleich mit den Schwarzwasserflüssen der Ostseite sowohl in den Parametern als auch in den Konzentrationen und Verteilungen der Spurenmetalle Unterschiede auf. Die pH-Werte der Flüsse auf der Westseite liegen im Bereich von 7-8 deutlich über den Werten der Flüsse

auf der Ostseite (s.o.). Die SPM- und DOC-Konzentrationen der westlichen Flüsse sind hingegen mit Werten von 6 - 14 mg/l (SPM) und 3 - 8 ppm (DOC) deutlich geringer (s.o.). Auch der kolloidale DOC-Anteil ist in den westlichen Flüssen geringer und liegt bei ~ 7%. Die Konzentrationen von partikulärem Cu, Co und Fe sind in den westlichen Flüssen höher, wohingegen gelöstes Cu, Fe und Ni niedrigere Konzentrationen als in den östlichen Flüssen aufweisen. Auch die Verteilungen der Spurenmetalle zwischen den Kolloidfraktionen und der echt gelösten Phase zeigen im Vergleich der Flüsse von Ost- und Westseite Unterschiede. Co, Cu und Ni kommen in den westlichen Flüssen primär in der echt gelösten Phase vor, in den östlichen Flüssen weisen sie signifikante Konzentrationen in den Kolloidfraktionen auf. Fe kommt in den Flüssen beider Seiten vornehmlich in der Kolloidfraktion 30 kDa vor, in den östlichen Flüssen sind die Anteile des Fe in den 10 kDa und 5 kDa Fraktionen jedoch ausgeprägter.

Die beschriebenen Unterschiede lassen sich auf die verschiedenen Gegebenheiten der Einzugsgebiete zurückführen. Die Einzugsgebiete der westlichen Flüsse sind vor allem durch Gebirge gekennzeichnet, Torfflächen wie auf der Ostseite Sumatras sind nur wenig vorhanden. Auf Grund dessen ist der DOC-Eintrag in die Flüsse der Westseite geringer als auf der Ostseite. Die geringeren Konzentrationen von organischem Kohlenstoff beeinflussen die Konzentrationen der partikulären und gelösten Spurenmetalle sowie die Verteilungen zwischen Kolloidfraktionen und echt gelöster Phase. So werden die partikulären Metallkonzentrationen in den Flüssen der Ostseite vermutlich durch einen höheren Eintrag von partikulärem organischem Kohlenstoff „verdünnt“, wohingegen die partikulären Metalle in den Flüssen der Westseite auf Grund der kleinen und felsigen Einzugsgebiete keine oder nur geringe Veränderungen erfahren. Die geringere Konzentration von gelösten Spurenmetallen in den Flüssen der Westseite wird zudem durch die geringe Konzentration der Metalle in den Kolloidfraktionen bewirkt. In den Flüssen der Westseite kommen die gelösten Metalle (mit Ausnahme von Fe) vor allem in der echt gelösten Phase vor, was auf die fehlende Komplexierung durch Huminstoffe zurückgeführt werden kann. Im Gegensatz dazu kommt gelöstes Fe in den Flüssen der Westseite fast ausschließlich in der Fraktion 30 kDa vor und ist auf Grund der niedrigen DOC-Konzentration vermutlich zum Großteil als Eisenhydroxid vorhanden. Die demgegenüber höheren kolloidalen Fe Konzentration als auch die ausgeprägteren Fe Anteile in den 10 kDa und 5 kDa Fraktionen der Flüsse auf der Ostseite werden hingegen durch die Komplexierung mit Huminstoffen verursacht.

3.6 Offene Fragen und Ausblick

In dieser Arbeit wurde der starke Einfluss von Huminstoffen auf die Bindung von Schwermetallen in den Kolloidfraktionen der Flüsse demonstriert. Es bleibt zu klären, ob tatsächlich Kolloide in der Fraktion < 5 kDa Fraktion vorhanden sind und den beschriebenen Partikelkonzentrationseffekt verursachen oder ob dieser Effekt ein filtrationsbedingtes Artefakt ist. Zu diesem Zweck könnte in Falle einer erneuten Beprobung dieser Flüsse die Filtrationskaskade durch eine 1 kDa Ultrafiltrationsmembran erweitert werden. Zudem könnte die Verwendung von Ionenaustauschersäulen in Verbindung mit der Ultrafiltration Aufschluss über den organisch als auch anorganisch gebundenen Anteil der kolloidalen Spurenmetalle liefern (vgl. Jiann et al., 2005; Wen et al., 2011). Darüber hinaus wäre eine Bestimmung des partikulären Kohlenstoffgehalts hilfreich, um die zwischen den Flüssen unterschiedlichen Konzentrationen der partikulären Spurenmetalle sowie die organische oder anorganische Natur ihrer Träger zu klären.

Literatur (Kapitel 1 - 3)

- Aucour, A.-M., Tao, F.-X., Seyler, P., Sheppard, S., Benedetti, M.F., 2003. The Amazon River: behaviour of metals (Fe, Al, Mn) and dissolved organic matter in the initial mixing at the Rio Negro/Solimões confluence. *Chemical Geology* 197, 271-285.
- Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J., Guerin, F., Masson, M., Robert, S., 2007. Budgets of Mn, Cd and Cu in the macrotidal Gironde estuary (SW France). *Marine Chemistry* 107, 433-448.
- Batchelli, S., Muller, F.L.L., Baalousha, M., Lead, J.J., 2009. Size fractionation and optical properties of colloids in an organic-rich estuary (Thurso, UK). *Marine Chemistry* 113, 227-237.
- Baum, A., Rixen, T., Samiaji, J., 2007. Relevance of peat draining rivers in central Sumatra for riverine input of dissolved organic carbon into the ocean. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 73, 563-570.
- Benedetti, M.F., Mounier S., Filizola, N., Benaim, J., Seyler, P., 2003. Carbon and metal concentrations, size distributions and fluxes in major rivers of the Amazon basin. *Hydrological Processes* 17, 1363-1377.
- Berner, E.K., Berner R.A. *Global Environment: water, air, and geochemical cycles*, 1996; New Jersey: Prentice-Hall Inc.
- Biati, A., Karbassi, A.R., Hassani, A.H., Monavari, S.M., Moattar, F., 2010. Role of metal species in flocculation rate during estuarine mixing. *International Journal of Environmental Science and Technology* 7, 327-336.
- Bliefert, C. *Umweltchemie*, 2002; Weinheim: Wiley-VCH.
- Boye, M., Nishioka, J., Croot, P., Laan, P., Timmermans, K.R., Strass, V.H., Takeda, S., de Baar, H.J.W., 2010. Significant portion of dissolved organic Fe complexes in fact is Fe-colloids. *Marine Chemistry* 122, 20-27.
- Boyle, E.A., Edmond, J.M., Sholkovitz, E.R., 1977. The mechanism of iron removal in estuaries. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41, 1313-1324.
- Buesseler, K.O., Bauer, J.E., Chen, R.F., Eglinton, T.I., Gustafsson, O., Landing, W., Mopper, K., Moran, S.B., Santschi, P.H., Vernon Clark, R., Wells, M.L., 1996. An intercomparison of cross-flow filtration techniques used for sampling marine colloids: overview and organic carbon results. *Marine Chemistry* 55, 1-31.

Cenci, R.M., Martin, J.-M., 2004. Concentration and fate of trace metals in Mekong River Delta. *Science of the Total Environment* 332, 167-182.

Chester, R., 2003. *Marine Geochemistry*. Oxford, Blackwell Science Ltd.

Dahlqvist, R., Andersson, K., Ingri, J., Larsson, T., Stolpe, B., Turner, D., 2007. Temporal variations of colloidal carrier phases and associated trace elements in a boreal river. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 5339-5354.

Dahlqvist, R., Benedetti, M.F., Andersson, K., Turner, D., Larsson, T., Stolpe, B., Ingri, J., 2004. Association of calcium with colloidal particles and speciation of calcium in the Kalix and Amazon Rivers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 4059-4075.

Dai, M., Buesseler, K.O., Ripple, P., Andrews, J., Belastock, R.A., Gustafsson, O., Moran, S.B., 1998. Evaluation of two cross-flow ultrafiltration membranes for isolating marine organic colloids. *Marine Chemistry* 62, 17-136.

Dai, M., Martin, J.-M., Cauwet, G., 1995a. The significant role of colloids in the transport and transformation of organic carbon and associated trace metals (Cd, Cu, and Ni) in the Rhone delta (France). *Marine Chemistry* 51, 159-175.

Dai, M., Martin, J.-M., 1995b. First data on trace metal level and behaviour in two major arctic river estuarine systems (Ob and Yenisey) and in the adjacent Kara Sea, Russia. *Earth and Planetary Science Letters* 131, 127-141.

Doucet, F.J., Lead, R.L., Santschi, P.H., 2007. Colloid-trace element interactions in aquatic systems, erschienen in *Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterisation*, S. 95-157. 2007; Chichester: John Wiley & Sons, Ltd.

Dupré, B., Gaillardet, J., Rousseau, D., Allegre, C.J., 1996. Major and trace elements of river-borne material: the Congo Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 1301-1321.

Ertel, J.R., Hedges, J.I., Devol, A.H., Richey, J.E., de Nazara, M., Ribeiro, G., 1986. Dissolved humic substances of the Amazon River system. *Limnology and Oceanography* 31, 739-754.

Eyrolle, F., Benedetti, M.F., Benaim, J.Y., Fevrier, D., 1996. The distribution of colloidal and dissolved organic carbon, major elements, and trace elements in small tropical catchments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 3643-3656.

- Filella, M. Colloidal properties of submicron particles in natural waters, erschienen in *Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterisation*, S. 159-221. 2007; Chichester: John Wiley & Sons, Ltd.
- Grashoff, K., Kremling, K., Ehrhardt, M., 1999. *Methods of seawater analysis*, Auflage 3. Weinheim: Wiley-VCH.
- Greenamoyer, J.M., Moran, S.B., 1997. Investigation of Cd, Cu, Ni and ^{234}Th in the colloidal size range in the Gulf of Maine. *Marine Chemistry* 57, 217-226.
- Guo, L., Coleman Jr., C.H., Santschi, P.H., 1994. The distribution of colloidal and dissolved organic carbon in the Gulf of Mexico. *Marine Chemistry* 45, 105-119.
- Guo, L., Santschi, P.H., 1996. A critical evaluation of the cross-flow ultrafiltration technique for sampling colloidal organic carbon in seawater. *Marine Chemistry* 55, 113-127.
- Guo, L., Santschi, P.H., 2007. Ultrafiltration and its applications to sampling and characterisation of aquatic colloids, erschienen in *Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterisation*, S. 159-221. 2007; Chichester: John Wiley & Sons, Ltd.
- Guo, L., Santschi, P.H., Warnken, K.W., 2000a. Trace metal composition of colloidal organic material in marine environments. *Marine Chemistry* 70, 257-275.
- Guo, L., Wen, L.-S., Tang, D., Santschi, P.H., 2000b. Re-examination of cross-flow ultrafiltration for sampling aquatic colloids: evidence from molecular probes. *Marine Chemistry* 69, 75-90.
- Gustafsson, O., Buesseler, K.O., Gschwend, P.M., 1996. On the integrity of cross-flow filtration for collecting marine organic colloids. *Marine Chemistry* 55, 93-111.
- Hassellöv, M., Buesseler, K.O., Pike, S.M., Dai, M., 2007. Application of cross-flow ultrafiltration for the determination of colloidal abundances in suboxic ferrous-rich ground waters. *Science of the Total Environment* 372, 636-644.
- Hatje, V., Payne, T.E., Hill, D.M., McOrist, G., Birch, G.F., Szymczak, R., 2003. Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: effects of pH, salinity and particle loading. *Environmental International* 29, 619-629.
- Hessen, D.O., Tranvik, L.J. *Aquatic humic substances: ecology and biogeochemistry*, 1998. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag.

- Hiraide, M., Hiramatsu, S., Kawaguchi, H., 1994. Evaluation of humic complexes of trace metals in river water by adsorption on indium-treated XAD-2 resin and DEAE-Sephadex A-25 anion exchanger. *Analytical Chemistry* 348, 758-761.
- Hofmann, T. Kolloide: Die vernachlässigten Dimensionen, erschienen in *Chemie unserer Zeit* 38, S. 24-35. 2004; Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Jiann, K.-T., Wen, L.-S., Santschi, P.H., 2005. Trace metal (Cd, Cu, Ni, and Pb) partitioning, affinities and removal in the Danshuei River estuary, a macro-tidal, temporally anoxic estuary in Taiwan. *Marine Chemistry* 96, 293-313.
- Konhauser, K.O., Fyfe, W.S., Kronberg, B.I., 1994. Multi-element chemistry of some Amazonian waters and soils. *Chemical Geology* 111, 155-175.
- Kraepiel, A.M.L., Chiffoleau, J.-F., Martin, J.M., Morel, F.M.M., 1997. Geochemistry of trace metals in the Gironde estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 1421-1436.
- Küchler, I.L., Miekeley, N., Forsberg, B.R., 1994. Molecular mass distributions of dissolved organic carbon and associated metals in waters from Rio Negro and Rio Solimões. *Science of the total Environment* 156, 207-216.
- Larsson, J., Gustafsson Ö., Ingri, J., 2002. Evaluation of two complementary cross-flow ultrafiltration systems toward isolation of coastal surface water colloids. *Environmental Science & Technology* 36, 2236-2241.
- Laumonier, Y., 1997. *The vegetation and physiography of Sumatra*. Kluwer Academic Publishers, 215 pp.
- Lead, J.R., Davison, W., Hamilton-Taylor, J., Buffle, J., 1997. Characterizing colloidal material in natural waters. *Aquatic Geochemistry* 3, 213-232.
- Lead, J.R., Wilkinson, K.J. *Environmental colloids and particles: current knowledge and future developments*, erschienen in *Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterisation*, S. 159-221. 2007; Chichester: John Wiley & Sons, Ltd.
- Lee, J.G., Morel, F.M.M., 1995. Replacement of zinc by cadmium in marine phytoplankton. *Marine Ecology Progress Series* Vo. 127, 305-309.
- Libes, S.M. *An introduction to marine biogeochemistry*, 2009. Burlington / San Diego: Elsevier Inc.
- Liu, A., Gonzales, R.D., 2000. Modeling adsorption of copper (II), cadmium (II) and lead (II) on purified humic acid. *Langmuir* 16, 3902-3909.

- Loring, D.H., Rantala, R.T.T., 1992. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Science Reviews* 32, 235-283.
- Ludwig, W., Probst, J.L., 1996. Predicting the oceanic input of organic carbon by continental erosion. *Global Biogeochemical Cycles* 1, 23-41.
- Lukman, M., 2012. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments, suspended particulate matter and waters from the Siak River System, estuary and coastal area of Sumatra, Indonesia. Dissertation, online, Universität Bremen.
- Lyvén, B., Hassellöv, M., Turner, D.R., Haraldsson, C., Andersson, K., 2003. Competition between iron- and carbon-based colloidal carriers for trace metals in a freshwater assessed using flow field-flow fractionation coupled to ICP-MS. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 3791-3802.
- MacCarthy, P., 2001. The principal of humic substances: an introduction to the first principle, erschienen in *Humic Substances: Structures, Models and Functions*, S. 19-30. Cambridge: The Royal Society of Chemistry .
- Manahan, S.E. *Environmental Chemistry*, 2010; Boca Raton: Taylor & Francis Group.
- Mantoura, R.F.C., Dickson, A., Riley, J.P., 1978. The complexation of metals with humic materials in natural waters. *Estuarine and Coastal Marine Science* 6, 387-408.
- Martin, J.-M., Dai, M.-H., Cauwet, G., 1995. Significance of colloids in the biogeochemical cycling of organic carbon and trace metals in the Venice Lagoon (Italy). *Limnology and Oceanography* 40, 119-131.
- Martinez, G., Senior, W., Marquez, A., 2006. Heavy metal speciation in the surface water dissolved fraction of the low watershed and plume of the Manzanares River, Sucre State, Venezuela. *Ciencias Marinas* 32, 239-257.
- McKnight D.M., Aiken, G.R. Sources and age of aquatic humus erschienen in *Ecological Studies* 133, *Aquatic Humic Substances: Ecology and Biogeochemistry*, S. 9-40, 1998. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag.
- Milliman, J.D., Farnsworth, K.L., Albertin, C.S., 1999. Flux and fate of fluvial sediments leaving large islands in the East Indies. *Journal of Sea Research* 41, 97-107.
- Moore, S., Gauci, V., Evans, C.D., Page, S.E., 2011. Fluvial organic carbon losses from a Bornean blackwater river. *Biogeosciences* 8, 901-909.

- Mora, A., Alfonso, J.A., Sanchez, L., Calzadilla, M., Silva, S., LaBrecque, J.J., Azocar, J.A., 2009. Temporal variability of selected dissolved elements in the lower Orinoco River, Venezuela. *Hydrological Processes* 23, 476-485.
- Moran, M.A., Hodson, R.E., 1990. Bacterial production of humic and nonhumic components of dissolved organic carbon. *Limnology and Oceanography* 35, 1744-1756.
- Morley, J.T., 1981. Development and vegetation dynamics of lowland ombrogenous peat swamp in Kalimantan Tengah, Indonesia. *Journal of Biogeography* 8, 383-404.
- Mounier, S., Braucher R., Benaim J.Y., 1998. Differentiation of organic matter's properties of the Rio Negro Basin by cross-flow ultra-filtration and UV-spectrofluorescence. *Water Research* 33, 2363-2373.
- Nakashima, S., Sturgeon, R.E., Willie, S.C., Berman, S.S., 1988. Acid digestion of marine samples for trace element analysis using microwave heating. *Analyst* 113, 159-163.
- Nishioka, J., Takeda, S., Wong, C.S., Johnson, W.K., 2001. Size-fractionated iron concentrations in the northeast Pacific Ocean: distribution of soluble and small colloidal iron. *Marine Chemistry* 74, 157-179.
- Olivié-Lauquet, G., Allard, T., Benedetti, M., Muller, J.-P., 1999. Chemical distribution of trivalent iron in riverine material from a tropical ecosystem: a quantitative EPR study. *Water Research* 33, 2726-2734.
- Page S.E., Rieley, J.O., Banks, C.J., 2011. Global and regional importance of the tropical peatland carbon pool. *Global Change Biology* 17, 798-818.
- Patel, N., Mounier, S., Guyot, J.L., Benamou, C., Benaim, J.Y., 1999. Fluxes of dissolved and colloidal organic carbon, along the Purus and Amazonas rivers (Brazil). *Science of the Total Environment* 229, 53-64.
- Pokrovsky, O.S., Schott, J., 2002. Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia). *Chemical Geology* 190, 141-179.
- Powell, R.T., Wilson-Finelli, A., 2003. Importance of organic Fe complexing ligands in the Mississippi River plume. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 58, 757-763.
- Powell, R. P., Landing, W.M., Bauer, J.E., 1996. Colloidal trace metals, organic carbon and nitrogen in a southeastern U.S. estuary. *Marine Chemistry* 55, 165-176.

Ren, H., Liu, H., Qu, J., Berg, M., Qi, W., Xu, W., 2010. The influence of colloids on the geochemical behavior of metals in polluted water using as an example Yongdingxin River, Tianjin, China. *Chemosphere* 78, 360-367.

Sañudo-Wilhelmy, S.A., Rivera-Duarte, I., Flegal, A.R., 1996. Distribution of colloidal trace metals in the San Francisco Bay estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 4933-4944.

Schlosser, C., Croot, P.L., 2008. Applications of cross-flow filtration for determining the solubility of iron species in open ocean seawater. *Limnology and Oceanography: Methods* 6, 630-642.

Schwedt, G., 2008. *Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Seyler, P.T., Boaventura, G.R., 2003. Distribution and partition of trace metals in the Amazon basin. *Hydrological Processes* 17, 1345-1361.

Shank, G.C., Whitehead, R.F., Smith, M.L., Skrabal, S.A., Kieber, R.J., 2006. Photodegradation of strong copper-complexing ligands in organic-rich estuarine waters. *Limnology and Oceanography* 51 (2), 884-892.

Shiller, A.M., Boyle, E.A., 1991. Trace elements in the Mississippi River delta outflow region: behaviour at high discharge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 3241-3251.

Sholkovitz, E.R., 1978. The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co, and Cd during estuarine mixing. *Earth and Planetary Science Letters* 41, 77-86.

Sigg, L., Xue, H., Kistler, D., Schönenberger, R., 2000. Size fractionation (dissolved, colloidal and particulate) of trace metals in the Thur River, Switzerland. *Aquatic Geochemistry* 6, 413-434.

Steinberg, C.E.W. *Ecology of humic substances in freshwaters*. 2003; Berlin Heidelberg: Springer Verlag.

Stevenson, F. J. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. 1994, New York: John Wiley and Sons.

Stolpe, B., Guo, L., Shiller, A.M., Hassellöv, M., 2010. Size and composition of colloidal organic matter and trace elements in the Mississippi River, Pearl River and Northern Gulf of Mexico, as characterized by flow field-flow fractionation. *Marine Chemistry* 118, 119-128.

- Sultan, K., Shazili, N.S., Pfeiffer, S., 2011. Distribution of Pb, As, Cd, Sn, and Hg in soil, sediment and surface water of the tropical river watershed, Terengganu (Malaysia). *Journal of Hydro-environment Research* (article in press), 1-8.
- Swartz, C.H., Gschwend, P.M., 1998. Mechanisms controlling release of colloids to groundwater in a southeastern coastal plain aquifer sand. *Environmental Science & Technology* 32, 1779-1785.
- Syvitski, J.P.M., Vörösmarty, C.J., Kettner, A.J., Gree, P., 2005. Impact of humans on the flux of terrestrial sediment to the global coastal ocean. *Science* 308, 376-380.
- Tessier, A., Fortin, D., Belzile, N., DeVitre, R.R., Leppard, G.G., 1996. Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: Narrowing the gap between field and laboratory measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 387-404.
- Thurman, E. M., 1985. *Organic geochemistry of natural waters*. Nijhoff/Junk.
- Town, R.M., Powell, H.K.J., 1993. Ion-selective electrode potentiometric studies on the complexation of copper (II) by solid-derived humic and fulvic acids. *Analytica Chimica Acta* 279, 221-233.
- Town, R.M., Filella, M., 2002. Size fractionation of trace metal species in freshwaters: implications for understanding their behaviour and fate. *Reviews in Environmental Science & Biotechnology* 1: 277-297.
- Turner, A., Mawji, E., 2005. Hydrophobicity and reactivity of trace metals in the low-salinity zone of a turbid estuary. *Limnology and Oceanography* 50, 1011-1029.
- Turner, A., Millward, G.E., Schuchardt, B., Schirmer, M., Prange, A., 1992. Trace metal distribution coefficients in the Weser Estuary (Germany). *Continental Shelf Research* 12, 1277-1292.
- Viers, J., Dupré, B., Braun, J.-J., Deberdt, S., Angeletti, B., Ngoupayou, J.N., Michard, A., 2000. Major and trace element abundances and strontium isotopes in the Nyong basin rivers (Cameroon): constraints on chemical weathering processes and element transport mechanisms in humid tropical environments. *Chemical Geology* 169, 211-241.
- Viers, J., Dupré, B., Polve, M., Schott, J., Dandurand, J.-L., Braun, J.-J., 1997. Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon): comparison between organic-poor and organic-rich waters. *Chemical Geology* 140, 181-206.

- Waeles, M., Tanguy, V., Lespes, G., Riso, R.D., 2008. Behaviour of colloidal trace metals (Cu, Pb, and Cd) in estuarine waters: an approach using frontal ultrafiltration (UF) and stripping chronopotentiometric methods (SCP). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 80, 538-544.
- Wells, M.L., 2002. Marine Colloids and Trace Metals, in: *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*, Elsevier Science (USA).
- Wells, M.L., Smith, G.J., Bruland, K.W., 2000. The distribution of colloidal and particulate bioactive metals in Narragansett Bay, RI. *Marine Chemistry* 71, 143-163.
- Wen, L.-S., Santschi, P., Gill, G., Paternostro, C., 1999. Estuarine trace metal distributions in Galveston Bay: importance of colloidal forms in the speciation of the dissolved phase. *Marine Chemistry* 63, 185-212.
- Wen, L.-S., Santschi, P.H., Warnken, K.W., Davison, W., Zhang, H., Li, H.-P., Jiann, K.-T., 2011. Molecular weight and chemical reactivity of dissolved trace metals (Cd, Cu, Ni) in surface waters from the Mississippi River to Gulf of Mexico. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 92, 649-658.
- Wen, L.-S., Stordal, M.C., Tang, D., Gill, G.A., Santschi, P.H., 1996. An ultraclean cross-flow ultrafiltration technique for the study of trace metals phase speciation in seawater. *Marine Chemistry* 55, 129-152.
- Wen, L.-S., Warnken, K.W., Santschi, P.H., 2008. The role of organic carbon, iron, and aluminium oxyhydroxides as trace metals carriers: comparison between the Trinity River and the Trinity River Estuary (Galveston Bay, Texas). *Marine Chemistry* 112, 20-37.
- Wilding, A., Liu, R., Zhou, J.L., 2004. Validation of cross-flow ultrafiltration for sampling of colloidal particles from aquatic systems. *Journal of Colloid and Interface Science* 280, 102-112.
- Windom, H., Smith, R., Jr., Rwalinson, C., 1988. Trace metal transport in a tropical estuary. *Marine Chemistry* 24, 293-305.
- Zepp, H. *Geomorphologie: Eine Einführung*, 2008. Paderborn: Ferdinand Schöningh GmbH
- Zhang, J., 1995. Geochemistry of trace metals from Chinese river/estuary systems: An overview. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 41, 631-658.
- Zwolsman, J.J.G., Van Eck, B.T.M., Van Der Weijden, C.H., 1997. Geochemistry of dissolved trace metals (cadmium, copper, zinc) in the Scheldt estuary, southwestern

Netherlands: impact of seasonal variability. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 1635-1652.

Zwolsman, J.J.G., Van Eck, G.T.M., 1993. Dissolved and particulate trace metal geochemistry in the Scheldt estuary, S.W. Netherlands (water column and sediments). *Netherlands Journal of Aquatic Ecology* 27, 287-300.

Zwolsman, J.J.G., Van Eck, G.T.M., 1999. Geochemistry of major elements and trace metals in suspended matter of the Scheldt estuary, southwest Netherlands. *Marine Chemistry* 66, 91-111.

4 Solid-Solution Partition in Six Major East-Sumatran Estuaries

Björn Bach, Wolfgang Balzer

*Marine Chemistry Working Group, Department of Biology/Chemistry, University of Bremen,
Leobener Straße, 28359 Bremen, Germany*

Abstract

Particulate and dissolved trace metal (TM) concentrations (Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb) as well as physiochemical parameters (pH, DOC) were determined in the Rokan, Siak, Kampar, Indragiri, Batang Hari und Musi river-estuary systems in March 2008, November 2008 and October 2009. Based on their high DOC-load, low pH-values and dark brown colour the rivers Rokan, Siak, Kampar and Indragiri can be labelled as blackwater rivers. The Batang Hari and the Musi on the other hand can be denoted as whitewater rivers due to their low DOC-concentrations, high pH-values and light brown colour. All rivers show natural low concentration levels of dissolved and particulate TM, which are comparable to unpolluted rivers systems. In comparison with each other the blackwater rivers hold higher concentrations of dissolved TM than the whitewater rivers. This can be attributed to the complexation of TM by humic substances in the dissolved phase of these rivers. The transport of the particulate and dissolved TM through the estuaries is largely influenced by complex biogeochemical processes, which results in conservative as well as non-conservative behaviours in the mixing zones. Similar to other unpolluted river systems, the calculated K_d -values for all rivers follow the approximate sequence Fe>Pb>Co>Ni>Cd>Cu.

Keywords: blackwater; humic substances; trace metals; estuary; Sumatra

4.1 Introduction

Population growth has a major impact on the aquatic environment. This applies in particular to rivers, which serve as water and food resource as well as waste water drainage for settlements and industry. Resulting pollution, such as trace metals, consequently passes through estuaries, the mixing-zone between fresh and sea water, before reaching the open sea. Depending on their physiochemical properties and the characteristics of the respective element, estuaries can act as selective filters with widely varying effects. Especially the distribution between the dissolved and the particulate form of an element can change during transit through an estuary and influence whether it remains in the mixing zone or is washed out into the open sea (Chester, 2003).

Processes affecting the speciation and behaviour of trace metals have been studied for various estuaries (e.g. Benoit et al., 1994; Turner et al., 1992; Wen et al., 1999) as well as in different laboratory experiments (e.g. Hatje et al., 2003; Sholkovitz et al., 1978a) and include ad- and desorption, flocculation, aggregation, and re-suspension. Most of these studies have been carried out for highly polluted estuaries located in Europe and North America. By contrast, only limited data is available for estuaries located in tropical regions, especially for estuaries located in developing countries like Indonesia.

As to Indonesia, the freshwater discharge is estimated to amount to $4,260 \text{ km}^3 \text{ yr}^{-1}$ representing about 11% of the global discharge into the open sea (Syvitski et al., 2005). Indonesian rivers export about $4.2 * 10^9 \text{ t yr}^{-1}$ of sediment to the open sea, which is about 20-25% of the world-wide input (Milliman et al., 1999). Considering that Indonesia makes up only 2% of the global land area, this is a sizeable figure. The island of Sumatra with its 82 rivers provides about $0.78 * 10^9 \text{ t yr}^{-1}$ of this load alone (Milliman et al., 1999). Moreover, the Indonesian rivers export about 21 Tg yr^{-1} of dissolved organic carbon (DOC; $< 0.45 \text{ }\mu\text{m}$) to the ocean which account for about 10% of the global DOC discharge into the open sea (Baum et al., 2007).

This paper examines the dissolved and particulate concentrations of seven metals (Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, and Zn) in the six main rivers of East Sumatra as well as in their estuaries and adjacent coastal areas. To this end, three campaigns were undertaken to sample different seasonal conditions. The focus hereby was on the distribution and behaviour of trace metals during estuarine mixing. To our best knowledge, this paper is the first to provide such data on this region.

4.2 Study Area

The climate of central Sumatra is characterized by high precipitation rates throughout the year. Due to the location in the Intertropical Convergence Zone seasonal variations are weakly pronounced with a drier season from May to September and a more rainy season from October to April.

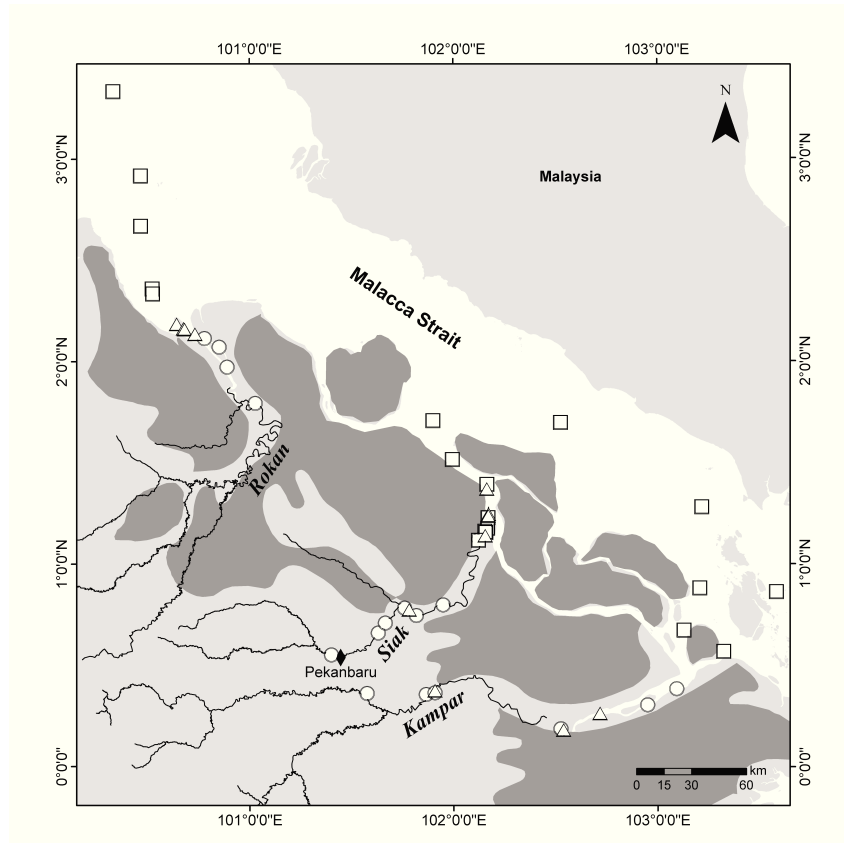


Fig. 1. Map of the sampling stations in the Rokan, the Siak, and the Kampar (Δ = March 2008, \circ =November 2008, \square = October 2009; A. Baum, ZMT).

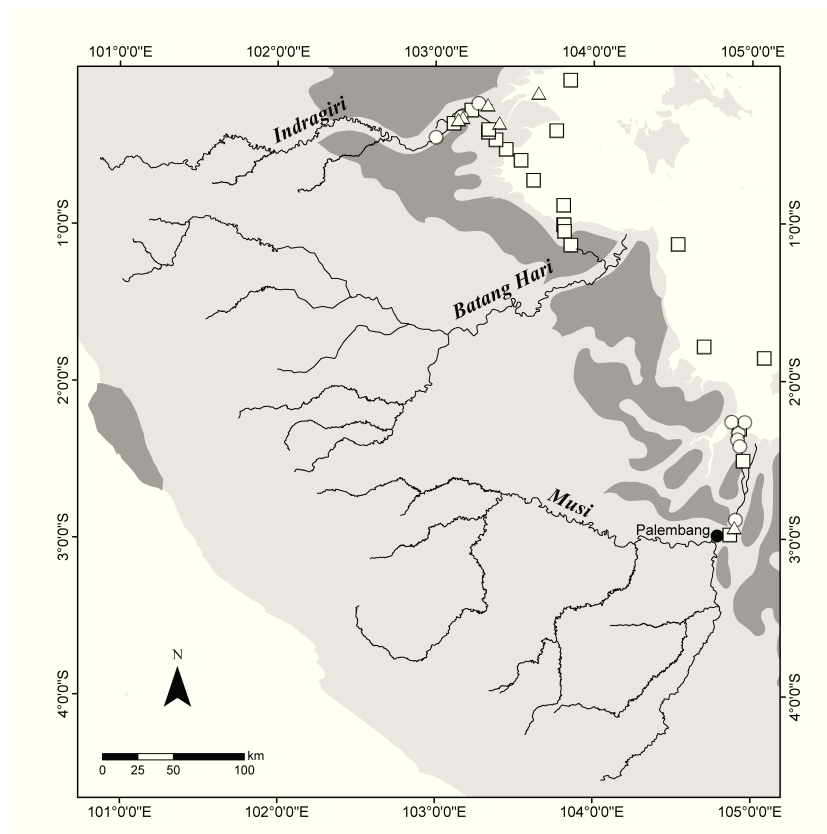


Fig. 1 (cont'd.). Map of the sampling stations in the Indragiri, the Batang Hari, and the Musi (\triangle = March 2008, \circ = November 2008, \square = October 2009; A. Baum, ZMT).

The watersheds of the six rivers, Rokan, Siak, Kampar, Indragiri Batang Hari and Musi, are located at the eastern flank of the Barisan Mountain Range on West Sumatra from where they traverse towards the eastern coast and finally discharge in the Strait of Malacca and the northern Java Sea (Fig. 1). The lengths of the streams, including source rivers, are as follows: Rokan 330 km, Siak 370 km, Kampar 350 km, Indragiri 380 km Batang Hari 775 km and Musi 750 km. All rivers have got large catchment areas which are characterized by tropical peat soils and swamps (c.f. Lukman, 2010). Furthermore alluvial soils are located in the regions of the Batang Hari and the Musi, where additionally the peat areas are smaller (Laumonier, 1997). Due to the large peat areas in combination with high rainfalls, especially the northerly streams receive high DOC inputs. The Siak holds a catchment area of 11,500 km² and a seasonal depending flow rate of 99 m³s⁻¹ (Sept.) to 642 m³s⁻¹ (Mar.), due to its dark colour, low pH-values (~6) and high DOC concentrations (~25 mg/l) the Siak can be denoted as blackwater river (Baum et al., 2007; Rixen et al., 2008). Smaller cities and settlements are located on the banks of all rivers. The bigger cities Pekanbaru (Siak), Jambi (Batang Hari) and Palembang (Musi) are hosting petroleum industries. In addition Jambi hosts oil and rubber industries.

The estuaries examined in this paper may be described as river-influenced and meso- to macro tidal (Perilo 1995; Hayes 1975). As we observed in the field, the maximum upstream seawater intrusion distances are as follows: Rokan: 85 km (Nov. 08), Siak: 10 km (Mar. 08), Kampar: 27 km (Nov. 08), Indragiri: 47 km (Nov. 08), Batang Hari: 17 km (Oct. 09) and Musi: 75 km (Oct. 09).

4.3 Methods and Materials

4.3.1 Sample Collection

Three sampling campaigns were carried out in March 2008, November 2008, and October 2009, respectively, covering the fresh- and seawater sections of the estuaries, the mixing zones as well as the adjacent coastal areas. Sampling locations are marked in Fig. 1. The March and November campaigns mainly focused on the low- to mid-salinity zones and were carried out with speedboats from fresh to seawater, in the case of the rivers Rokan (Mar. + Nov.), Siak (Mar.) and Indragiri (Nov.) from sea- to freshwater. During the October campaign a vessel was used to sample the estuaries and coastal areas. The October transects were carried out, with exception of the Musi, in onshore direction. Water samples on all cruises were preferably taken at constant salinity intervals.

Sample collection and handling was carried out using cleaned equipment entirely and under rigorous precautions to avoid contaminations. All equipment and samples were stored in LDPE zip-bags. Water samples were collected by hand from about 30 cm depth into acid-cleaned 2l LDPE bottles, stored at around 6 °C and filtered within 24 h of sampling using acid cleaned 0.4 µm pre-weighted polycarbonate Nucleopore filters (47 mm) in pre-cleaned polycarbonate filter holders. The filters were kept in polycarbonate Petri dishes and stored under cool conditions until their further processing in a clean-room laboratory back in Germany. Filtered water samples were stored in acid-cleaned LDPE bottles and acidified with sub-boiled 65% concentrated nitric acid to about pH 2. Subsamples for DOC-analyses were taken into pyrolyzed 10 ml glass ampoules and acidified with 20% concentrated phosphoric acid to about pH 2. The sample collection and filtration in March 2008 was kindly been carried out by Mr. Marco Müller.

4.3.2 Sample Analysis

All laboratory handling and analysis were carried out in a class 1000 clean room laboratory equipped with class 100 cleanbenches. High purity water ($> 18 \text{ M}\Omega$) was obtained from a “Milli-Q-Plus” water purification system (Millipore). The hydrochloric and hydrofluoric acids used for sample digestion were of “suprapure” grade (Merck). Nitric acid, analytical grade (Merck), was sub-boiled.

Filters were dried under a cleanbench and weighed on a Satorius MC 210P balance. Subsequently, the Filters were digested in a MLS 1200 Mega microwave using a mixture of nitric, hydrochloric and hydrofluoric acid. After each sample run, a cleaning run was performed. Periodical blanks were taken for quality monitoring.

Filtered water samples were digested via UV radiation (UV-digester, Metrohm) for 120 min with the addition of 25% concentrated suprapure hydrogen peroxide (Merck). Freshwater samples were analysed after the UV-digestion. Removal of the salt matrix and pre-concentration of the estuarine samples were done by an extraction/back-extraction procedure modified from Danielsson et al. (1982). Briefly, the dissolved metals were complexed with dithiocarbamate at pH 4.5 and extracted into an organic solvent immiscible with water (distilled Freon). After the separation of the organic phase, the complexed trace metals were back-extracted into diluted nitric acid. During each extraction at least one blank sample was generated. Extensive cleaning of the extraction equipment by diluted nitric acid was carried out after each procedure. The extracts were stored in acid-cleaned vials; instrumental analysis was carried out soon after the extraction.

A double focusing magnetic sector field ICP-MS (Element 2, Thermo Scientific) has been used for the analyses of Cd, Co, Cu, Fe, Ni, and Pb in the digested and extracted samples. All results were above the detection limits. The precisions of all used methods have been successfully tested using standard reference materials from the National Research Council of Canada (CASS-4, SLEW-3, SLRS-5, MAG-1, MESS-1). Our replicated measurements are in good agreement with the certified values (relative differences $<20\%$). DOC-data was taken with kind permission from Balzer et al., unpublished. DOC analyses have been carried out at the Leibnitz-Zentrum für Marine Tropenökologie (Bremen) by using an Apollo 9000 DOC-Analyser. Additional water parameters were measured in the field using a WTW pH 90 for pH and a WTW Tetra Con 325-3 for salinity.

4.4 Results and Discussion

4.4.1 General Water Properties of the Rivers and Estuaries

The six river systems studied in this work show significant variations in the concentrations (Tab. 1) and estuarine profiles of the parameters pH, DOC, and SPM (Fig.2).

Tab. 1: Water parameters in the freshwater zones of six rivers on Sumatra.

(N: number of samples, SD: standard deviation; DOC: Balzer et al., unpublished)

River	Month	pH			DOC			SPM		
		N	average	SD %	N	average ppm	SD %	N	average mg/l	SD %
Rokan	Mar	3	6.3	8	3	10	10	3	538	86
	Nov	2	6.4	3	2	8	6	2	477	95
	Oct									
Siak	Mar	2	4.7	6	2	20	28	2	42	31
	Nov	7	5.5	13	4	16	39	7	47	50
	Oct	1	4.8	1	1	21	1	1	173	
Kampar	Mar	3	5.2	4	3	10	35	3	58	62
	Nov	6	6.0	8	6	8	30	6	106	129
	Oct									
Indragiri	Mar	3	6.5	2	3	9	20	3	124	37
	Nov	2	6.4	1	2	16	7	2	87	60
	Oct	1	7.0	1	1	8	1	1	447	
Batang Hari	Mar									
	Nov									
	Oct	1	7.2	1	1	4	1	1	48	
Musi	Mar	1	6.6	1	1	3	1	1	80	
	Nov	1	5.3	1	1	4	1	1	18	
	Oct	1	6.9	1	1	3	1	1	24	

The pH-values of the northerly located rivers Rokan, Siak, Kampar, and Indragiri are around 6, with the Siak holding the lowest pH around 5. The southerly Rivers Batang Hari and Musi hold pH-values around 7. The lower pH in the northern rivers may be caused by drainage of the larger peat areas and, additionally, be influence by small blackwater tributaries with low pH (~4) like the Mandau in the Siak area (Baum et al., 2007) In comparison with other tropical rivers like the Mekong (Cenci et al., 2004), the studied rivers hold low pH-values. Especially the Siak has pH-values comparable to blackwater rivers such as the Rio Negro (Ertel et al., 1986). In all six estuaries, the pH-values in general increase conservatively during the mixing with seawater.

The DOC concentrations in the northern rivers Rokan (~9 ppm), Siak (~19 ppm), Kampar (~9 ppm), and Indragiri (~11 ppm) are higher than in the southern rivers Batang Hari (~4 ppm) and Musi (~3 ppm). This feature is likely related to the larger peat areas located in the catchments of the northern rivers, which may provide high amounts of DOC, as described for the Siak by Baum et al. (2007). A significant part of the DOC probably consists of humic substances as revealed for other rivers which are strongly influenced by wetlands like the Amazon and its tributaries (Benedetti et al., 2003; Ertel et al., 1986). Seasonal differences of the DOC concentrations in all rivers are generally small and may be caused by varying

precipitation rates and corresponding surface water run-off, as well as different flow rates (c.f. Dahlqvist et al., 2007; Wen et al., 2008). In comparison with the worldwide average (~5-7 ppm), the northerly located rivers show superior DOC concentrations (Town et al., 2002; White et al., 1997). This is distinctive for tropical blackwater rivers and rivers fed by blackwater tributaries. The DOC concentrations of the Rokan, the Kampar, and the Indragiri are comparable to big blackwater rivers like the Rio Negro (~12 ppm; Ertel et al., 1986). The DOC concentrations in the Siak lie within the range of concentrations published by Baum et al. (2007). Similar DOC (14-23 ppm) concentrations have been observed in the blackwater river Nyong (Cameroon) and its tributaries (Viers et al., 1997). However, the DOC concentrations in the Siak are still lower than in smaller blackwater rivers located in Indonesia like the Dumai river (> 60 ppm; Alkhatib, et al., 2007) or the Sebangau and its tributaries (44-52 ppm; Moore et al., 2011). The DOC concentrations of the Batang Hari und the Musi are in the range of tropical rivers which are not or only to a minor extent influenced by wetlands like the whitewater river Rio Solimões (~4 ppm; Ertel et al., 1986) and the Orinoco (~4 ppm; Lewis et al., 1989). The DOC concentrations in the estuaries of the Rokan, the Siak, the Kampar, and the Indragiri decrease conservatively towards the sea while they show generally steady values in the estuaries of the Batang Hari and the Musi.

As described for the DOC, the northern rivers generally hold higher SPM concentrations than the southern rivers. This may be attributed to the drainage of the larger swamp areas located in the north (Tab.1). Seasonal variations of the SPM concentrations are existent and may be caused by varying precipitation rates and river flows. In addition, probably existing turbidity maximum zones (TMZ) may influence the SPM concentration (s.b.). The SPM concentrations are generally comparable to tropical river systems in North Australia (Munksgaard et al., 2001) and above the typical concentrations observed in blackwater rivers like the Rio Negro (Ertel et al., 1986). In the estuaries of the Siak, the Indragiri, and the Batang Hari the SPM concentrations decrease conservative, while the concentration is generally steady in the Musi estuary. In the estuaries of the Rokan and the Kampar the SPM concentrations show non-conservative decreases with rising concentrations of up to 928 mg/L (Rokan) and 375 mg/L (Kampar) in their low-salinity zones. These high SPM concentrations most likely present TMZs, as observed in many other estuaries (e.g. Turner et al., 1992, Zwolsman et al., 1993). TMZs may be caused as a function of river flow and tide in the area of the saltwater intrusion by fluvial particles carried downstream and the tidal driven landward transport of marine and fluvial particles (Chester, 2003). High SPM concentrations were also present at the October freshwater stations in the Siak and the Indragiri, displaying concentrations of about 173 mg/L

(Siak) and 447 mg/L (Indragiri). These potentially indicate turbidity maxima beginning in front of the salt intrusions as it has been observed the Tamar estuary (Grabemann et al., 1997) and suggested for the Siak by Siegel et al. (2009).

The conclusion might be drawn, that the Rokan, the Siak, the Kampar and the Indragiri, despite holding high SPM concentrations, can be denoted as blackwater rivers (cf. Baum et al., 2007). This rating is based on their dark colour as well as high DOC concentrations and acidic pH-values. On the other hand due to their light brown colour and low DOC concentrations, the Batang Hari and the Musi may be characterized as whitewater rivers (e.g. Ertel et al., 1986; Konhauser et al., 1994).

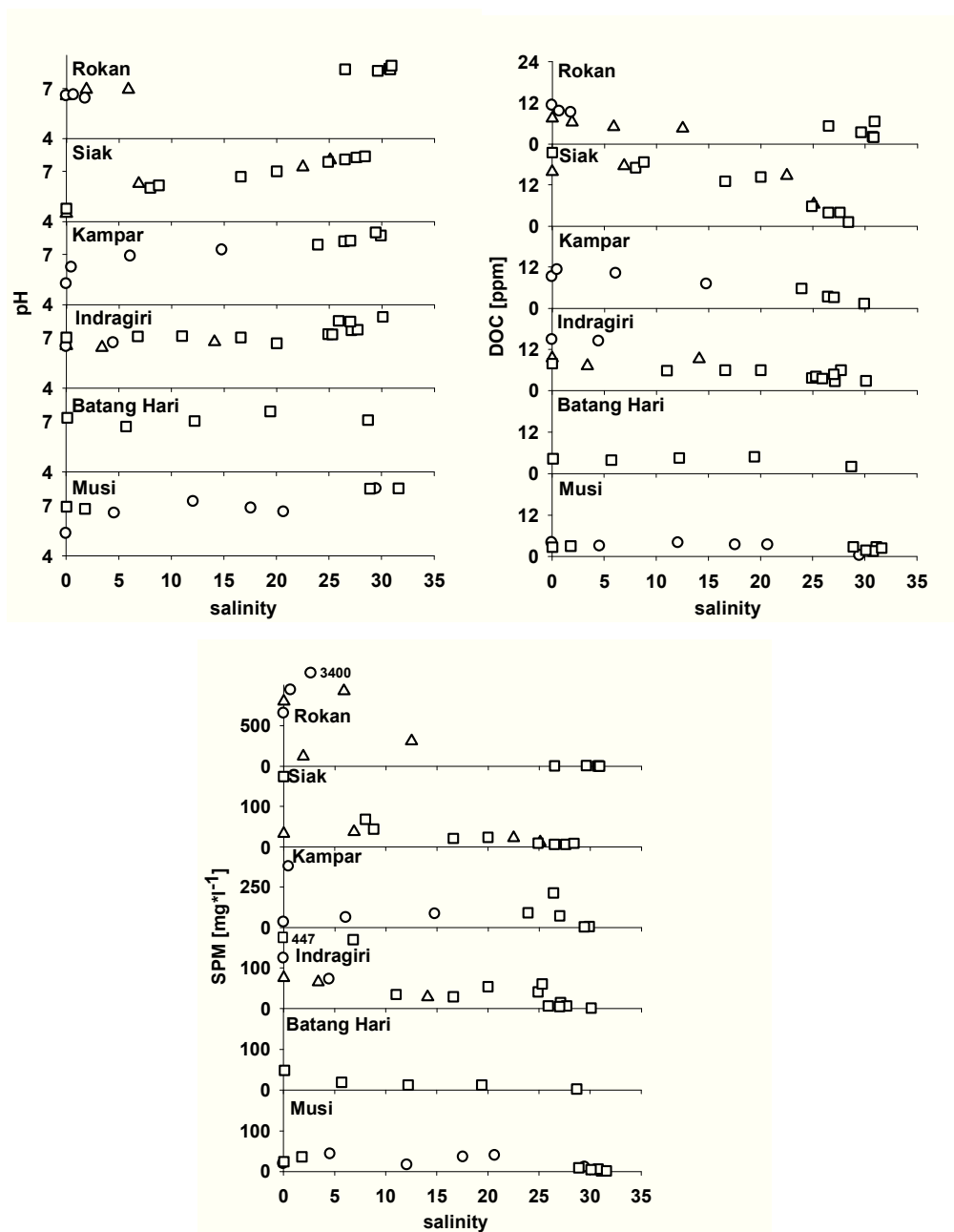


Fig. 2. pH, DOC and SPM as a function of salinity for six estuaries on Sumatra (Δ = March 2008, \circ =November 2008, \square = October 2009; DOC: Balzer et al., unpublished).

4.4.2 Trace-Metal Concentrations in the Dissolved and Particulate Phases of the Rivers

The northern rivers (Rokan, Siak, Indragiri, Kampar) in general hold higher concentrations of all dissolved trace metals (Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb) than the southern rivers (Batang Hari, Musi) (Tab. 2). This is particularly evident for Fe. These local differences are most likely related to the higher DOC concentrations in the northern rivers since all trace metals, especially Co, Cu, Fe, Ni, Pb, may form complexes with humic substances (e.g. Hiriade et al., 1994; Sholkovitz, 1978b). In addition, the concentrations of Pb and, to a minor extent, of Cd in the northern rivers may be enhanced by their tendency to follow the distribution of Fe (e.g. Pokrovsky et al., 2002; Lyvén et al., 2003; Viers et al., 1997). Similar conclusions were drawn in the comparisons of rivers, organically rich and poor, located in the Congo basin (Dupré et al., 1996) as well as in Cameroon (Viers et al., 1997). Seasonal differences of the dissolved trace-metal concentrations are, with some exceptions, small. Existing variations may be related to monthly varying precipitation rates and corresponding surface water run-off. Likewise observations have been made in the Rhone where additional input of the Cd, Co and Ni was derived from the watershed caused by increasing surface water run-off under rainier conditions (Elbaz-Polichet, et al., 1996).

Compared with the rivers listed in Tab.1, the Sumatran rivers show low to moderate concentrations of all dissolved metals determined. Especially Cd, Pb, Ni, and Cu, which are typically considered to be of anthropogenic origin, range within tropical rivers at an unpolluted state like the Mekong (Cenci et al., 2004) and are lower than anthropogenic influenced tropical rivers like the Terengganu (Sultan et al., 2011). In comparison with river systems in industrialised countries such as the Scheldt (Paucot et al., 1997) and the Weser (Turner et al., 1992), the concentrations of the Sumatran rivers are up to a magnitude lower. Furthermore the trace-metal concentrations of the northern rivers match the concentrations of blackwater rivers like the Rio Negro (Co, Fe; Küchler et al., 1994) as well as the Nyong (Co, Cu, Ni; Viers et al., 1997) and tributaries (Likouala, Shanga, Alima) of the Congo (Co, Fe, Ni; Dupré et al., 1996;).

The particulate trace metals Cd, Pb, Co, and Ni generally show similar concentrations in the studied estuaries (Tab. 3). Particulate Fe and Cu hold slightly higher concentrations in the southern rivers Batang Hari and Musi. The lower concentrations of Fe and Cu in the northern rivers may probably be the result of an assumed higher input of particulate organic matter derived from the wetlands in the watersheds. This may cause a corresponding “dilution” of the trace metals in the SPM, as observed for blackwater rivers in the Congo basin (Dupré et

al., 1996). Like in the dissolved phase, seasonal differences are generally small and may be caused by varying precipitation rates. The particulate trace-metal concentrations are in the range of unpolluted tropical rivers systems such as the Mekong (Cenci et al., 2004) and somewhat higher as northern Australian estuaries which are declared to be at a pristine state (Munksgaard, 2001). In comparison with rivers in industrialized countries like the Scheldt, the Sumatran rivers hold distinctively lower particulate trace-metal concentrations (Paucot et al., 1997). Moreover, the concentrations of Co, Ni, and Fe in the northern rivers are comparable to the Rio Negro (Seyler et al., 2003) and the blackwater tributaries of the (Congo Dupré et al., 1996), while the Fe concentrations of the southern rivers match the concentrations in the Rio Solimões (Aucour et al., 2003).

Tab. 2: Dissolved metal concentrations in the freshwater zones of six rivers on Sumatra and in other river systems.

(N: number of samples, SD: standard deviation, *: single values)

River	Month	N	Cd		Pb		Fe		Co*		Ni		Cu	
			average nM	SD %	average nM	SD %	average µM	SD %	average nM	SD %	average nM	SD %	average nM	SD %
Rokan	Mar 08	2			1.9	47	4.6	19	0.8		14	37	23	35
	Nov 08	3	0.05	23	0.8	42	5.0	18	1.5		20	33	18	36
	Oct 09													
Siak	Mar 08	2	0.18*		3.0	49	12.5	42	4.6		12	17	14	14
	Nov 08	7	0.24	73	1.4	56	6.3	67			13	48	11	19
	Oct 09	1	0.04		1.7		9.6		7.1		10		9	
Kampar	Mar 08	3			1.9	27	9.3	40			9	6	11	1
	Nov 08	7	0.12	21	0.9	61	5.6	120	4.7		20	43	11	26
	Oct 09													
Indragiri	Mar 08	3			0.8	52	4.2	0	2.3		11	13	25	5
	Nov 08	2	0.08	35	0.4	58	3.4	1	1.6		10	16	30	26
	Oct 09	1	0.01		0.2		1.4		0.5		6		17	
Batang Hari	Mar 08													
	Nov 08													
Musi	Oct 09	1	0.01		0.1		0.6		0.7		5		17	
	Mar 08	3			0.3	35	1.0	5			5	25	16	26
	Nov 08	1	0.15		0.1		0.4		10.1		28		11	
	Oct 09	1	0.01		0.1		0.2		0.6		3		13	
Mekong ^a	Mar		0.03		0.5						8		15	
	Oct		0.09		0.5						8		14	
Terengganu ^b			3.22-218.21		0.1-22.1									
Besut ^c					15.9-40.1		0.1-0.2						3-7	
Adelaide River ^d			0.02-0.06		0.01-0.03		0.01-0.20		0.4-1.1		4-9		4-6	
Aligator River ^d			0.03-0.06		0.01-0.08		0.04-0.48		0.1-0.2		4-6		2-7	
Rio Negro ^e			1.07				6.9		3.1		5		5	
Nyong ^f							3.1		4.3		20		32	
Likouala ^g							19.6		7.8		20			
Shanga ^g							4.9		4.6		21			
Alima ^g									7.8		15			
Weser ^h			1.42		0.3		0.1				64		47	
Scheldt ⁱ			0.05-2.01								20-180		5-50	
world river average ^j			0.18		0.5		0.2		3.4		9		24	

a: Cenci (2004), b: Sultan (2011); c: Suratman (2009), d: Munksgaard (2001), e: Konhauser (1994),

f: Viers (1997), g: Dupré (1996), h: Turner (1992), i: Paucot (1997), j: Chester (2003)

Tab. 3: Particulate metal concentrations in the freshwater zones of six rivers on Sumatra and in other river systems.

(N: number of samples, SD: standard deviation, *: single values)

River	Month	N	Cd		Pb		Fe		Co*		Ni		Cu	
			average nmol/g	SD %	average µmol/g	SD %	average mol/g	SD %	average µmol/g	SD %	average µmol/g	SD %	average µmol/g	SD %
Rokan	Mar 08	2	0.7	85	0.14	13	0.58	17	0.19		0.35	18	0.17	39
	Nov 08	3	0.7	85	0.15	19	0.70	29	0.19		0.36	5	0.14	52
	Oct 09													
Siak	Mar 08	2	0.5	3	0.14	3	0.55	4	0.09		0.33	9	0.12	8
	Nov 08	7	1.8	27	0.14	17	0.48	24			0.32	15	0.14	19
	Oct 09	1	0.9		0.14		0.46		0.11		0.30		0.10	
Kampar	Mar 08	3	0.8	13	0.16	38	0.57	31			0.32	30	0.15	32
	Nov 08	7	1.2	30	0.17	34	0.62	33	0.12		0.44	24	0.20	25
	Oct 09													
Indragiri	Mar 08	3	0.9	31	0.15	6	0.75	6	0.17		0.41	7	0.29	24
	Nov 08	2	1.0	16	0.14	17	0.72	3	0.18		0.32	13	0.21	3
	Oct 09	1	1.2		0.15		0.66		0.21		0.41		0.22	
Batang Hari	Mar 08													
	Nov 08													
	Oct 09	1	1.7		0.15		0.86		0.22		0.55		0.43	
Musir	Mar 08	1	1.0		0.12		0.86				0.30		0.28	
	Nov 08	1	0.9		0.11		0.88		0.24		0.30		0.37	
	Oct 09	1	1.9		0.14		0.87		0.20		0.23		0.35	
Mekong ^a	Mar				0.20				0.29		0.55			
	Oct				0.09				0.15		0.31			
Adelaide River ^b			1.0		0.06		0.39				0.19		0.10	
Aligator River ^b			0.7		0.05		0.24				0.19		0.09	
Rio Negro ^c							0.66 ^d		0.19		0.60		0.40	
Rio Solimoes ^c							0.82 ^d		0.23-0.30		0.50-0.14		0.65-0.79	
Likouala ^e							0.69		0.10		2.21			
Shanga ^e					0.12		0.20		0.43		2.41			
Alima ^e					0.33		0.94		0.14		0.91			
Weser ^f			19.7		0.55		0.73				1.18		0.65	
Scheldt ^g			55.1-112.9		0.13-0.23				0.10-0.34		0.56-1.14		1.97-3.02	
world river average ^h			8.9		0.48		0.86		0.34		1.53		1.57	

a: Cenci (2004), b: Munksgaard (2001), c: Seyler (2003), d: Aucour (2003), e: Dupré (1996), f: Turner (1992),

g: Paucot (1997), h: Chester (2003)

4.4.3 Estuarine Trace-Metal Behaviour in the Dissolved Phase

4.4.3.1 Iron

Dissolved Fe shows a non-conservative removal in the low-salinity zones of the Rokan, the Kampar, the Indragiri (Oct. + Nov.), and the Batang Hari, while a conservative decrease in the Siak and the Indragiri (Mar.) as well as relative steady concentrations in the Musir can be observed (Fig. 3a).

Removal of dissolved Fe in the low-salinity zones of estuaries is a well known behaviour and has amongst others been observed in the Danshuei (Jiann, et al., 2005) and the Weser (Turner, et al., 1992). The removal may be primarily attributed to the flocculation of Fe-bearing colloids due to the break-down of their stabilising electrical layers caused by the increasing ionic strength during the mixing of fresh and seawater (Boyle et al., 1977, Sholkovitz, et al., 1978a). In addition, high SPM concentrations in TMZs may enhance the removal due to adsorption reactions (Turner, et al., 1992).

The observed conservative behaviour of dissolved Fe in the Siak is fairly uncommon since flocculation processes despite high dissolved Fe content cannot be observed here. A similar behaviour has been observed in the Mississippi (Powell et al., 2003), where dissolved Fe is stabilised by organic ligands of terrestrial, sedimentary, and biological origins throughout the plume. Likewise complexations may also be possible in the Siak since DOC and dissolved Fe behaviour are in agreement. Moreover, the influence of the ligands seems to decline at salinities above 25, probably due to dilution with seawater. The conservative behaviour of dissolved Fe in the Indragiri (Mar.) and the relative steady concentrations in the Musi may be effected by similar processes.

4.4.3.2 Lead

Dissolved Pb shows a non-conservative removal in the low-salinity zones of the Rokan and the Kampar (Fig. 3b). A conservative decrease can be observed in the Siak and the Indragiri, however, two stations in the low-salinity zones of the Indragiri show unusual high concentrations. In the Batang Hari and the Musi, dissolved Pb generally holds steady concentrations.

Removal of dissolved Pb at low salinities may be induced by the flocculation of Fe as observed in several estuaries as the Galveston Bay (Benoit et al., 1994, Wen et al., 1999) or the Penzé estuary amongst others (Waeles et al., 2008). A corresponding process may effect the removal of Pb in the Rokan and the Kampar since the similar estuarine profiles of dissolved Pb and Fe indicate a relationship between both metals. Also in the Siak and the Indragiri, dissolved Pb and Fe seem to be related. However, the high Pb concentrations at low salinities in the Indragiri may be caused by anthropogenic influence, given that the corresponding sampling stations are located in front of the city Tembilihan.

The in general steady transects observed in the Batang Hari and the Musi seem to be related to the relative similar Pb concentrations in fresh- and seawater. Likewise observations have been made for Chinese estuaries due to mainly unpolluted endmembers (Zhang, 1995).

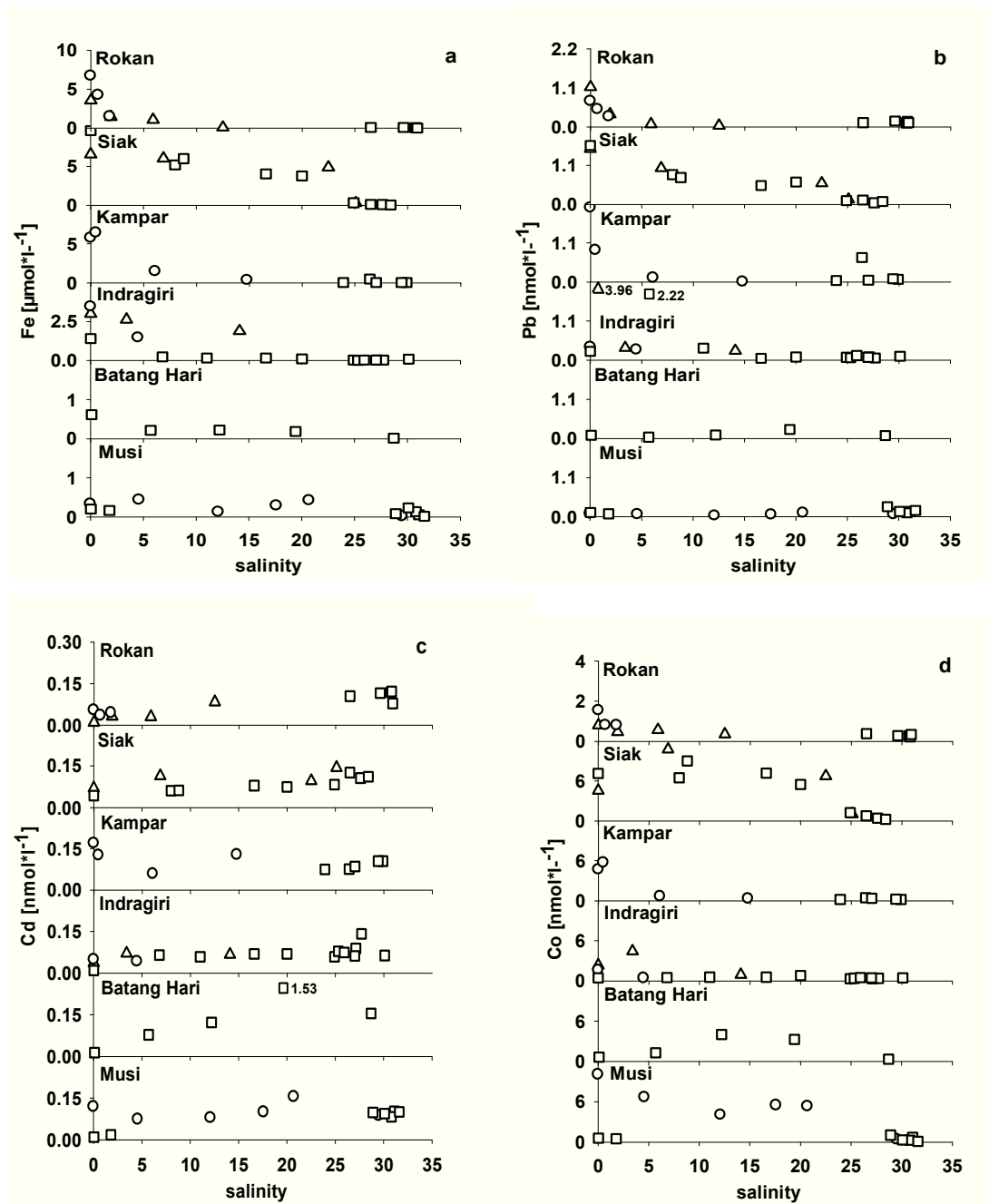


Fig. 3. Salinity profiles of dissolved Cd, Co, Fe, and Pb (Δ = March 2008, \circ =November 2008, \square = October 2009).

4.4.3.3 Cadmium

Dissolved Cd exhibits different behaviours in the studied estuaries (Fig.3c). In the mid-salinity zones of the Kampar, the Batang Hari and the Musi, dissolved Cd shows a non-conservative addition to the solution. Furthermore, a non-conservative removal can be observed in the low-salinity zones of the Kampar and the Musi (Mar.) while dissolved Cd shows conservatively increasing concentrations in the Rokan, the Siak, and the Indragiri.

Non-conservative addition of dissolved Cd has been observed in various estuaries, e.g. in the Scheldt (Zwolsmann et al., 1993) and the Mississippi (Shiller et al., 1991; Wen et al., 2011) due to the desorption from SPM. As demonstrated in several experiments, the desorption kinetics are supposed to be governed by the formation of chlorocomplexes and the competition with major seawater ions like Ca and Mg (e.g. Hatje et al., 2003, Mantoura et al., 1978; Wen et al., 2011). The decreasing concentrations of dissolved Cd at higher salinities may be attributed to the dilution with seawater.

Removal of dissolved Cd at low salinities has also been observed in the Scheldt estuary where it is attributed to three different processes: flocculation of DOC at low salinity, adsorption to SPM forced by the increasing pH gradient in the TMZ and the adsorption to precipitating Fe and Mn oxy-hydroxides due to the infusion of reduced pore water in the TMZ (Zwolsmann et al., 1993). Considering this, sorption to SPM enhanced by the increasing pH may effect the removal of dissolved Cd at low salinities in the Kampar and the Musi. Furthermore, the removal in the Kampar may be enhanced by the high SPM concentration (Hatje et al., 2003).

A conservative behaviour of dissolved Cd, as observed in the Rokan, Siak, and Indragiri, has been reported as well for other estuaries like the Bristol Channel (Harper, 1991) and the Mekong (Cenci et al., 2004).

4.4.3.4 Cobalt

Dissolved Co shows a non-conservative removal in the low-salinity zones of the Rokan and the Kampar, while a non-conservative addition can be observed in the low-salinity zone of the Siak and the mid-salinity zone of the Batang Hari (Fig. 3d). In the Indragiri and the Musi dissolved Co shows a general conservative behaviour.

The estuarine behaviour of Co is not well documented. Removal due to flocculation, such as observed for Fe and Pb, may take place only to a minor extent (Sholkovitz, 1978b). Strong removal of dissolved Co may occur as a result of sorption to particles at high SPM concentrations. This has been reported for the Tamar (Turner et al., 2005) as well as for a sorption-desorption experiment by Hatje et al., 2003. Considering the high SPM concentrations at low salinities, the removal of dissolved Co in Rokan and Kampar may be induced by sorption as well.

The non-conservative addition in the Siak and the Batang Hari may be related to desorption of particle-bound Co, which can be caused by increasing salinity and decreasing SPM load (Hatje et al., 2003).

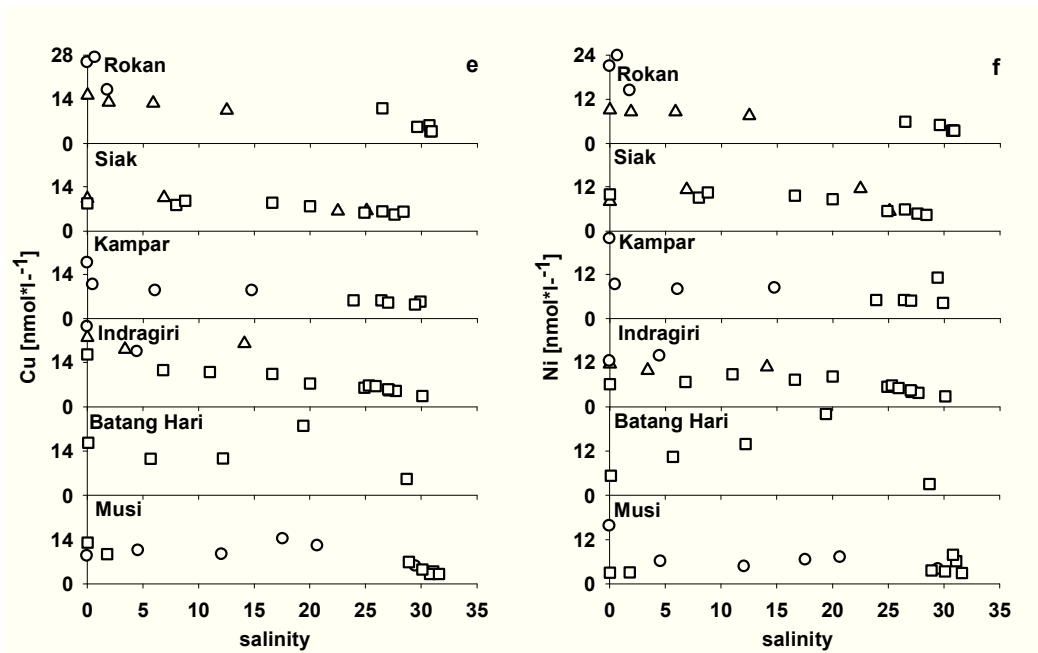


Fig. 3 (cont'd). Salinity profiles of dissolved Cu, and Ni (Δ = March 2008, \circ = November 2008, \square = October 2009).

4.4.3.5 Copper

In the low-salinity zones of the Rokan (Nov.) and the Kampar dissolved Cu is removed non-conservative from the solution, whereas a non-conservative addition can be observed in the mid-salinity zone of the Batang Hari (Fig. 3e). Dissolved Cu in the Rokan (Mar.) the Siak, the Indragiri and the Musi shows conservative decrease.

The removal of dissolved Cu in the Rokan and the Kampar may be attributed to the flocculation of Cu bound to the colloidal fractions as described for other estuaries like the Gironde (Kraepiel et al., 1997), the Manzanares (Martinez et al., 2006) and the Danshuei (Jiann et al., 2005). In addition, high SPM concentrations may enhance the removal due to adsorption as reported for the Tamar (Turner et al., 2005). This may explain the conservative Cu behaviour of March in the Rokan, where the SPM concentration is lower (Fig.2) and a removal of dissolved Cu can not be seen.

The mid-salinity maximum in the Batang Hari is possibly caused by desorption from SPM and bottom sediments, similar processes have been observed in the Weser (Turner et al., 1992) as well as in Chinese estuaries (Zhang, 1995).

Conservative behaviour of dissolved Cu may arise from the complexation with organic ligands such as suggested for the Mississippi (Shiller et al., 1991). Since complexation

probably causes the conservative behaviour of dissolved Fe in Siak, Indragiri, and Musi, this may also govern the behaviour of dissolved Cu in these estuaries.

4.4.3.6 Nickel

A non-conservative removal of dissolved Ni can be observed in the low-salinity zones of the Rokan (Nov.), the Kampar and the Musi (Nov.), while Ni shows a maximum at mid-salinities in the Batang Hary (Fig. 3f). The Siak and the Indragiri show a generally conservative decrease of dissolved Ni.

The removal of dissolved Ni in the Rokan and the Kampar is similar to that of Cu and may be attributed to flocculation processes, such as observed for Fe and described for the Danshuei (Jiann et al., 2005) and the Manzanares (Martinez et al., 2006). As in case of Cu, the removal of dissolved Ni in the Rokan March profile is missing and may be related to the lower SPM concentrations (Fig.2). Due to the lack of high SPM concentrations and the flocculation of other trace metals like Fe, the removal of dissolved Cu in the Musi (Nov.) might be an adsorption process enhanced through the rising pH (Fig.1). Similar processes have been observed for Cd, Co, Cr, and Zn in an experiment by Hatje et al., (2003).

The rising and instantly dropping dissolved Ni concentration in the Batang Hari transect is relatively uncommon. The rising concentrations might be caused by desorption processes due to the competition with seawater ions as stated for the Mississippi (Wen et al., 2011) and the formation of chlorocomplexes such as observed in the Gironde estuary (Kraepiel et al., 1997). The decrease could be the result of a strong dilution at higher salinities.

4.4.4 Estuarine Trace-Metal Behaviour in the Suspended Particulate Matter

In general, the estuarine behaviour of trace metals associated with suspended particles is predominantly controlled by the mixing of fluvial and marine particles. Sorption effects are primarily seen in the concentrations of dissolved metals due to the comparable higher trace-metal contents in the SPM (Windom et al., 1988; Zwolsman et al., 1999). The data of this study apply to these observations. With a few exceptions (s.b.), the determined trace metals bound in SPM show conservative behaviour during the mixing of fresh- and seawater (Fig.4). Their nearly similar behaviour may reflect the tendency of trace metals to associate with particulate Fe and org. carbon (Balls, 1990; Olivié-Lauquet et al., 1999; Windom et al., 1988). Furthermore, the concentrations of most trace metals are reasonably steady over the salinity

range. Strong variations, e.g. removal, as reported for various other estuaries, like Scheldt (Zwolsman et al., 1999) and Weser (Turner et al., 1992), have not been observed. This could be attributed to the overall low and more marine-like trace-metal concentrations. Additionally, labile fractions due to distinguished anthropogenic inputs, e.g. by major industries, may not be established (Zhang et al., 1995).

Few exceptions of the conservative behaviour can be observed. Most trace metals show scattered concentrations at salinities around 30 except in the Siak and the Batang Hari. Minor non-conservative decreases can be observed for Cd, Cu, Fe, Ni, and Pb in the Kampar, for Cd in the Batang Hari, as well as for Co, Cu, and Fe in the Musi. Non-conservative increases can be observed for Co in the Kampar and the Batang Hari. The scatter observed for the trace metals at high salinities may be a result of the widely spread coastal stations and corresponding varying local influences. The trace-metal concentration decreases in the Kampar and the Musi may be effected by the resuspension of depleted particles, since increases of the particle load can be found accordingly (Fig.2) (e.g. Turner et al., 2005). The decrease of particulate Cd in the Batang Hari is accompanied by an increase in the solution (Fig. 3c), probably due to desorption induced by the complexation with Cl and the competition with seawater-ions (Hatje et al., 2003, Mantoura et al., 1978). The increasing Co concentration in the Kampar may reflect an adsorption reaction due to rising salinity, since dissolved Co shows a corresponding decrease (Fig 3d) (Hatje et al., 2003). However, the particulate Co increase in the Batang Hari may possibly be caused by the resuspension of Co enriched particles, as an increase can also be seen in the dissolved phase (Fig. 3d).

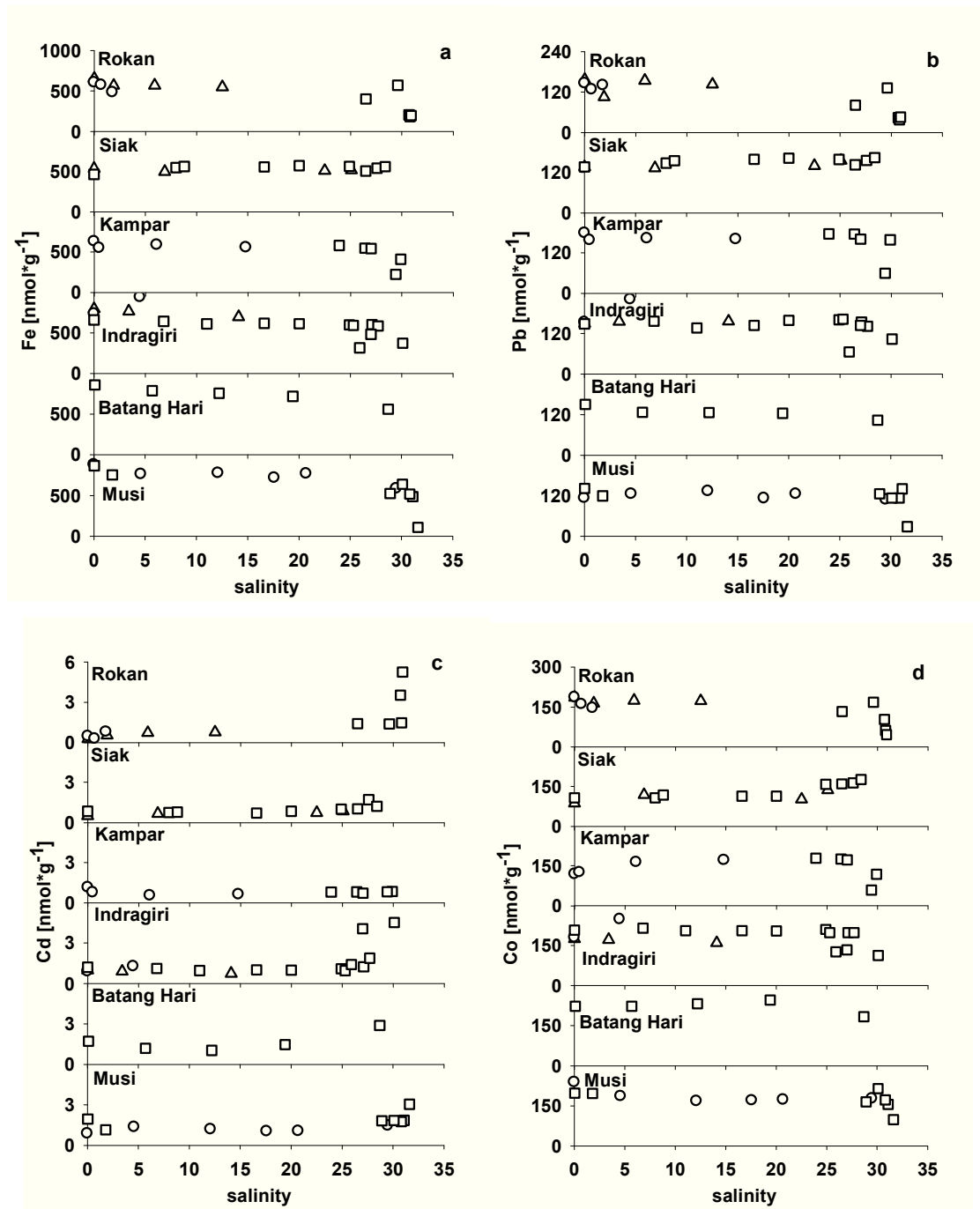


Fig. 4. Salinity profiles of particulate Cd, Co, Fe, and Pb (\triangle = March 2008, \circ =November 2008, \square = October 2009).

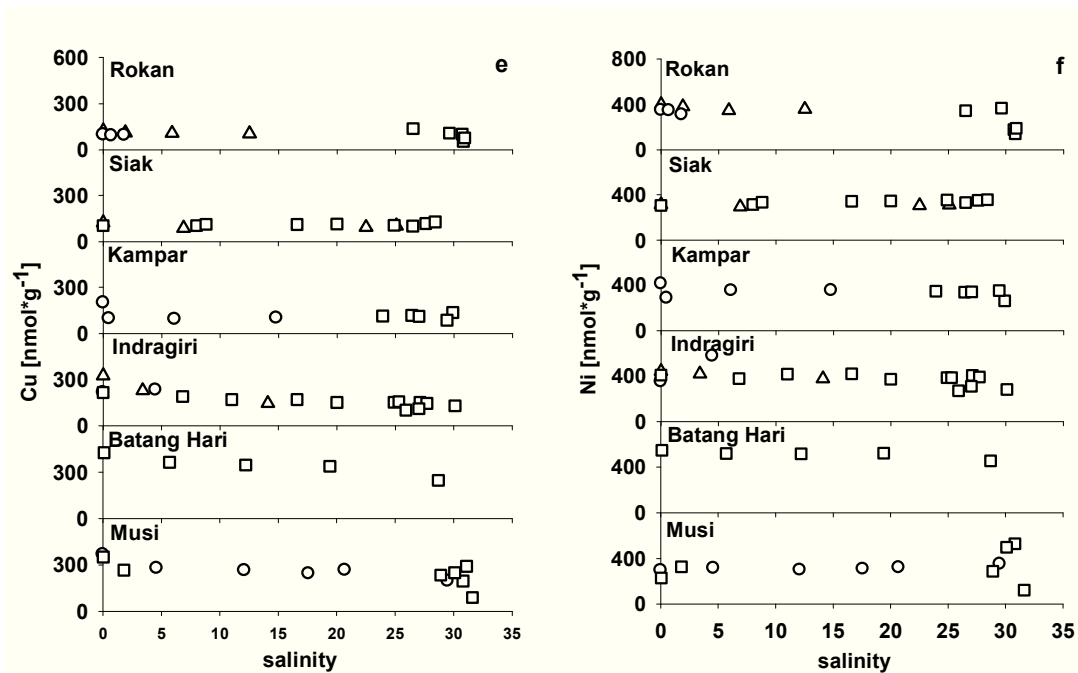


Fig. 4 (cont'd). Salinity profiles of particulate Cu, and Ni (Δ = March 2008, \circ = November 2008, \square = October 2009).

4.4.5 Distribution Coefficient

We calculated the distribution coefficient (K_d) using the particulate metal contents in a defined mass (C_p , w/w) divided by the dissolved metal concentrations in the corresponding filtrate (C_d , w/v) (e.g. Turner et al., 1992). The K_d represents exchange processes and reactivity only to a certain extent since variations in the labile particulate fractions are not taken into account (Turner et al., 1992; Cenci et al., 2004). However the use of the K_d provides a first and convenient overview of possible effects.

Tab. 4: Comparison of $\log_{10} K_d$ -values from Sumatran estuaries with literature data.

	Cd		Pb		Fe		Co		Ni		Cu	
	K_d	K_d	K_d	K_d	K_d	K_d	K_d	K_d	K_d	K_d	K_d	K_d
	range	average	range	average	range	average	range	average	range	average	range	average
Rokan	3.9-4.8	4.2	5.1-6.6	5.6	5.0-7.0	5.6	5.1-5.8	5.4	4.2-4.9	4.5	3.5-4.3	3.9
Siak	3.8-4.3	3.8	4.9-6.5	5.1	4.7-7.0	5.0	4.0-5.8	4.4	4.4-4.9	4.5	3.9-4.4	4.1
Kampar	3.7-4.0	3.9	4.9-7.4	5.5	4.9-7.3	5.4	4.3-6.0	5.1	4.3-4.8	4.5	4.0-4.4	4.2
Indragiri	4.0-5.1	4.3	4.6-6.5	5.6	5.3-7.5	5.8	4.9-5.8	5.1	4.5-5.0	4.7	3.9-4.6	4.1
Batang Hari	3.0-5.1	4.1	5.7-6.6	6.1	6.1-7.6	6.7	4.8-5.7	5.2	4.4-5.2	4.8	4.2-4.7	4.5
Musi	3.8-5.3	4.1	5.2-6.6	6.1	6.2-7.5	6.6	4.4-6.1	4.8	4.3-5.2	4.8	4.2-4.9	4.5
North Australia Coast and Estuaries ^a	3.3-6.3		5.5-7.2		5.7-8.8				3.8-5.2		3.7-5.4	
Weser ^b				6.3		8.0				4.3		4.2
Scheldt ^c	5.2-6.3								3.5-3.9		4.7-5.7	
Seine ^d	3.9-4.0		6.1-6.3					5.0	4.2-4.4		4.5-4.7	

a: Munksgaard (2001), b: Turner (1992), c: Paucot (1997), d: Chiffolleau (1994)

The K_d -values calculated in this work are comparable with the data observed in other estuaries and mainly agree with the values reported by Munksgaard et al. (2001) for Australian estuarine and coastal waters (Tab. 4). The values follow the general sequence Fe>Pb>Co>Ni>Cd>Cu, which indicates the affinity of the respective element to the particulate form. This sequence approximately corresponds to the trends observed in other rivers systems stated as unpolluted like several Australian estuaries (Munksgaard et al., 2001). Estuaries with high pollution show a different order with respect to the contaminating metals, e.g. the Scheldt which is highly polluted with Cd and Cu features the sequence Cd>Cu> Ni (Paucot and Wollast, 1997).

In order to further investigate exchange processes between dissolved and particulate fraction, the calculated coefficients were correlated with the loads of SPM in the plume (Fig.5). Since for most elements and estuaries of this study no systematic trends and quite weak correlations could be observed, only clear results will be discussed.

Although the data shows scatter, the determined metals seem to have similar distributions in the surveyed estuaries. In the Siak, the Indragiri and the Batang Hari estuaries the K_d of Cd displays a positive correlation with the increasing particle load reflecting the desorption reactions occurring with rising salinity presumably caused by the complexation with Cl⁻ ions and the decreasing particle concentrations (Fig. 5c). For Fe and Cu an inverse relationship between K_d and SPM load can be observed in all estuaries (Fig. 5a+e). This may be caused by the “particle concentration effect” which is induced by the presence of colloidal forms and by proportionally to the SPM load increasing colloidal concentrations (Benoit et al., 1994). The same seems to be true for Cd (Rokan, Musi), for Pb and Ni (Rokan, Siak Indragiri) as well as for Co (Siak) since inverse relationships are also observed.

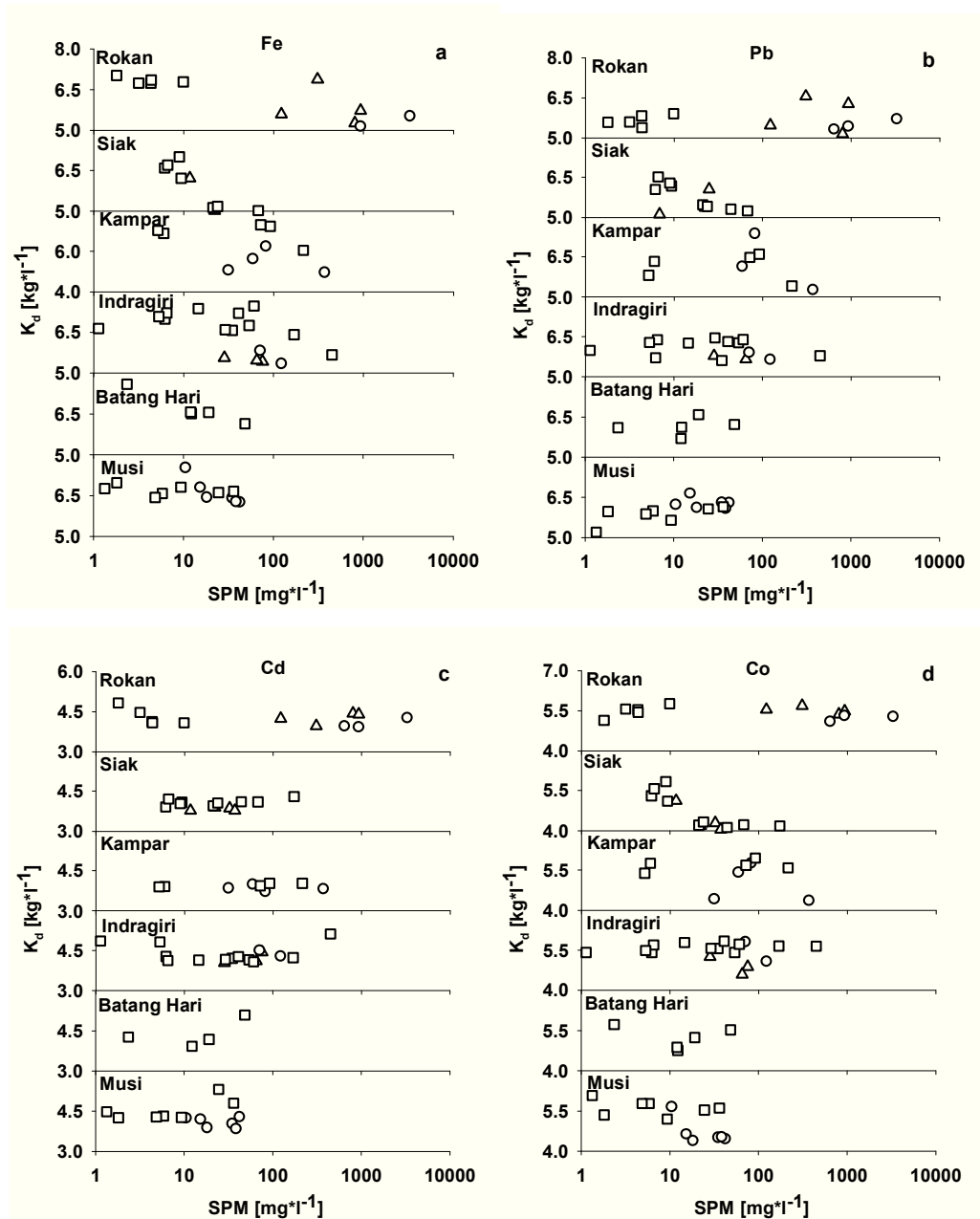


Fig. 5. Calculated log K_d -values vs. SPM load (log.-scale) (\triangle = March 2008, \circ = November 2008, \square = October 2009).

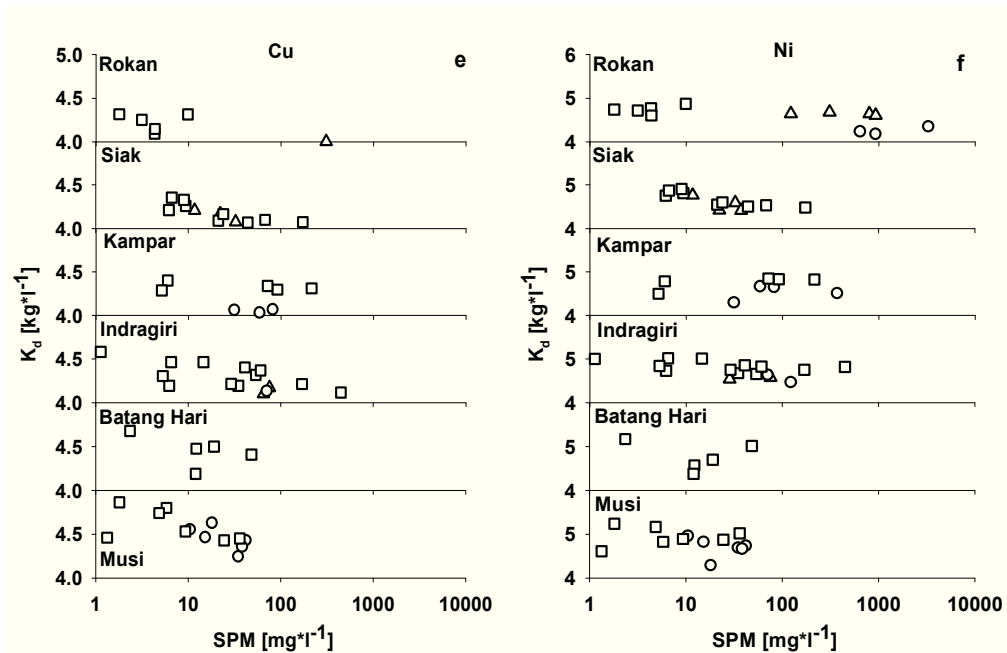


Fig. 5 (cont'd). Calculated log K_d -values vs. SPM load (log.-scale) (Δ = March 2008, \circ = November 2008, \square = October 2009).

4.5 Conclusion

Focussing on freshwater concentrations and modification processes during estuary mixing in tropical waters, this paper examines six trace metals in six river systems located on East Sumatra.

The surveyed rivers differ in their pH-, DOC- and SPM-values from each other. Due to the influence of large peat and swamp areas, the northerly located rivers hold low pH values, as well as high DOC and SPM concentrations. The pH and DOC values are comparable to other rivers strongly influenced by wetlands, like the Rio Negro. A substantial part of the DOC may, thus, consist of humic substances. Based on their characteristics, the Rokan, the Siak, the Kampar, and the Indragiri can be classified as blackwater rivers, while the Batang Hari and the Musi hold characteristics of whitewater rivers.

The northern rivers generally hold higher concentrations of dissolved trace metals. This is likely caused by the complexation with humic substances. On the other hand, particulate trace metals show comparatively similar concentrations. In general, the dissolved and particulate trace-metal concentrations in all rivers range within other tropic and unpolluted river systems. As to the dissolved phase, non-conservative behaviour can be observed for most metals in all of the estuaries surveyed, reflecting de- and adsorption as well as flocculation processes. However, while desorption reactions could be predominantly observed for Cd due to the

complexation with Cl⁻ ions, adsorption reactions occurred for all elements depending on the estuary. Flocculation of colloidal forms could be noticed for Fe, Pb, Cu, and Ni. In general, colloidal species seemed to play an important role in controlling the estuarine behaviour of the trace metals.

As to the SPM, most element concentrations were relatively stable over the salinity range, with changes in the concentration occurring mostly due to physical mixing. Only minor diversifications can be observed due to resuspension as well as adsorption and desorption reactions. This feature can be attributed to the low metal concentrations found in the estuaries, probably due to the low industrialisation on Sumatra.

Distribution coefficients (K_d) for metals between the particulate and dissolved phase followed the approximate order Fe>Pb>Co>Ni>Cd>Cu in all of the surveyed estuaries, which is a finding comparable to results reported for unpolluted estuaries. An inverse relation between K_d and SPM concentrations could partly be observed for the determined elements indicating the presence and relevance of colloidal species.

4.6 References

- Alkhatib, M., Jennerjahn, T.C., Samiaji, J., 2007. Biogeochemistry of the Dumai River estuary, Sumatra, Indonesia, a tropical blackwater river. *Limnology and Oceanography* 52, 2410-2417.
- Aucour, A.-M., Tao, F.-X., Seyler, P., Sheppard, S., Benedetti, M.F., 2003. The Amazon River: behaviour of metals (Fe, Al, Mn) and dissolved organic matter in the initial mixing at the Rio Negro/Solimões confluence. *Chemical Geology* 197, 271-285.
- Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J., Guerin, F., Masson, M., Robert, S., 2007. Budgets of Mn, Cd and Cu in the macrotidal Gironde estuary (SW France). *Marine Chemistry* 107, 433-448.
- Baeyens, W., Leermakers, M., De Gieter, M., Nguyen, H.L., Parmentier, K., Panutrakul, S., Elskens, M., 2005. Overview of trace metal contamination in the Scheldt estuary and effects of regulatory measures. *Hydrobiologia*, 540, 141-154.
- Balls, P.W., 1990. Distribution and composition of suspended particulate material in the Clyde estuary and associated sea lochs. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 30, 475-487.
- Baum, A., Rixen, T., Samiaji, J., 2007. Relevance of peat draining rivers in central Sumatra for riverine input of dissolved organic carbon into the ocean. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 73, 563-570.

- Benedetti, M.F., Mounier S., Filizola, N., Benaim, J., Seyler, P., 2003. Carbon and metal concentrations, size distributions and fluxes in major rivers of the Amazon basin. *Hydrological Processes* 17, 1363-1377.
- Benoit, G., Oktay-Marshall, S.D., Cantu, II, A., Hood, E.M., Coleman, C.H., Corapcioglu, M.O., Santschi, P.H., 1994. Partitioning of Cu, Pb, Ag, Zn, Fe, Al, and Mn between filter-retained particles, colloids, and solution in six Texas estuaries. *Marine Chemistry* 45, 307-336.
- Boyle, E.A., Edmond, J.M., Sholkovitz, E.R., 1977. The mechanism of iron removal in estuaries. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41, 1313-1324.
- Cenci, R.M., Martin, J.-M., 2004. Concentration and fate of trace metals in Mekong River Delta. *Science of the Total Environment* 332, 167-182.
- Chester, R., 2003. *Marine Geochemistry*. Oxford, Blackwell Science Ltd.
- Chiffoleau, J.-F., Cossa, D., Auger, D., Truquet, I., 1994. Trace Metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime. *Marine Chemistry* 47, 145-158.
- Dahlqvist, R., Andersson, K., Ingri, J., Larsson, T., Stolpe, B., Turner, D., 2007. Temporal variations of colloidal carrier phases and associated trace elements in a boreal river. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 5339-5354.
- Danielsson, L.G., Magnusson, B., Westerlund, S., Zhang, K., 1982. Trace metal determination in estuarine waters by electro-thermal AAS after extraction of dithiocarbamate complexes into Freon. *Analytica Chimica Acta* 144, 183-188.
- Dupré, B., Gaillardet, J., Rousseau, D., Allegre, C.J., 1996. Major and trace elements of river-borne material: the Congo Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 1301-1321.
- Edmond, J.M., Spivack, A., Grant, B.C., Ming-Hui, H., Zexiam, C., Sung, C., Xiushau, Z., 1985. Chemical dynamics of the Changjiang estuary. *Continental Shelf Research* 4, 17-36.
- Elbaz-Poulichet, F., Garnier, J.M., Guan, D.M., Martin, J.M., Thomas, A.J. 1996. The conservative behaviour of trace metals (Cd, Cu, Ni and Pb) and As in the surface plume of stratified estuaries: Example of the Rhone River (France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 42, 289-310.

- Ertel, J.R., Hedges, J.I., Devol, A.H., Richey, J.E., de Nazare, M., Ribeiro, G., 1986. Dissolved humic substances of the Amazon River system. *Limnology and Oceanography* 31, 739-754.
- Grabemann, I., Uncles, R.J., Krause, G., Stephens, J.A., 1997. Behaviour of turbidity maxima in the Tamar (U.K.) and Weser (F.R.G.) estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 45, 235-246.
- Harper, D.J., 1991. The distribution of dissolved cadmium, lead and copper in the Bristol Channel and the outer Severn estuary. *Marine Chemistry* 33, 131-143.
- Hatje, V., Payne, T.E., Hill, D.M., McOrist, G., Birch, G.F., Szymczak, R., 2003. Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: effects of pH, salinity and particle loading. *Environmental International* 29, 619-629.
- Hayes, M.O., 1975. Morphology of sand accumulation in estuaries: An introduction to the symposium, p. 3-22. In L.E. Cronin (ed.), *Estuarine Research, Volume II*. Academic Press, New York.
- Hiraide, M., Hiramatsu, S., Kawaguchi, H., 1994. Evaluation of humic complexes of trace metals in river water by adsorption on indium-treated XAD-2 resin and DEAE-Sephadex A-25 anion exchanger. *Analytical Chemistry* 348, 758-761.
- Jiann, K.-T., Wen, L.-S., Santschi, P.H., 2005. Trace metal (Cd, Cu, Ni, and Pb) partitioning, affinities and removal in the Danshuei River estuary, a macro-tidal, temporally anoxic estuary in Taiwan. *Marine Chemistry* 96, 293-313.
- Konhauser, K.O., Fyfe, W.S., Kronberg, B.I., 1994. Multi-element chemistry of some Amazonian waters and soils. *Chemical Geology* 111, 155-175.
- Kraepiel, A.M.L., Chiffoleau, J.-F., Martin, J.M., Morel, F.M.M., 1997. Geochemistry of trace metals in the Gironde estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 1421-1436.
- Kühler, I.L., Miekeley, N., Forsberg, B.R., 1994. Molecular mass distributions of dissolved organic carbon and associated metals in waters from Rio Negro and Rio Solimões. *Science of the total Environment* 156, 207-216.
- Laumonier, Y., 1997. *The vegetation and physiography of Sumatra*. Kluwer Academic Publishers, 215 pp.
- Lewis Jr., W.M., Saunders III, J.F., 1989. Concentration and transport of dissolved and suspended substances in the Orinoco River. *Biogeochemistry* 7, 230-240.

Lukman, M., 2012. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments, suspended particulate matter and waters from the Siak River System, estuary and coastal area of Sumatra, Indonesia. Dissertation, online, University Bremen.

Lyvén, B., Hassellöv, M., Turner, D.R., Haraldsson, C., Andersson, K., 2003. Competition between iron- and carbon-based colloidal carriers for trace metals in a freshwater assessed using flow field-flow fractionation coupled to ICP-MS. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 3791-3802.

Mantoura, R.F.C., Dickson, A., Riley, J.P., 1978. The complexation of metals with humic materials in natural waters. *Estuarine and Coastal Marine Science* 6, 387-408.

Martinez, G., Senior, W., Marquez, A., 2006. Heavy metal speciation in the surface water dissolved fraction of the low watershed and plume of the Manzanares River, Sucre State, Venezuela. *Ciencias Marinas* 32, 239-257.

Milliman, J.D., Farnsworth, K.L., Albertin, C.S., 1999. Flux and fate of fluvial sediments leaving large islands in the East Indies. *Journal of Sea Research* 41, 97-107.

Moore, S., Gauci, V., Evans, C.D., Page, S.E., 2011. Fluvial organic carbon losses from a Bornean blackwater river. *Biogeosciences* 8, 901-909.

Mora, A., Alfonso, J.A., Sanchez, L., Calzadilla, M., Silva, S., LaBrecque, J.J., Azocar, J.A., 2009. Temporal variability of selected dissolved elements in the lower Orinoco River, Venezuela. *Hydrological Processes* 23, 476-485.

Munksgaard, N.C., Parry, D.L., 2001. Trace metals, arsenic and lead isotopes in dissolved and particulate phase of North Australian coastal and estuarine seawater. *Marine Chemistry* 75, 165-184.

Olivie-Lauquet, G., Allard, T., Benedetti, M., Muller, J.-P., 1999. Chemical distribution of trivalent iron in riverine material from a tropical ecosystem: a quantitative EPR study. *Water Research* 33, 2726-2734.

Paucot, H., Wollast, R., 1997. Transport and transformation of trace metals in the Scheldt estuary. *Marine Chemistry* 58, 229-244.

Paulson, A.J., Feely, R.A., Curl, H.C., Jr., Tennant, D.A., 1989. Estuarine transport of trace metals in a buoyant riverine plume. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 28, 231-248.

- Perillo, G.M.E., 1995. Definitions and geomorphological classifications of estuaries, p. 17-47. In G.M.E. Perillo (ed.), *Geomorphology and Sedimentology of Estuaries*, *Developments in Sedimentology* 53. Elsevier Science, Amsterdam, the Netherlands.
- Pokrovsky, O.S., Schott, J., 2002. Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia). *Chemical Geology* 190, 141-179.
- Powell, R.T., Wilson-Finelli, A., 2003. Importance of organic Fe complexing ligands in the Mississippi River plume. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 58, 757-763.
- Rixen, T., Baum, A., Pohlmann, T., Balzer, W., Samiaji, J., Jose, C., 2008. The Siak, a tropical black water river in central Sumatra on the verge of anoxia. *Biogeochemistry* 90, 129-140.
- Seyler, P.T., Boaventura, G.R., 2003. Distribution and partition of trace metals in the Amazon basin. *Hydrological Processes* 17, 1345-1361.
- Shiller, A.M., Boyle, E.A., 1991. Trace elements in the Mississippi River delta outflow region: behaviour at high discharge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 3241-3251.
- Sholkovitz, E.R., 1976. Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40, 831-845.
- Sholkovitz, E.R., 1978a. The removal of dissolved humic acids and iron during estuarine mixing. *Earth and Planetary Science Letters* 40, 130-136.
- Sholkovitz, E.R., 1978b. The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co, and Cd during estuarine mixing. *Earth and Planetary Science Letters* 41, 77-86.
- Siegel, H., Stottmeister, I., Reissmann, J., Gerth, M., Jose, C., Samiaji, J., 2009. Siak River system – East-Sumatra: characterisation of sources, estuarine processes, and discharge into the Malacca Strait. *Journal of Marine Systems* 77, 148-159.
- Sultan, K., Shazili, N.S., Pfeiffer, S., 2011. Distribution of Pb, As, Cd, Sn, and Hg in soil, sediment and surface water of the tropical river watershed, Terengganu (Malaysia). *Journal of Hydro-environment Research* (article in press), 1-8.
- Suratman, S., Hang, H.C., Shazili, N.A.M., Mohd Tahir, N., 2009. A preliminary study of the distribution of selected trace metals in the Besut Rivers basin, Terengganu, Malaysia. *Bulletin of the Environmental Contamination and Toxicology* 82, 16-19.

- Syvitski, J.P.M., Vörösmarty, C.J., Kettner, A.J., Gree, P., 2005. Impact of humans on the flux of terrestrial sediment to the global coastal ocean. *Science* 308, 376-380.
- Town, R.M., Filella, M., 2002. Size fractionation of trace metal species in freshwaters: implications for understanding their behaviour and fate. *Reviews in Environmental Science & Biotechnology* 1, 277-292.
- Turner, A., Mawji, E., 2005. Hydrophobicity and reactivity of trace metals in the low-salinity zone of a turbid estuary. *Limnology and Oceanography* 50, 1011-1029.
- Turner, A., Millward, G.E., Schuchardt, B., Schirmer, M., Prange, A., 1992. Trace metal distribution coefficients in the Weser Estuary (Germany). *Continental Shelf Research* 12, 1277-1292.
- Viers, J., Dupré, B., Polve, M., Schott, J., Dandurand, J.-L., Braun, J.-J., 1997. Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon): comparison between organic-poor and organic-rich waters. *Chemical Geology* 140, 181-206.
- Waeles, M., Tanguy, V., Lespes, G., Riso, R.D., 2008. Behaviour of colloidal trace metals (Cu, Pb, and Cd) in estuarine waters: an approach using frontal ultrafiltration (UF) and stripping chronopotentiometric methods (SCP). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 80, 538-544.
- Wen, L.-S., Santschi, P., Gill, G., Paternostro, C., 1999. Estuarine trace metal distributions in Galveston Bay: importance of colloidal forms in the speciation of the dissolved phase. *Marine Chemistry* 63, 185-212.
- Wen, L.-S., Santschi, P.H., Warnken, K.W., Davison, W., Zhang, H., Li, H.-P., Jiann, K.-T., 2011. Molecular weight and chemical reactivity of dissolved trace metals (Cd, Cu, Ni) in surface waters from the Mississippi River to Gulf of Mexico. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 92, 649-658.
- Wen, L.-S., Warnken, K.W., Santschi, P.H., 2008. The role of organic carbon, iron, and aluminium oxyhydroxides as trace metal carriers: comparison between the Trinity River and the Trinity River Estuary (Galveston Bay, Texas). *Marine Chemistry* 112, 20-37.
- White, W.M., 1997. *Geochemistry*. Online published: <http://www.geo.cornell.edu/geology/classes/geo455/Chapters.HTML>
- Windom, H., Smith, R., Jr., Rwalinson, C., 1988. Trace metal transport in a tropical estuary. *Marine Chemistry* 24, 293-305.

Zhang, J., 1995. Geochemistry of trace metals from Chinese river/estuary systems: an overview. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 41, 631-658.

Zwolsman, J.J.G., Van Eck, B.T.M., Van Der Weijden, C.H., 1997. Geochemistry of dissolved trace metals (cadmium, copper, zinc) in the Scheldt estuary, southwestern Netherlands: impact of seasonal variability. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 1635-1652.

Zwolsman, J.J.G., Van Eck, G.T.M., 1993. Dissolved and particulate trace metal geochemistry in the Scheldt estuary, S.W. Netherlands (water column and sediments). *Netherlands Journal of Aquatic Ecology* 27, 287-300.

Zwolsman, J.J.G., Van Eck, G.T.M., 1999. Geochemistry of major elements and trace metals in suspended matter of the Scheldt estuary, southwest Netherlands. *Marine Chemistry* 66, 91-111.

5 The Distribution of Colloidal Trace Metals in Tropical Estuaries of Eastern Sumatra

Björn Bach, Wolfgang Balzer

*Marine Chemistry Working Group, Department of Biology/Chemistry, University of Bremen,
Leobener Straße, 28359 Bremen, Germany*

Abstract

The distribution of dissolved organic carbon (DOC) and dissolved trace metals (TM; Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb) between three colloidal fractions and the truly dissolved phase has been determined in four Sumatran blackwater rivers and one whitewater river as well as in their estuaries. The colloidal material has been separated using cross-flow ultra filtration systems with varying cut-off sizes (30 kDa, 10 kDa, 5 kDa). The colloidal fractions of the blackwater rivers hold up to 90% of the DOC, whereas up to 70% are found in the truly dissolved phase of the whitewater river. Distinctive percentages of all dissolved TM reside in the colloidal size ranges of the blackwater rivers, which can be attributed to the complexation by humic substances. On the other hand, the colloidal TM distribution of the whitewater river seems to be largely influenced by Fe-oxyhydroxides. Fluctuating concentrations of DOC as well as dissolved trace metals between the colloidal fractions and the truly dissolved phase can be observed in all estuarine mixing zones and are generated by the flocculation and the degradation of colloidal material. The calculated K_c -values follow the approximate order Fe>Cu>Pb>Co>Ni>Cd in all rivers, which is close to humic-metal-stability sequences. This implies that the TM-capacity of the colloidal size range is largely controlled by humic substances in these waters.

Keywords: blackwater; humic substances; trace metals; estuary; colloid

5.1 Introduction

The partition between different physical phases strongly affects the behaviour, transport and bioavailability of trace metals in river systems. In order to examine the speciation of trace metals in natural waters, they have traditionally been divided into the operationally defined filter passing dissolved ($< 0.45\mu\text{m}$) and the filter retained particulate ($> 0.45\mu\text{m}$) phase. This procedure leads to the inclusion of the colloidal phase within the dissolved pool (e.g. Sañudo-Wilhelmy et al., 1996). The colloidal phase is defined in a range between 1KDa and $0.45\mu\text{m}$ and consists of organic and mineral micro particles. Several laboratory experiments (e.g. Sholkovitz, 1976) and field studies (e.g. Benoit et al., 1994) have revealed the importance of the colloidal range in the behaviour of trace metals during mixing of river and seawater due to their abundance and sorption capacities.

Trace metals in natural waters are to a great extent influenced by the complexation with organic ligands. A significant part of the dissolved organic carbon (DOC; $< 0.45\mu\text{m}$) in river and estuarine waters can be colloidal, as observed in various studies, e.g. in the Venice Lagoon (Martin et al., 1995), the Galveston Bay (Wen et al., 1999) and the Thurso estuary (Batchelli et al., 2009). In these studies, 18% - 68% of the DOC is located in the colloidal phase. It has been shown that a substantial fraction of trace metals in estuarine waters can be associated with colloidal organic carbon (e.g. Sañudo-Wilhelmy et al., 1996; Wen et al., 1999). In river, that are strongly influenced by wetlands, like the Amazon and its tributaries, up to 60-70% of the organic carbon located in the truly dissolved phase ($< 1\text{kDa}$) and the colloidal range may consist of humic substances (Ertel et al., 1986). In the adjacent wetlands up to 80-90% of the DOC may consist of humic substances (Moran et al., 1990; Thurman, 1985). Humic substances are known to act as strong ligands for trace metals (e.g. Ertel et al., 1986; Sholkovitz, 1976). In rivers that derive high inputs of DOC, the trace-metal behaviour may, thus, be controlled to a great extent by the distribution of humic substances.

In various studies, the determination of interactions between organic carbon and trace metals in the total dissolved, the colloidal and the truly dissolved phases have been carried out by separating the colloidal material based on its size or molecular weight. For this purpose, the use of cross-flow-ultrafiltration systems has been proved very useful (e.g. Sañudo-Wilhelmy et al., 1996; Wells et al., 2000; Wen et al., 2011). Despite some limitations like varying cut-off size, membrane-fouling, molecule-breakthrough and an ongoing discussion about the optimal concentration factor, these systems provide powerful tools in the study of colloids (e.g. Dai et al., 1998; Guo et al., 2000; Gustafsson et al., 1996; Schlosser and Croot, 2008).

However, the usage of these systems requires the assignment of strict sampling protocols as well as carefulness during the procedure in order to obtain useful data.

This work is focused on the five streams Rokan, Siak, Kampar, Indragiri, and Musi located in the eastern part of Central Sumatra. The drainage basins of these rivers are characterized by wide peat and swamp areas, whereby the rivers derive large amounts of DOC (e.g. Baum et al., 2007).

The purpose of this study is to investigate the distribution and the complexation of selected trace metals (Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb) in the colloidal-size range as well as exchange processes with rising salinity in humic rich estuaries via cross flow ultra filtration analyses.

5.2 Study Area

The sources of the five rivers are located at the eastern flank of the Barisan Mountain Range on West Sumatra from where they traverse towards the eastern coast and finally discharge into the Straits of Malacca and the northern Java Sea (Fig.1). The lengths of the streams, including source rivers, are as follows: Rokan 330 km, Siak 370 km, Kampar 350 km, Indragiri 380 km, Batang Hari 775 km, and Musi 750 km. The catchment areas are characterized by tropical peat and bog soils (c.f. Lukman, 2010), with exception of the Musis catchment where the soils are sandier (Laumonier, 1997). The Siak has a catchment area of 11,500 km² and flow rates of 99 m³s⁻¹ (Sept.) to 642 m³s⁻¹ (Mar.) (Baum et al., 2007). Especially the northerly streams (Rokan, Siak, Kampar, Indragiri) receive high DOC inputs due to the large peat areas and high rainfalls. The pH-values of the northern rivers lie within a range of 4-6, while the Musi holds pH-values of around 7. Based on their colour, pH-values, and DOC concentrations, the Rokan, the Siak, the Indragiri, and the Kampar may be classified as blackwater rivers, while the Musi holds characteristics of a whitewater river (Bach et al., unpublished; Baum et al., 2007).

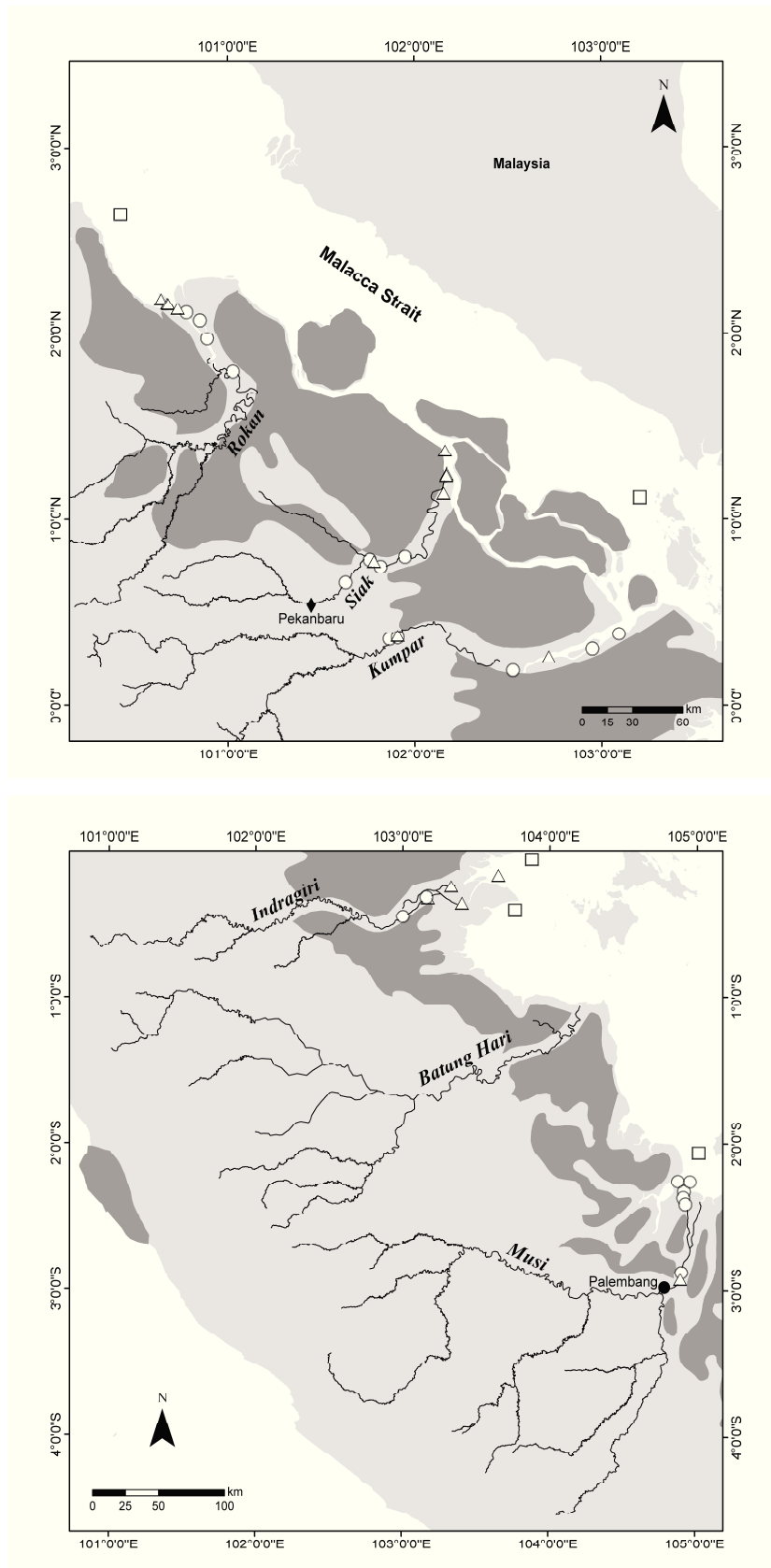


Fig. 1. Map of the sampling stations in the Rokan, the Siak, the Kampar, the Indragiri, and the Musi (\triangle = March 2008, \circ = November 2008, \square = October 2009; A. Baum, ZMT).

5.3 Methods and Materials

5.3.1 Sample Collection

Three cruises were carried out in March 2008, November 2008, and October 2009, respectively, covering the fresh- and seawater sections of the estuaries as well as adjacent coastal areas. Some estuarine transects do not cover the complete salinity gradients due to inappropriate sampling conditions.

Sample collection and handling have been carried out using cleaned equipment entirely, and under rigorous precautions to avoid contaminations. All equipment and samples were stored in LDPE zip-bags. Water samples were collected by hand from about 30 cm depth into acid-cleaned 2l LDPE bottles, stored at around 6 °C and filtered within 24 h of sampling. For the filtration acid-cleaned and high purity-water (HPW) -rinsed 0.4 µm pre-weighted polycarbonate Nucleopore filters (47 mm) in pre-cleaned polycarbonate filter holders were used. Filtered water samples were collected in 1L acid-cleaned LDPE bottles and stored at around 6 °C until ultra filtration. Subsamples of filtered water were collected into 250 ml acid-cleaned LDPE bottles and acidified with sub-boiled 65% nitric acid to about pH 2. Subsamples for DOC-analyses were taken into pyrolyzed 10ml glass ampoules and acidified with 20% phosphoric acid to about pH 2.

5.3.2 Ultrafiltration

The pre-filtered (< 0.45 µm) water samples were processed as soon as possible by three cross-flow-filtration systems with nominal molecular weight cut-offs of 30 kDa, 10 kDa, and 5 kDa respectively (Vivaflow, Satorius Stedim). Prior to the first use, cleaning and conditioning have been carried out by cycling with 1L HCL (1%) and 1L EDTA (10mM) for about 30 min. as well as flushing with 1L HPW before the cleaning procedure and in between each step (Schlosser and Croot, 2008).

With respect to the high colloid load, the ultrafiltration procedure was carried out in cascade (sequential) formation in order to reduce the sorption of colloids to the membrane (Lead et al., 1997; Waeles et al., 2008). The units were operated in the regular concentration mode. The samples were concentrated from an initial volume of approximately 600-1000ml to a final volume of 125ml respectively; concentration factors (CF) in the range of 5-9 were achieved. These CFs have been chosen based on the high colloidal load and being aware of potential problems like membrane-fouling, molecule-breakthrough as well as incomplete colloid separation (e.g. Dai et al., 1998; Guo et al., 2000; Hassellöv et al., 2007; Schlosser and Croot,

2008; Wen et al., 1996). In between each sample, cleaning and conditioning has been carried out by flushing the cartridges with 50 ml HPW and sample water (Dai et al., 1998; Hassellöv et al., 2007). In order to obtain a complete collection of the retentates and permeates, the cartridges were pumped to dryness after the retentate reached the desired volume. Samples for trace metals and DOC were collected, acidified, and stored (s. section 3.1).

Ultrafiltration units from different manufacturers may provide different effective molecular weight cut-offs despite being equally size-rated (e.g. Buessler et al., 1996; Guo et al., 2000; Gustafsson et al., 1996; Hassellöv et al., 2007). In addition, the effective molecular weight cut-off between laboratory tests and natural samples as well as under different operation conditions may vary and can change during the operation due to aging and fouling processes of the membrane (Buessler et al., 1996; Gustafsson et al., 1996; Wilding et al., 2004). Being conscious of the above mentioned potential problems we operationally defined the different size fractions as follows: the filtrate $< 0.45\mu\text{m}$ is called “total dissolved” phase, the <5 kDa-filtrate is called the “truly dissolved” phase (TDS). The colloidal fractions are named 30 kDa (30 kDa – $0.45\mu\text{m}$), 10 kDa (10 – 30 kDa) and 5 kDa (5 - 10 kDa). Dissolved organic carbon ($> 0.45 \mu\text{m}$) is named DOC. Colloidal organic carbon (5 kDa – $0.45 \mu\text{m}$) is named COC and is a part of the DOC.

In order to estimate contamination or loss during the filtrations processes, mass balances have been calculated for all samples by dividing the sum of the four fractions by the concentration of the pre-filtered subsample (e.g. Dai et al., 1995a,b; Guo et al., 2000). The mass balances achieved for DOC and trace metals for some samples of this study probably indicate contaminations in case of positive deviations as well as losses in case of negative deviations. Responsible for these deviations may be inaccuracies which could have occurred during the sampling, filtration, extraction or analytical procedures and propagated due to the use of five separated subsamples. Considering these various factors, mass balances with deviations less than 30% may be acceptable. However, samples with a deviation lesser than 50% are included in the data set since most concentrations of the corresponding fractions show systematic changes with rising salinity (for mass balance values see appendix). The concentrations in the colloidal fractions have been calculated by using the CF as well as the analyt concentrations in retentate and permeate (e.g. Dai et al., 1998).

5.3.3 Sample Analysis

All laboratory handling and analysis were carried out in a class 1000 clean room laboratory equipped with class 100 cleanbenches. High purity water ($> 18 \text{ M}\Omega$) was obtained from a

“Milli-Q-Plus” water purification system (Millipore). Nitric acid (analytical grade, Merck) has been sub-boiled. Filtered water samples were digested via UV-radiation for 120 min, additionally 25% concentrated suprapure hydrogen peroxide (Merck) was added. Removal of the salt matrix and pre-concentration were carried out using an extraction/back-extraction procedure modified from Danielsson et al. (1982) (For details see Bach et al., unpublished). A double-focusing magnetic-sector-field ICP-MS (Element 2, Thermo Scientific) was used for the analyses of Cd, Co, Cu, Fe, Ni, and Pb in the digested and extracted samples. Results below the detection limits have been set to zero in order to calculate the concentrations in the colloidal fractions. The accuracy of all used methods have been successfully tested using standard reference materials from the National Research Council of Canada (CASS-4, SLEW-3, SLRS-5). Our replicated measurements are in good agreement with the certified values (relative differences <20%). DOC-data was taken with kind permission from Balzer et al., unpublished. DOC analyses have been carried out at the Leibnitz-Zentrum für Marine Tropenökologie (Bremen) by using an Apollo 9000 DOC-Analyser. Salinity was measured in the field by using a WTW Tetra Con 325-3 instrument.

5.4 Results and Discussion

5.4.1 Organic Carbon

5.4.1.1 Distribution in the Rivers

In the northern rivers (Rokan, Siak, Kampar, Indragiri) colloidal organic carbon 5 kDa – 0.45 μm (COC) accounts for a major part of the DOC < 0.45 μm (Fig.2), whereby the 30 kDa and the 5 kDa fractions hold the highest concentrations of COC. The percentages of the DOC in the TDS are below 40%. In the southern river Musi, the percentage of COC is lower since up to 70% of the DOC is located in the TDS. Seasonal and intra seasonal differences of the DOC distribution are at hand in all rivers but mostly low.

These results are comparable to the DOC distributions of other organic-rich and –poor rivers in the humid tropics. The high COC percentage in the northern rivers is a well known feature of blackwater rivers and has, for example, been observed in the Rio Negro and its tributaries (Benedetti, et al., 2003; Eyrolle et al., 1996; K uchler et al., 1994) as well as in blackwater rivers in Cameroon (Viers et al., 1997). As described in these studies, the high COC percentages may be attributed to the input of humic compounds derived from the peatlands. The DOC <5 kDa may consist of humic and fulvic acids as well as simple organic

compounds, while the DOC >5 kDa may comprise to a large extent of humic acids (Benedetti, et al., 2003; Ertel., 1986). The substantial percentage of COC in the fractions > 30 kDa is in contrast to the COC distribution of the Rio Negro, where the major part was found in the fraction 1-10 kDa (Küchler et al., 1994). However, similar distributions have been reported for small blackwater rivers like the Megong (Cameroon; Viers et al., 1997) and the tributaries of the Rio Negro (Eyrolle et al., 1996). The lower COC percentage in the Musi is typical for organic-poor rivers in the humid tropics, and has also been observed in the whitewater river Rio Solimões (Benedetti et al., 2003) as well as in other organic-poor rivers in Cameroon (Viers et al., 1997) and the Amazon basin (Eyrolle et al., 1996;). These findings can be explained by the sandier catchment and an accompanying lower input of humic substances. The different seasonal distribution and concentration observed in the rivers are likely to arise from varying precipitation and flow rates by which different sources of DOC can be opened up due to altered flow paths (Steinberg, 2003). Matching conclusions were drawn for the Kalix river, where alike variations have been observed (Dahlqvist et al., 2007). The intra seasonal fluctuations of DOC between the colloidal fractions and the TDS in all rivers may be caused by additional DOC input from tributaries or by dynamic exchange processes like flocculation and degradation. Similar processes have been observed in the Rio Negro and can be induced by the mixing with the waters of tributaries (flocculation) and by UV-irradiation (degradation) (Benedetti et al., 2003; Mounier et al., 1998; Patel et al., 1999).

5.4.1.2 Estuarine Behaviour

The total DOC concentrations decrease during the mixing of fresh and seawater in all estuaries. DOC in the 30 kDa and the 10 kDa fractions show conservative decreases in the Siak, the Kampar, and the Musi as well as non-conservative removals in the low-salinity regions of Rokan and Indragiri. In contrast DOC in the 5 kDa and the TDS increase in all estuaries (Fig.2). The non-conservative removal may be primarily caused by flocculation. The flocculation of colloidal material during estuarine mixing is a well known feature and may be induced by the rising ionic strength, which causes the colloid stabilising layers to collapse. (e.g., Boyle et al., 1977, Sholkovitz, 1976).

The increase of the 5 kDa and the TDS fractions and the accompanying decrease of the 30 kDa and 10 kDa fractions may point out to deflocculation processes. At salinities >10, deflocculation processes may as well affect the 5 kDa fractions. Similar processes have been observed in the Rhone (Dai et al., 1995a), the Narragansett Bay (Wells et al., 2000), and the Galveston Bay (Wen et al., 1999). It is assumed that photochemical or microbiological

degradation may be responsible for these processes (Wells et al., 2000). Thus, the removal of the 30 kDa and 10 kDa fractions in the Rokan and the Indragiri may be the result of flocculation as well as deflocculation processes.

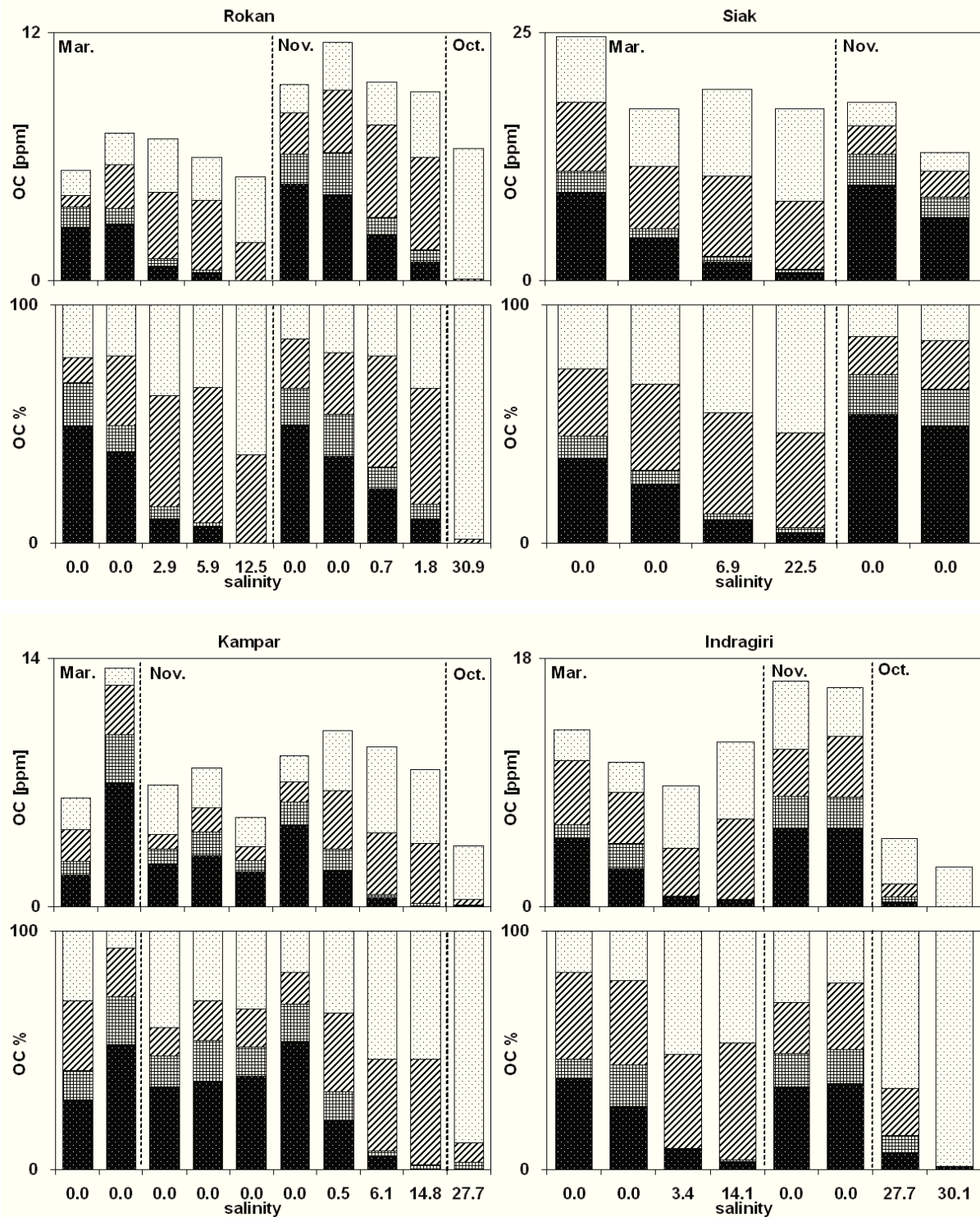


Fig. 2. Organic carbon concentrations and percent distributions in three colloidal fractions and the truly dissolved fraction at different salinities in five rivers on east-Sumatra during different seasons (30 kDa: black with white dots, 10 kDa: grid, 5 kDa: dashed, TDS: white with black dots; data from Balzer et al., unpublished).

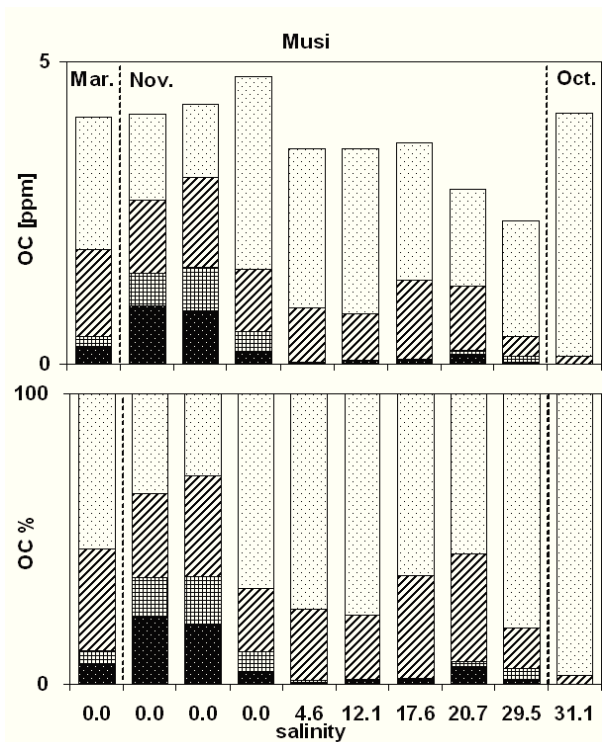


Fig. 2 (cont'd). Organic carbon concentrations and percent distributions in three colloidal fractions and the truly dissolved fraction at different salinities in five rivers on east-Sumatra during different seasons (30 kDa: black with white dots, 10 kDa: grid, 5 kDa: dashed, TDS: white with black dots; data from Balzer et al., unpublished).

5.4.2 Colloidal Trace-Metal Distribution in the Rivers

The rivers show relatively similar distributions of the determined metals. In all rivers, the metals reside to a substantial extent in the colloidal range between 0.45 μm and 5 kDa.

In comparison with each other, the metals show different distributions among the three colloidal fractions and the TDS. Fe and Pb hold their highest concentration in the 30 kDa fraction (Fig. 3+4). With few exceptions, Cd resides to a significant part in the TDS (Fig. 5). The distribution of Co and Ni varies among all fractions (Fig. 6+7). Both elements may hold their highest concentrations in the 30 kDa and 5 kDa fraction as well as the TDS. Cu holds the highest concentrations in the 30 kDa and the 5 kDa fractions (Fig. 8). All trace metals show slightly varying seasonal and intra seasonal distributions.

The high percentages of metals bound in the colloidal fractions are a typical feature of organic-rich rivers. Matching observations have been made for the Rio Negro and its tributaries (Benedetti et al., 2003; Eyrolle et al., 1996; Kuchler et al., 1994) as well as for several rivers in Cameroon (Viers et al., 1997). The rivers in these studies hold higher concentrations of Cd, Co, Cu, Fe, and Ni in the colloidal range than in the TDS. This can be

attributed to the formation of complexes with humic substances. Corresponding processes most likely causes the substantial percentages of colloidal trace metals in the rivers on Sumatra.

The different distributions of the metals seem to be largely related to their affinity for humic substances. The high concentrations of Fe in the 30 kDa fractions are in agreement with data about organic-rich rivers in Cameroon (Dupré et al., 1999) as well as in the Amazon (Eyrolle et al., 1996) and the Orinoco (Mora et al., 2009) basins. This distribution can be explained under the assumption that up to 95% of the dissolved Fe in blackwater rivers can be complexed with humic substances, whereby a large portion may be bound to macromolecules in fractions > 100 kDa (Dupré et al., 1999; Mora et al., 2009; Olivié-Lauquet et al., 1999). This can be enhanced by the tendencies of Fe to form oxy-hydroxides, which may apply especially to the Musi due to the lower concentrations of DOC (e.g. Boyle et al. 1977; Olivié-Lauquet et al., 1999; Sholkovitz, 1976). The relatively similar distribution of Fe and Pb may be attributed to the affinity of Pb for Fe bearing colloids as well as for humic substances (Doucet et al., 2007; Liu et al., 2000; Wen et al., 1999). Thus, Pb in the organic-poor Musi may mainly be bound to Fe-Hydroxides, while Pb in the blackwater rivers of this study is probably bound to a great extent to humic substances, this may be enhanced by the low pH-values (Lyvén et al., 2003). Similar conclusions have been drawn for organic-rich rivers in Cameroon (Viers et al., 1997) and Russia (Pokrovsky, et al., 2002). The comparably low concentration of Cd in the colloidal fractions is most likely related to its low affinity for humic substances and particulate surfaces (Sañudo-Wilhelmy et a., 1996; Sholkovitz, 1978; Wen et al., 2011). The, compared with Cd, higher percentages of Co in the colloidal fractions may be explained by the somewhat higher stability of Co with humic substances (Lyvén et al., 2003; Mantoura et al., 1978). Despite their relatively low affinity for humic substances, both elements (Cd, Co) may be bound substantially to organic colloids in blackwater rivers (Pokrovsky et al., 2002; Viers et al., 1997). As for Pb, this can be assisted by lower pH-values (Lyvén et al., 2003). The distinct colloidal fractions of Ni and Cu are in agreement with results reported for blackwater rivers in the Amazon area (Eyrolle et al., 1996; Küchler et al., 1994) as well as in Cameroon (Viers et al., 1997). Ni and Cu are known to form strong complexes with organic ligands, especially with humic substances (e.g. Shank et al., 2006; Viers et al., 1997; Wen et al., 1999, 2011). A competition between high and low molecular weight ligands influences their distribution among the colloidal fractions and the TDS (Wen et al., 1999). The, compared to Ni, slightly higher colloidal percentages of Cu can be related to its greater affinity to humic than fulvic acids (Lyvén et al., 2003; Town et al., 1993). Ni, on

the other hand, possesses a greater affinity to fulvic acids (Lyvén et al., 2003). The substantial percentage of both elements in the 30 kDa fractions contrasts with the reports of other organic-rich rivers. For example, in rivers in the Amazon area (Eyrolle et al., 1996; Kùchler et al., 1994) as well as in Russia (Pokrovsky et al., 2002), Ni and Cu are mostly bound in fractions < 10 kDa. Our data of both elements, however, is in agreement with the distribution of DOC. Ni and Cu seem to be controlled to a great extent by humic macromolecules as observed for Fe.

The different seasonal and intra seasonal distributions of the trace metals among the fractions are probably linked to their varying absolute concentrations as well as to the different concentrations and distributions of DOC (s.a.). Fluctuating distributions of trace metals (Fe, Al) have also been observed in the mixing zone of the Rio Negro and the Rio Solimões due to the different characteristics of the rivers (Aucour et al., 2003; Benedetti et al., 2003). Still, since exchange processes of DOC between different fractions may as well take place inside a river, as observed in the Rio Negro (Mounier et al., 1998), it is most likely that they influence the fluctuation of the trace metals. Our data supports such processes.

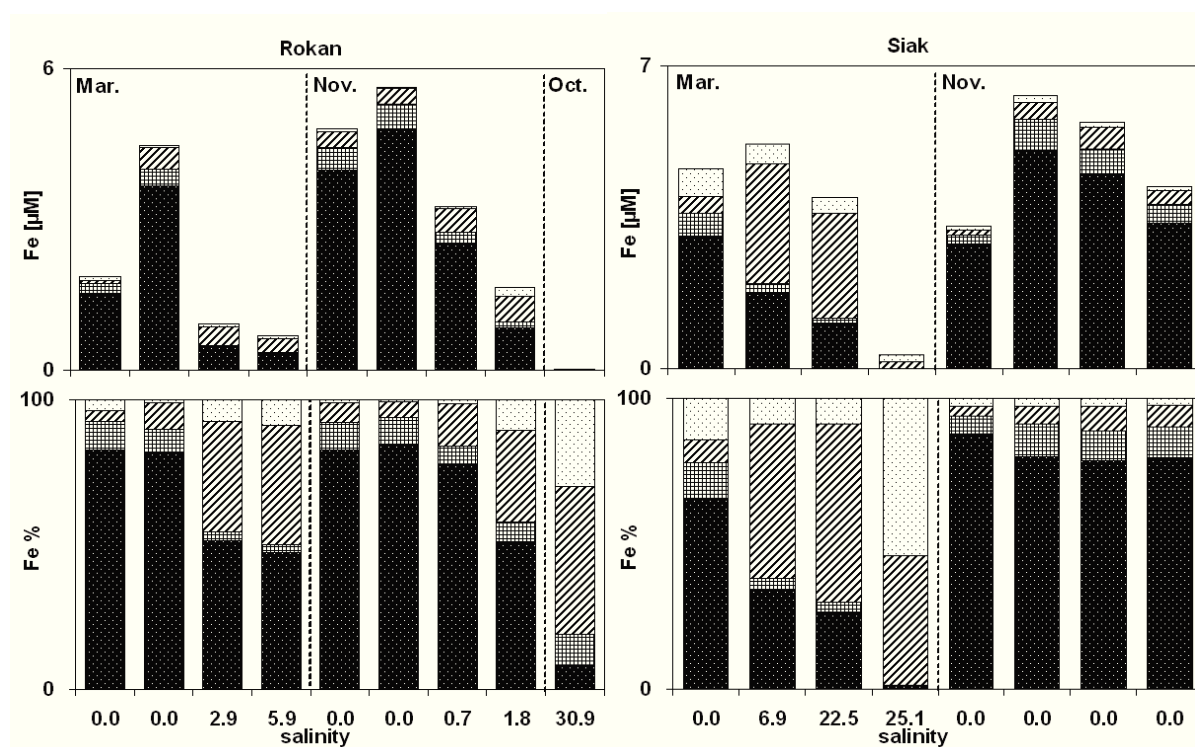


Fig. 3. Fe concentrations and percental distributions in three colloidal fractions and the truly dissolved fraction at different salinities in five rivers on east-Sumatra during different seasons (30 kDa: black with white dots, 10 kDa: grid, 5 kDa: dashed, TDS: white with black dots).

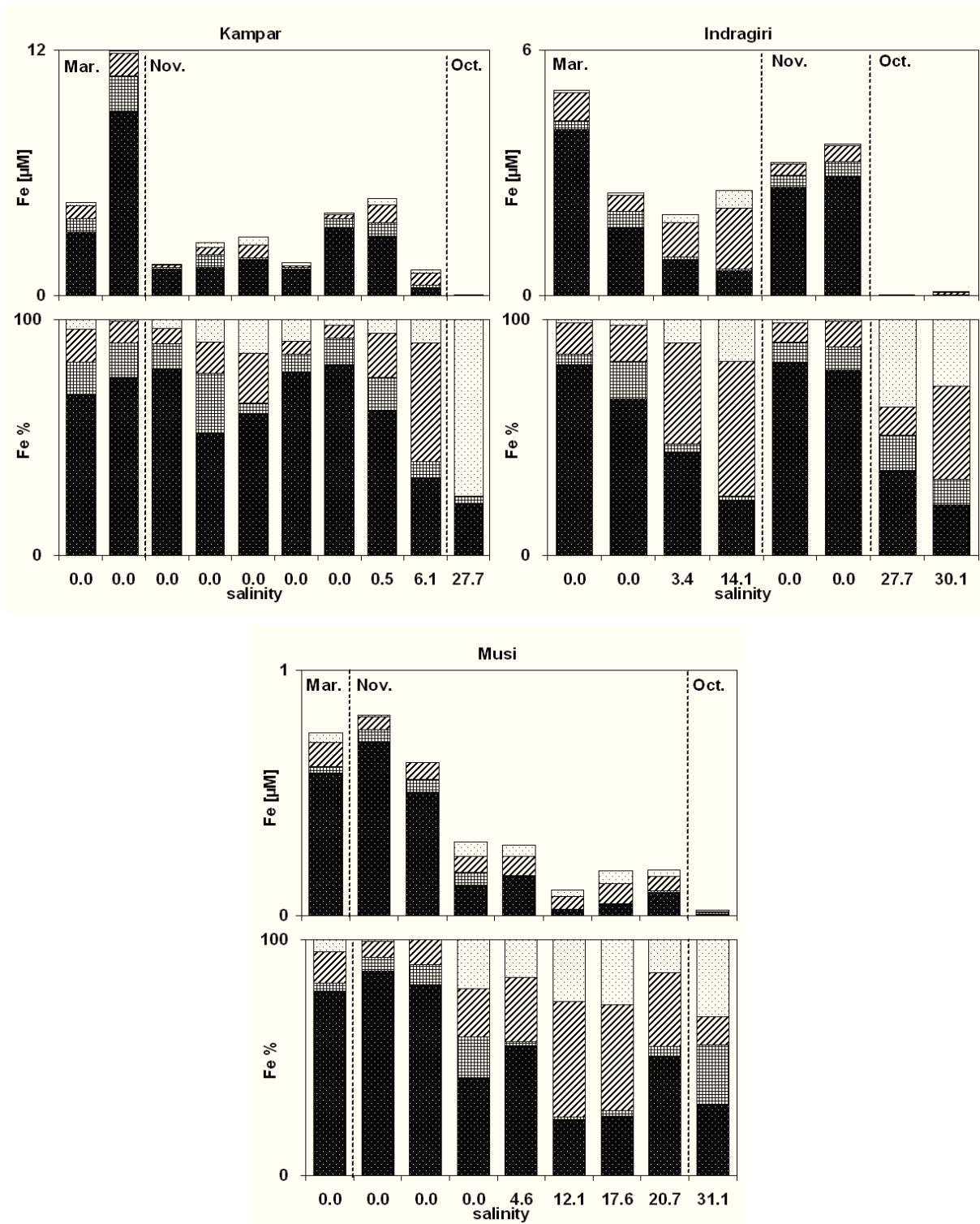


Fig. 3 (cont'd). Fe concentrations and percental distributions in three colloidal fractions and the truly dissolved fraction at different salinities in five rivers on east-Sumatra during different seasons (30 kDa: black with white dots, 10 kDa: grid, 5 kDa: dashed, TDS: white with black dots).

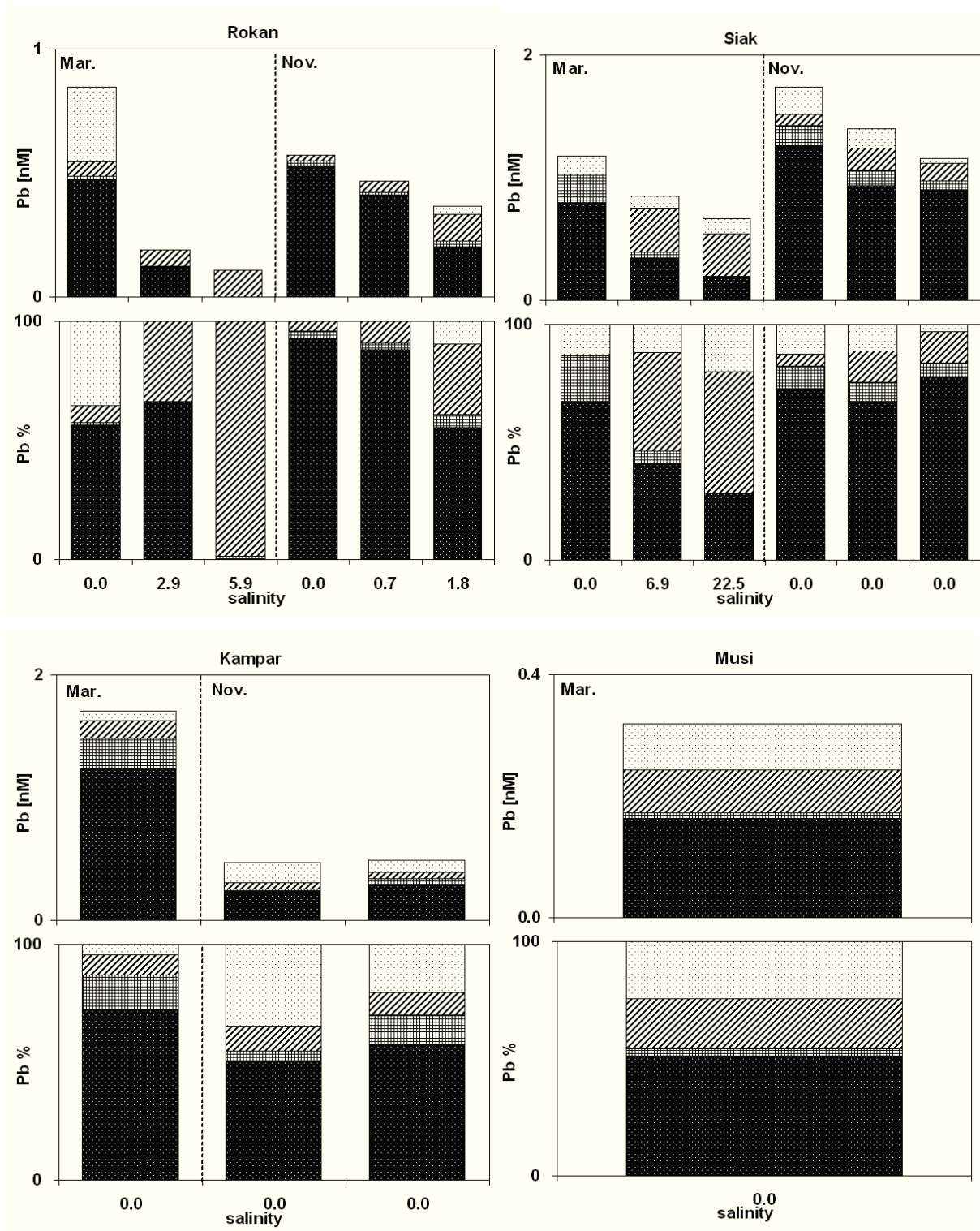


Fig. 4. Pb concentrations and percental distributions in three colloidal fractions and the truly dissolved fraction at different salinities in four rivers on east-Sumatra during different seasons (30 kDa: black with white dots, 10 kDa: grid, 5 kDa: dashed, TDS: white with black dots).

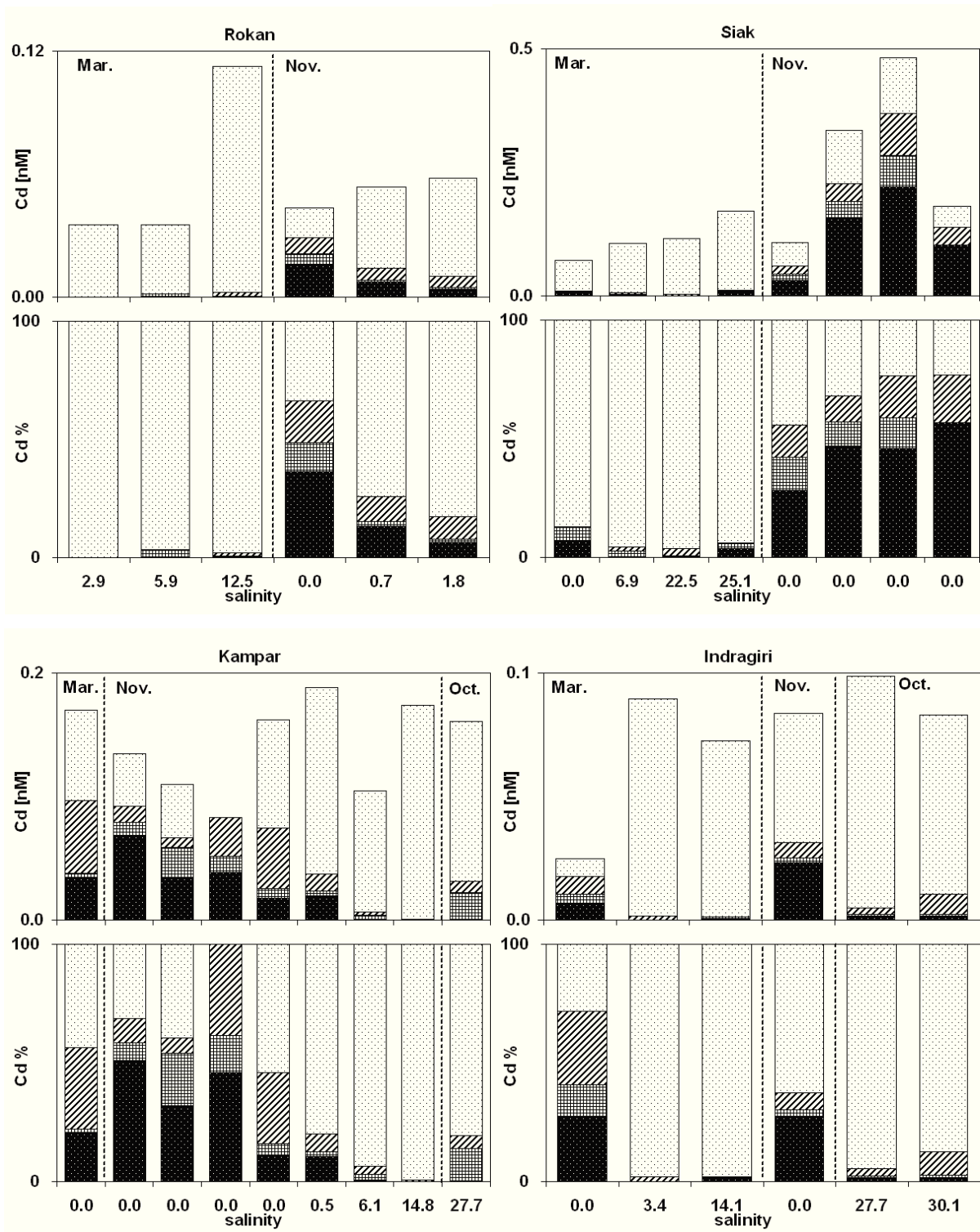


Fig. 5. Cd concentrations and percent distributions in three colloidal fractions and the truly dissolved fraction at different salinities in five rivers on east-Sumatra during different seasons (30 kDa: black with white dots, 10 kDa: grid, 5 kDa: dashed, TDS: white with black dots).

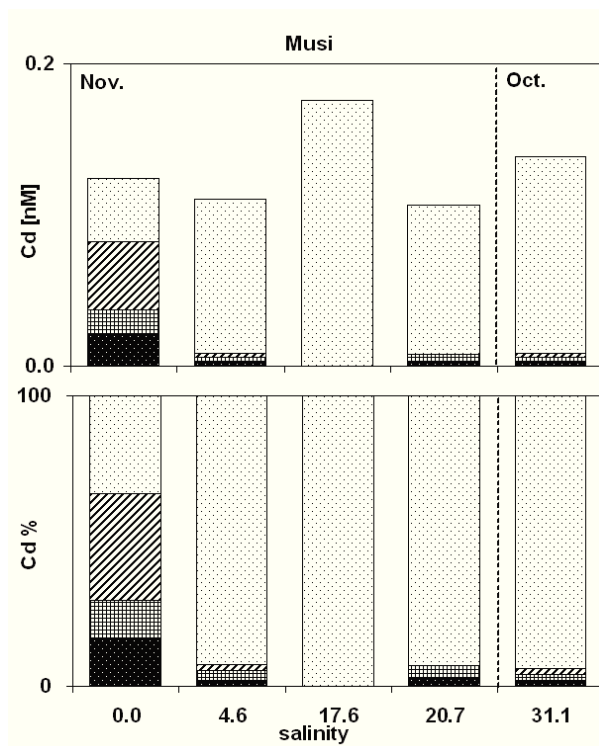


Fig. 5 (cont'd). Cd concentrations and percent distributions in three colloidal fractions and the truly dissolved fraction at different salinities in five rivers on east-Sumatra during different seasons (30 kDa: black with white dots, 10 kDa: grid, 5 kDa: dashed, TDS: white with black dots).

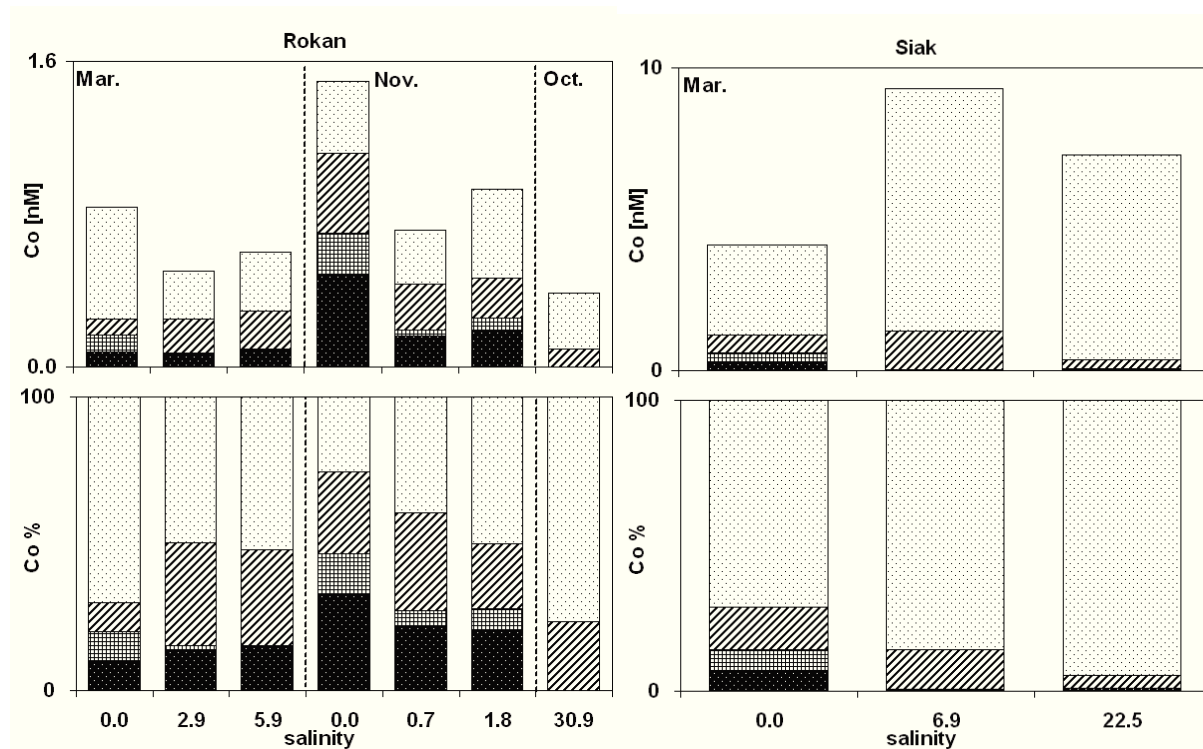


Fig. 6. Co concentrations and percent distributions in three colloidal fractions and the truly dissolved fraction at different salinities in five rivers on east-Sumatra during different seasons (30 kDa: black with white dots, 10 kDa: grid, 5 kDa: dashed, TDS: white with black dots).

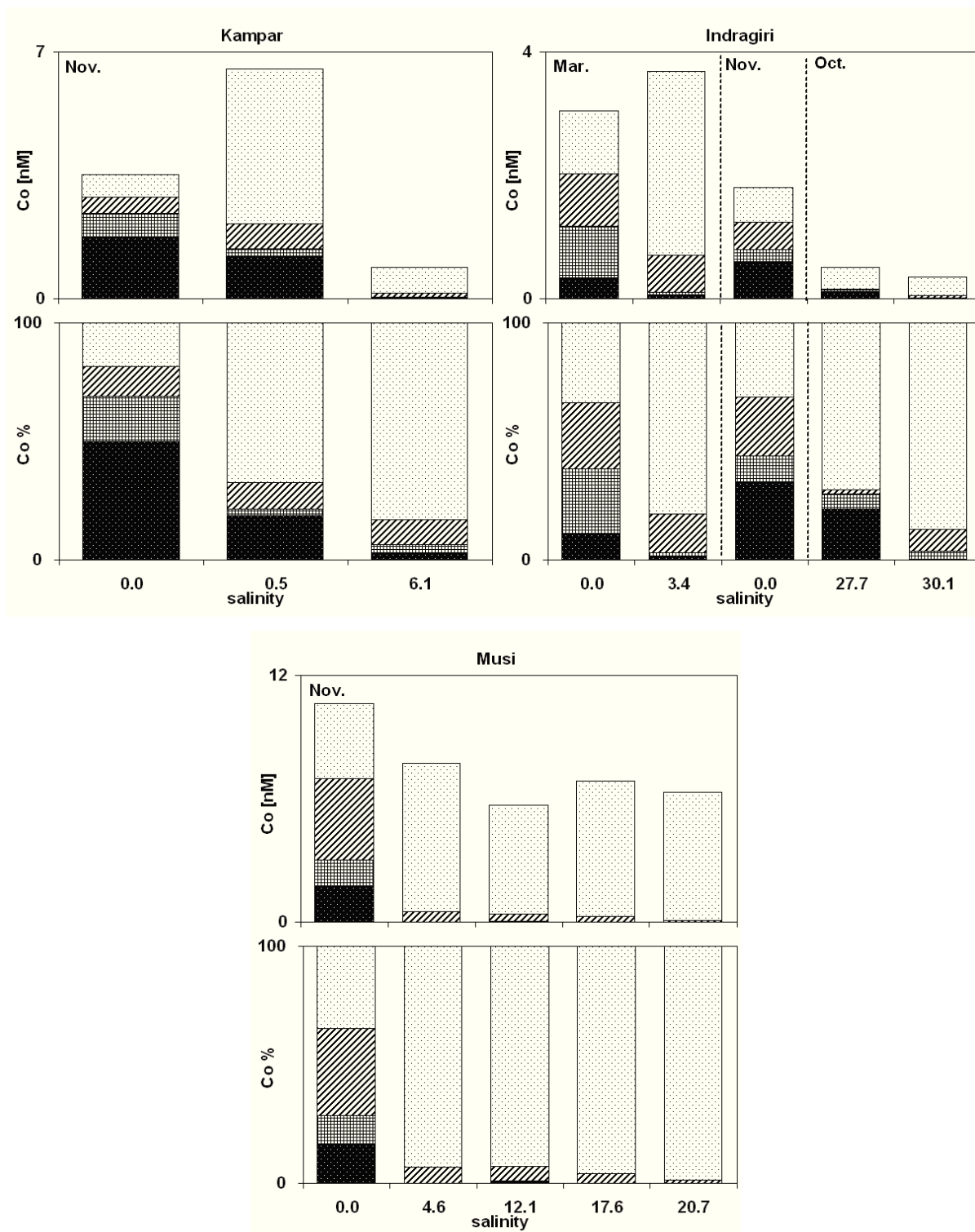


Fig. 6 (cont'd). Co concentrations and percental distributions in three colloidal fractions and the truly dissolved fraction at different salinities in five rivers on east-Sumatra during different seasons (30 kDa: black with white dots, 10 kDa: grid, 5 kDa: dashed, TDS: white with black dots).

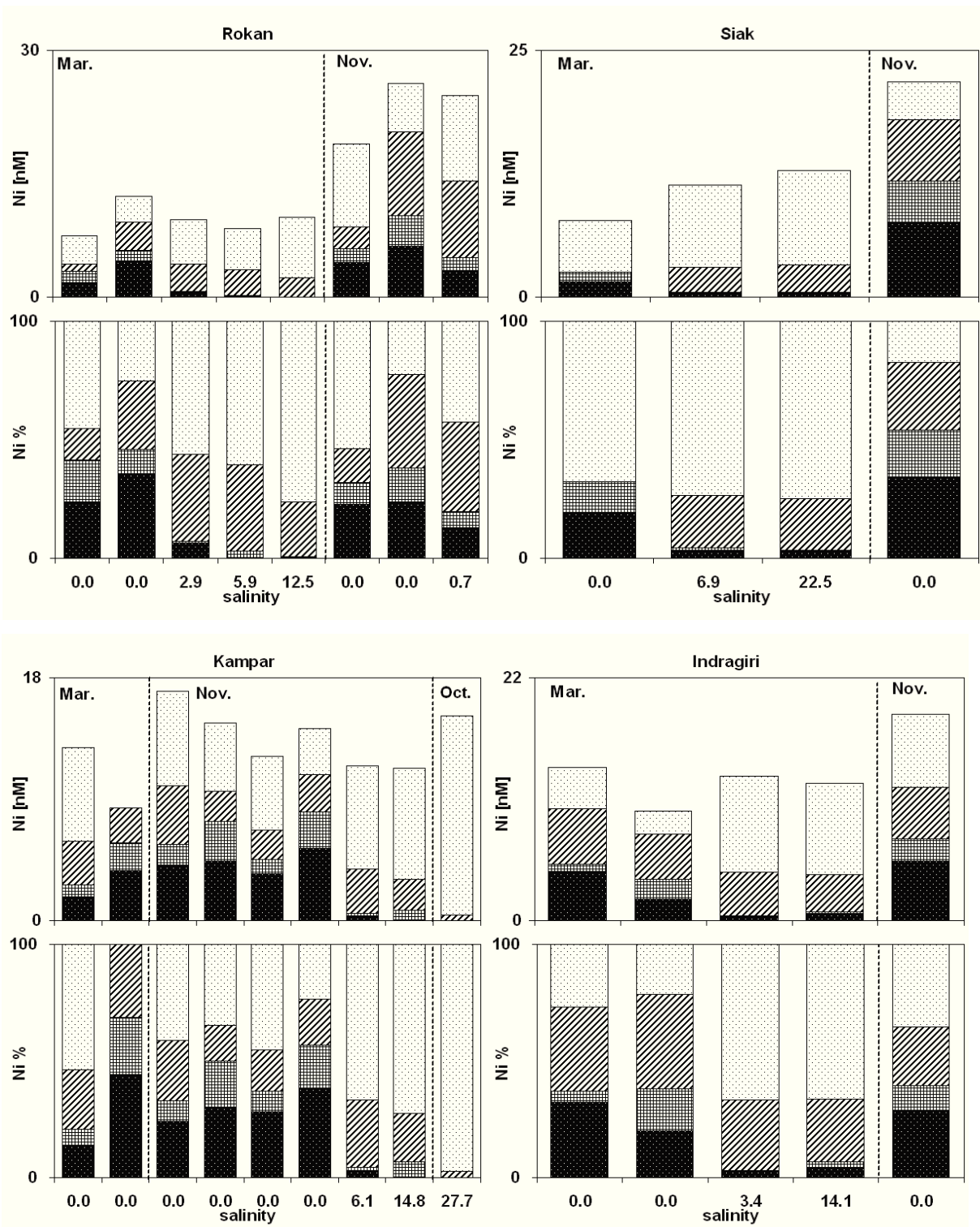


Fig. 7. Ni concentrations and percent distributions in three colloidal fractions and the truly dissolved fraction at different salinities in four rivers on east-Sumatra during different seasons (30 kDa: black with white dots, 10 kDa: grid, 5 kDa: dashed, TDS: white with black dots).

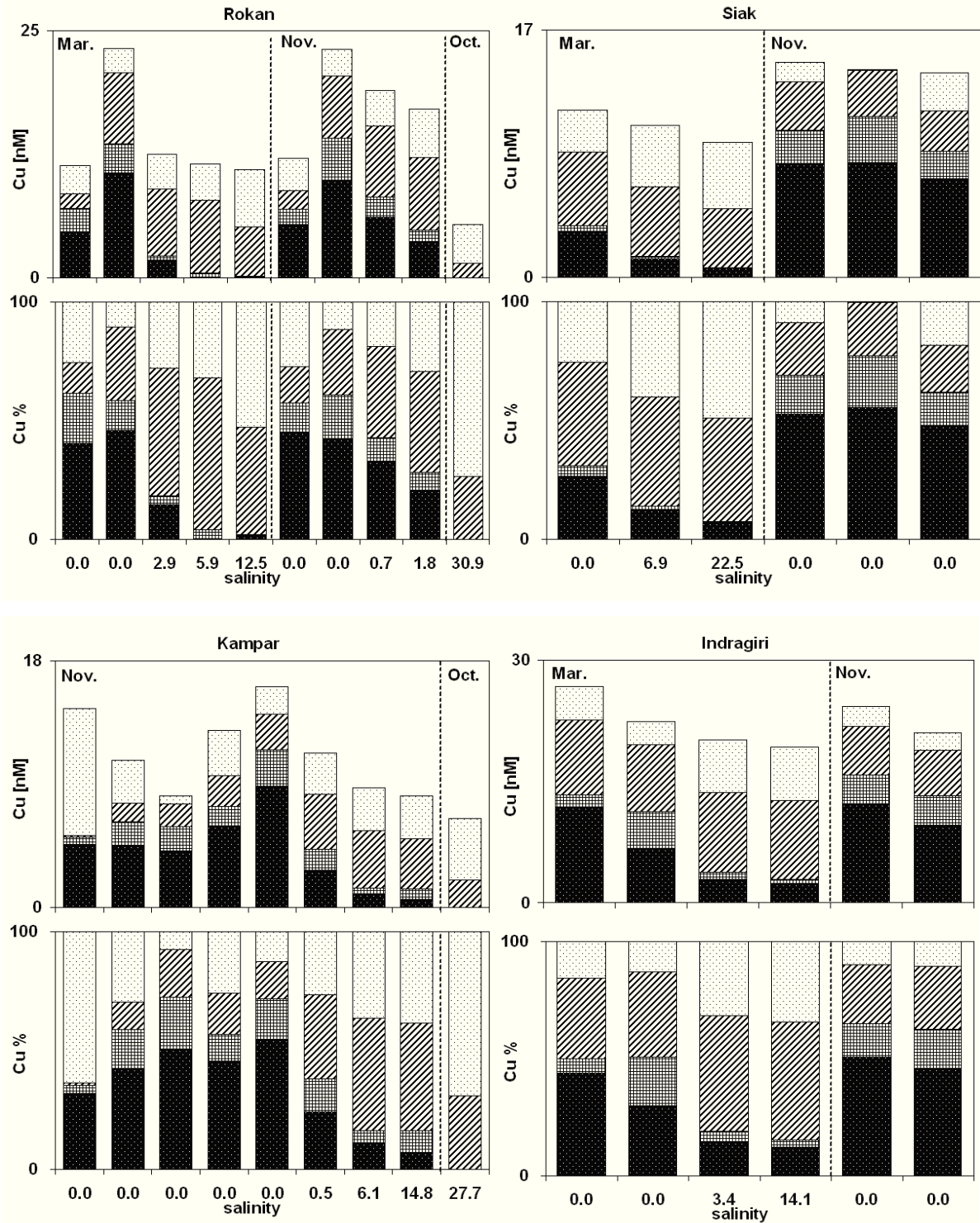


Fig. 8. Cu concentrations and percent distributions in three colloidal fractions and the truly dissolved fraction at different salinities in five rivers on east-Sumatra during different seasons (30 kDa: black with white dots, 10 kDa: grid, 5 kDa: dashed, TDS: white with black dots).

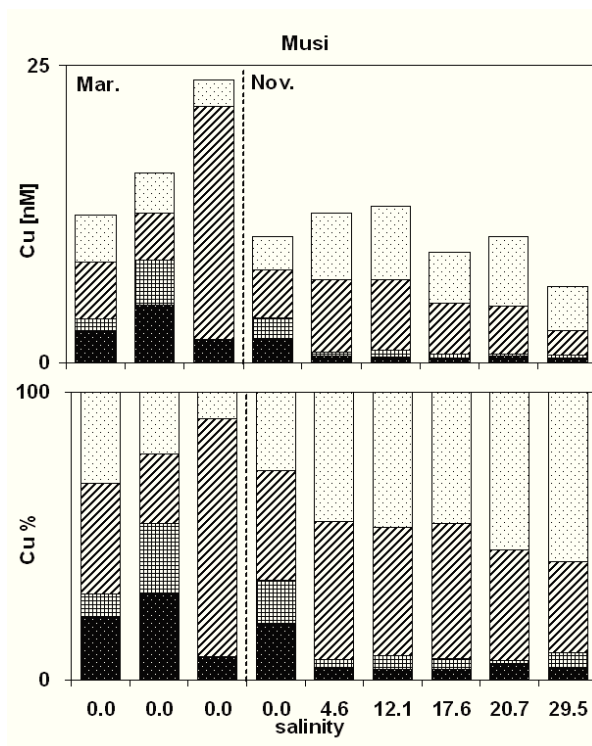


Fig. 8 (cont'd). Cu concentrations and percental distributions in three colloidal fractions and the truly dissolved fraction at different salinities in five rivers on east-Sumatra during different seasons (30 kDa: black with white dots, 10 kDa: grid, 5 kDa: dashed, TDS: white with black dots).

5.4.3 Trace-Metal Distribution between the Truly Dissolved Phase and the Colloidal Fractions along the Salinity Gradient

All elements hold their highest colloidal concentrations in the freshwater endmembers of the estuaries. During mixing of fresh- and seawater, Fe and Pb as well as to a lesser extent Cu and Ni show concentration transfers among the colloidal fractions and the TDS (Fig. 3+4+7+8): The 30 kDa and 10 kDa fractions of these metals decrease upon mixing with seawater. This decrease is accompanied by an increase in the 5 kDa fractions, which is especially evident for Fe in the Siak and the Indragiri (Fig.3). Additionally, Ni and Cu show an increase in the TDS (7+8). On the other hand, the concentrations Cd and Co in all colloidal fractions strongly decrease upon the mixing of fresh- and seawater while the concentrations in the TDS rise (Fig. 5+6).

The behaviour of Fe, Pb, Cu and Ni may be attributed to two major processes: colloidal degradation and flocculation of colloidal material. Colloidal degradation describes the deflocculating of organic colloidal fractions and the subsequent release of trace metals (e.g. Dai et al., 1995a; Wen et al., 1999). Thus, colloidal trace metals may be transferred into

smaller fractions and the TDS. Colloidal degradation may be ascribed to photochemical and biochemical processes (Dai et al., 1995a, Shank et al., 2006; Wells et al., 2000; Wen et al., 1999). Since the removed trace-metals concentrations are higher than the concentrations which are transferred into other fractions, the decrease of the colloidal trace metals may be enhanced by flocculation processes as described for DOC (e.g. Dai et al., 1995a, Honeyman and Santschi, 1989, Sholkovitz, 1976). Accompanying flocculation and deflocculation processes have been observed in Narragansett Bay for Fe and Ni (Wells et al, 2000) as well as in Galveston Bay for Fe and Pb (Wen et al., 1999). They seem to be related to the fate of the DOC. For Cu bearing colloids both processes have been observed only separately. Degradation processes have been seen in the Cape Fear (Shank et al., 2006) as well as in the Gironde estuary (Masson et al., 2011). Flocculation processes were noticed in the Danshuei (Jiann et al., 2005) and in the Penzé estuary amongst others (Waeles et al., 2008). However, our data supports a combination of both processes for Cu as well as for Fe, Ni, and Pb. The rising concentrations of Ni and Cu in the TDS may additionally be enhanced by the complexation with ligands derived from the seawater. Ni is known to form chlorocomplexes as observed in the Gironde (Kraepiel et al., 1997), moreover, complexes of Ni with humic substances may be affected from the competition with seawater ions (Wen et al., 2011). Cu, on the other hand, may form hydroxy or carbonate complexes in seawater (Mantoura et al., 1978).

The decrease in the colloidal fractions and increase in the TDS of Cd may be attributed to the complexation with chlorides and the competition with major seawater ions like Ca and Mg (e.g. Dai et al., 1995a; Hatje et al., 2003; Wen et al., 2011). An accompanying release of Cd due to degradation processes of the colloidal fractions may also be plausible and has been observed in the Venice Lagoon (Martin et al., 1995). The decrease of colloidal Co may be caused by desorption induced by the rising salinity. Furthermore, the decrease may be enhanced by adsorption due to high SPM concentrations. Both processes have been reported for a laboratory experiment by Hatje et al. (2003) and seem to be possible since high SPM concentrations have been observed in the low-salinity zones of the Rokan and the Kampar (Bach et al., unpublished). Moreover, the increase of Co in the TDS could be caused by the formation of complexes with sulphates (Mantoura, 1978).

5.4.4 Trace-Metal Partition Coefficients

While the partition coefficient between suspended particulate matter (SPM) and total dissolved phase (K_d) has frequently been used (eg. Munksgaard et al., 2001; Paucot et al.,

1997; Zwolsman et al., 1999), the coefficients between SPM and TDS (K_p) as well as between colloids and TDS (K_c) have been applied in fewer studies (Gueguen et al., 2003, Sañudo-Wilhelmy et al., 1996, Wen et al., 1999). The partition coefficients are calculated by dividing the trace-metal concentrations in a defined mass by the concentrations in the corresponding volume of water. The colloidal mass has been calculated (Gueguen et al., 2003, Sañudo-Wilhelmy et al., 1996) using a conversion factor of 2.5 between organic carbon and organic matter (Buffle, 1988), assuming that the colloidal fraction is composed entirely of organic matter. Although this calculation might not be accurate, it provides an overview of the complexation capacity of the colloidal phase.

Tab. 1: Average partition coefficients for five river systems on east Sumatra, given as log (K).

	Cd			Pb		
	Log K_d	Log K_p	Log K_c	Log K_d	Log K_p	Log K_c
Rokan	4.2	4.1	4.1	5.6	5.6	5.1
Siak	3.8	4.1	4.2	5.1	6.1	5.3
Kampar	3.9	4.4	4.9	5.5	6.0	5.2
Indragiri	4.3	4.4	4.3	5.6		
Musi	4.1	4.2	5.0	6.1	6.2	5.8
	Fe			Co		
	Log K_d	Log K_p	Log K_c	Log K_d	Log K_p	Log K_c
Rokan	5.6	7.1	6.5	5.4	5.6	5.1
Siak	5.0	6.3	5.7	4.4	4.3	3.8
Kampar	5.4	6.5	6.0	5.1	5.0	4.7
Indragiri	5.8	7.1	6.3	5.1	5.3	5.1
Musi	6.6	7.2	6.2	4.8	4.5	4.5
	Ni			Cu		
	Log K_d	Log K_p	Log K_c	Log K_d	Log K_p	Log K_c
Rokan	4.5	4.8	4.9	3.9	4.5	5.5
Siak	4.5	4.6	4.5	4.1	4.8	5.3
Kampar	4.5	4.8	4.8	4.2	4.7	5.4
Indragiri	4.7	4.9	4.8	4.1	4.8	5.4
Musi	4.8			4.5	4.8	5.6

The K_p -values are equal or larger than the K_d -values, since the colloidal fractions are not included in the K_p (Tab.1). This difference is an indication for the importance of the colloidal phase in the trace-metal distribution. Moreover, the average K_c -values of Cd, Ni, and Cu are higher or even compared to the K_p -values, which suggests greater or at least equal complexation capacities of the colloidal fractions for these metals. On the other hand, the average K_c -values of Pb, Fe, and Co are lower than the corresponding K_p -values. Since most of these differences are lower than half a decade, the complexation capacities of the colloidal fractions for these metals seem to be strong, too. In general, the K_c -values follow the sequence Fe>Cu>Pb>Co>Ni>Cd, which is close to the sequence of metal humic-acid stabilities reviewed by Sholkovitz (1978) and the sequence of metal humic complexes in river water

published by Hiraide et al. (1994). This finding indicates that the complexation capacity of the colloids is, to a substantial part, governed by humic substances.

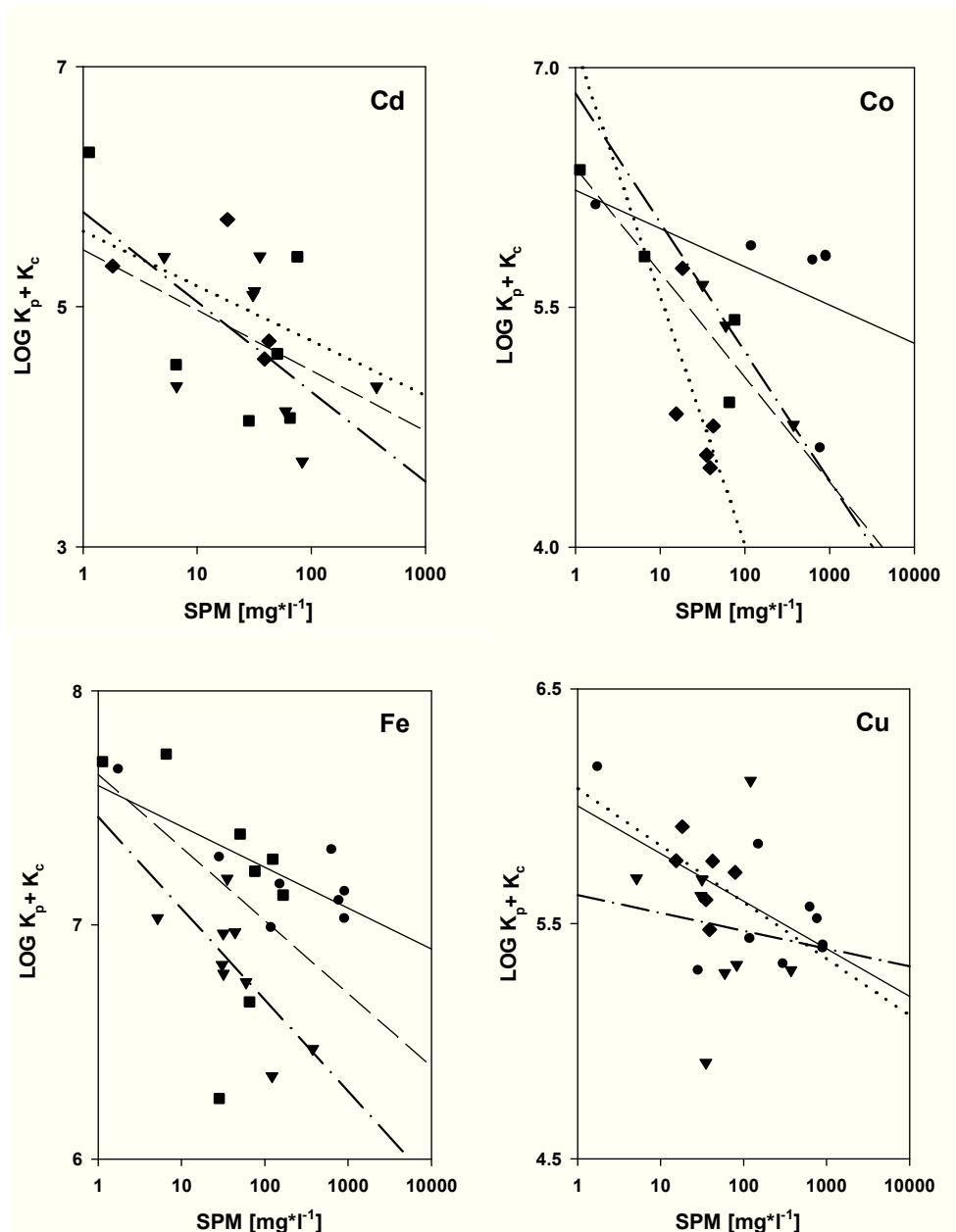


Fig. 9. Correlation between $\log K_p + K_c$ and SPM load (note: logscale for SPM concentration) for Cd, Co, Fe and Cu in the Rokan (●, solid line), the Kampar (▼, dashed-dotted line), the Indragiri (■, dashed line) and the Musi (◆, dotted line).

The K_d -values especially of Cu, Fe, and Ni tend to decrease with increasing SPM concentrations (Bach et al., unpublished), which points out to the presence of colloids in the total dissolved pool and is known as “particle concentration effect” (e.g. Benoit et al., 1994). The K_p - and K_c -values should be free from this effect. Still, by plotting K_p - and K_c -values against the SPM concentrations, an inverse relationship for Cd, Co, Fe, and Cu can be

observed (Fig. 9). Although the coefficients of determination are partially quite weak (Rokan: Co $r^2 = 0.230$, Cu $r^2 = 0.419$, Fe $r^2 = 0.599$; Kampar: Cd $r^2 = 0.380$, Co $r^2 = 0.998$, Cu $r^2 = 0.0128$, Fe $r^2 = 0.534$; Indragiri: Cd $r^2 = 0.213$, Co $r^2 = 0.861$, Fe $r^2 = 0.208$; Musi: Cd $r^2 = 0.289$, Co $r^2 = 0.393$; Cu $r^2 = 0.171$), this discovery may indicate the presence of significant colloidal fractions < 5 kDa. Thus, the fraction < 5 kDa is not likely to represent the truly dissolved phase in these waters.

5.5 Conclusion

The distribution study of trace metals and organic carbon in five humic rich rivers located on East Sumatra revealed the importance of the colloidal fractions and the influence of organic carbon in the behaviour of Cd, Co, Cu, Fe, Ni and Pb.

Colloidal organic carbon accounts for 30-70% of the organic carbon in the dissolved phase $< 0.45\mu\text{m}$. The concentration of organic carbon in the colloidal fractions seems to be related to the presences of peat areas in the watersheds. Thus, the rivers Rokan, Siak, Kampar, and Indragiri hold higher colloidal organic carbon concentrations than the Musi. A considerable part of the organic carbon in the colloidal fractions and the TDS may consist of humic substances. In the rivers as well as during estuarine mixing, the organic carbon undergoes exchanges between the colloidal fractions and the truly dissolved phases due to flocculation and degradation processes.

In all rivers, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, and Pb are substantially bound in the colloidal fractions. In the organic-rich rivers, this can be attributed primarily to the formation of complexes with humic substances, whereby the trace-metal distribution may also be influence by the formation of Fe-hydroxides, especially in the organic-poor Musi. Moreover, the different colloidal distributions of the trace metals are largely governed by their affinity to humic substances. Cu, Fe, Ni, and Pb are, to a great extent, controlled by macromolecule humic substances, while an important part of Cd and Co can be found in the TDS. In addition, exchange processes between the fractions are at hand in all rivers. Also, the estuarine behaviour of the trace metals is heavily influenced by organic ligands. Cu, Fe, Ni, and Pb show fluctuating concentrations between the colloidal fractions and the truly dissolved phases during the mixing of fresh- and seawater. This behaviour can be linked to colloidal flocculation as well as degradation processes and seems to be closely related to the fate of organic carbon. Besides, rising concentrations of Cu, Co, Ni, and especially Cd in the TDS are most likely caused by complexation and competition with seawater ions.

The calculated K_c -values are close to the corresponding K_p -values. This suggests a similar trace metal complexation capacity of the colloidal phase compared to SPM. The K_c -values follow the sequences of the stability of humic-metal complexes and indicate the importance of humic substances in trace-metal complexation. An inverse relationship between K_{c+p} -values and SPM load was observed for Cd, Co, Cu, and Fe. On the basis of this finding, it can not be excluded that colloidal material is existent in the $< 5\text{kDa}$ fraction, which, in this case, wouldn't represent the truly dissolved fraction.

5.6 References

- Aucour, A.-M., Tao, F.-X., Seyler, P., Sheppard, S., Benedetti, M.F., 2003. The Amazon River: behaviour of metals (Fe, Al, Mn) and dissolved organic matter in the initial mixing at the Rio Negro/Solimões confluence. *Chemical Geology* 197, 271-285.
- Bach, B., Balzer, W., unpublished. Solid-solution partition in six major East-Sumatran estuaries.
- Batchelli, S., Muller, F.L.L., Baalousha, M., Lead, J.J., 2009. Size fractionation and optical properties of colloids in an organic-rich estuary (Thurso, UK). *Marine Chemistry* 113, 227-237.
- Baum, A., Rixen, T., Samiaji, J., 2007. Relevance of peat draining rivers in central Sumatra for riverine input of dissolved organic carbon into the ocean. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 73, 563-570.
- Benedetti, M.F., Mounier S., Filizola, N., Benaim, J., Seyler, P., 2003. Carbon and metal concentrations, size distributions and fluxes in major rivers of the Amazon basin. *Hydrological Processes* 17, 1363-1377.
- Benoit, G., Oktay-Marshall, S.D., Cantu, II, A., Hood, E.M., Coleman, C.H., Corapcioglu, M.O., Santschi, P.H., 1994. Partitioning of Cu, Pb, Ag, Zn, Fe, Al, and Mn between filter-retained particles, colloids, and solution in six Texas estuaries. *Marine Chemistry* 45, 307-336.
- Boyle, E.A., Edmond, J.M., Sholkovitz, E.R., 1977. The mechanism of iron removal in estuaries. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41, 1313-1324.

Buesseler, K.O., Bauer, J.E., Chen, R.F., Eglinton, T.I., Gustafsson, O., Landing, W., Mopper, K., Moran, S.B., Santschi, P.H., Vernon Clark, R., Wells, M.L., 1996. An intercomparison of cross-flow filtration techniques used for sampling marine colloids: overview and organic carbon results. *Marine Chemistry* 55, 1-31.

Buffle, J., 1988. *Complexation reactions in aquatic systems: an analytical approach*. Ellis Horwood Ltd.

Chester, R., 2003. *Marine Geochemistry*. Oxford, Blackwell Science Ltd.

Dahlqvist, R., Andersson, K., Ingri, J., Larsson, T., Stolpe, B., Turner, D., Temporal variations of colloidal carrier phases and associated trace elements in a boreal river. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 5339-5354.

Dai, M., Buesseler, K.O., Ripple, P., Andrews, J., Belastock, R.A., Gustafsson, O., Moran, S.B., 1998. Evaluation of two cross-flow ultrafiltration membranes for isolating marine organic colloids. *Marine Chemistry* 62, 17-136.

Dai, M., Martin, J.-M., Cauwet, G., 1995a. The significant role of colloids in the transport and transformation of organic carbon and associated trace metals (Cd, Cu and Ni) in the Rhone delta (France). *Marine Chemistry* 51, 159-175.

Dai, M., Martin, J.-M., 1995b. First data on trace metal level and behaviour in two major arctic river estuarine systems (Ob and Yenisey) and in the adjacent Kara Sea, Russia. *Earth and Planetary Science Letters* 131, 127-141.

Danielsson, L.G., Magnusson, B., Westerlund, S., Zhang, K., 1982. Trace metal determination in estuarine waters by electro-thermal AAS after extraction of dithiocarbamate complexes into Freon. *Analytica Chimica Acta* 144, 183-188.

Doucet, F.J., Lead, R.L., Santschi, P.H., 2007. Colloid-trace element interactions in aquatic systems, published in *Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterisation*, S. 95-157. 2007; Chichester: John Wiley & Sons, Ltd.

Dupré, B., Viers, J., Dandurand, J.-L., Polve, M., Bénézech, P., Vervier, P., Braun, J.-J., 1999. Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: ultrafiltration of natural and spiked solutions. *Chemical Geology* 160, 63-80.

Ertel, J.R., Hedges, J.I., Devol, A.H., Richey, J.E., de Nazare, M., Ribeiro, G., 1986. Dissolved humic substances of the Amazon River system. *Limnology and Oceanography* 31, 739-754.

Eyrolle, F., Benedetti, M.F., Benaim, J.Y., Fevrier, D., 1996. The distribution of colloidal and dissolved organic carbon, major elements, and trace elements in small tropical catchments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 3643-3656.

Guéguen, C., Dominik, J., 2003. Partitioning of trace metals between particulate, colloidal and truly dissolved fractions in a polluted river: the upper Vistula (Poland). *Applied Geochemistry* 18, 457-470.

Guo L., Wen, L.-S., Tang, D., Santschi, P.H., 2000. Re-examination of cross-flow ultrafiltration for sampling aquatic colloids: evidence from molecular probes. *Marine Chemistry* 69, 75-90.

Gustafsson, O., Buesseler, K.O., Gschwend, P.M., 1996. On the integrity of cross-flow filtration for collecting marine organic colloids. *Marine Chemistry* 55, 93-111.

Hassellöv, M., Buesseler, K.O., Pike, S.M., Dai, M., 2007. Application of cross-flow ultrafiltration for the determination of colloidal abundances in suboxic ferrous-rich ground waters. *Science of the Total Environment* 372, 636-644.

Hatje, V., Payne, T.E., Hill, D.M., McOrist, G., Birch, G.F., Szymczak, R., 2003. Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: effects of pH, salinity and particle loading. *Environmental International* 29, 619-629.

Hiraide, M., Hiramatsu, S., Kawaguchi, H., 1994. Evaluation of humic complexes of trace metals in river water by adsorption on indium-treated XAD-2 resin and DEAE-Sephadex A-25 anion exchanger. *Analytical Chemistry* 348, 758-761.

Honeyman, B.D., Santschi, P.H., 1989. A Brownian-pumping model for oceanic trace metal scavenging: evidence from Th isotopes. *Journal of Marine Research* 47, 951-992.

Jiann, K.-T., Wen, L.-S., Santschi, P.H., 2005. Trace metal (Cd, Cu, Ni, and Pb) partitioning, affinities and removal in the Danshuei River estuary, a macro-tidal, temporally anoxic estuary in Taiwan. *Marine Chemistry* 96, 293-313.

Konhauser, K.O., Fyfe, W.S., Kronberg, B.I., 1994. Multi-element chemistry of some Amazonian waters and soils. *Chemical Geology* 111, 155-175.

Kraepiel, A.M.L., Chiffoleau, J.-F., Martin, J.M., Morel, F.M.M., 1997. Geochemistry of trace metals in the Gironde estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 1421-1436.

- Küchler, I.L., Miekeley, N., Forsberg, B.R., 1994. Molecular mass distributions of dissolved organic carbon and associated metals in waters from Rio Negro and Rio Solimões. *Science of the total Environment* 156, 207-216.
- Laumonier, Y., 1997. The vegetation and physiography of Sumatra. Kluwer Academic Publishers, 215 pp.
- Lead, J.R., Davison, W., Hamilton-Taylor, J., Buffle, J., 1997. Characterizing colloidal material in natural waters. *Aquatic Geochemistry* 3, 213-232.
- Liu, A., Gonzales, R.D., 2000. Modeling adsorption of copper (II), cadmium (II) and lead (II) on purified humic acid. *Langmuir* 16, 3902-3909.
- Lukman, M., 2012. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments, suspended particulate matter and waters from the Siak River System, estuary and coastal area of Sumatra, Indonesia. Dissertation, online, University Bremen.
- Lyvén, B., Hassellöv, M., Turner, D.R., Haraldsson, C., Andersson, K., 2003. Competition between iron- and carbon-based colloidal carriers for trace metals in a freshwater assessed using flow field-flow fractionation coupled to ICP-MS. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 3791-3802.
- Mantoura, R.F.C., Dickson, A., Riley, J.P., 1978. The complexation of metals with humic materials in natural waters. *Estuarine and Coastal Marine Science* 6, 387-408.
- Martin, J.-M., Dai, M.-H., Cauwet, G., 1995. Significance of colloids in the biogeochemical cycling of organic carbon and trace metals in the Venice Lagoon (Italy). *Limnology and Oceanography* 40, 119-131.
- Masson, M., Blanc, G., Schäfer, J., Parlanti, E., Le Coustumer, P., 2011. Copper addition by organic matter degradation in the freshwater reaches of a turbid estuary. *Science of the Total Environment* 409, 1539-1549.
- Mora, A., Alfonso, J.A., Sanchez, L., Calzadilla, M., Silva, S., LaBrecque, J.J., Azocar, J.A., 2009. Temporal variability of selected dissolved elements in the lower Orinoco River, Venezuela. *Hydrological Processes* 23, 476-485.
- Moran, M.A., Hodson, R.E., 1990. Bacterial production of humic and nonhumic components of dissolved organic carbon. *Limnology and Oceanography* 35, 1744-1756.

- Mounier, S., Braucher R., Benaim J.Y., 1998. Differentiation of organic matter's properties of the Rio Negro Basin by cross-flow ultra-filtration and UV-spectrofluorescence. *Water Research* 33, 2363-2373.
- Munksgaard, N.C., Parry, D.L., 2001. Trace metals, arsenic and lead isotopes in dissolved and particulate phase of North Australian coastal and estuarine seawater. *Marine Chemistry* 75, 165-184.
- Olivié-Lauquet, G., Allard, T., Benedetti, M., Muller, J.-P., 1999. Chemical distribution of trivalent iron in riverine material from a tropical ecosystem: a quantitative EPR study. *Water Research* 33, 2726-2734.
- Patel, N., Mounier, S., Guyot, J.L., Benamou, C., Benaim, J.Y., 1999. Fluxes of dissolved and colloidal organic carbon, along the Purus and Amazonas rivers (Brazil). *Science of the Total Environment* 229, 53-64.
- Paucot, H., Wollast, R., 1997. Transport and transformation of trace metals in the Scheldt estuary. *Marine Chemistry* 58, 229-244.
- Pokrovsky, O.S., Schott, J., 2002. Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia). *Chemical Geology* 190, 141-179.
- Powell, R.T., Landing, W.M., Bauer, J.E., 1996. Colloidal trace metals, organic carbon and nitrogen in a southeast U.S. estuary. *Marine Chemistry* 55, 165-176.
- Quian, J., Xue, H.B., Sigg, L., Albrecht, A., 1998. Complexation of cobalt by natural ligands in freshwater. *Environmental Science Technology* 32, 2043-2050.
- Sañudo-Wilhelmy, S.A., Rivera-Duarte, I., Flegal, A.R., 1996. Distribution of colloidal trace metals in the San Francisco Bay estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 4933-4944.
- Schlösser, C., Croot, P.L., 2008. Applications of cross-flow filtration for determining the solubility of iron species in open ocean seawater. *Limnology and Oceanography: Methods* 6, 630-642.
- Shank, G.C., Whitehead, R.F., Smith, M.L., Skrabal, S.A., Kieber, R.J., 2006. Photodegradation of strong copper-complexing ligands in organic-rich estuarine waters. *Limnology Oceanography* 51 (2), 884-892.
- Sholkovitz, E.R., 1976. Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40, 831-845.

Sholkovitz, E.R., 1978. The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co, and Cd during estuarine mixing. *Earth and Planetary Science Letters* 41, 77-86.

Steinberg, C.E.W., 2003. *Ecology of humic substances in freshwaters*. Berlin Heidelberg; Springer-Verlag.

Thurman, E. M., 1985. *Organic geochemistry of natural waters*. Nijhoff/Junk.

Town, R.M., Powell, H.K.J., 1993. Ion-selective electrode potentiometric studies on the complexation of copper (II) by solid-derived humic and fulvic acids. *Analytica Chimica Acta* 279, 221-233.

Viers, J., Dupré, B., Polve, M., Schott, J., Dandurand, J.-L., Braun, J.-J., 1997. Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon): comparison between organic-poor and organic-rich waters. *Chemical Geology* 140, 181-206.

Waeles, M., Tanguy, V., Lespes, G., Riso, R.D., 2008. Behaviour of colloidal trace metals (Cu, Pb, and Cd) in estuarine waters: an approach using frontal ultrafiltration (UF) and stripping chronopotentiometric methods (SCP). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 80, 538-544.

Wells, M.L., Smith, G.J., Bruland, K.W., 2000. The distribution of colloidal and particulate bioactive metals in Narragansett Bay, RI. *Marine Chemistry* 71, 143-163.

Wen, L.-S., Santschi, P.H., Warnken K.W., Davison, W., Zhang, H., Li, H.-P., Jiann, K.-T., 2011. Molecular weight and chemical reactivity of dissolved trace metals (Cd, Cu, Ni) in surface waters from the Mississippi River to Gulf of Mexico. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 92, 649-658.

Wen, L.-S., Santschi, P., Gill, G., Paternostro, C., 1999. Estuarine trace metal distributions in Galveston Bay: importance of colloidal forms in the speciation of the dissolved phase. *Marine Chemistry* 63, 185-212.

Wen, L.-S., Stordal, M.C., Tang, D., Gill, G.A., Santschi, P.H., 1996. An ultraclean cross-flow ultrafiltration technique for the study of trace metals phase speciation in seawater. *Marine Chemistry* 55, 129-152.

White, W.M., 1997. *Geochemistry*. Online published:
<http://www.geo.cornell.edu/geology/classes/geo455/Chapters.HTML>

Wilding, A., Liu, R., Zhou, J.L., 2004. Validation of cross-flow ultrafiltration for sampling of colloidal particles from aquatic systems. *Journal of Colloid and Interface Science* 280, 102-112.

Zwolsman, J.J.G., Van Eck, G.T.M., 1999. Geochemistry of major elements and trace metals in suspended matter of the Scheldt estuary, southwest Netherlands. *Marine Chemistry* 66, 91-111.

Appendix (cont'd)

Concentrations of trace metals (Cu, Fe) in the total dissolved and the truly dissolved phase as well as in the colloidal fractions 0.45 μm – 30 kDa, 30 – 10 kDa, and 10 – 5 kDa together with the corresponding mass balances in five rivers systems located on Sumatra.

River	Station	Salinity	Month	Cu						Fe					
				total dissolved (nM)	0.45 μm - 30 kDa (nM)	30 kDa - 10 kDa (nM)	10 kDa - 5 kDa (nM)	truly dissolved (nM)	mass balance (%)	total dissolved (μM)	0.45 μm - 30 kDa (μM)	30 kDa - 10 kDa (μM)	10 kDa - 5 kDa (μM)	truly dissolved (μM)	mass balance (%)
Rokan	427	0	Mar.	29.01	10.61	2.95	7.22	2.49	80	5.23	3.65	0.36	0.41	0.06	85
	426	0	Mar.	15.27	4.57	2.44	1.46	2.87	74	3.53	1.53	0.19	0.07	0.07	52
	425	2.9	Mar.	13.07	1.79	0.45	6.72	3.51	96	1.45	0.47	0.03	0.35	0.07	63
	424	5.9	Mar.	12.71	0.00	0.45	7.37	3.71	91	1.06	0.32	0.02	0.28	0.06	64
	423	12.5	Mar.	10.47	0.16	0.05	4.93	5.78	104						
	538	0	Nov.	10.49	5.42	1.53	1.84	3.28	115	4.90	3.97	0.46	0.31	0.06	98
	537	0	Nov.	25.58	9.83	4.25	6.36	2.67	90	6.69	4.78	0.52	0.31	0.04	84
	535	0.7	Nov.	27.15	6.13	2.00	7.24	3.56	70	4.23	2.52	0.22	0.46	0.05	77
	534	1.8	Nov.	16.83	3.51	1.32	7.29	4.98	102	1.49	0.84	0.12	0.51	0.18	111
	630	30.9	Oct.	3.74	0.00	0.00	1.43	3.93	143	0.02	0.00	0.00	0.01	0.01	98
Siak	409	0	Mar.												
	410	0	Mar.	10.28	3.07	0.50	5.03	2.93	112	6.58	3.04	0.55	0.37	0.66	70
	404	6.9	Mar.	10.58	1.26	0.17	4.80	4.20	99	6.04	1.76	0.21	2.76	0.45	86
	403	22.5	Mar.	6.30	0.69	0.00	4.02	4.55	147	4.89	1.05	0.13	2.42	0.35	81
	402	25.1	Mar.							0.31	0.00	0.00	0.15	0.18	105
	500	0	Nov.							2.26	2.89	0.20	0.12	0.09	146
	515	0	Nov.	15.15	7.79	2.36	3.27	1.32	97	6.82	5.06	0.70	0.39	0.17	93
	518	0	Nov.	13.61	7.89	3.11	3.22	0.00	105	5.70	4.49	0.58	0.50	0.14	100
527	0	Nov.	10.39	6.75	1.95	2.76	2.60	135	4.09	3.36	0.43	0.32	0.10	103	
Kampar	428	0	Mar.							5.25	3.09	0.63	0.64	0.18	87
	430	0	Mar.							12.63	9.04	1.74	1.07	0.11	95
	513	0	Nov.	10.59	4.60	0.55	0.10	9.30	137	1.38	1.22	0.16	0.10	0.06	111
	514a	0	Nov.	14.41	4.57	1.74	1.30	3.17	75	1.90	1.35	0.66	0.34	0.25	137
	512	0	Nov.	10.32	4.11	1.77	1.68	0.59	79	2.25	1.71	0.14	0.60	0.41	127
	528	0	Nov.	9.38	5.86	1.52	2.24	3.34	138	1.75	1.25	0.12	0.09	0.15	92
	529	0	Nov.	17.62	8.83	2.73	2.53	2.05	92	5.76	3.28	0.46	0.22	0.09	70
	532	0.5	Nov.	10.70	2.70	1.56	4.00	2.99	105	6.44	2.90	0.67	0.88	0.28	73
	531	6.1	Nov.	8.84	0.95	0.46	4.14	3.19	99	1.45	0.40	0.09	0.62	0.12	85
	530	14.8	Nov.	8.77	0.55	0.77	3.69	3.12	93						
635	27.7	Oct.	4.46	0.00	0.00	2.01	4.45	145	0.02	0.01	0.00	0.00	0.02	137	
Indragiri	419	0	Mar.	26.10	11.76	1.55	9.36	4.13	103	6.33	4.06	0.23	0.67	0.07	79
	412	0	Mar.	22.01	6.67	4.64	8.24	2.86	102	3.01	1.66	0.40	0.39	0.05	83
	414	3.4	Mar.	18.18	2.86	0.97	9.89	6.43	111	2.63	0.87	0.07	0.84	0.20	75
	417	14.1	Mar.	20.04	2.36	0.55	9.82	6.64	97	1.90	0.60	0.05	1.48	0.46	136
	507	0	Nov.	25.32	12.26	3.55	6.10	2.41	96	3.46	2.64	0.29	0.27	0.04	94
	509	0	Nov.	35.39	9.64	3.55	5.70	2.15	59	3.34	2.91	0.37	0.39	0.03	111
	612c	27.7	Oct.							0.04	0.01	0.00	0.00	0.01	84
614	30.1	Oct.							0.09	0.02	0.01	0.03	0.02	92	
Musi	431	0	Mar.	12.94	2.68	1.02	4.77	3.94	96	0.99	0.82	0.03	0.14	0.05	105
	433	0	Mar.	13.74	4.81	3.87	3.90	3.40	116	0.94	0.99	0.07	0.08	0.01	122
	434	0	Mar.	20.49	1.94	0.00	19.67	2.19	116	1.04	0.71	0.07	0.09	0.00	84
	542	0	Nov.	8.80	2.09	1.62	4.06	2.89	121	0.34	0.17	0.07	0.09	0.09	126
	551	4.6	Nov.	10.57	0.58	0.32	6.05	5.66	119	0.44	0.22	0.01	0.11	0.06	92
	549	12.1	Nov.	9.26	0.46	0.65	5.87	6.13	142	0.13	0.03	0.00	0.07	0.04	114
	546	17.6	Nov.	14.19	0.33	0.34	4.36	4.27	66	0.29	0.06	0.01	0.11	0.07	88
	547a	20.7	Nov.	11.98	0.56	0.14	4.07	5.83	89	0.42	0.13	0.01	0.08	0.04	61
	547	29.5	Nov.	5.57	0.27	0.34	2.04	3.83	116						
	605	31.1	Oct.							0.05	0.01	0.01	0.00	0.01	58

Appendix (cont'd)

Concentrations of trace metals (Cu, Fe) in the total dissolved and the truly dissolved phase as well as in the colloidal fractions 0.45 μ m – 30 kDa, 30 – 10 kDa, and 10 – 5 kDa together with the corresponding mass balances in five rivers systems located on Sumatra.

River	Station	Salinity	Month	Ni						Pb					
				total dissolved (nM)	0.45 μ m - 30 kDa (nM)	30 kDa - 10 kDa (nM)	10 kDa - 5 kDa (nM)	truly dissolved (nM)	mass balance (%)	total dissolved (nM)	0.45 μ m - 30 kDa (nM)	30 kDa - 10 kDa (nM)	10 kDa - 5 kDa (nM)	truly dissolved (nM)	mass balance (%)
Rokan	427	0	Mar.	18.22	4.32	1.28	3.55	3.04	67	1.188	0.476	0.010	0.058	0.301	71
	426	0	Mar.	9.08	1.73	1.31	0.99	3.35	81						
	425	2.9	Mar.	8.56	0.57	0.09	3.43	5.24	109	0.357	0.126	0.000	0.063	0.000	53
	424	5.9	Mar.	8.55	0.00	0.24	3.03	4.99	97	0.082	0.000	0.001	0.106	0.000	131
	423	12.5	Mar.	7.47	0.04	0.01	2.25	7.37	129						
	538	0	Nov.	12.36	4.18	1.71	2.65	10.04	150						
	537	0	Nov.	20.89	6.14	3.78	10.22	5.86	124	0.726	0.530	0.020	0.023	0.000	79
	535	0.7	Nov.	23.72	3.14	1.68	9.34	10.41	104	0.499	0.413	0.012	0.043	0.000	94
	534	1.8	Nov.							0.288	0.203	0.020	0.109	0.035	127
	630	30.9	Oct.												
Siak	409	0	Mar.												
	410	0	Mar.	7.97	1.46	0.99	0.00	5.24	97	1.563	0.715	0.205	0.000	0.142	68
	404	6.9	Mar.	11.23	0.37	0.11	2.53	8.30	101	1.023	0.311	0.043	0.322	0.090	75
	403	22.5	Mar.	11.46	0.42	0.00	2.82	9.60	112	0.601	0.168	0.002	0.313	0.119	100
	402	25.1	Mar.												
	500	0	Nov.												
	515	0	Nov.							1.604	1.136	0.149	0.079	0.198	97
	518	0	Nov.	22.77	7.50	4.25	6.26	3.81	96	1.333	0.843	0.109	0.167	0.138	94
527	0	Nov.							1.169	0.813	0.061	0.136	0.032	89	
Kampar	428	0	Mar.	9.34	1.73	0.91	3.25	6.93	137						
	430	0	Mar.	7.03	3.69	2.05	2.62	0.00	119	1.530	1.107	0.229	0.132	0.069	101
	513	0	Nov.	15.26	4.06	1.56	4.39	7.00	112	0.335	0.210	0.019	0.044	0.145	125
	514a	0	Nov.	19.81	4.38	2.94	2.29	5.11	74	0.485	0.253	0.056	0.042	0.090	91
	512	0	Nov.												
	528	0	Nov.	19.92	3.42	1.10	2.16	5.54	61						
	529	0	Nov.	21.69	5.39	2.68	2.81	3.33	66						
	532	0.5	Nov.												
	531	6.1	Nov.	7.89	0.31	0.19	3.33	7.67	146						
	530	14.8	Nov.	8.23	0.00	0.75	2.34	8.20	137						
635	27.7	Oct.	11.20	0.00	0.00	0.41	14.79	136							
Indragiri	419	0	Mar.	12.28	4.45	0.64	5.06	3.71	113						
	412	0	Mar.	11.64	1.97	1.80	4.04	2.11	85						
	414	3.4	Mar.	9.87	0.37	0.00	4.00	8.73	133						
	417	14.1	Mar.	10.81	0.57	0.24	3.35	8.26	115						
	507	0	Nov.	12.47	5.36	2.03	4.72	6.63	150						
	509	0	Nov.												
	612c	27.7	Oct.												
614	30.1	Oct.													
Musi	431	0	Mar.							0.364	0.164	0.009	0.069	0.078	88
	433	0	Mar.												
	434	0	Mar.												
	542	0	Nov.												
	551	4.6	Nov.												
	549	12.1	Nov.												
	546	17.6	Nov.												
	547a	20.7	Nov.												
	547	29.5	Nov.												
	605	31.1	Oct.												

6 The Distribution of Particulate, Dissolved, and Colloidal Trace Metals in Tropical Estuaries: Comparison between West- and East-Sumatra

Björn Bach, Wolfgang Balzer

*Marine Chemistry Working Group, Department of Biology/Chemistry, University of Bremen,
Leobener Straße, 28359 Bremen, Germany*

Abstract

The concentration and distribution of particulate, dissolved and colloidal trace metals (TM; Co, Cu, Fe, Ni) as well as dissolved organic carbon (DOC) in three “rock-draining” rivers systems (West-Sumatra) were compared with two blackwater river systems (East-Sumatra) originating in catchments dominated by peatlands. The samples were divided into the particulate, the colloidal and the truly dissolved phase. The results show the influence of the contrasting watersheds. While the rivers on West-Sumatra hold high particulate and low colloidal TM as well as DOC concentrations, the rivers on East-Sumatra are holding contrary concentrations and distributions. These differences can be attributed to the high concentrations of DOC in the eastern rivers, which is believed to “dilute” the particulate TM, while the dissolved TM in these rivers are bound to a substantial part in the colloidal fractions due to the complexation with humic substances. Because of the, on the other hand, low concentrations of DOC respectively humic substances in the western rivers, a substantial percentage of the dissolved TM is found in the truly dissolved phase. The particulate TM concentrations in these rivers remain relatively unaltered.

Keywords: trace metals; estuary; colloid; Sumatra

6.1 Introduction

The concentration, behaviour, transport, and bioavailability of trace metals in rivers systems may be strongly influenced by the characteristics of their watersheds. Due to the differences in the morphology of the catchment areas, trace-metal concentrations in suspended particles as well as in the solution of rivers may vary individually. In addition, they may be altered due to estuarine processes until they reach the ocean (e.g. Chester, 2003). Dissolved trace metals in natural waters are influenced to a great extent by the complexation with organic carbon derived from the watersheds. It has been shown that a substantial fraction of trace metals in estuarine waters can be bound to organic carbon located in the operationally defined colloidal range between 1 kDa and 0.45 μm (e.g. Sañudo-Wilhelmy et al., 1996, Wen et al., 1999). Especially humic substances may act as strong ligands for trace metals. In wetland influenced rivers like the Amazonas and its tributaries up to 60-70% of the organic carbon, located in the colloidal range and the truly dissolved phase (< 1 kDa), may consist of humic substances (Ertel et al., 1986). In river systems that derive high inputs of dissolved organic carbon (DOC; < 0.45 μm), the trace-metal behaviour may, thus, be controlled to a great extent by the distribution of humic substances. In contrast, rivers with low DOC input may differ substantially concerning the behaviour of trace metals.

The focus of this work is a comparison between three “rock-draining” rivers located on West-Sumatra and two-wetland influenced blackwater rivers on East-Sumatra. This work demonstrates the importance of organic carbon in the complexation of trace metals via conventional and cross flow ultra filtration.

6.2 Study Area

The catchments of the surveyed rivers Anai, Kuranji and Arau on West-Sumatra are located on the western side of the Barisan Mountain Range (Fig. 1). The rivers' lengths are about 20-30 km (estimation based on maps). The catchment areas are mainly characterized by alluvial soils and volcanic rocks (Laumonier, 1997). Nevertheless, small blackwater tributaries are existent as observed in the field for the Anai river, which leads to the conclusion that small peat areas are present. All rivers pass the City Padang which is located on the east coast. The associated estuaries are sited within the city limits.

The watersheds of the eastern rivers are located at the eastern flank of the Barisan Mountain Range on West Sumatra and attached plains from where they traverse towards the eastern coast and discharge into the Strait of Malacca and the northern Javasee. The lengths of the

streams, including source rivers, are as follows: Rokan 330 km, Siak 370 km. All rivers got large catchment areas which are characterized by tropical peat and bog soils (Laumonier, 1997). Due to the large peat areas in combination with high rainfalls the streams derive high DOC inputs and may be characterized as blackwater rivers (Bach et al., unpublished b; Baum et al., 2007).

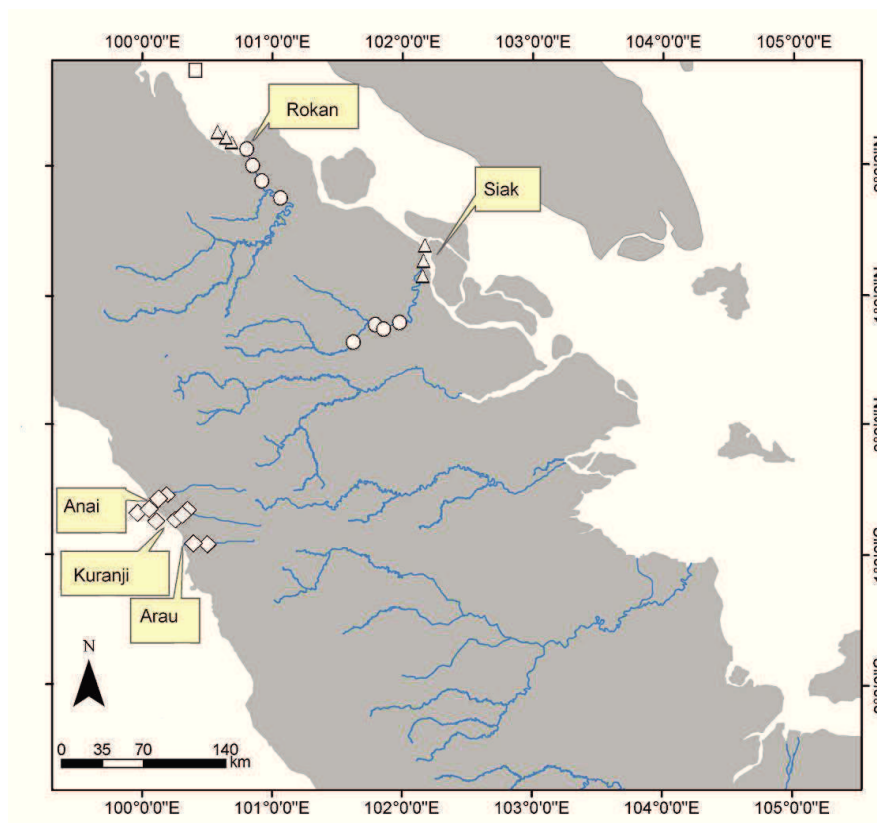


Fig. 1. Map of the sampling stations in the Rokan, the Siak, the Anai, the Kuranji, and the Arau (A. Baum, ZMT).

6.3 Methods and Materials

6.3.1 Sample Collection

Four sampling cruises were carried out, three on the eastside of Sumatra in March 2008, November 2008 and October 2009, respectively, and one on the westside in July 2010, covering the fresh- and seawater sections of the estuaries.

Sample collection and handling has been carried out using cleaned equipment entirely, and under rigorous precautions to avoid contaminations. All equipment and samples were stored in LDPE zip-bags. Water samples were collected by hand from about 30 cm depth into acid-cleaned 2l LDPE bottles, stored at around 6 °C and filtered within 24 h of sampling, using

acid cleaned 0.4 μm pre-weighted polycarbonate Nucleopore filters (47 mm) in pre-cleaned polycarbonate filter holders. The filters were kept in polycarbonate Petri dishes and stored under cool conditions until their further processing in a clean-room laboratory back in Germany. Filtered water samples were stored in acid-cleaned LDPE bottles and acidified with sub-boiled 65% concentrated nitric acid to about pH 2. Subsamples for DOC-analyses were taken into pyrolyzed 10ml glass ampoules and acidified with 20% concentrated phosphoric acid to about pH 2.

6.3.2 Ultrafiltration

The pre-filtered ($< 0.45 \mu\text{m}$) water samples were processed as soon as possible by three cross-flow-filtration systems with a nominal molecular weight cut-off of 30 kDa, 10 kDa, and 5 kDa, respectively (Vivaflow, Satorius Stedim). Briefly, the ultrafiltration procedure was carried out in cascade formation. The units were operated in the regular concentration mode whereby concentration factors between 5 and 9 were used. Cleaning in between each sample was carried out by flushing with sample and high-purity water.

The different size fractions have been operationally defined as follows: the filtrate $< 0.45 \mu\text{m}$ is called “total dissolved” phase, the $< 5 \text{ kDa}$ filtrate is called the “truly dissolved” phase (TDS). The colloidal fractions are named 30 kDa (30 kDa – $0.45 \mu\text{m}$), 10 kDa (10 – 30 kDa) and 5 kDa (5 - 10 kDa). Dissolved organic carbon ($> 0.45 \mu\text{m}$) is named DOC. Colloidal organic carbon (5 kDa – $0.45 \mu\text{m}$) is named COC and is a part of the DOC.

Mass balances have been calculated for all samples by dividing the sum of the four fractions by the concentration of the pre-filtered subsample. Considering the use of five individual subsamples a mass balance within a deviation of 30% may be considered acceptable. However, samples with a deviation less than 50% are included in the data set since most concentrations of the corresponding fractions show systematic changes with rising salinity (for mass balance values see appendix).

For details of the procedure see Bach et al., unpublished a.

6.3.3 Sample Analysis

All laboratory handling and analysis were carried out in a class 1000 clean room laboratory equipped with class 100 clean-benches. High-purity water ($> 18 \text{ M}\Omega$) was obtained from a “Milli-Q-Plus” water purification system (Millipore). The hydrochloric and hydrofluoric acids

used for sample digestion were of “suprapure” grade (Merck). The nitric acid (analytical grade, Merck) used for sample digestion and extraction has been sub-boiled.

Filters were dried under a clean-bench and weighed on a Satorius MC 210P balance. Filters were digested in a “MLS 1200 Mega” microwave using a mixture of nitric, hydrochloric and hydrofluoric acid. After each sample run a cleaning run has been performed. Periodical blanks were taken for quality monitoring.

Filtered water samples were digested via UV-radiation for 120 min and under the addition of 25% concentrated suprapure hydrogen peroxide (Merck). Removal of the salt matrix and pre-concentration were done with the aid of an extraction/back-extraction procedure modified from Danielsson et al. (1982) (For details see Bach et al., unpublished_b).

A double-focusing magnetic sector field ICP-MS (Element 2, Thermo Scientific) has been used for the analyses of Co, Cu, Fe, and Ni in the digested and extracted samples. All results were significantly above the detection limits. The accuracy of all used methods has been successfully tested using standard reference materials from the National Research Council of Canada (CASS-4, SLEW-3, SLRS-5). A good agreement between our replicated measurements and the certified values was obtained (relative difference < 20%). DOC-data was taken with kind permission from Balzer et al., unpublished. DOC analyses have been carried out at the Leibnitz-Zentrum für Marine Tropenökologie (Bremen) by using an Apollo 9000 DOC-Analyser. Salinity was measured in the field by using a WTW Tetra Con 325-3.

6.4 Results and Discussion

6.4.1 pH-Values

Compared with the eastern estuaries the pH-values in the western estuaries are up to three magnitudes higher, whereby all estuaries are holding the lowest values in their low-salinity zones. The Anai, the Kuranji, and the Arau hold pH-values in a range of 7-8, while the values in the Rokan and the Siak are 6-8 and 4-8 respectively. The pH-values of the western estuaries are in agreement with other tropical rivers like the Rio Solimões (Seyler et al., 2003) and the Mekong (Cenci et al., 2004). The comparatively low values of the eastern estuaries are typical for peat-draining rivers and have for example been observed in the Rio Negro (e.g. Ertel et al., 1986).

6.4.2 Organic Carbon

6.4.2.1 Concentration and Distribution

The DOC concentrations in the estuaries on the westside are on average smaller than the DOC concentrations observed in the eastern estuaries. The western DOC concentrations are 5.6-8.5 ppm in the Arau, 1.7-7.3 ppm in the Kuranji, and 2.9-8.2 ppm in the Anai estuary. The DOC concentrations in the eastern estuaries are 2.0-11.2 ppm in the Rokan and 1.2-21.4 ppm in the Siak (Fig.2). The DOC distributions between the colloidal fractions and the TDS show further differences between eastern and western estuaries (Fig. 3). While in the western estuaries the colloidal organic carbon (COC) accounts for 1-14% in the Anai und for 5-6% in the Kuranji of the DOC, the COC fractions in the eastern estuaries hold 2-80% in the Rokan and 46-66% in the Siak.

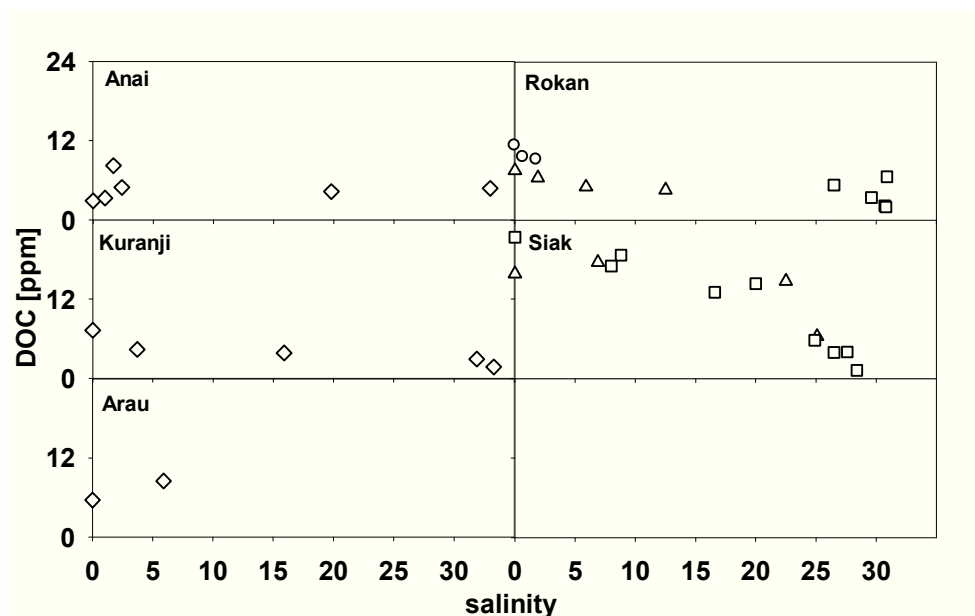


Fig. 2. Organic carbon concentrations in the total dissolved phase along the salinity gradients of three estuaries on the west- (Anai, Kuranji, Arau) and two estuaries on the east-side (Rokan, Siak) of Sumatra during different seasons (Jul:◇, Nov:○, Oct:□, Mar:△; data from Balzer et al., unpublished).

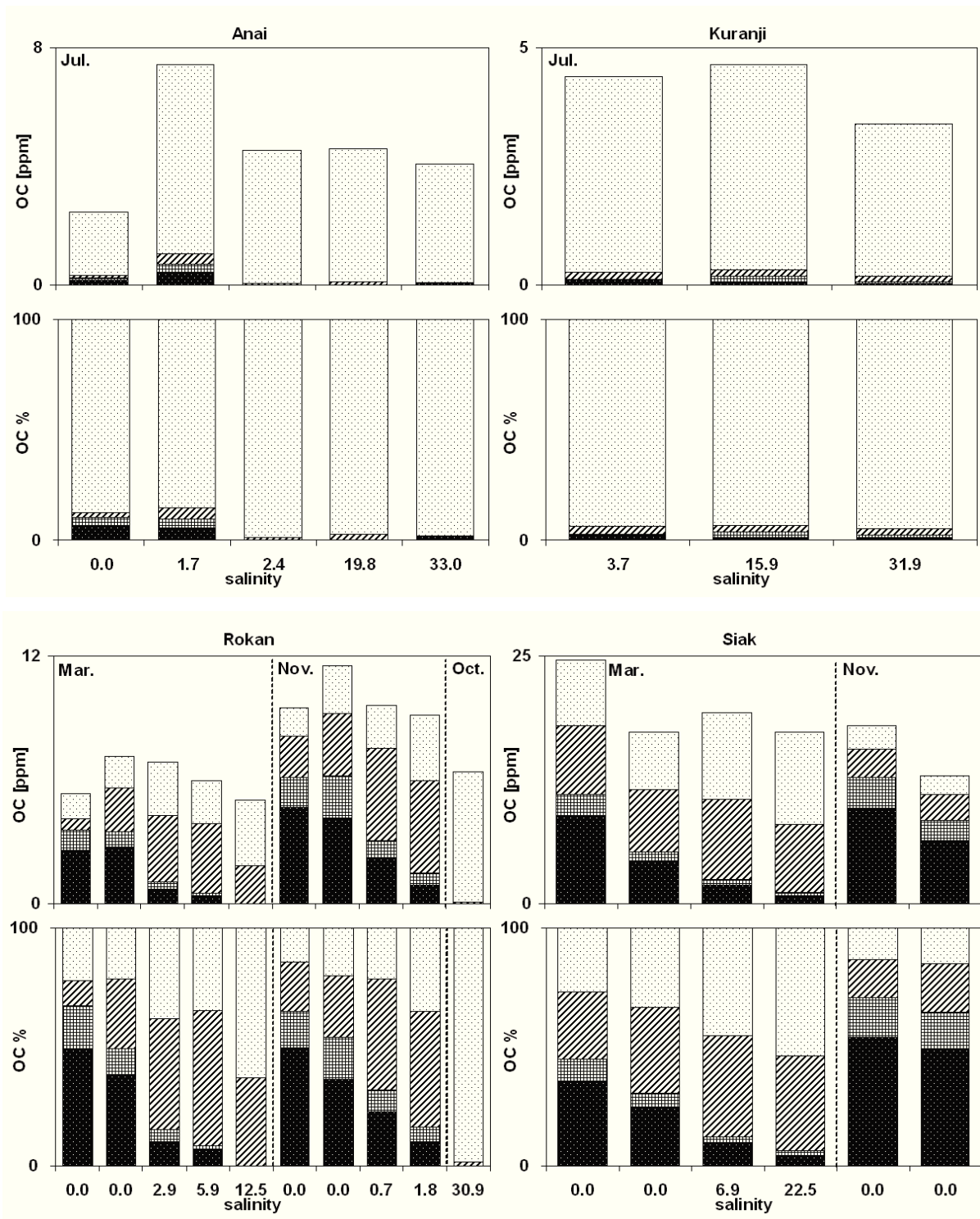


Fig. 3. Organic carbon concentrations and percent distributions in three colloidal fractions and the truly dissolved fraction at different salinities in four rivers on west- and east-Sumatra during different seasons (30 kDa: black with white dots, 10 kDa: grid, 5 kDa: dashed, TDS: white with black dots; data from Balzer et al., unpublished).

The differences in the DOC concentrations and distributions seem to be related to the different morphological settings of the western and eastern catchment areas. The high DOC concentrations and COC percentages in the western estuaries are typical for peatland draining rivers and have for example been observed in the Rio Negro and its tributaries (Benedetti, et al., 2003; Eyrolle et al., 1996; K uchler et al., 1994) as well as in blackwater rivers in Cameroon (Viers et al., 1997). The COC may be composed mainly of humic compounds (Benedetti, et al., 2003; Ertel., 1986). The fluctuating colloidal concentrations in the Rokan and the Siak may be related to degradation processes and are discussed elsewhere (Bach et al., unpublished b). In contrast, the western catchment areas are smaller and characterized by mainly alluvial soils and volcanic rock while the DOC input is lower (Laumonier, 1997). The lower DOC concentrations and COC percentages of the western estuaries are in agreement with the results of tropic organic-poor rivers respectively rivers which are only to a minor extent influenced by peatlands. Similar concentrations and distributions are known from the whitewater river Rio Solim oes (Benedetti et al., 2003) as well as from other organic-poor rivers in the Amazon basin (Eyrolle et al., 1996) and in Cameroon (Viers et al., 1997). The high DOC holdings in the TDS of the western estuaries are probably caused by sewage influences since the estuaries are located within the city limits of Padang.

6.4.2.2 Estuarine Behaviour

DOC in the western estuaries shows a general conservative behaviour (Fig. 2). Small additions can be observed in the low-salinity zone of the Anai whereas some loss is visible in the low-salinity zone to the Kuranji. The addition in the Anai can be attributed to the influence of a small blackwater tributary. The loss in the Kuranji most likely represents flocculation of COC due to the rising salinity (e.g., Boyle et al., 1977; Sholkovitz, 1976). The behaviour of DOC in the eastern estuaries has been discussed in Bach et al., unpublished b.

6.4.3 Trace Metals in the Suspended Particulate Matter

6.4.3.1 Concentrations

The suspended particulate matter concentrations (SPM) as well as the particle trace-metal concentrations vary between the western and eastern estuaries (Tab. 1; Fig. 4).

Compared to the eastern estuaries the western estuaries show smaller SPM concentrations of 3.6-33.4 mg/l in the Anai, 0.4-20.9 mg/l in the Kuranji, and 5.7-6.1 mg/l in the Arau. The

eastern estuaries hold SPM concentrations of 1.8-3321.4 mg/l in the Rokan and 9.0-173.2 mg/l in the Siak. The concentrations of particulate Cu, Co and Fe are higher in the western estuaries, while Ni shows higher concentrations in the eastern estuaries.

The differences in the particle load and the trace-metal concentrations may be explained by the different geological properties of the watersheds. The particle load in the eastern estuaries is most likely higher due to the draining of the large peat and swamp areas, whereas the rivers which feed the western estuaries are mainly rock-draining. Similar disparities in the concentrations of particulate trace metals have also been observed in comparisons of black- (Rio Negro) and whitewater (Rio Solimões) tributaries of the Amazon (Aucour et al., 2003; Seyler et al., 2003). These differences are probably linked to the comparably short length of the western rivers and the weathering of the watersheds predominantly characterised by rocks. In addition, the particulate trace-metal concentrations in the eastern estuaries may be lower due to an assumed higher input of particulate organic matter (POC; > 0.45 µm) from the peatlands. As observed for blackwater rivers in the Congo basin, the high input of POC may “dilute” the trace-metal concentration in the SPM (Dupré et al., 1996).

In comparison with other rivers and estuaries, especially the typical anthropogenic emitted metals Cu and Ni in the rivers on the west-and eastside show low to moderate concentrations and are below the levels of polluted rivers systems like the Scheldt (Paucot et al., 1997). However, since the western estuaries by and large are located within an urban environment, polluting inputs can not be ruled out.

Tab. 1. Salinity, SPM load and suspended particulate metal concentrations in estuarine waters from Sumatra and other locations.

River	Month	N	Salinity average	SPM/l average mg/l	Fe		Co		Ni		Cu	
					freshwater mol/g	average mol/g	freshwater µmol/g	average µmol/g	freshwater µmol/g	average µmol/g	freshwater µmol/g	average µmol/g
Rokan	Mar 08	4	5	539	0.65	0.58	0.19	0.17	0.40	0.37	0.12	0.11
	Nov 08	3	1	1636	0.60	0.55	0.19	0.16	0.35	0.33	0.10	0.10
	Oct 09	5	30	5		0.31		0.10		0.24		0.10
Siak	Mar 08	4	14	26	0.53	0.51	0.09	0.11	0.31	0.31	0.12	0.10
	Nov 08											
	Oct 09	9	18	40	0.47	0.54	0.10	0.14	0.30	0.34	0.11	0.11
Anai	Jul 10	6	10	14.1	1.13	1.06	0.25	0.20	0.13	0.14	0.44	0.43
Kuranji	Jul 10	5	17	12.7	1.30	1.13	0.38	0.20	0.20	0.16	0.98	0.79
Arau	Jul 10	2	3	5.9	0.79	1.42	0.53	0.33	0.25	0.21	0.95	1.26
Mekong ^a	Mar							0.29		0.55		
	Oct							0.15		0.31		
Adelaide River ^b						0.39				0.19		0.10
Aligator River ^b						0.24				0.19		0.09
Rio Negro ^c						0.67 ^d		0.19		0.60		0.40
Rio Solimões ^c						0.83 ^d		0.23-0.30		0.51-1.39		0.65-0.79
Scheldt ^e								1.0-0.34		0.56-1.14		1.97-3.02
world river average ^f						0.86		0.34		1.53		1.57

a: Cenci (2004), b: Munksgaard (2001), c: Seyler (2003), d: Aucour (2003), e: Paucot (1997), f: Chester (2003)

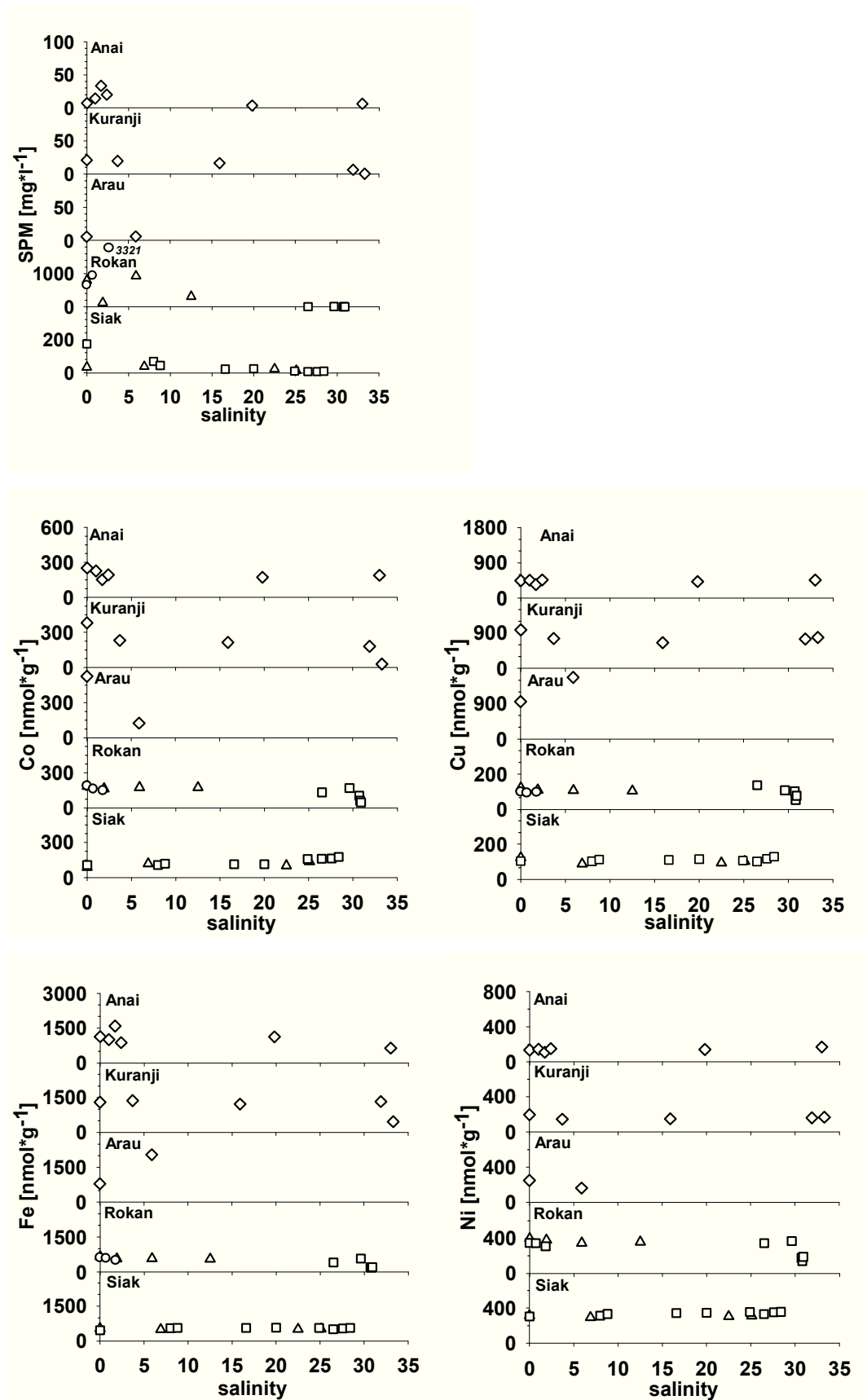


Fig. 4. SPM load and trace-metal concentrations(Co, Cu, Fe, Ni) in the SPM along the salinity gradients of three estuaries on the west- (Anai, Kuranji, Arau) and two estuaries on the east-side (Rokan, Siak) of Sumatra during different seasons (Jul: \diamond , Nov: \circ , Oct: \square , Mar: \triangle).

6.4.3.2 Estuarine Behaviour

The behaviour of the particle load and the particulate trace metals in the estuaries on the westside seems to be mainly controlled by the conservative mixing of fluvial and marine particles (Fig.4). Few exceptions may be at hand for the particle load, as well as for Co and Fe in the Anai at salinity 1.7. The higher concentrations of the particle load and Fe as well as the corresponding lower concentration of Co are caused by the influence of a blackwater tributary, which seems to hold a varying element composition. The behaviour of the particle load and the particulate trace-metal concentrations in the eastern estuaries has been discussed in Bach et al., unpublished_b.

6.4.4 Trace Metals in the Total Dissolved Phase

6.4.4.1 Concentrations

In contrast to the particulate phase, the dissolved Cu, Fe and Ni concentrations hold higher values in the estuaries on the eastside. Dissolved Co shows, on average similar concentrations in western and eastern estuaries (Tab. 2; Fig. 5).

Tab. 2. Dissolved metal concentrations in estuarine waters from Sumatra and other locations.

River	Month	N	Salinity	Fe		Co		Ni		Cu	
				freshwater µM	average µM	freshwater nM	average nM	freshwater nM	average nM	freshwater nM	average nM
Rokan	Mar 08	4	5	3.5	1.5	0.8	0.6	9.1	8.4	15.3	12.9
	Nov 08	3	1	6.7	4.1	1.5	1.1	20.9	19.6	25.6	23.2
	Oct 09	5	30		0.1		0.3		4.2		5.9
Siak	Mar 08	4	14	6.6	4.5	4.6	5.8	8.0	9.0	10.3	8.4
	Nov 08										
Anai	Oct 09	9	18	9.6	3.3	7.1	4.2	10.0	7.6	8.8	7.4
	Jul 10	6	10	0.2	0.4	0.7	1.3	0.7	1.3	4.1	4.8
Kuranji	Jul 10	5	17	0.2	0.4	1.8	2.3	2.2	2.1	7.9	6.3
Arau	Jul 10	2	3	0.1	0.1	0.9	1.8	1.8	2.0	5.7	4.3
Mekong ^a	Mar								7.8		15.0
	Oct								8.4		14.0
Adelaide River ^b					0.01-0.20		0.4-1.1		4.4-8.6		3.3-6.5
Aligator River ^b					0.04-0.48		0.2-0.2		4.1-6.4		3.6-5.5
Rio Negro ^c					6.9		3.1		5.5		5.0
Scheldt ^d									19.9-179.9		5.1-50.1
world river average ^e					0.2		3.4		8.5		23.6

a: Cenci (2004), b: Munksgaard (2001), c: Konhauser (1994), d: Paucot (1997), e: Chester (2003)

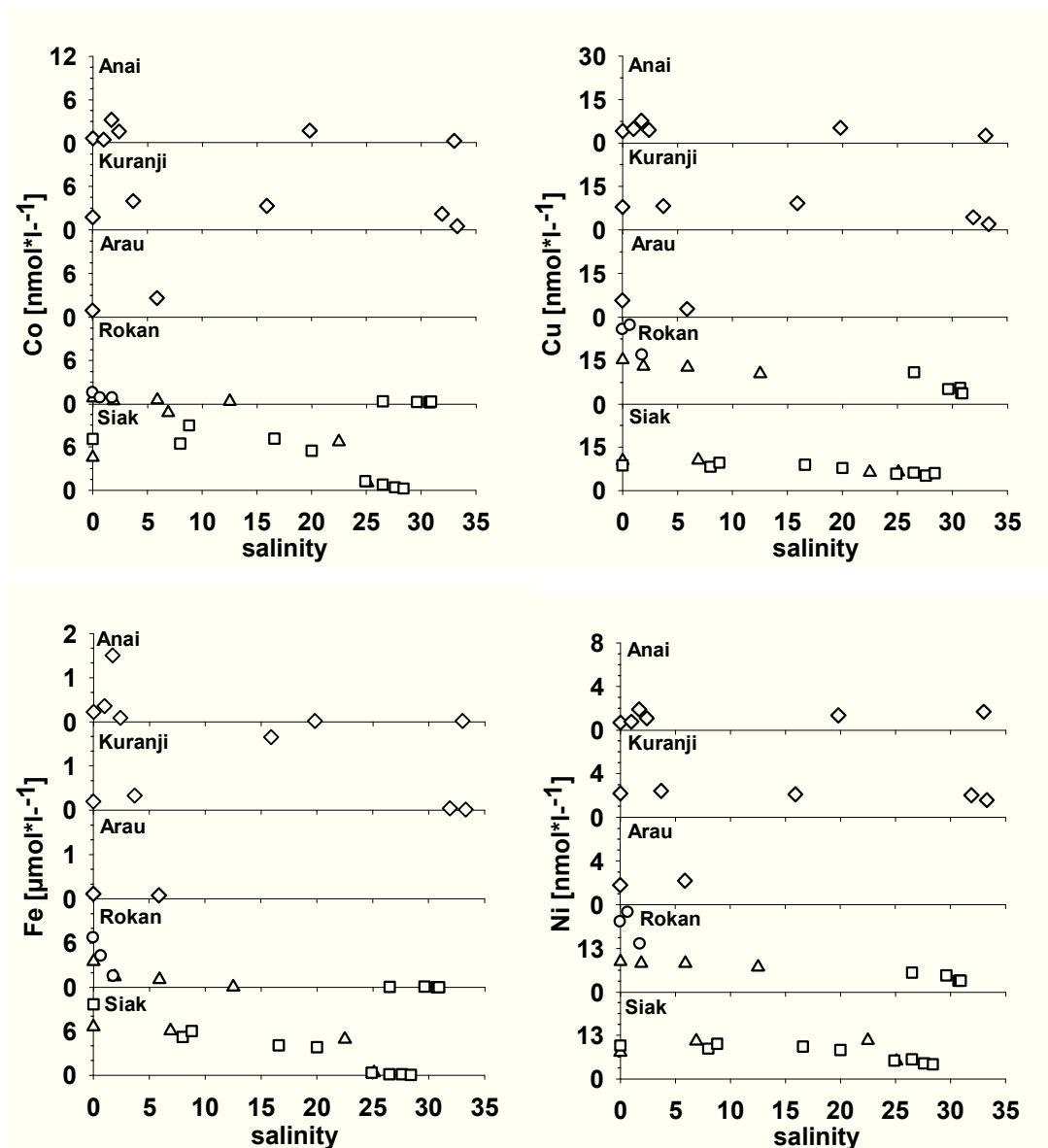


Fig. 5. Trace-metal concentrations(Co, Cu, Fe, Ni) in the total dissolved phase along the salinity gradients of three estuaries on the west- (Anai, Kuranji, Arau) and two estuaries on the east-side (Rokan, Siak) of Sumatra during different seasons (Jul:◇, Nov:○, Oct:□, Mar:△).

These results correlate with studies of organic-rich and -poor rivers in the Amazon (Benedetti et al., 2003; Eyrolle et al., 1996) and the Congo basin (Dupré et al., 1996) as well as in Cameroon (Viers, et al., 1997). Compared to the western estuaries, the trace-metal concentrations in the organic-rich eastern estuaries are higher. This is determined a typical feature of blackwater rivers systems and can be attributed to the higher concentrations of COC (s.a.) and accompanying trace-metal complexation by humic substances (s.b.).

The dissolved trace-metal concentrations of the west- and east-Sumatran estuaries are in the ranges of unpolluted estuaries like the Mekong (Cenci et al., 2004) and slightly above pristine estuaries in Australia (Munksgaard, 2001).

6.4.4.2 Estuarine Behaviour

The behaviour of dissolved trace metals in the western estuaries seems to be primarily controlled by conservative mixing of fresh- and seawater (Fig.5). A removal of trace metals by flocculation, as observed for Cu, Fe, and Ni in the Rokan, can not be seen here (Bach et al., unpublished b). On the other hand, positive deviations from a theoretical dilution line can be noticed for Fe and Co in the Anai and the Kuranji. The elevated dissolved Fe concentration in the mid-salinity zone of the Kuranji is fairly uncommon. Since the estuary is located within the city limits, this may probably be caused by the influence of wastewater drainages. The single high Fe-value at salinity 1.7 in the Anai represents a small blackwater tributary. To a lesser extent, Co, Cu, and Ni show higher concentrations in this tributary as well. The higher trace-metals concentrations in the tributary may be attributed to the complexation with humic substances, as discussed above. The mid-estuarine high of dissolved Co in the Anai and the Kuranji may be caused by desorption from the SPM due to the rising salinity, as observed in a laboratory experiment by Hatje et al., 2003. The estuarine behaviour of dissolved trace metals in the eastern estuaries is discussed elsewhere (Bach et al., unpublished b).

6.4.5 Trace-Metal Distributions between Truly Dissolved Phase and Colloidal Fractions

All calculated percentages are based on the sum of the colloid fractions and the truly dissolved phases.

The trace metals Co, Cu and Ni in the eastern estuaries hold high percentages in the colloidal fractions, whereas these elements are primarily bound in the TDS in the western estuaries (Fig. 6+7+8). The percentages of dissolved Co, Cu and Ni in the TDS of the western estuaries vary between 68-99%, 71-99% and 88-99% respectively. In the eastern estuaries, the colloidal phases hold 5-73% of the dissolved Co, 27-88% of the dissolved Cu and 24-77% of the dissolved Ni. Also, the colloidal distribution of Fe differs. In the estuaries of both East- and West-Sumatra, Fe is bound to a large part in the 30 kDa fractions, but the 5 and 10 kDa fractions in the eastern estuaries are more distinctive (Fig. 9).

These different distributions are most likely a result of the higher COC concentrations in the eastern estuaries respectively of the lack of COC in the western estuaries. The control of Co, Cu, and Ni by the colloidal fractions in the eastern estuaries can be attributed to the complexation with humic substances (Bach et al. unpublished a). Co, Ni, and Cu are known to have a high affinity for humic acids, whereby they may also be bound to fulvic acids in the TDS (Lyvén et al., 2003; Mantoura et al., 1978; Town et al., 1993; Wen et al., 1999). According to this, the lower concentrations of Co, Cu, and Ni in the colloidal fractions as well as in the total dissolved phase of the western estuaries seem to be related to the lower concentrations of DOC in the colloidal fractions and the truly dissolved phase. These results are analogous to studies concerning organic-rich and -poor rivers in Cameroon (Viers et al., 1997) and in the Amazon area (Benedetti et al., 2003; Eyrolle et al., 1996; Kuehler et al., 1994). Moreover, the complexation with humic substances may be the reason for the higher percentages of colloidal Fe in the 5 and 10 kDa fractions of the eastern estuaries. Up to 95% of the dissolved Fe in blackwater rivers can be complexed by humic substances (Dupré et al., 1999; Mora et al., 2009). While a major part of this Fe is often bound to macromolecules >100 kDa, a substantial part may also be bound to humic substances in fractions <100 kDa (e.g. Eyrolle et al., 1996; Kuehler et al., 1994; Mora et al., 2009; Olivié-Lauquet et al., 1999). This is most likely also the case in the eastern estuaries. On the other hand, the Fe colloids in the western estuaries may, due to the lack of COC, predominantly consist of Fe-hydroxides which are mostly found in fractions >100 kDa. Matching Fe distributions have been observed for tropic river systems with low COC concentrations in the Amazon basin (Benedetti et al., 2003; Eyrolle et al., 1996). The fluctuating colloidal trace-metal concentrations in the eastern estuaries may be related to degradation processes and are discussed in Bach et al., unpublished a.

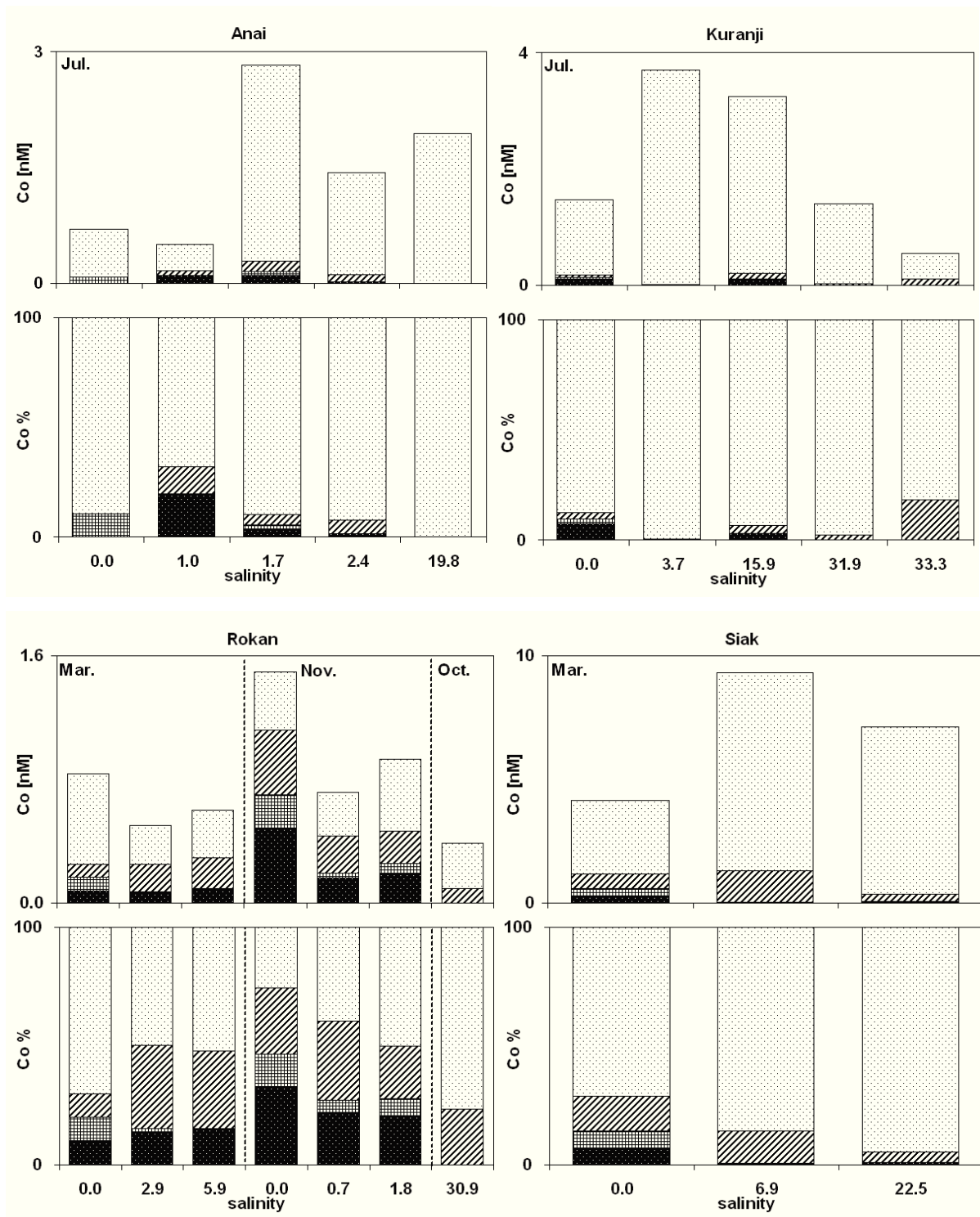


Fig. 6. Co concentrations and percent distributions in three colloidal fractions and the truly dissolved fraction at different salinities in four rivers on west- and east-Sumatra during different seasons (30 kDa: black with white dots, 10 kDa: grid, 5 kDa: dashed, TDS: white with black dots).

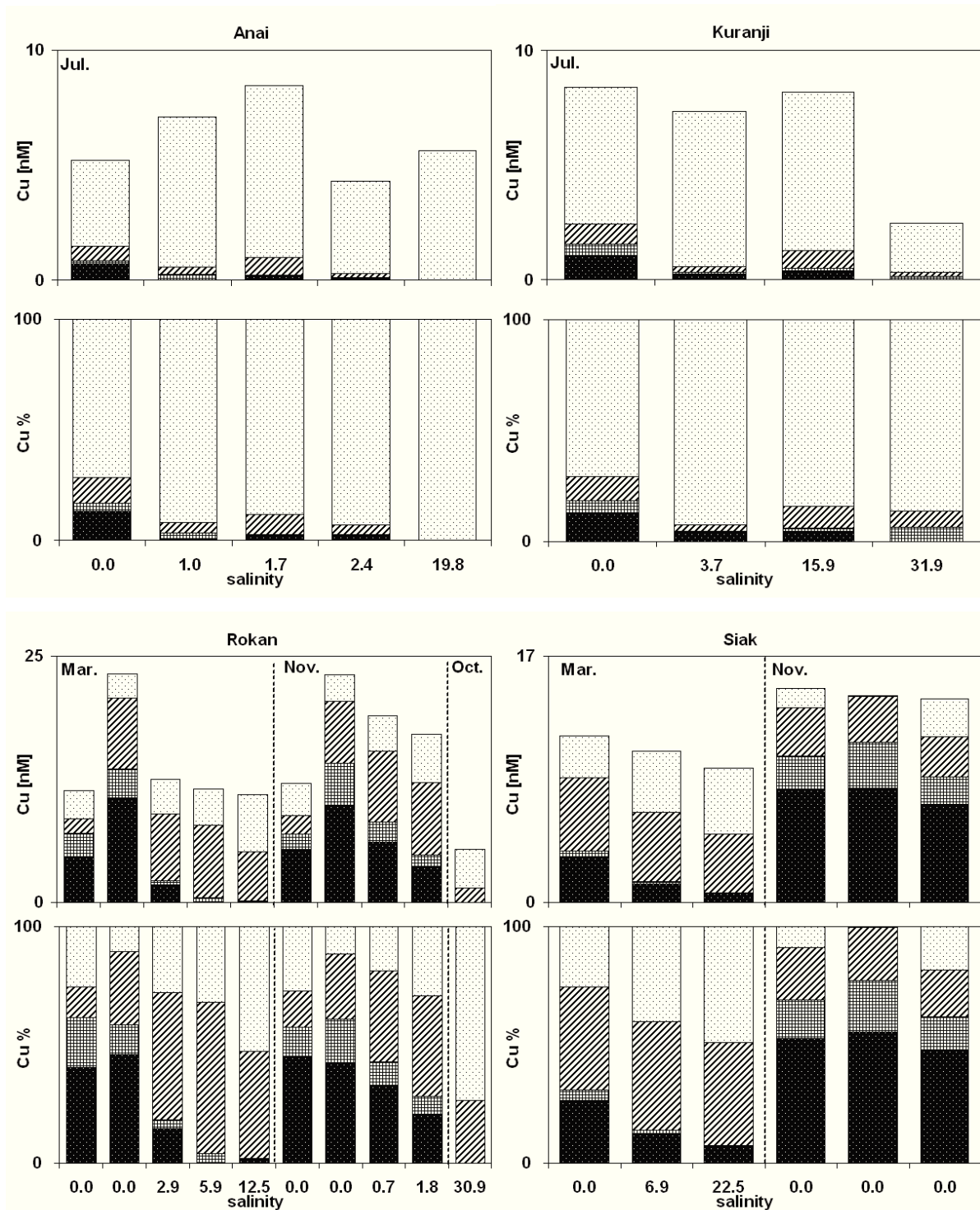


Fig. 7. Cu concentrations and percent distributions in three colloidal fractions and the truly dissolved fraction at different salinities in four rivers on west- and east-Sumatra during different seasons (30 kDa: black with white dots, 10 kDa: grid, 5 kDa: dashed, TDS: white with black dots).

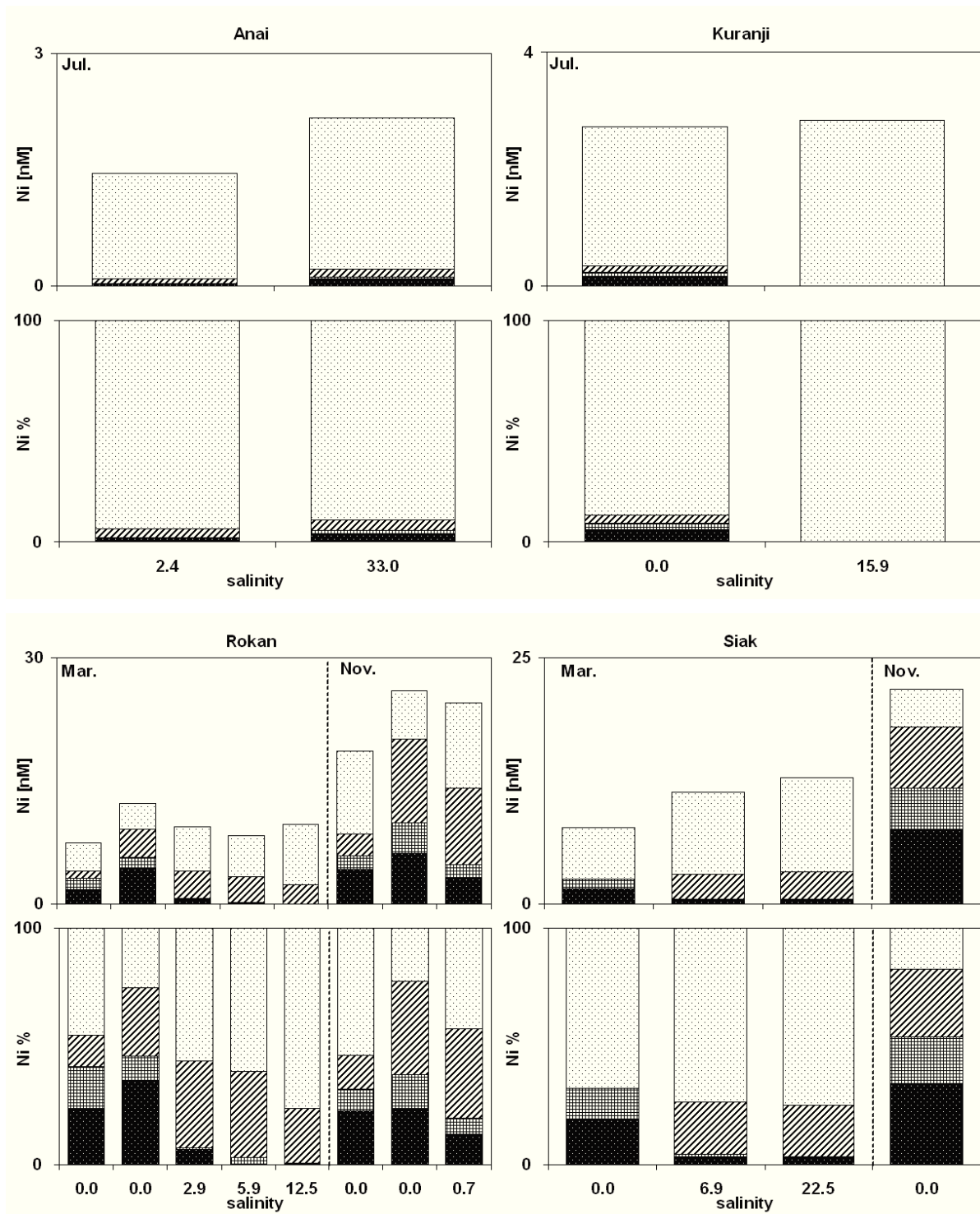


Fig. 8. Ni concentrations and percent distributions in three colloidal fractions and the truly dissolved fraction at different salinities in four rivers on west- and east-Sumatra during different seasons (30 kDa: black with white dots, 10 kDa: grid, 5 kDa: dashed, TDS: white with black dots).

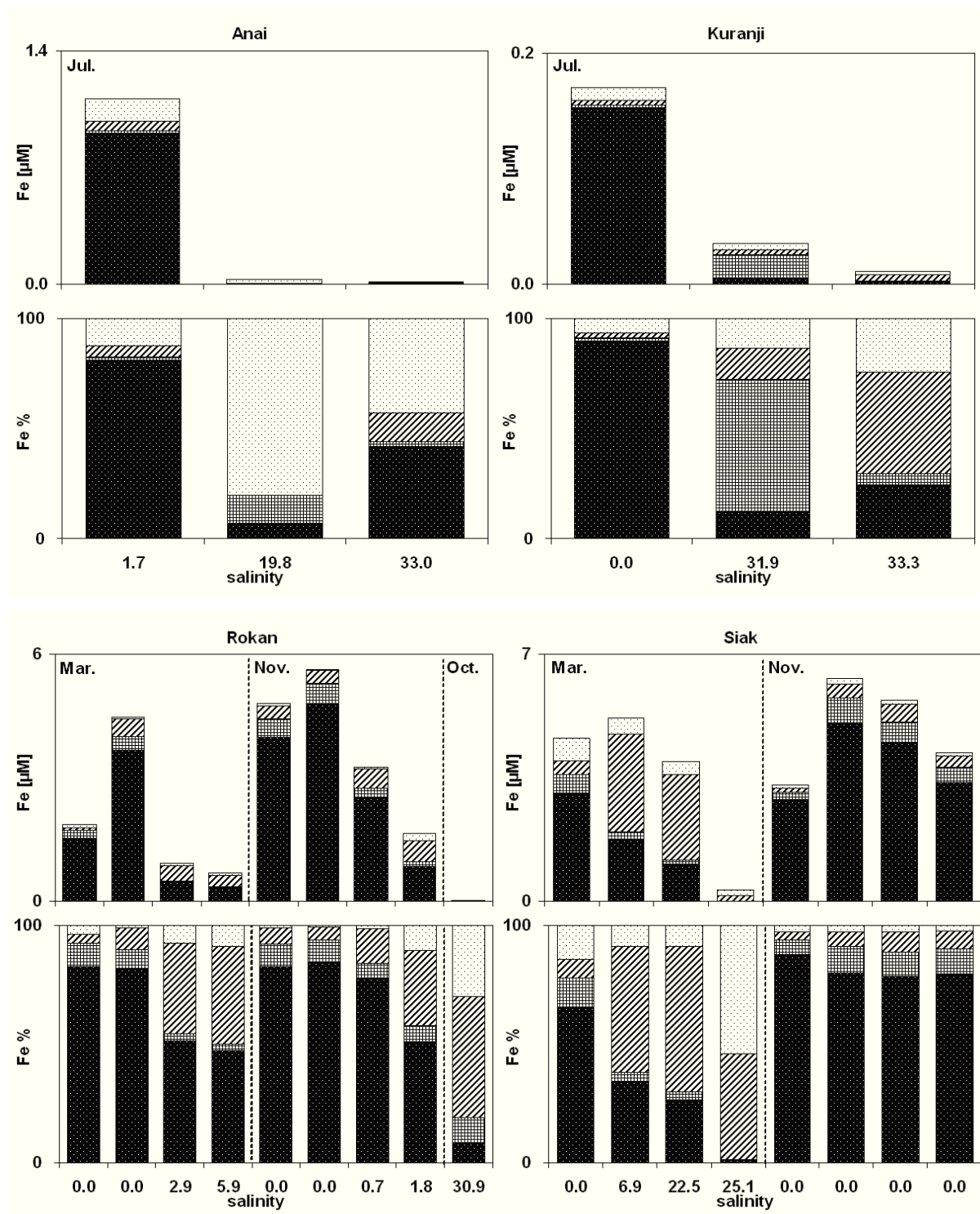


Fig. 9. Fe concentrations and percent distributions in three colloidal fractions and the truly dissolved fraction at different salinities in four rivers on west- and east-Sumatra during different seasons (30 kDa: black with white dots, 10 kDa: grid, 5 kDa: dashed, TDS: white with black dots).

6.5 Conclusion

The comparison between estuaries located on the east and west coast of Sumatra in terms of trace-metal and organic-carbon concentration and distribution revealed significant differences, which may be primarily related to the geological characters of the corresponding watersheds. DOC in the eastern estuaries shows higher concentrations, of which the colloidal fractions hold the major percentages, while the DOC in the western estuaries is generally bound in the truly dissolved phase. This difference seems to be mainly related to the draining of large peat areas and the accompanying input of humic substances in the eastern estuaries as opposed to the rock-draining estuaries on the west side.

The influence by wetlands may in addition be the reason for the higher SPM loads on the eastside and accompanying lower trace metal concentration in the particles. Due to the long rivers and high input of DOC, the particulate trace metal concentrations may be altered until they reach the estuaries. In contrast, the higher particulate trace metal concentrations in the western estuaries may be related to the drainage of the adjacent mountains and the short lengths of the rivers. In comparison, the concentrations of particulate trace metals in the western and eastern estuaries are in a range with unpolluted river systems.

The higher concentrations of dissolved trace metals in the eastern estuaries are predominantly related to higher colloidal trace-metal concentrations. Dissolved trace metals in the eastern estuaries are mainly bound in the colloidal fractions, while holding their highest percentages in the total dissolved phase of the western estuaries. This incongruence can be attributed to the higher COC concentrations and accompanying trace-metal complexation by humic substances in the eastern estuaries.

6.6 References

Aucour, A.-M., Tao, F.-X., Seyler, P., Sheppard, S., Benedetti, M.F., 2003. The Amazon River: behaviour of metals (Fe, Al, Mn) and dissolved organic matter in the initial mixing at the Rio Negro/Solimões confluence. *Chemical Geology* 197, 271-285.

Bach, B., Balzer, W., unpublished a. The distribution of colloidal trace metals in tropical estuaries of Eastern Sumatra.

Bach, B., Balzer, W., unpublished b. Solid-solution partition in six major East-Sumatran estuaries.

- Baum, A., Rixen, T., Samiaji, J., 2007. Relevance of peat-draining rivers in central Sumatra for riverine input of dissolved organic carbon into the ocean. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 73, 563-570.
- Benedetti, M.F., Mounier S., Filizola, N., Benaim, J., Seyler, P., 2003. Carbon and metal concentrations, size distributions and fluxes in major rivers of the Amazon basin. *Hydrological Processes* 17, 1363-1377.
- Boyle, E.A., Edmond, J.M., Sholkovitz, E.R., 1977. The mechanism of iron removal in estuaries. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41, 1313-1324.
- Cenci, R.M., Martin, J.-M., 2004. Concentration and fate of trace metals in Mekong River Delta. *Science of the Total Environment* 332, 167-182.
- Chester, R., 2003. *Marine Geochemistry*. Oxford, Blackwell Science Ltd.
- Danielsson, L.G., Magnusson, B., Westerlund, S., Zhang, K., 1982. Trace metal determination in estuarine waters by electro-thermal AAS after extraction of dithiocarbamate complexes into Freon. *Analytica Chimica Acta* 144, 183-188.
- Dupré, B., Gaillardet, J., Rousseau, D., Allegre, C.J., 1996. Major and trace elements of river-borne material: the Congo Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 1301-1321.
- Dupré, B., Viers, J., Dandurand, J.-L., Polve, M., Bénézech, P., Vervier, P., Braun, J.-J., 1999. Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: ultrafiltration of natural and spiked solutions. *Chemical Geology* 160, 63-80.
- Ertel, J.R., Hedges, J.I., Devol, A.H., Richey, J.E., de Nazare, M., Ribeiro, G., 1986. Dissolved humic substances of the Amazon River system. *Limnology and Oceanography* 31, 739-754.
- Eyrolle, F., Benedetti M.F., Benaim, J.Y., Fevrier, D., 1996. The distribution of colloidal and dissolved organic carbon, major elements, and trace metals in small tropical catchments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 3643-3656.
- Hatje, V., Payne, T.E., Hill, D.M., McOrist, G., Birch, G.F., Szymczak, R., 2003. Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: effects of pH, salinity and particle loading. *Environmental International* 29, 619-629.
- Jiann, K.-T., Wen, L.-S., Santschi, P.H., 2005. Trace metal (Cd, Cu, Ni, and Pb) partitioning, affinities and removal in the Danshuei River estuary, a macro-tidal, temporally anoxic estuary in Taiwan. *Marine Chemistry* 96, 293-313.

- Konhauser, K.O., Fyfe, W.S., Kronberg, B.I., 1994. Multi-element chemistry of some Amazonian waters and soils. *Chemical Geology* 111, 155-175.
- Küchler, I.L., Miekeley, N., Forsberg, B.R., 1994. Molecular mass distributions of dissolved organic carbon and associated metals in waters from Rio Negro and Rio Solimões. *Science of the total Environment* 156, 207-216.
- Laumonier, Y., 1997. The vegetation and physiography of Sumatra. Kluwer Academic Publishers, 215 pp.
- Lyvén, B., Hassellöv, M., Turner, D.R., Haraldsson, C., Andersson, K., 2003. Competition between iron- and carbon-based colloidal carriers for trace metals in a freshwater assessed using flow field-flow fractionation coupled to ICP-MS. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 3791-3802.
- Mantoura, R.F.C., Dickson, A., Riley, J.P., 1978. The complexation of metals with humic materials in natural waters. *Estuarine and Coastal Marine Science* 6, 387-408.
- Mora, A., Alfonso, J.A., Sanchez, L., Calzadilla, M., Silva, S., LaBrecque, J.J., Azocar, J.A., 2009. Temporal variability of selected dissolved elements in the lower Orinoco River, Venezuela. *Hydrological Processes* 23, 476-485.
- Munksgaard, N.C., Parry, D.L., 2001. Trace metals, arsenic and lead isotopes in dissolved and particulate phase of North Australian coastal and estuarine seawater. *Marine Chemistry* 75, 165-184.
- Olivié-Lauquet, G., Allard, T., Benedetti, M., Muller, J.-P., 1999. Chemical distribution of trivalent iron in riverine material from a tropical ecosystem: a quantitative EPR study. *Water Research* 33, 2726-2734.
- Paucot, H., Wollast, R., 1997. Transport and transformation of trace metals in the Scheldt estuary. *Marine Chemistry* 58, 229-244.
- Pokrovsky, O.S., Schott, J., 2002. Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia). *Chemical Geology* 190, 141-179.
- Sañudo-Wilhelmy, S.A., Rivera-Duarte, I., Flegal, A.R., 1996. Distribution of colloidal trace metals in the San Francisco Bay estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 4933-4944.
- Seyler, P.T., Boaventura, G.R., 2003. Distribution and partition of trace metals in the Amazon basin. *Hydrological Processes* 17, 1345-1361.

- Sholkovitz, E.R., 1976. Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40, 831-845.
- Sholkovitz, E.R., 1978. The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co, and Cd during estuarine mixing. *Earth and Planetary Science Letters* 41, 77-86.
- Town, R.M., Powell, H.K.J., 1993. Ion-selective electrode potentiometric studies on the complexation of copper (II) by solid-derived humic and fulvic acids. *Analytica Chimica Acta* 279, 221-233.
- Turner, A., Millward, G.E., Schuchardt, B., Schirmer, M., Prange, A., 1992. Trace metal distribution coefficients in the Weser Estuary (Germany). *Continental Shelf Research* 12, 1277-1292.
- Viers, J., Dupré, B., Polve, M., Schott, J., Dandurand, J.-L., Braun, J.-J., 1997. Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon): comparison between organic-poor and organic-rich waters. *Chemical Geology* 140, 181-206.
- Wen, L.-S., Santschi, P., Gill, G., Paternostro, C., 1999. Estuarine trace metal distributions in Galveston Bay: importance of colloidal forms in the speciation of the dissolved phase. *Marine Chemistry* 63, 185-212.

Appendix (cont'd)

Concentrations of trace metals (Cu, Fe) in the total dissolved and the truly dissolved phase as well as in the colloidal fractions 0.45µm – 30 kDa, 30 – 10 kDa, and 10 – 5 kDa together with the corresponding mass balances in five rivers systems located on Sumatra.

River	Station	Salinity	Month	Cu					Fe						
				total dissolved (nM)	0.45 µm - 30 kDa (nM)	30 kDa - 10 kDa (nM)	10 kDa - 5 kDa (nM)	truly dissolved (nM)	mass balance (%)	total dissolved (µM)	0.45 µm - 30 kDa (µM)	30 kDa - 10 kDa (µM)	10 kDa - 5 kDa (µM)	truly dissolved (µM)	mass balance (%)
Rokan	426	0	Mar.	15.27	4.57	2.44	1.46	2.87	74	3.528	1.529	0.186	0.071	0.066	52
	427	0	Mar.	29.01	10.61	2.95	7.22	2.49	80	5.234	3.654	0.357	0.408	0.056	85
	425	2.9	Mar.	13.07	1.79	0.45	6.72	3.51	96	1.447	0.469	0.027	0.350	0.067	63
	424	5.9	Mar.	12.71	0.00	0.45	7.37	3.71	91	1.060	0.319	0.019	0.279	0.060	64
	423	12.5	Mar.	10.47	0.16	0.05	4.93	5.78	104						
	538	0	Nov.	10.49	5.42	1.53	1.84	3.28	115	4.897	3.972	0.460	0.314	0.061	98
	537	0	Nov.	25.58	9.83	4.25	6.36	2.67	90	6.686	4.779	0.517	0.310	0.041	84
	535	0.7	Nov.	27.15	6.13	2.00	7.24	3.56	70	4.231	2.521	0.224	0.461	0.054	77
	534	1.8	Nov.	16.83	3.51	1.32	7.29	4.98	102	1.488	0.835	0.118	0.514	0.178	111
	630	30.9	Oct.	3.74	0.00	0.00	1.43	3.93	143	0.018	0.002	0.002	0.009	0.005	98
Siak	409	0	Mar.							6.576	3.042	0.550	0.373	0.659	70
	410	0	Mar.	10.28	3.07	0.50	5.03	2.93	112	6.038	1.761	0.209	2.759	0.452	86
	404	6.9	Mar.	10.58	1.26	0.17	4.80	4.20	99	4.894	1.045	0.133	2.423	0.347	81
	403	22.5	Mar.	6.30	0.69	0.00	4.02	4.55	147						
	402	25.1	Mar.							0.313	0.003	0.000	0.147	0.178	105
	500	0	Nov.							2.258	2.890	0.200	0.118	0.086	146
	515	0	Nov.	15.15	7.79	2.36	3.27	1.32	97	6.816	5.057	0.698	0.390	0.174	93
	518	0	Nov.	13.61	7.89	3.11	3.22	0.07	105	5.702	4.494	0.582	0.497	0.142	100
527	0	Nov.	10.39	6.75	1.95	2.76	2.60	135	4.092	3.359	0.434	0.319	0.100	103	
Arau	706	0	Jul.	5.73						0.113					
	704	5.9	Jul.	2.83						0.081					
Kuranji	710	0	Jul.	7.88	1.07	0.49	0.88	5.96	107	0.199	0.153	0.003	0.004	0.011	86
	712	3.7	Jul.	8.19	0.28	0.07	0.21	6.79	90	0.325					
	711	15.9	Jul.	9.18	0.40	0.08	0.81	6.89	89	1.653					
	708	31.9	Jul.	4.33	0.00	0.16	0.18	2.12	57	0.038	0.004	0.021	0.005	0.005	92
	709	33.3	Jul.	1.97						0.009	0.003	0.001	0.005	0.003	118
Anai	713	0	Jul.	4.11	0.71	0.18	0.59	3.75	127	0.225					
	714	1	Jul.	4.90	0.01	0.24	0.32	6.54	145	0.357					
	715	1.7	Jul.	7.69	0.22	0.00	0.76	7.51	111	1.504	0.905	0.015	0.056	0.137	74
	716	2.4	Jul.	4.52	0.11	0.01	0.20	3.99	95	0.094					
	718	19.8	Jul.	5.23	0.00	0.00	0.01	5.64	108	0.023	0.002	0.003	0.000	0.021	113
	717	33	Jul.	2.58						0.022	0.007	0.000	0.002	0.007	78

Appendix (cont'd)

Concentrations of trace metals (Cu, Fe) in the total dissolved and the truly dissolved phase as well as in the colloidal fractions 0.45 μm – 30 kDa, 30 – 10 kDa, and 10 – 5 kDa together with the corresponding mass balances in five rivers systems located on Sumatra.

River	Station	Salinity	Month	Ni					Pb						
				total dissolved (nM)	0.45 μm - 30 kDa (nM)	30 kDa - 10 kDa (nM)	10 kDa - 5 kDa (nM)	truly dissolved (nM)	mass balance (%)	total dissolved (nM)	0.45 μm - 30 kDa (nM)	30 kDa - 10 kDa (nM)	10 kDa - 5 kDa (nM)	truly dissolved (nM)	mass balance (%)
Rokan	426	0	Mar.	9.082	1.734	1.313	0.994	3.354	81						
	427	0	Mar.	18.221	4.315	1.278	3.553	3.038	67	1.188	0.476	0.010	0.058	0.301	71
	425	2.9	Mar.	8.561	0.574	0.091	3.430	5.238	109	0.357	0.126	0.000	0.063	0.000	53
	424	5.9	Mar.	8.547	0.000	0.240	3.028	4.991	97	0.082	0.000	0.001	0.106	0.000	131
	423	12.5	Mar.	7.470	0.041	0.006	2.248	7.371	129						
	538	0	Nov.	12.357	4.179	1.708	2.651	10.035	150						
	537	0	Nov.	20.888	6.139	3.777	10.216	5.856	124	0.726	0.530	0.020	0.023	0.000	79
	535	0.7	Nov.	23.718	3.137	1.683	9.337	10.409	104	0.499	0.413	0.012	0.043	0.000	94
	534	1.8	Nov.							0.288	0.203	0.020	0.109	0.035	127
Siak	409	0	Mar.												
	410	0	Mar.	7.968	1.464	0.995	0.000	5.243	97	1.563	0.715	0.205	0.000	0.142	68
	404	6.9	Mar.	11.229	0.369	0.113	2.526	8.299	101	1.023	0.311	0.043	0.322	0.090	75
	403	22.5	Mar.	11.459	0.416	0.000	2.822	9.596	112	0.601	0.168	0.002	0.313	0.119	100
	402	25.1	Mar.												
	500	0	Nov.												
	515	0	Nov.							1.604	1.136	0.149	0.079	0.198	97
	518	0	Nov.	22.773	7.497	4.254	6.260	3.809	96	1.333	0.843	0.109	0.167	0.138	94
Arau	527	0	Nov.							1.169	0.813	0.061	0.136	0.032	89
	706	0	Jul.	1.801						0.042					
Kuranji	704	5.9	Jul.	2.193						0.160					
	710	0	Jul.	2.174	0.147	0.085	0.106	2.390	125	0.120					
	712	3.7	Jul.	2.414	0.003	0.000	0.000	2.832	135	0.045					
	711	15.9	Jul.	2.097						0.178					
	708	31.9	Jul.	2.013						0.019					
	709	33.3	Jul.	1.563						0.022					
Anai	713	0	Jul.	0.690						0.036					
	714	1	Jul.	0.765						0.286					
	715	1.7	Jul.	1.893						0.047	0.012	0.000	0.012	0.023	100
	716	2.4	Jul.	1.091	0.030	0.000	0.056	1.365	133						
	718	19.8	Jul.	1.350						0.036					
	717	33	Jul.	1.682	0.085	0.025	0.101	1.952	129	0.031					

Anhang

Anhang a:

Verwendete Chemikalien und Geräte

Säuren

HNO₃ > 95% analytical grade, Fischer Scientific

HNO₃ 65% p.a., Sigma Aldrich

HF 37% analar normapur, WTW

C₂H₄O₂ (Eisessig) 100% suprapur, Merck

HCL 30% suprapur Merck

HClO₄ 70% suprapur Merck

H₃PO₄ 85% p.a. Merck

Standards

10 mg/L +/- 0.05 mg/L (2% HNO₃), High Purity Standards:

Cd, Pb, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Li, Sr, Zr, Ba, U, V, Cr, Mn, As, La, Rb, Th, Ce, Sn, Na, Ca, Al,
Ti

10 mg/L (0.5 mol/L HNO₃), Merck?:

Rh

1000 mg/L (5% HNO₃), Alfa Aesar:

Fe

Referenzmaterial

CASS-4, National Research Council Canada

SLEW-3, National Research Council Canada

SLRS-5, National Research Council Canada

MAG-1, United States Geological Survey

MESS-1, National Research Council Canada

Andere Chemikalien

1.1.2-Trichlor-1.2.2-triflourethan: Freon 113, J.T. Baker

Natrium-diethylditiocarbamat (NaDETC): Sigma Aldrich

Ammonium-pyrrolidin-1-dithiocarbamat (APDC): 99% Sigma Aldrich

Ammoniaklösung : 25% suprapur, Merck

H₂O₂: 30% suprapur, Merck

EDTA: Titriplex III p.a., Merck

Mucosol, Merz

Geräte und Labormaterial

ICP-MS: Element 2, Thermo Finnigan

Autosampler: Cetac Technologies, ASX-100

Standard Nickel Cones

Standard Quarz Torch

Scott Sprühkammer mit Teflon/PFA-Endkappe und c-Type Microflow PFA-ST

Nebulizer: Perfluoralkoxy-Polymer (PFA)

DOC-Analyser: Apollo 9000, Teledyne Tekmar

Mikrowelle: MLS 1200 Mega, MLS GmbH

Gefäße: 100 ml Polytetrafluorethylen (PTFE)-TFM[®]

Reinstwasseranlage: Purelab Classic, Elga

Waagen: Tomopol ; MC 210P, Sartorius

Vakuumpumpen: KNF

Peristaltik pumpen: Masterflex L/S, Cole Parmer

pH-Meter: Handylab pH 11, Schott

pH-Sonde: WTW SenTix21

WTW Tetra Con 325-3

Schüttelmaschine: KS10, Edmund Bühler

UV-Digester: Metrohm

Cleanbench: Clean-Air Ca/Re4

Filtrationseinheiten(PES: Polyethersulfon), 500 ml : Nalgene

Ultrafiltrationseinheiten (30 kDa, 10 kDa, 5 kDa): Vivaflow, Sartorius Stedim

PC (Polycarbonat)-Filter: (Durchmesser: 47 mm, Porengröße: 0.45 µm) Whatman

PP (Polypropylen)-Kolben 100 ml, 500 ml, Plasti Brand

AAS-Cups (Polystyrol): Greiner Bio-one

Pipette 1-5 ml: Finnpipette, Thermo

Pipetten: 50 µl, 100 µl, 250 µl, 500 µl, 1000 µl, 10-100 µl, 100-1000 µl; Eppendorf

Pipettenspitzen: Thermo, Eppendorf

PP-Röhrchen: Greiner Bio-one

PC-Petrischalen: Millipore

Säuredestille: Acidest (Quarz), QCS

Freondestille: Duran, Schott

Extraktionsgefäße: Nalgene

LDPE (Low-Density-Polyethylen) -Flaschen 2 L, 1 L, 500 ml, 250 ml, 125 ml: Nalgene

UV-Vials (Quarglas): 12 ml: Metrohm; 60 ml: Universität Bremen

Spießampullen 10 ml: neoLab

PMP-Pinzetten (Polymethylpenten): Vitalab

Anhang b

Flussname, Nummer, Monate, Koordinaten und Wasserparameter der Probenstationen, sowie die dementsprechenden Konzentrationen von organischem Kohlenstoff in 5 Größenfraktionen und dazugehörigen Massenbilanzen.

River	Station	Month	Position		Salinity	particle load (mg/l)	pH	O ₂ (mg/l)	OC					mass balance (%)
									total dissolved (ppm)	0.45 µm - 30 kDa (ppm)	30 kDa - 10 kDa (ppm)	10 kDa - 5 kDa (ppm)	truly dissolved (ppm)	
Rokan	427	Mar.	N01°47,298	E100°01,650	0.0	155.5			8.2	2.7	0.8	2.1	1.5	87
	426	Mar.	N02°08,118	E100°43,918	0.0	797.8			7.5	2.6	1.0	0.6	1.2	71
	425	Mar.	N02°09,536	E100°40,843	2.9	121.8	4.50		6.4	0.7	0.4	3.2	2.6	107
	424	Mar.	N02°09,760	E100°40,530	5.9	927.8	4.10		5.0	0.4	0.1	3.4	2.1	118
	423	Mar.	N02°11,100	E100°38,507	12.5	307.9	3.50		4.6	0.0	0.0	1.8	3.2	110
	538	Nov.	01°47,629	E101°01,629	0.0	29.2	5.70	2.80	9.5	4.7	1.5	2.0	1.4	100
	537	Nov.	01°58,378	E100°53,344	0.0	649.1	6.56	3.24	11.2	4.2	2.1	3.0	2.3	102
	535	Nov.	02°04,300	E100°51,031	0.7	936.7	6.60	2.51	9.5	2.2	0.9	4.5	2.1	101
	534	Nov.	02°06,855	E100°46,692	1.8	3321.4	6.40	1.63	9.1	0.9	0.6	4.5	3.2	100
	626_1	Oct.	N02°20,18	E100°31,433	26.5	4.3	8.16	8.70	5.3					
	626	Oct.	N02°21,57	E100°31,31	29.6	9.9	8.06	5.85	3.4					
	627	Oct.	N02°40,15	E100°27,91	30.7	3.1	8.19	8.84	2.2					
	628	Oct.	N02°55,03	E100°27,87	30.8	4.3	8.16	8.16	2.0					
	630	Oct.	N03°20,06	E100°19,82	30.9	1.8	8.36	8.02	6.6	0.0	0.0	0.1	6.3	97
	Siak	409	Mar.	N01°08,371	E102°09,281	0.0	50.7	4.86	8.5	23.7	8.8	2.3	7.0	6.7
410		Mar.	N00°46,417	E101°46,913	0.0	32.5	4.49	2.8	15.8	4.3	1.0	6.3	5.7	109
404		Mar.	N01°14,197	E102°10,194	6.9	37.2	6.27	3.61	17.5	1.8	0.5	8.1	8.8	110
403		Mar.	N01°14,722	E102°10,254	22.5	22.2	7.26	6.0	14.7	0.8	0.3	6.9	9.3	118
402		Mar.	N01°22,209	E102°09,726	25.1	11.7	7.69	6.33	6.3					
500		Nov.	00°33,097	E101°23,997	0.0	48.1	6.65							
515		Nov.	00°47,892	E101°56,863	0.0	32.0	5.32	1.10	18.9	9.7	3.1	2.8	2.4	95
518		Nov.	00°46,945	E101°45,556	0.0	46.5	5.47	1.33	11.4	6.4	2.0	2.6	2.0	113
527		Nov.	00°57,123	E101°54,730	0.0	35.7	5.67	3.89	10.4					
621_8		Oct.	N01°07,01	E102°07,28	0.0	173.2	4.78	0.53	21.4					
621_7		Oct.	N01°09,31	E102°09,47	8.0	67.9	6.03	1.70	17.0					
621_6		Oct.	N01°09,71	E102°09,14	8.8	43.9	6.16	2.12	18.7					
621_5		Oct.	N01°10,63	E102°09,97	16.6	21.2	6.70	3.90	13.0					
621_4		Oct.	N01°11,04	E102°10,15	20.0	23.9	7.02	4.51	14.3					
621_3		Oct.	N01°13,71	E102°10,19	24.9	9.4	7.58	5.72	5.8					
621_2		Oct.	N01°23,56	E102°09,80	26.5	6.2	7.73	6.17	4.0					
621_1		Oct.	N01°30,92	E101°59,66	27.6	6.6	7.84	6.54	4.0					
621		Oct.	N01°42,44	E101°53,92	28.4	9.0	7.91	6.77	1.2					
Kampar	428	Mar.	N00°22,492	E101°54,482	0.0	31.9	5.08	1.80	6.1	1.8	0.8	1.8	1.8	100
	430	Mar.	N00°15,757	E102°43,000	0.0	43.7	5.04	2.40	12.9	7.0	2.7	2.8	0.9	104
	513	Nov.	00°21,386	E101°51,897	0.0	35.4	6.42		7.0	2.4	0.9	0.8	2.8	98
	514a	Nov.	00°26,732	E102°05,728	0.0	38.8	6.32		6.0					
	512	Nov.	00°21,692	E101°34,508	0.0	121.8	6.50		7.1	2.9	1.3	1.3	2.3	110
	528	Nov.	00°21,857	E101°54,478	0.0	30.8	5.80	4.42	4.8	2.0	0.6	0.8	1.6	103
	529	Nov.	00°11,207	E102°31,493	0.0	31.8	5.23	4.04	9.1	4.6	1.3	1.1	1.5	94
	532	Nov.	00°18,278	E102°56,999	0.5	374.7	6.21	5.25	11.1	2.1	1.2	3.3	3.4	89
	531	Nov.	00°23,058	E103°05,514	6.1	59.5	6.88	5.75	10.0	0.5	0.2	3.5	4.9	90
	530	Nov.	00°23,057	E103°05,513	14.8	83.1	7.26	5.84	6.9	0.0	0.1	3.4	4.2	112
	616_1	Oct.	N00°34,09	E103°19,35	23.9	91.4	7.59	4.90	6					
	616_2	Oct.	N00°40,37	E103°07,69	26.4	214.3	7.79	5.67	3					
	616c	Oct.	N00°52,86	E103°12,31	27.0	71.6	7.83	5.71	3					
	636	Oct.	N01°16,83	E103°12,95	29.9	6.0	8.14	6.46	1					
	635	Oct.	N01°41,84	E102°31,41	27.7	5.2	8.32	7.37	3.0	0.0	0.1	0.3	3.1	114
Indragiri	421	Mar.	S00°20,381	E103°08,464	0.0	131.9	6.35	6.65	7.6					
	419	Mar.	S00°14,686	E103°19,680	0.0	165.6	6.67	4.5/2.8	11.4	4.9	1.0	4.7	2.2	112
	412	Mar.	S00°19,517	E103°10,180	0.0	75.5	6.53	5.06	9.4	2.8	1.8	3.7	2.2	111
	414	Mar.	S00°21,631	E103°24,084	3.4	65.2	6.41	5.9/3.7	7.2	0.7	0.1	3.5	4.5	122
	417	Mar.	S00°10,206	E103°38,974	14.1	28.4	6.75	5.4/4.5	9.2	0.4	0.1	5.8	5.6	130
	507	Nov.	S00°19,263	E103°09,553	0.0	124.0	6.48	4.30	14.8	5.7	2.3	3.4	4.9	111
	508	Nov.	S00°14,167	E103°16,232	4.5	71.6	6.69	4.98	14.3					
	509	Nov.	S00°27,113	E103°00,001	0.0	6.1	6.41	4.18	16.3	5.7	2.3	4.5	3.5	97
	612-6	Oct.	S00°21,82	E103°06,81	0.0	447.0	7.03	4.11	7.8					
	612-5	Oct.	S00°21,29	E103°19,56	6.8	169.5	7.09	4.53						
	612-4	Oct.	S00°24,18	E103°19,94	11.0	34.7	7.11	4.44	5.8					
	612-3	Oct.	S00°25,25	E103°19,87	16.6	29.0	7.03	4.35	5.9					
	612-2	Oct.	S00°28,08	E103°22,71	20.0	53.6	6.67	3.93	6.0					
	612-1	Oct.	S00°31,74	E103°26,62	24.9	40.9	7.23	4.98	3.7					
	612 of	Oct.	S00°35,89	E103°32,25	25.3	60.7	7.21	5.68	4.2					
	611 of	Oct.	S00°43,53	E103°36,96	25.9	6.2	8.02	10.28	3.5					
	612b	Oct.	S00°35,89	E103°32,25	27.1	14.6	7.46	6.45	2.7					
	612c	Oct.	S00°24,63	E103°45,77	27.7	6.5	7.99	7.81	6.0	0.3	0.4	1.0	3.3	83
613	Oct.	S00°05,30	E103°51,05	27.0	5.3	7.48		4.8						
614	Oct.	N00°12,30	E103°53,91	30.1	1.1	8.26	7.62	2.9	0.0	0.0	0.0	2.8	100	
Batang Hari	610_4	Oct.	S01°08,21	E103°51,14	0.1	48.4	7.24	5.23	4.3					
	610_3	Oct.	S01°02,97	E103°48,75	5.7	19.1	6.71	4.60	3.9					
	610_2	Oct.	S01°00,55	E103°49,60	12.2	12.3	7.05	4.67	4.6					
	610_1	Oct.	S00°59,86	E103°48,42	19.4	12.1	7.63	5.55	4.9					
	610	Oct.	S00°53,06	E103°48,49	28.7	2.4	7.09	7.45	2.0					
Musir	431	Mar.	S02°20,575	E104°54,633	0.0	79.7	6.60	4.10	3.1	0.3	0.2	1.4	2.2	131
	433	Mar.	S02°43,055	E104°57,383	0.0	6.23	6.23	4.30	3.7	1.0	0.5	1.2	1.4	111
	434	Mar.	S02°58,345	E104°51,596	0.0	6.40	6.40		3.8	0.9	0.7	1.5	1.2	115
	542	Nov.	S02°52,780	E104°53,889	0.0	18.4	5.32	3.93	3.9	0.2	0.3	1.0	3.2	121
	551	Nov.	S02°24,778	E104°55,443	4.6	42.6	6.53	3.96	3.0	0.0	0.0	0.9	2.6	119
	549	Nov.	S02°22,210	E104°54,540	12.1	15.5	7.23	5.03	3.9	0.1	0.0	0.8	2.7	93
	546	Nov.	S02°19,702	E104°54,831	17.6	35.4	6.84	4.70	3.3	0.1	0.0	1.3	2.3	113
	547a	Nov.	S02°15,522	E104°52,323	20.7	39.0	6.60	5.76	3.3	0.2	0.1	1.1	1.6	89
	547	Nov.	S02°15,657	E104°57,237	29.5	10.6	8.00	6.83	2.2	0.0	0.1	0.3	1.9	106
	601	Oct.	S02°58,41	E104°51,76	0.0	24.5	6.94	4.82	2.7					
	603	Oct.	S02°30,33	E104°56,67	1.8	36.2	6.81	5.12	3.0					
	604	Oct.	S02°18,10	E104°55,34	28.9	9.3	8.01	8.46	2.8					
	605	Oct.	S01°59,81	E104°56,69	31.1	1.8			2.8					
	606	Oct.	S01°46,86	E104°41,77	30.8	5.8		7.27	1.6	0.0	0.0	0.1	4.0	148
	643	Oct.	S01°51,23	E105°04,53	31.6	1.3	8.03	7.40	2.5					
608	Oct.	S01°07,94	E104°											

Anhang b (fortges.)

Flussnamen und Stationsnummern, sowie die dementsprechenden Konzentrationen von Cd und Co in 6 Größenfraktionen und die dazugehörigen Massenbilanzen.

River	Station	Cd							Co						
		particulate nmol/g	total dissolved (nM)	0.45 µm- 30 kDa (nM)	30 kDa- 10 kDa (nM)	10 kDa- 5 kDa (nM)	truly dissolved (nM)	mass balance (%)	particulate nmol/g	total dissolved (nM)	0.45 µm- 30 kDa (nM)	30 kDa- 10 kDa (nM)	10 kDa- 5 kDa (nM)	truly dissolved (nM)	mass balance (%)
Rokan	427	1.08													
	426	0.27	0.010						185.94	0.80	0.08	0.08	0.08	0.59	105
	425	0.53	0.031	0.000	0.000	0.000	0.035	115	163.84	0.46	0.07	0.01	0.18	0.25	108
	424	0.73	0.029	0.000	0.001	0.000	0.034	121	174.82	0.57	0.09	0.00	0.20	0.31	105
	423	0.76	0.083	0.000	0.000	0.002	0.111	136	173.14	0.353					
	538	1.42	0.04												
	537	0.46	0.054	0.016	0.005	0.008	0.015	81	186.34	1.54	0.49	0.21	0.42	0.38	97
	535	0.28	0.035	0.007	0.001	0.006	0.040	154	160.08	0.80	0.16	0.04	0.24	0.28	89
	534	0.79	0.044	0.004	0.001	0.006	0.048	131	146.06	0.79	0.19	0.07	0.21	0.47	118
	626_1	1.39	0.104						132.61	0.380					
	626	1.39	0.116						168.61	0.284					
	627	3.53	0.119						103.35	0.279					
	628	1.46	0.121						62.78	0.226					
	630	5.25	0.078						46.36	0.33	0.00	0.00	0.09	0.29	115
Siak	409	0.52													
	410	0.50	0.070	0.005	0.004	0.000	0.061	100	86.84	4.55	0.29	0.29	0.60	2.95	91
	404	0.68	0.114	0.000	0.003	0.002	0.101	93	118.85	10.71	0.03	0.00	1.27	8.04	87
	403	0.74	0.096	0.000	0.000	0.004	0.111	120	101.74	6.70	0.054	0.00	0.31	6.77	106
	402	0.86	0.144	0.006	0.003	0.001	0.162	119	135.78	1.038					
	500	1.03	0.077	0.030	0.015	0.014	0.048	140							
	515	2.21	0.325	0.157	0.034	0.036	0.108	103							
	518	2.32	0.447	0.220	0.063	0.085	0.114	108							
	527	2.01	0.172	0.102	0.000	0.036	0.042	105							
	621_8	0.85	0.043						106.99	7.098					
	621_7	0.76	0.061						107.04	6.470					
	621_6	0.79	0.062						117.27	8.969					
	621_5	0.72	0.080						113.80	7.148					
	621_4	0.86	0.074						113.47	5.461					
	621_3	1.02	0.083						158.53	1.248					
	621_2	1.03	0.126						159.40	0.791					
	621_1	1.71	0.106						163.39	0.442					
	621	1.21	0.111						176.45	0.261					
	Kampar	428	0.86	0.969	0.028	0.002	0.047	0.059	125						
		430	0.75												
513		1.62	0.129	0.055	0.008	0.011	0.034	83							
514a		1.23	0.120	0.028	0.019	0.006	0.035	73							
512		1.39	0.108	0.031	0.011	0.025	0.000	62							
528		1.71	0.104	0.014	0.006	0.039	0.070	124							
529		1.14	0.168						118.70	4.68	1.76	0.68	0.44	0.65	75
532		0.78	0.125	0.015	0.004	0.011	0.121	121	125.18	5.70	1.19	0.21	0.72	4.40	115
531		0.54	0.058	0.000	0.002	0.003	0.078	143	163.66	0.65	0.03	0.03	0.09	0.73	135
530		0.63	0.127	0.000	0.000	0.001	0.138	109	170.79	0.309					
616_1		0.80	0.075						178.36	0.199					
616_2		0.81	0.076						175.30	0.453					
616c		0.73	0.085						172.05	0.358					
636		0.84	0.105						118.13	0.207					
635		0.83	0.105	0.000	0.018	0.007	0.104	123	59.64	0.247					
Indragiri	421	1.13													
	419	0.59													
	412	0.98	0.036	0.007	0.003	0.008	0.007	69	174.71	2.32	0.34	0.83	0.85	1.03	131
	414	0.89	0.070	0.000	0.000	0.002	0.088	127	172.02	4.44	0.05	0.06	0.61	2.98	83
	417	0.72	0.066	0.001	0.001	0.000	0.071	110	160.34	0.904					
	507	0.89	0.10						180.05	1.59	0.59	0.20	0.44	0.57	113
	508	1.26	0.041						248.68	0.407					
	509	1.12	0.059	0.023	0.002	0.006	0.053	143							
	612.6	1.20	0.009						208.12	0.470					
	612.5	1.12	0.065						215.62	0.480					
	612.4	0.95	0.058						205.66	0.557					
	612.3	1.00	0.069						206.38	0.555					
	612.2	0.97	0.068						204.42	0.783					
	612.1	1.09	0.058						210.46	0.307					
	612 d	0.95	0.079						198.47	0.377					
	611 d	1.41	0.074						126.66	0.488					
	612b	1.23	0.089						198.25	0.323					
	612c	1.88	0.141	0.001	0.001	0.003	0.094	70	198.54	0.398	0.108	0.03	0.01	0.36	128
	613	4.06	0.081						133.74	0.431					
	614	4.52	0.063	0.001	0.001	0.008	0.073	132	113.21	0.432	0.000	0.01	0.03	0.30	101
Batang Hari	610_4	1.73	0.014						223.07	0.667					
	610_3	1.19	0.078						223.89	1.275					
	610_2	1.03	0.123						233.20	4.047					
	610_1	1.47	1.529						245.99	3.296					
	610	2.89	0.155						184.49	0.344					
Musir	431	1.05													
	433														
	434														
	542	0.88	0.119	0.017	0.013	0.037	0.033	84	239.54	10.10	1.74	1.26	3.96	3.68	105
	551	1.36	0.073	0.002	0.003	0.002	0.082	121	186.62	6.69	0.00	0.00	0.52	7.23	116
	549	1.19	0.079						168.37	4.05	0.01	0.02	0.37	5.28	140
	546	1.04	0.099	0.000	0.000	0.000	0.141	142	170.75	5.48	0.00	0.00	0.27	6.58	125
	547a	1.06	0.155	0.002	0.004	0.000	0.079	58	174.10	5.34	0.00	0.00	0.07	6.24	119
	547	1.45	0.086						177.99	0.404					
	601	1.95	0.009						198.02	0.572					
	603	1.17	0.018						197.50	0.480					
	604	1.83	0.098						165.00	1.027					
	605	1.86	0.102	0.002	0.002	0.002	0.104	109	155.95	0.684					
	606	1.76	0.083						173.64	0.282					
643	3.05	0.100						99.08	0.081						
608	1.85	0.094						214.91	0.347						
Arau	706	6.88	0.024						526.28	0.92					
	704	4.52	0.028						125.48	2.62					
Kuranji	710	4.13	0.084						381.62	1.76	0.11	0.03	0.04	1.29	84
	712	4.50	0.132						231.15	3.96	0.01	0.00	0.00	3.68	93
	711	2.66	0.062	0.002	0.001	0.004	0.063	112	212.95	3.30	0.10	0.01	0.11	3.04	99
	708	5.60	0.045						179.49	2.19	0.00	0.00	0.03	1.37	64
	709	1.89	0.062						28.28	0.51	0.00	0.00	0.10	0.45	107
Anal	713	2.84	0.025	0.000	0.000	0.000	0.026	105	252.60	0.68	0.00	0.07	0.00	0.63	105
	714	2.58	0.028	0.001	0.001	0.001	0.015	64	226.96	0.49	0.10	0.00	0.06	0.34	102
	715	1.58	0.050	0.000	0.000	0.002	0.041	85	152.02	3.23	0.10	0.06	0.14	2.54	88
	716	1.90	0.042	0.000	0.001	0.002	0.027	71	193.95	1.62	0.02	0.00	0.09	1.32	88
	718	1.53	0.086	0.003	0.003	0.007	0.065	91	171.90	1.73	0.00	0.00	0.00	1.94	112
	717	1.40	0.088						189.65	0.31					

Anhang b (fortges.)

Flussnamen und Stationsnummern, sowie die dementsprechenden Konzentrationen von Cu und Fe in 6 Größenfraktionen und die dazugehörigen Massenbilanzen.

River	Station	Cu							Fe						
		particulate nmol/g	total dissolved (nM)	0.45 µm- 30 kDa (nM)	30 kDa- 10 kDa (nM)	10 kDa- 5 kDa (nM)	truly dissolved (nM)	mass balance (%)	particulate µmol/g	total dissolved (µM)	0.45 µm- 30 kDa (µM)	30 kDa- 10 kDa (µM)	10 kDa- 5 kDa (µM)	truly dissolved (µM)	mass balance (%)
Rokan	427	214.73	29.01	10.61	2.95	7.22	2.49	80	510.96	5.23	3.65	0.36	0.41	0.06	85
	426	122.40	15.27	4.57	2.44	1.46	2.87	74	653.08	3.53	1.53	0.19	0.07	0.07	52
	425	109.94	13.07	1.79	0.45	6.72	3.51	96	565.26	1.45	0.47	0.03	0.35	0.07	63
	424	107.13	12.71	0.00	0.45	7.37	3.71	91	568.05	1.06	0.32	0.02	0.28	0.06	64
	423	105.32	10.47	0.16	0.05	4.93	5.78	104	546.64	0.072					
	538	218.27	10.49	5.42	1.53	1.84	3.28	115	938.88	4.90	3.97	0.46	0.31	0.06	98
	537	98.07	25.58	9.83	4.25	6.36	2.67	90	601.70	6.69	4.78	0.52	0.31	0.04	84
	535	91.63	27.15	6.13	2.00	7.24	3.56	70	571.02	4.23	2.52	0.22	0.46	0.05	77
	534	95.58	16.83	3.51	1.32	7.29	4.98	102	483.31	1.49	0.84	0.12	0.51	0.18	111
	626_1	137.22	11.050						399.09	0.073					
	626	108.51	5.250						569.65	0.094					
	627	102.13	5.716						204.76	0.037					
	628	53.58	3.816						181.00	0.026					
630	77.59	3.74	0.00	0.00	1.43	3.93	143	196.08	0.02	0.00	0.00	0.01	0.01	98	
Siak	409	109.72	15.31						562.81	16.26					
	410	123.01	10.28	3.07	0.50	5.03	2.93	112	534.49	6.58	3.04	0.55	0.37	0.66	70
	404	87.19	10.58	1.26	0.17	4.80	4.20	99	496.24	6.04	1.76	0.21	2.76	0.45	86
	403	93.06	6.30	0.69	0.00	4.02	4.55	147	509.10	4.89	1.05	0.13	2.42	0.35	81
	402	102.66	6.354						514.73	0.31	0.00	0.00	0.15	0.18	105
	500	127.74	8.20						572.58	2.26	2.89	0.20	0.12	0.09	146
	515	148.64	15.15	7.79	2.36	3.27	1.32	97	607.01	6.82	5.06	0.70	0.39	0.17	93
	518	129.90	13.61	7.89	3.11	3.22	0.00	105	310.26	5.70	4.49	0.58	0.50	0.14	100
	527	149.61	10.39	6.75	1.95	2.76	2.60	135	367.43	4.09	3.36	0.43	0.32	0.10	103
	621_8	104.55	8.773						464.71	9.615					
	621_7	103.70	8.235						545.92	5.195					
	621_6	112.72	9.615						562.10	6.001					
	621_5	110.87	8.949						564.12	4.052					
	621_4	114.90	7.813						571.99	3.785					
	621_3	106.40	5.847						564.02	0.347					
	621_2	101.39	6.219						504.82	0.130					
	621_1	117.63	5.201						541.34	0.109					
621	129.44	6.074						558.77	0.055						
Kampar	428	198.04	10.66						689.70	5.25	3.09	0.63	0.64	0.18	87
	430	153.53	10.84						643.56	12.63	9.04	1.74	1.07	0.11	95
	513	238.46	10.59	4.60	0.55	0.10	9.30	137	768.07	1.38	1.22	0.16	0.10	0.06	111
	514a	225.06	14.41	4.57	1.74	1.30	3.17	75	622.61	1.90	1.35	0.66	0.34	0.25	137
	512	215.61	10.32	4.11	1.77	1.68	0.59	79	739.80	2.25	1.71	0.14	0.60	0.41	127
	528	244.04	9.38	5.86	1.52	2.24	3.34	138	826.44	1.75	1.25	0.12	0.09	0.15	92
	529	199.83	17.62	8.83	2.73	2.53	2.05	92	630.64	5.76	3.28	0.46	0.22	0.09	70
	532	95.99	10.70	2.70	1.56	4.00	2.99	105	547.76	6.44	2.90	0.67	0.88	0.28	73
	531	93.19	8.84	0.95	0.46	4.14	3.19	99	585.36	1.45	0.40	0.09	0.62	0.12	85
	530	100.81	8.77	0.55	0.77	3.69	3.12	93	564.66	0.335					
	616_1	114.07	5.778						578.94	0.034					
	616_2	117.86	5.771						547.43	0.493					
	616c	111.52	5.116						542.25	0.028					
636	136.66	5.448						408.93	0.054						
635	86.50	4.46	0.00	0.00	2.01	4.45	145	222.82	0.02	0.01	0.00	0.00	0.02	137	
Indragiri	421	329.08	25.22						709.49	2.97					
	419	207.85	26.10	11.76	1.55	9.36	4.13	103	744.81	6.33	4.06	0.23	0.67	0.07	79
	412	323.95	22.01	6.67	4.64	8.24	2.86	102	794.90	3.01	1.66	0.40	0.39	0.05	83
	414	228.20	18.18	2.86	0.97	9.89	6.43	111	766.09	2.63	0.87	0.07	0.84	0.20	75
	417	145.52	20.04	2.36	0.55	9.82	6.64	97	697.03	1.90	0.60	0.05	1.48	0.46	136
	507	216.40	25.32	12.26	3.55	6.10	2.41	96	732.86	3.46	2.64	0.29	0.27	0.04	94
	508	232.48	17.405						939.91	1.467					
	509	208.38	35.39	9.64	3.55	5.70	2.15	59	701.21	3.34	2.91	0.37	0.39	0.03	111
	612-6	215.66	16.576						659.59	1.405					
	612-5	189.60	11.610						642.99	0.243					
	612-4	169.76	10.927						611.61	0.165					
	612-3	169.45	10.347						617.68	0.156					
	612-2	151.87	7.326						613.33	0.107					
	612-1	152.44	6.023						599.39	0.037					
	612 of	156.28	6.694						593.15	0.020					
	611 of	101.57	6.520						313.67	0.032					
	612b	152.53	5.254						601.85	0.026					
612c	144.85	4.995						583.98	0.035	0.01	0.00	0.00	0.01	84	
613	111.22	5.530						482.52	0.040						
614	129.48	3.417						371.95	0.086	0.02	0.01	0.03	0.02	92	
Batang Hari	610_4	427.51	16.631						861.67	0.618					
	610_3	365.30	11.606						789.23	0.214					
	610_2	347.61	11.625						758.60	0.228					
	610_1	339.70	22.039						721.66	0.190					
	610	248.59	5.196						561.39	0.014					
Musir	431	279.76	12.94	2.68	1.02	4.77	3.94	96	855.68	0.99	0.82	0.03	0.14	0.05	105
	433		13.74	4.81	3.87	3.90	3.40	116		0.94	0.99	0.07	0.08	0.01	122
	434		20.49	1.94	0.00	19.67	2.19	116		1.04	0.71	0.07	0.09	0.00	84
	542	368.51	8.80	2.09	1.62	4.06	2.89	121	881.28	0.34	0.17	0.07	0.09	0.09	126
	551	279.75	10.57	0.58	0.32	6.05	5.66	119	764.38	0.44	0.22	0.01	0.11	0.06	92
	549	264.73	9.26	0.46	0.65	5.87	6.13	142	776.67	0.13	0.03	0.00	0.07	0.04	114
	546	245.04	14.19	0.33	0.34	4.36	4.27	66	719.65	0.29	0.06	0.01	0.11	0.07	88
	547a	267.13	11.98	0.56	0.14	4.07	5.83	89	767.66	0.42	0.13	0.01	0.08	0.04	61
	547	196.38	5.57	0.27	0.34	2.04	3.83	116	585.33	0.018					
	601	352.48	13.115						869.22	0.207					
	603	267.83	9.455						756.29	0.167					
	604	236.07	6.955						525.55	0.080					
	605	293.74	3.996						485.81	0.051	0.01	0.01	0.00	0.01	58
606	197.36	3.115						519.44	0.135						
643	90.39	3.133						108.44	0.019						
608	251.41	4.546						640.12	0.234						
Arau	706	953.03	5.73						790.61	0.113					
	704	1574.75	2.83						2047.52	0.081					
Kuranji	710	978.43	7.88	1.07	0.49	0.88	5.96	107	1298.67	0.199	0.153	0.003	0.004	0.011	86
	712	760.35	8.19	0.28	0.07	0.21	6.79	90	1368.10	0.325					
	711	652.87	9.18	0.40	0.08	0.81	6.89	89	1214.38	1.653					
	708	745.87	4.33	0.00	0.16	0.16	2.12	57	1325.35	0.038	0.004	0.021	0.005	0.005	92
	709	785.65	1.97						458.87	0.009	0.003	0.001	0.005	0.003	118
Anai	713	443.94	4.11	0.71	0.18	0.59	3.75	127	1132.30	0.225					
	714	453.84	4.90	0.01	0.24	0.32	6.54	145	1005.93	0.357					
	715	345.49	7.69	0.22	0.00	0.76	7.51	111	1590.65	1.504	0.905	0.015	0.056	0.137	74
	716	459.42	4.52	0.11	0.01	0.20	3.99	95	874.86	0.094					
	718	421.29	5.23	0.00	0.00	0.01	5.64	108	1120.76	0.023	0.002	0.003	0.000	0.021	113
	7														

Anhang b (fortges.)

Flussnamen und Stationsnummern, sowie die dementsprechenden Konzentrationen von Ni und Pb in 6 Größenfraktionen und die dazugehörigen Massenbilanzen.

River	Station	Ni							Pb						
		particulate nmol/g	total dissolved (nM)	0.45 µm- 30 kDa (nM)	30 kDa - 10 kDa (nM)	10 kDa - 5 kDa (nM)	truly dissolved (nM)	mass balance (%)	particulate nmol/g	total dissolved (nM)	0.45 µm- 30 kDa (nM)	30 kDa - 10 kDa (nM)	10 kDa - 5 kDa (nM)	truly dissolved (nM)	mass balance (%)
Rokan	427	307.17	18.22	4.32	1.28	3.55	3.04	67	131.32	1.188	0.476	0.010	0.058	0.301	71
	426	398.32	9.08	1.73	1.31	0.99	3.35	81	157.10	1.120					
	425	379.46	8.56	0.57	0.09	3.43	5.24	109	105.23	0.357	0.126	0.000	0.063	0.000	53
	424	345.39	8.55	0.00	0.24	3.03	4.99	97	153.99	0.082	0.000	0.001	0.106	0.000	131
	423	357.04	7.47	0.04	0.01	2.25	7.37	129	142.61	0.040					
	538	374.97	12.36	4.18	1.71	2.65	10.04	150	182.99	0.40					
	537	348.28	20.89	6.14	3.78	10.22	5.86	124	145.91	0.726	0.530	0.020	0.023	0.000	79
	535	344.73	23.72	3.14	1.68	9.34	10.41	104	127.67	0.499	0.413	0.012	0.043	0.000	94
	534	307.53	14.253						140.38	0.288	0.203	0.020	0.109	0.035	127
	626_1	344.61	5.871						81.21	0.121					
	626	368.11	4.985						132.29	0.165					
	627	177.50	3.393						43.98	0.112					
	628	140.90	3.495						37.38	0.155					
	630	188.31	3.418						45.68	0.119					
Siak	409	353.30	13.39						142.89	4.03					
	410	312.88	7.97	1.46	0.99	0.00	5.24	97	136.04	1.563	0.715	0.205	0.000	0.142	68
	404	292.92	11.23	0.37	0.11	2.53	8.30	101	133.14	1.023	0.311	0.043	0.322	0.090	75
	403	305.16	11.46	0.42	0.00	2.82	9.60	112	139.46	0.601	0.168	0.002	0.313	0.119	100
	402	309.92	5.331						154.89	0.137					
	500	334.08	5.60						155.26	0.48					
	515	325.42	11.11						155.15	1.604	1.136	0.149	0.079	0.198	97
	518	327.76	22.77	7.50	4.25	6.26	3.81	96	115.77	1.333	0.843	0.109	0.167	0.138	94
	527	386.98	11.01						156.48	1.169	0.813	0.061	0.136	0.032	89
	621_8	303.74	9.965						136.15	1.662					
	621_7	312.56	9.057						147.78	0.842					
	621_6	333.03	10.467						154.52	0.761					
	621_5	342.61	9.635						159.23	0.538					
	621_4	346.87	8.617						162.09	0.630					
	621_3	355.06	5.462						158.70	0.106					
	621_2	331.37	5.829						142.57	0.127					
	621_1	350.87	4.690						155.43	0.047					
621	355.69	4.358						164.27	0.085						
Kampar	428	389.01	9.34	1.73	0.91	3.25	6.93	137	219.76	2.46					
	430	352.36	7.03	3.69	2.05	2.62	0.00	119	144.66	1.530	1.107	0.229	0.132	0.069	101
	513	440.23	15.26	4.06	1.56	4.39	7.00	112	205.17	0.335	0.210	0.019	0.044	0.145	125
	514a	437.58	19.81	4.38	2.94	2.29	5.11	74	196.23	0.485	0.253	0.056	0.042	0.090	91
	512	398.09	25.21						185.62	1.22					
	528	440.31	19.92	3.42	1.10	2.16	5.54	61	200.74	0.26					
	529	413.24	21.69	5.39	2.68	2.81	3.33	66	178.60	2.099					
	532	284.47	9.191						157.19	0.895					
	531	351.46	7.89	0.31	0.19	3.33	7.67	146	162.75	0.122					
	530	352.55	8.23	0.00	0.75	2.34	8.20	137	159.97	0.007					
	616_1	347.99	5.126						175.97	0.044					
	616_2	338.36	5.068						175.76	0.691					
	616c	341.31	4.870						160.71	0.053					
	636	260.59	4.291						158.72	0.074					
	635	351.76	11.20	0.00	0.00	0.41	14.79	136	59.46	0.092					
Indragiri	421	389.57	10.68						139.64	0.39					
	419	393.78	12.28	4.45	0.64	5.06	3.71	113	158.78	1.42					
	412	438.95	11.64	1.97	1.80	4.04	2.11	85	149.41	0.55					
	414	418.25	9.87	0.37	0.00	4.00	8.73	133	155.40						
	417	373.65	10.81	0.57	0.24	3.35	8.26	115	156.15						
	507	348.06	12.47	5.36	2.03	4.72	6.63	150	152.91	0.363					
	508	573.39	13.735						221.17	0.285					
	509	287.84	9.29						120.52	0.24					
	612-6	406.82	6.170						148.51	0.243					
	612-5	377.50	6.763						156.47	2.263					
	612-4	416.32	8.828						136.25	0.335					
	612-3	417.92	7.358						143.64	0.050					
	612-2	371.34	8.213						159.29	0.085					
	612-1	383.73	5.409						160.71	0.077					
	612 of	383.66	5.773						162.64	0.065					
	611 of	269.78	5.057						64.75	0.126					
	612b	406.18	4.023						154.35	0.084					
	612c	388.76	3.780						141.58	0.057					
	613	308.87	4.461						144.12	0.075					
614	280.75	2.834						103.39	0.106						
Batang Hari	610_4	549.33	5.321						150.48	0.091					
	610_3	521.25	10.426						127.15	0.033					
	610_2	516.29	13.918						126.07	0.096					
	610_1	523.09	22.134						124.30	0.253					
	610	456.24	3.070						103.82	0.082					
Musi	431	296.06	5.79						121.18	0.364	0.164	0.009	0.069	0.078	88
	433														
	434														
	542	295.58	15.705						113.25	0.091					
	551	315.61	6.035						125.92	0.065					
	549	298.94	4.611						133.61	0.031					
	546	307.28	6.435						112.86	0.058					
	547a	321.89	7.133						125.26	0.109					
	547	350.63	3.946						109.04	0.067					
	601	228.71	3.022						141.92	0.121					
	603	327.56	3.118						119.73	0.085					
	604	287.15	3.668						126.19	0.285					
	605	1073.95	6.132						140.48	0.148					
	606	530.39	7.887						113.95	0.114					
643	121.38	2.965						28.55	0.179						
608	500.69	3.412						113.91	0.149						
Arau	706	249.39	1.801						96.66	0.042					
	704	161.61	2.193						132.42	0.160					
Kuranji	710	194.58	2.174	0.147	0.085	0.106	2.390	125	125.62	0.120					
	712	143.52	2.414	0.003	0.000	0.000	2.632	135	149.20	0.045					
	711	149.24	2.097						142.94	0.178					
	708	160.61	2.013						206.02	0.019					
	709	167.15	1.563						118.19	0.022					
Anai	713	133.86	0.690						100.84						

Anhang c

Kalibrierreihen von sechs Spurenmetallstandards für drei Probenaufbereitungsmethoden

UV-Aufschluss											
Element	Stockstd.		Substd.	Arbeitsstd.	Kalibrierstd. 1	Kalibrierstd. 2	Kalibrierstd. 3	Kalibrierstd. 4	Kalibrierstd. 5	Kalibrierstd. 6	Kalibrierstd. 7
	(mg/l)	(μ M)									
Cd	10	89	2	18	0.89	2	4	7	11	14	18
Cu	10	157	3	31	1.6	3	6	13	19	25	31
Fe	10	179	179	5372	26.9	54	107	215	322	430	537
Ni	10	170	3	34	1.7	3	7	14	20	27	34
Pb	10	48	1	10	0.5	1	2	4	6	8	10

Mikrowellenaufschluss											
Element	Stockstd.		Substd.	Arbeitsstd.	Kalibrierstd. 1	Kalibrierstd. 2	Kalibrierstd. 3	Kalibrierstd. 4	Kalibrierstd. 5	Kalibrierstd. 6	Kalibrierstd. 7
	(mg/l)	(μ M)									
Cd	10	89	1	9	0.4	1	2	4	5	7	9
Co	10	170	17	170	8.5	17	34	68	102	136	170
Cu	10	157	3	157	7.9	16	31	63	94	126	157
Fe	10	179	179	8953	447.7	895	1791	3581	5372	7162	8953
Ni	10	170	10	511	25.5	51	102	204	307	409	511
Pb	10	48	3	145	7.2	14	29	58	87	116	145

flüssig/flüssig-Extraktion											
Element	Stockstd.		Substd.	Arbeitsstd.	Kalibrierstd. 1	Kalibrierstd. 2	Kalibrierstd. 3	Kalibrierstd. 4	Kalibrierstd. 5	Kalibrierstd. 6	Kalibrierstd. 7
	(mg/l)	(μ M)									
Cd	10	89	1	36	2	4	7	14	21	28	36
Co	10	170	2	68	3	7	14	27	41	54	68
Cu	10	157	8	315	16	31	63	126	189	252	315
Fe	10	17906	1791	71624	3581	7162	14325	28650	42975	57299	71624
Ni	10	170	13	511	26	51	102	204	307	409	511
Pb	10	48	1	48	2	5	10	19	29	39	48