

Simultane Sorption von Blei(II), Kupfer(II) und Chrom(III) in
Säulenversuchen mit ungestörten, versauerten Waldböden

Der Fakultät für Naturwissenschaften
Department Chemie
der Universität Paderborn

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

vorgelegte Dissertation

von
Andreas Sonnenberg
aus Bremen

Paderborn 2003

Vorwort

Die experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurde in der Zeit vom 01.10.2000 bis 01.12.2002 an der Fachhochschule Lippe und Höxter im Arbeitskreis Analytische Chemie und Umweltmanagement in Höxter durchgeführt. Die Fachhochschule war zu Beginn der Arbeit ein Außenstandort der Universität-Gesamthochschule Paderborn (ab 01.01.2003 Universität Paderborn), ist aber seit dem 01.01.2002 der FH Lippe und Höxter angegliedert.

Herrn Prof. Dr. Manfred Grote, Universität Paderborn danke ich für die gewährte Freizügigkeit bei der Bearbeitung der interessanten Aufgabenstellung und für die kritischen und anspruchsvollen Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. Manfred Sietz danke ich für die Mühe und Geduld, diese Arbeit über den gesamten Zeitraum zu begleiten und für die Übernahme des Korreferats.

Die guten Arbeitsbedingungen im Arbeitskreis Analytische Chemie und Umweltmanagement waren Grundlage für das Gelingen der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Andreas Schulte, FH Lippe und Höxter, Fachgebiet Waldökologie danke ich für die Einführung in das Gebiet der Waldökologie.

Mein Dank gilt allen Professoren, sowie Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Fachbereiche 8 und 9 der FH Lippe und Höxter, besonders Herrn Prof. Dr.-Ing. Joachim Fettig, Claudia Steinert, Hans Werner Giese, Friedhelm Rode und Joachim Rock.

Mein besonders herzlicher Dank geht an meine ehemalige Kollegin Kirsten Brune für ihre praktischen Tipps und ihre fachliche und menschliche Unterstützung.

Referent:

Prof. Dr. Manfred Grote
Universität Paderborn
Fakultät für Naturwissenschaften
Department Chemie

Korreferent:

Prof. Dr. Manfred Sietz
FH Lippe und Höxter
Technischer Umweltschutz

Inhaltsverzeichnis

VORWORT	1
INHALTSVERZEICHNIS	3
ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE.....	6
1 EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	9
2 GRUNDLAGEN UND THEORIE.....	13
2.1 Adsorption.....	13
2.1.1 Definition.....	13
2.1.2 Theorie der diffusen Doppelschicht.....	13
2.1.3 Adsorptions-Mechanismen.....	14
2.1.4 Adsorptions-Isothermen.....	16
2.1.4.1 Das Langmuir-Modell.....	16
2.1.4.2 Das Freundlich-Modell.....	19
2.2 Festlegungsprozesse an Bodenkomponenten.....	21
2.2.1 Tonminerale.....	22
2.2.2 Oxide.....	23
2.2.3 Organische Substanzen.....	24
2.2.3.1 Thermodynamische Stabilität und Struktur von Metall-Huminstoff-Komplexen	26
2.2.3.2 Kinetische Stabilität von Metall-Huminstoff-Komplexen.....	29
2.3 Einflussfaktoren auf die Schwermetallsorption in Böden.....	30
2.3.1 pH-Wert und Redoxverhältnisse.....	30
2.3.2 Komplexbildner und Lösungsspeziation.....	32
2.3.3 Temperatur und Reaktionszeit.....	32
2.3.4 Konkurrenzreaktionen.....	33
2.4 Operationell definierte Bindungsformen.....	34
2.5 Adsorptionsuntersuchungen.....	37
3 METHODEN UND MATERIALIEN	39
3.1 Übersicht über durchgeführte Adsorptionsuntersuchungen.....	39

3.2	Durchführung der Säulenexperimente	40
3.2.1	Aufbau der Säulenanlage	41
3.2.2	Aufbau einer Säuleneinheit.....	41
3.2.3	Perkolationsparameter.....	42
3.2.4	Messparameter	43
3.2.5	Ermittlung des DOC in den Perkolaten.....	43
3.2.6	Auswertung der Daten	43
3.2.7	Ermittlung der vorkommenden Spezies in den Perkolationslösungen	44
3.3	Sequentielle Extraktionen	46
3.4	Durchführung der Batch-Experimente.....	46
3.4.1	Erstellung von Sorptionsisothermen (OECD-Guideline 106)	46
3.4.2	Batch-Experimente unter Variation der Schütteldauer	47
3.5	Untersuchtes Bodenmaterial.....	47
3.6	Gewinnung ungestörter Bodensäulen.....	48
3.6.1	Beschreibung des Beprobungsgebietes.....	48
3.6.2	Ablauf der Probenahme.....	48
3.6.3	Säuleninhalte	49
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	50
4.1	Physikalisch – chemische Eigenschaften der Böden.....	50
4.2	Korrelation zwischen DOC und SAK 254.....	53
4.3	Verhalten der Metalle unter dynamischen Bedingungen.....	53
4.3.1	pH-Werte der Perkolate	53
4.3.2	Durchbruchkurven.....	55
4.3.2.1	pH 4,5 und 3,5.....	55
4.3.2.2	pH 2,5.....	58
4.3.3	Beladungskurven	61
4.3.3.1	Summenkurven pH 2,5	61
4.3.3.2	Einzelement-Beladungen pH 4,5 und 3,5	62
4.3.3.3	Einzelement-Beladungen pH 2,5.....	64
4.4	Verhalten der Metalle unter Batch-Bedingungen	66
4.4.1	Darstellung der Isothermen	66
4.4.1.1	pH 3,5.....	66
4.4.1.2	pH 2,5.....	67
4.4.2	Zeitabhängigkeit der Sorption im Batch-Versuch	68
4.5	Vergleich der Ergebnisse aus Säule- und Batch-Experimenten.....	70
4.5.1	pH-abhängige Sorptionskapazitäten der Böden.....	70

4.5.2	Abhängigkeit der Sorptionsgrade einzelner Metalle von den Sorptions-Bedingungen.....	72
4.6	Operationell definierte Bindungsformen.....	74
4.6.1	Sequentielle Extraktion nach <i>Zeien</i> und <i>Brümmer</i>	74
4.6.1.1	Vergleich der Versuchsvarianten.....	75
4.6.1.2	Vergleich der operationell definierten Bindungsformen der Metalle.....	77
4.6.2	Sequentielle Extraktion modifiziert nach <i>Förstner</i> und <i>Calmano</i>	78
4.6.2.1	Vergleich der Versuchsvarianten.....	79
4.6.2.2	Vergleich der operationell definierten Bindungsformen der Metalle.....	81
4.6.3	Vergleich der Ergebnisse der Extraktionsmethoden.....	82
4.7	Zwischenbilanz der Sorptionsstudien.....	84
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	86
6	EXPERIMENTELLER TEIL.....	88
6.1	Bestimmung von physikalisch-chemischen Eigenschaften der Böden.....	88
6.1.1	Herstellung homogener Mischproben.....	88
6.1.2	pH-Wert.....	88
6.1.3	Mikrowellenunterstützter nasschemischer Druckaufschluss.....	88
6.1.4	C/N-Verhältnis.....	89
6.1.5	Körnungsanalyse und organischer Gesamt-Kohlenstoff (C_{org}).....	89
6.2	Säulenexperimente.....	89
6.2.1	Herstellung der Aufgabelösungen.....	89
6.2.2	Ermittlung des DOC.....	89
6.2.3	Metallbestimmung mit der ICP-AES.....	90
6.2.4	Ermittlung des SAK 254 mit dem UV-Vis-Spektrometer.....	90
6.3	Batch-Experimente.....	91
6.3.1	Erstellung von Sorptionsisothermen.....	91
6.3.2	Zeitabhängige Versuche.....	91
6.3.3	Metallbestimmung mit der Graphitrohr-AAS.....	91
6.4	Sequentielle Extraktionen.....	92
6.4.1	Extraktion nach <i>Zeien</i> und <i>Brümmer</i> (1989).....	92
6.4.2	Extraktion modifiziert nach <i>Förstner</i> und <i>Calmano</i> (1982).....	93
7	LITERATURVERZEICHNIS.....	95
8	ANHANG.....	103

Abkürzungen und Symbole

Δ_o	Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie bei oktaedrischer Aufspaltung
AD	Adsorptionsdichte (Ionen/m ²)
b	Adsorptionskoeffizient ($=k_{ads}/k_{des}$)
C, c	Konzentration in Lösung (mg/L, in der Bodenkunde allg. gebräuchlich statt β , Massekonzentration in mol/L)
c_0	Konzentration in der Ausgangslösung (mg/L oder mol/L)
C/N	Kohlenstoff/Stickstoff-Verhältnis
C_{org}	organischer Gesamt-Kohlenstoff (% w/w)
D	Dalton
d	Tag
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff (dissolved organic carbon, mg C/L)
Dq	Mass für die Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie ($\Delta_o=10Dq$)
E_0	Normal-Potential (V)
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
Eh	Redoxbedingungen
Fa.	Firma
Fr.	Fraktion
h	Stunde
ID	innerer Durchmesser (mm)
k_1, k_2	Stabilitäts-Konstanten
k_{ads}	Adsorptionsrate
k_{des}	Desorptionsrate
K_F	Freundlich-Konstante
kPa	Kilo-Pascal
lutro	luftgetrocknet
m_i	Molmasse (g/mol)
N_A	Avogadro-Konstante
n_F, k_F	empirische Konstanten nach Freundlich

nm	Nanometer
O-Schicht	Oktaeder-Schicht
⊖	Oberflächenbelegung
OECD	Organization for Economic Co-Operation and Development
p	Druck (Pa)
pK_S	Säure-Konstante
R	Regressions-Koeffizient
R^2	Bestimmtheitsmaß
s	Sekunde
S	Sorbierte Menge eines Stoffes (mg/kg)
SAK 254	Spektraler Adsorptionskoeffizient bei 254 nm
S_{max}	maximale Sorptionskapazität (mg/kg)
SSA	Spezifische Oberfläche (specific surface area, m^2)
T	Temperatur
T-Schicht	Tetraeder-Schicht
TS	Trockensubstanz
U/min	Umdrehungen pro Minute
V/t	Volumen-Durchsatz (mL/h)
x/m	adsorbierte Menge eines Schwermetalls pro Menge Boden (mg/kg)
XAS	Röntgen-Absorptions-Spektrometrie (X-ray absorption spectrometry)
y	adsorbiertes Gasvolumen
y_{max}	maximal adsorbierbares Gasvolumen
w/w	Masseanteil

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Bereits seit ca. 4000 Jahren werden Metalle von Menschen zur Herstellung von Werkzeugen und Schmuck genutzt. Seit der industriellen Revolution in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts sowie im Zuge der fortschreitenden Industrialisierung hat die Verwendung von Metallen als Bau- und Werkstoff vehement zugenommen. Durch diese Aktivitäten des Menschen sind insbesondere Schwermetalle in immer größerem Maße in die Biosphäre gelangt (*Bliefert 1994*). Als Quelle der Emissionen in Verbindung mit einer breiten Verteilung von Schwermetallen in der Umwelt durch anthropogenes Handeln sind z.B. der Bergbau zur Rohstoffgewinnung und die Verbrennung fossiler Primärenergieträger wie Erdöl und Kohle zu nennen. Schwermetalle besitzen im Vergleich zu anderen Schadstoffen eine äußerst lange Verweilzeit in Ökosystemen und werden über lange Zeiträume in der Umwelt akkumuliert. Die chemische und metallverarbeitende Industrie emittiert Schwermetalle hauptsächlich in Form von Stäuben und Aerosolen. Als Transportmedium für Metalle aus verschiedenen Quellen wirkt die Atmosphäre, wodurch die Umgebung in großen Entfernungen von der Emissionsquelle belastet werden kann (*Alloway 1995*).

Das Ökosystem Wald wirkt als Senke für Schwermetalle in der Atmosphäre. Stäube werden gravitationsbedingt im Kronenraum der Bäume abgelagert. Durch Ausregnung gelangen sie über das Stammablaufwasser in den Waldboden. Durch Auswaschung gelangen Schwermetalle aus Aerosolen mit den Niederschlägen direkt auf den Boden. Auf Grund ihrer großen inneren und äußeren Oberfläche besitzen Böden ein sehr großes Adsorptionsvermögen für Metalle und andere Verunreinigungen. Nicht zuletzt wird diese Eigenschaft bei der Trinkwassergewinnung (Uferfiltration) genutzt. Doch das Adsorptionsvermögen von Waldböden für Schwermetalle ist begrenzt. Es wird durch die organischen und mineralischen Komponenten der Bodenmatrix bestimmt und durch den chemischen Bodenzustand modifiziert (*Asche 1985*).

Die in Böden eingetragenen Schwermetalle werden von den Bodenaustauschern (Humus, Ton, pedogene Oxide und Hydroxide) adsorbiert bzw. nach chemischer Reaktion gefällt und damit immobilisiert. Je nach Art und akkumulierter Menge des Schwermetalls verbleibt jedoch immer ein Anteil in der Bodenlösung, der sowohl durch die Pflanzenwurzeln aufgenommen (Bioverfügbarkeit) und zu Pflanzenschädigungen führen kann, als auch über den Transport mit dem Sickerwasser ins Grundwasser gelangen (Mobilität) und somit zur Kontamination des Trinkwassers führen kann. Damit sind vor allem auch die mit dem Sickerwasser das Ökosystem verlassenen Schwermetallfrachten und -konzentrationen von ökologischer Relevanz. Die Transportwege von Schwermetallen in der Umwelt sind in Abbildung 1-1 zusammengefasst.

Da Böden ein heterogenes Gemisch aus einer Vielzahl von organischen, organisch-mineralischen und mineralischen sowie löslichen Substanzen bilden, sind die Bindungsformen von Schwermetallen in Böden äußerst variabel. Folglich ist das Verhältnis aus gelöster bzw. mobiler und immobilisierter Fraktion eine Funktion der physikalisch-chemischen Charakteristika der Metalle und der Zusammensetzung und Reaktion der Böden sowie deren Redoxverhalten (*Welp 1998*).

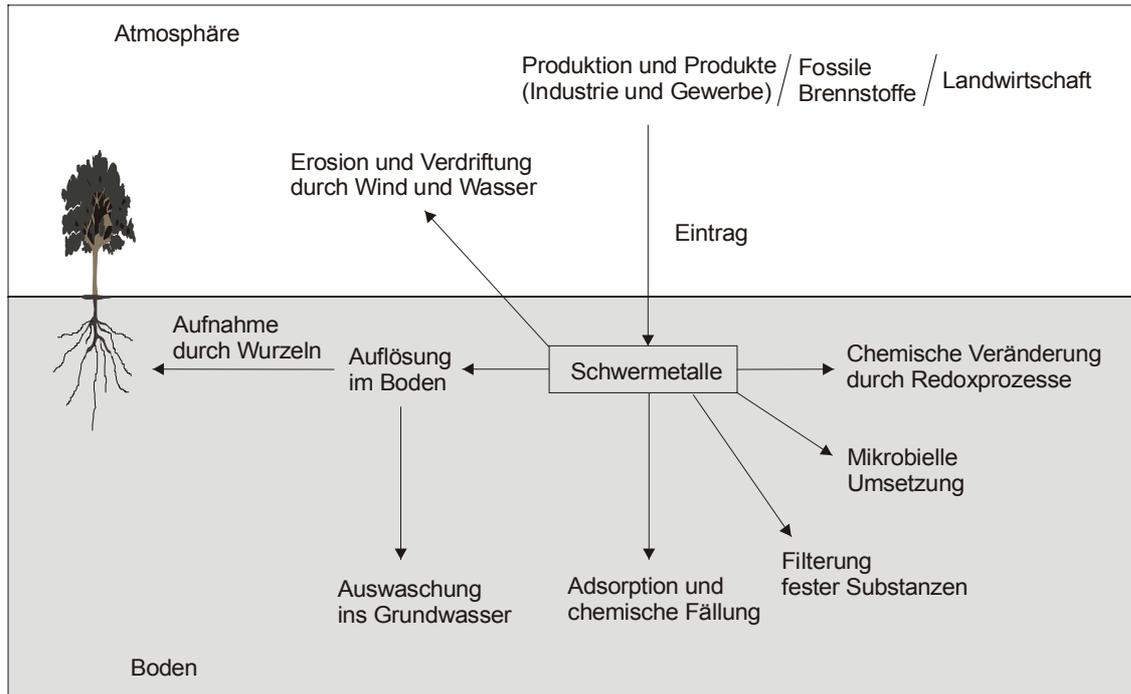


Abbildung 1-1: Transportwege und Verhalten von Schwermetallen in der Umwelt, verändert nach Bliefert (1994)

Als Bindungsmechanismen für die Festlegung von Metallionen in Böden kommen spezifische und unspezifische Adsorption, Kationenaustausch, Oberflächen-Komplexierung, Oberflächenfällung und chemische Ausfällung in Frage (Roehl 1997).

Waldböden zeichnen sich durch einen hohen Gehalt an organischen Substanzen in den oberen Bodenschichten aus. Diese setzen sich zum größten Teil aus Huminstoffen, d.h. unlöslichen Huminen sowie löslichen Humin- und Fulvosäuren zusammen. Die chemischen Strukturen dieser Makromoleküle sind äußerst vielfältig und bis heute noch nicht vollständig aufgeklärt. Huminstoffe besitzen eine hohe Adsorptionskapazität für organische und anorganische Kontaminationen. Dies führt dazu, dass Schwermetalle in den oberen humushaltigen Bodenschichten deponiert und akkumuliert werden.

Waldböden haben durch den jahrzehntelangen Einsatz (1923-1987) von Bleialkylen als Antiklopfmittel im Benzin, aber auch durch Verhüttung von Blei-Erzen sehr großen Mengen an Blei in der Humusschicht akkumuliert. Blei ist (neben Zink) das mit Abstand in größten Mengen deponierte Metall in Oberböden. Trotz sinkender Depositionsraten von Blei in Waldökosysteme stellt sich bei den hohen akkumulierten Blei-Vorräten nicht die Frage, ob sondern wann Blei in Zukunft in Waldböden mobilisiert wird (Schulte 1997).

Auch Kupfer ist, ähnlich wie Blei, in großen Mengen in den oberen Bodenschichten akkumuliert und kann im Falle einer Lösung und Mobilisierung durch seine hohe Phytotoxizität bei Überschreiten einer kritischen Dosis die Pflanzenwelt schädigen. Eine Belastung des Bodens mit Kupfer kann aus dem Abbau und der Verhüttung des Metalls herrühren, aus der Messingherstellung, aus Galvanisierbetrieben und aus dem übermäßigen Gebrauch von auf Kupfer basierenden Chemikalien in der Landwirtschaft (Baker 1995). Alternativen zur Anwendung von Kupfer als Pflanzenschutzmittel werden derzeit gesucht, allerdings kann

sowohl im ökologischen als auch im konventionellen Landbau auf den Einsatz von Kupfer als Fungizid noch nicht verzichtet werden (*Schleuß* 2003).

Das Schwermetall Chrom ist zwar in geringen Dosen ein für Menschen und Tiere essentielles Spurenmetall, kann aber bei erhöhten Konzentrationen eine Gefahr für die Umwelt darstellen. Chrom tritt in verschiedenen Oxidationsstufen auf, von denen Chrom(III) und (VI) die stabilsten und damit häufigsten sind. Während das Chrom(III) als weniger toxisch eingestuft wird, ist die Chrom(VI)-Spezies für Pflanzen toxischer und wirkt auf Menschen karzinogen. Hauptemissionsquellen für Chrom sind die Verbrennung von Kohle und Erdöl, sowie die Stahl- und Eisenproduktion (*McGrath* 1995). Allerdings sind Kenntnisse über das Verhalten von Chrom in Böden nicht ausreichend vorhanden, so dass die Untersuchung zum Verbleib des in Böden gebundenen Chroms notwendig ist.

Ein großes Problem neben der Belastung von Waldböden mit Schwermetallen ist die zunehmende Bodenversauerung. Durch die ständige Belastung der Böden mit „saurem Regen“, der durch Emissionen von Schwefel- und Stickoxiden bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe entsteht und pH-Werte von 4 bis 3 annehmen kann, nimmt das Adsorptionsvermögen der Böden ab. An einzelnen Waldbodenstandorten ist die Front der Bodenversauerung bereits bis fünf Meter Tiefe vorgedrungen (*Gehrmann* 2003). Die eingetragenen H^+ -Ionen konkurrieren mit den Metallionen um vorhandene Sorptionsplätze an mineralischen und organischen Komponenten im Boden. Das Sorptionsvermögen der organischen Substanzen wird darüber hinaus reduziert, da die H^+ -Ionen die Dissoziation organischer Säuren zurückdrängt und variable Ladungen reduziert. Die Versauerung des Bodens bewirkt weiterhin eine Auswaschung von ionischen Nährstoffen, die Abnahme der Pufferkapazität der Böden und dadurch bedingt eine Freisetzung phytotoxischer Spezies, wie z.B. $[Al(H_2O)_6]^{3+}$. Ein Zusammenspiel dieser Aspekte führt zu dem sogenannten „Waldsterben“ (*Waldzustandsbericht* 2002).

Vor dem Hintergrund zunehmender Waldbodenversauerung stellen die langfristig in der Auflage akkumulierten Schwermetallvorräte eine Gefährdung des Grundwassers und der Bodenlebewesen dar (*Deutscher Waldbodenbericht* 1996), da nahezu alle Metalle bei niedrigen pH-Werten am besten löslich sind und ihre biologische Verfügbarkeit im sauren Bereich am größten ist (*Alloway* 1996).

Viele Anstrengungen wurden in den letzten Jahrzehnten unternommen, um das Verhalten von Schwermetallen in Böden vorherzusagen mit dem Ziel, Risiken abzuschätzen. Klassische Untersuchungsmethoden umfassen u.a. die Ermittlung von thermodynamischen Stabilitätskonstanten von Metall-Huminstoff-Komplexen, die Ermittlung von Bindungsformen der Metalle an unterschiedliche Bodenkomponenten durch sequentielle Extraktion der Böden mit Extraktionsmitteln steigender Extraktionskraft und die Untersuchung der Verteilung von Metallen zwischen Lösung und Festphase im Batch-Experiment. Z.B. werden aus Gleichgewichtsuntersuchungen unter Batch-Bedingungen („Schüttelversuche“) Langmuir-Isothermen erstellt und hieraus Sorptionsmaxima berechnet, die allerdings nicht immer dem realen Aufnahmevermögen von Böden entsprechen, da unter Batch-Bedingungen die Austauschfläche zwischen gelösten Kontaminanten und Festphase sehr viel größer ist als in der Natur, wenn eine Lösung durch die ungesättigte Bodenzone wandert. Nicht nur die experimentellen Bedingungen entsprechen nicht denen in der Natur, auch die mathematischen Modelle idealisieren die realen Vorgänge.

Untersuchung im Batch-Verfahren bedeutet, dass die vorbehandelten Böden in Adsorptions- und Desorptions-Experimenten mit definierten schwermetallhaltigen Lösungen durch Schütteln in intensiven Kontakt gebracht werden. Eine Alternative zu Batch-Experimenten stellen dynamische Methoden dar, in denen mit feldfrischen ungestörten Bodensäulen gearbeitet wird. Diese werden dem Boden möglichst störungsfrei entnommen, ins Labor transportiert und in Perkolationsanlagen mit synthetischen Lösungen behandelt. Die Lösungen wandern gravitationsbedingt durch die Säulen und die Perkolate werden kontinuierlich analysiert. Im Gegensatz zu Batch-Experimenten wird hier mit feldfrischen Böden gearbeitet, die keiner weiteren Probevorbereitung, wie z.B. Trocknen, Mahlen, Sieben oder Homogenisieren, unterzogen werden. Die ursprüngliche Zusammensetzung des Bodens und insbesondere die Makro-Strukturen der Humin- und Fulvosäuren bleiben erhalten (Asche 1985 und Schulte 1995). Die Bedingungen, unter denen die Sorption stattfindet, stellen also eine gute Simulation der Vorgänge in der Natur dar.

Vielfach in der Literatur beschrieben sind Sorptionsuntersuchungen, in denen der Einfluss von Zusammensetzung und Eigenschaften der Böden und insbesondere der Einfluss des pH-Wertes auf die Sorption von einzelnen Metallionen untersucht wird (z.B. Gerth 1985, Herms 1984 und Welp 1998). In der Natur treten allerdings selten isolierte Stoffe und Ionen auf. Das Stammablaufwasser von Waldbäumen stellt, ebenso wie der schwermetallbelastete Regen, eine komplexe Mischung aus vielen Einzelkomponenten dar. Ebenso wie H^+ -Ionen mit Metallionen um Sorptionsplätze konkurrieren, können dies auch verschiedene Metallionen, wenn sie simultan auf den Boden gelangen.

In dieser Arbeit sollen die kapazitiven Vorgänge bei der Sorption der Schwermetalle Blei(II), Kupfer(II) und Chrom(III) an versauerten Waldböden unter möglichst naturnahen Bedingungen untersucht werden, um Vorhersagen zum Verbleib der im Boden akkumulierten Schwermetalle bei weiterer Belastung und zunehmender Bodenversauerung zu machen. Die Untersuchungen werden an ungestörten Bodensäulen stattfinden und durch Batch-Experimente ergänzt.

Ziel der Arbeit ist es, die Beladung von versauerten Waldböden mit großen Mengen an Schwermetallen über einen längeren Zeitraum im Laborexperiment zu simulieren, um Konkurrenzeffekte zu untersuchen und maximale Sorptionskapazitäten (S_{max}) zu ermitteln. Dazu wird eine Perkolationsanlage entwickelt, die es ermöglicht, ungestörte Bodensäulen aus zwei unterschiedlichen Waldböden über einen Zeitraum von 52 Wochen mit Lösungen zu beregnen, welche die Schwermetalle Blei(II), Kupfer(II) und Chrom(III) bei verschiedenen pH-Werten enthält. Die Zusammensetzung der Lösungen wird derart gewählt, dass im Zeitrahmen des Experiments die Konzentration an Metallionen im Perkolat ansteigt und ein Durchbruch stattfindet.

Dem Säulenexperiment schließen sich Experimente unter Batch-Bedingungen an, in denen zum einen die Verteilung der Metallionen zwischen Bodenfest- und flüssigphase bei simultaner Applikation der Metallionen und unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen ermittelt wird, und zum anderen die Bindungsformen der Metalle an den im Säulenexperiment eingesetzten Bodensäulen bestimmt wird. Die Ergebnisse aus den Versuchen unter dynamischen und statischen Bedingungen werden einem kritischen Vergleich unterzogen, wobei im Besonderen die jeweiligen sorbierten Mengen der Metalle aus den unterschiedlichen Untersuchungsmethoden betrachtet werden.

Gerade in Bezug auf die Versauerung der Waldböden, die eine erhöhte Mobilität der Schwermetalle in den Böden bewirkt, werden die Versuche bei den pH-Werten 2,5; 3,5 und 4,5 durchgeführt.

2 Grundlagen und Theorie

2.1 Adsorption

2.1.1 Definition

Unter Adsorption versteht man nach der Definition von *Everett* (1972) einen Prozess, der die Netto-Akkumulation einer Substanz an der Grenze zweier verschiedener Phasen bewirkt. In einem Boden-Lösungs-System bedeutet dies die Akkumulation von Molekülen oder Ionen an der Grenzfläche zwischen fester Bodenphase und Bodenlösung, die zu zwei-dimensionalen Anordnungen führt. Dreidimensionale Prozesse, wie die Ausfällung bzw. Oberflächen-Ausfällung und die Diffusion von Ionen in Kristallgitter gehören nach dieser Definition nicht dazu (*Sposito*, 1989 und *Scheidegger* 1996).

Die adsorbierte Substanz ist das *Adsorbat*, die feste Oberfläche, an der das Adsorbat akkumuliert wird, ist der *Adsorbent* und das Molekül oder Ion in Lösung, welches potentiell adsorbiert werden kann, ist das *Adsorptiv*.

2.1.2 Theorie der diffusen Doppelschicht

Adsorptions-Ereignisse können mit Hilfe von molekularen Adsorptions-Modellen beschrieben werden, die auf der Tatsache beruhen, dass die Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbens zu einer definierten Anordnung des Adsorbats an der Oberfläche führt. Diese Anordnung wollen wir nun näher betrachten.

Das Modell der *diffusen Doppel-Schicht* wurde von *Gouy* (1910) und *Chapman* (1913) formuliert und beschreibt die Ionen-Verteilung in einer diffusen Schicht an einer einheitlich geladenen glatten Oberfläche. Der klassische Ansatz, um die Verteilung von Kationen in einer Lösung nahe einer negativ geladenen Oberfläche zu beschreiben, ist die Anwendung der diffusen Doppel-Schicht-Theorie, die eine mathematische Beschreibung für die Abnahme des elektrischen Potentials mit zunehmendem Abstand von der geladenen Oberfläche liefert. Die typische Verteilungs-Kurve für Kationen an einer negativ geladenen Oberfläche wird bedingt durch das Gleichgewicht zwischen elektrostatischer Anziehungskraft und Diffusion von der Oberfläche weg. Treibende Kraft der Diffusion ist ein Konzentrationsgradient, der durch die Anziehung entsteht (siehe Abbildung 2-1).

In der Theorie der diffusen Doppelschicht ist die Ionen-Ladung die einzige wichtige Eigenschaft, wogegen Ionen-Radius und Hydratations-Effekte nicht berücksichtigt werden. Folglich kann diese Theorie lediglich dazu dienen, die Effekte zu beschreiben, die in einiger Entfernung von der Oberfläche stattfinden. Wechselwirkungen des Adsorbens mit der Oberfläche werden nicht berücksichtigt. *Stern* (1924) modifizierte daher das Modell von *Gouy* und *Chapman* in der Form,

dass die speziellen Eigenschaften der ersten Molekülschichten (etwa 0,5 nm von der Oberfläche) von denen der wirklich diffus verteilten Teilchen getrennt behandelt werden. Im allgemeinen wird damit die Theorie der diffusen Doppelschicht verbessert, allerdings kann noch wenig über die wahren Vorgänge und Bindungszustände an der Oberfläche ausgesagt werden. Zusammenfassend kann man sagen, dass sich zwar eine solche diffuse Schicht ausbildet, allerdings erst nachdem die Ionen mit der Oberfläche in verschiedenen Wechselwirkungen getreten sind.

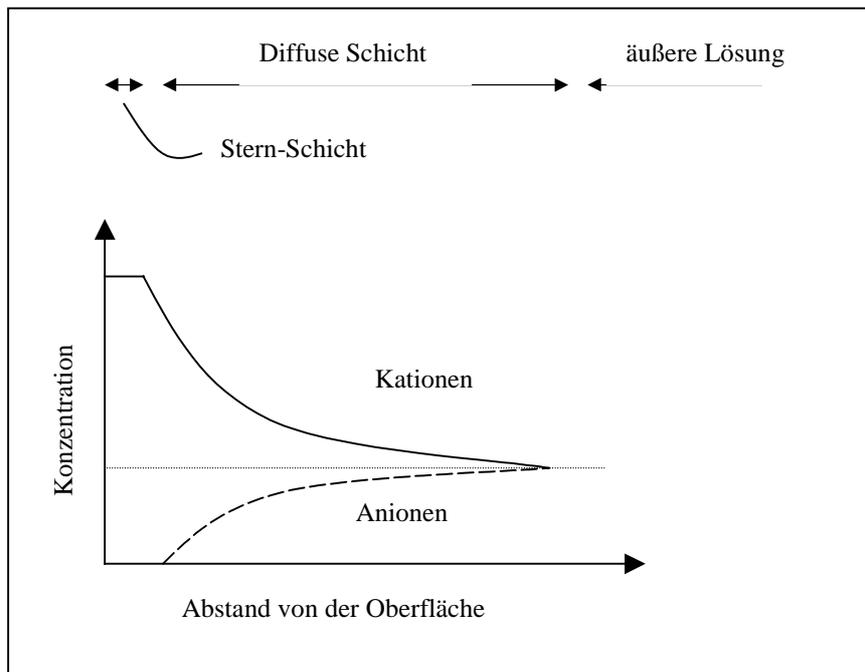


Abbildung 2-1: Konzentrationsgradienten von Kationen und Anionen an einer negativ geladenen Oberfläche (nach Russel, 1988)

2.1.3 Adsorptions-Mechanismen

Die wichtigsten Mechanismen, die bei der Adsorption von Ionen und Molekülen an der Oberfläche von Bodenpartikeln vorkommen, sind, in Folge abnehmender Wechselwirkungskräfte, die

- *inner-sphere Oberflächen-Komplexierung,*
- *outer-sphere Oberflächen-Komplexierung* und die
- *diffuse Ionen-Assoziation* (Abbildung 2-2).

Bei inner-sphere Oberflächen-Komplexen ist das Molekül oder Ion direkt mit der funktionellen Gruppe der Oberfläche gebunden, wobei sowohl ionische als auch kovalente Bindungen entstehen. Die inner-sphere Komplexierung bildet die molekulare Grundlage für den Begriff der *spezifischen Adsorption*, da die Bildung von kovalenten Bindungen signifikant von der Elektronen-Konfiguration der beteiligten Atome beeinflusst werden. In den weniger stabilen outer-sphere Oberflächen-Komplexen ist mindestens ein Wasser-Molekül, in der Regel aus der Hydrat-Hülle des Ions, zwischen der funktionellen Gruppe der Oberfläche und dem adsorbierten

Molekül oder Ion platziert. Wenn ein solvatisiertes Ion keinen Komplex mit der geladenen Oberfläche der funktionellen Gruppe der Oberfläche bildet, sondern lediglich einen Ladungsausgleich im delokalisiertem Sinn vornimmt, so spricht man von einer Adsorption in einem diffusen Ionen-Schwarm. Diese Ionen sind vollständig von der Oberfläche getrennt und können sich frei bewegen.

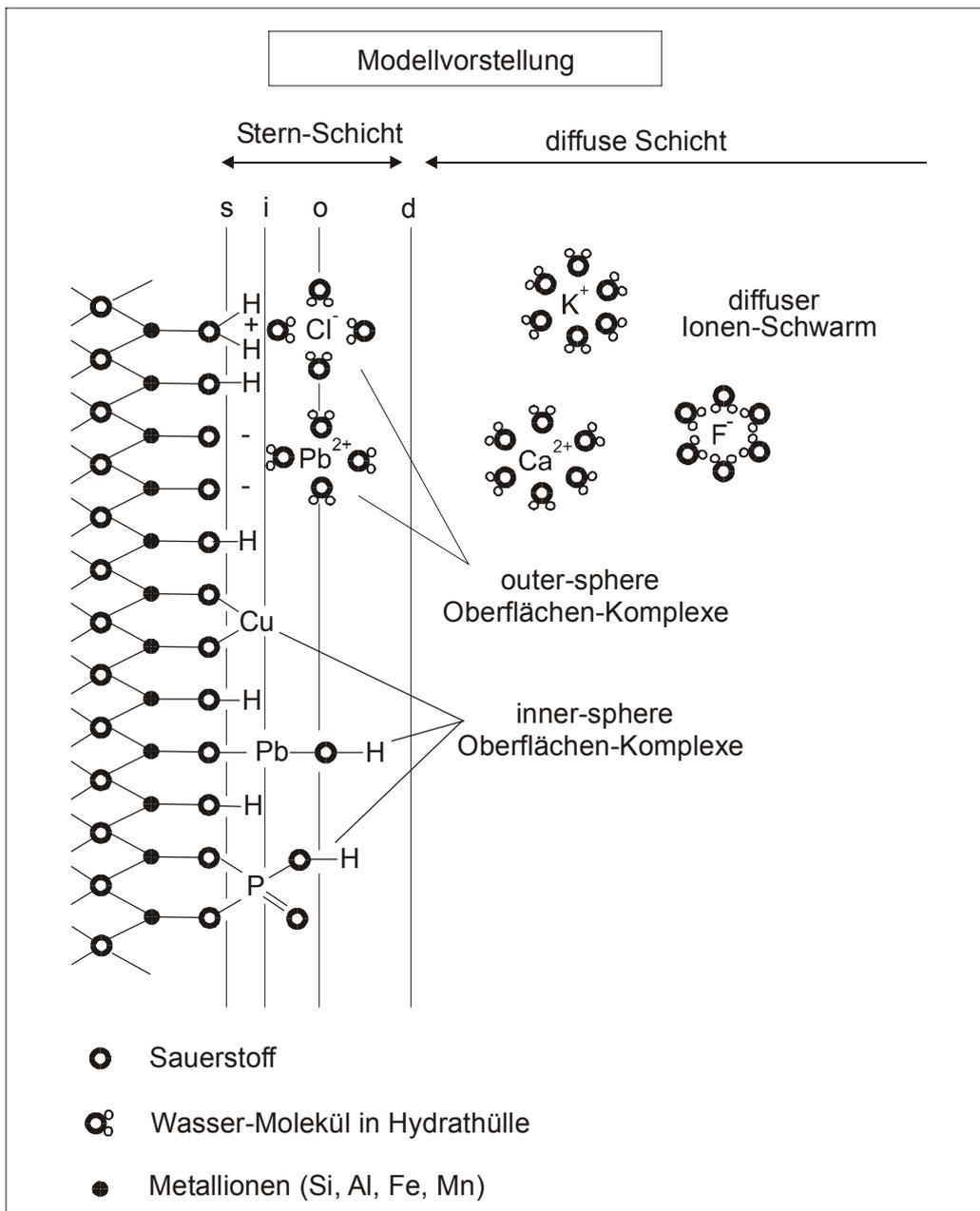


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der Sorption von Kationen und Anionen an einer Oxid- oder Tonmineraloberfläche (nach Zehetner 1999, verändert). In der s-Ebene befinden sich die Oberflächen-Hydroxyl-Gruppen, in den i- und o-Ebenen befinden sich die inner- und outer-sphere Oberflächen-Komplexe und in der d-Ebene beginnt die diffuse Ionen-Schicht. Anmerkung: Die genaue Anzahl der Wassermoleküle der ersten Hydrathülle ist nicht immer genau bekannt. Die Darstellung soll hier nur als Hinweis auf Vorliegen einer Hydrathülle dienen.

Bei der outer-sphere Komplexierung und der diffusen Ionen-Assoziation wirken elektrostatische Anziehungskräfte, insofern bilden diese Prozesse die molekulare Basis der *unspezifischen Adsorption*. Hier hat die Elektronen-Konfiguration der solvatisierten Spezies nur einen geringen Einfluss, während die Ionen-Ladung sowie die Oberflächen-Ladung die entscheidenden Faktoren für die Adsorptions-Affinität sind (Sposito, 1989). Outer-sphere Komplexe und insbesondere der diffuse Ionen-Schwarm lassen sich auch unter den Begriff *Physisorption* zusammenfassen und sind entscheidende Mechanismen bei *Ionenaustausch-Reaktionen*, wohingegen inner-sphere Oberflächen-Komplexe durch *Chemisorption*, d.h. durch Ausbildung chemischer Bindungen, gebildet werden. Die chemischen Eigenschaften dieser Komplexe bestimmen Ausmaß und *Reversibilität* der Adsorptions-Reaktionen. Outer-sphere Komplexierungen verlaufen in der Regel schnell und reversibel, wogegen inner-sphere Komplexierungen langsamer ablaufen und auch irreversibel sein können (Sparks 1995). Die Affinität eines Boden-Adsorbens zu einer adsorptiven Spezies wird größer mit der zunehmenden Tendenz, inner-sphere Komplexe zu bilden.

2.1.4 Adsorptions-Isothermen

Kennt man nicht nur die adsorbierte Menge eines Stoffes (S), sondern auch die dazugehörige Gleichgewichts-Konzentration in Lösung (C), so ist es möglich, bei konstanter Temperatur und gegebenem Druck die Beziehung von S und C als Adsorptionsisotherme anzugeben. Da die Chemisorption Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat voraussetzt, kann sie nur solange stattfinden, bis die freien Bindungspositionen der Oberfläche des Adsorbens belegt sind. Chemische Adsorption ist also auf eine monomolekulare Adsorption beschränkt, während die Physisorption auch in mehrmolekularen Schichten erfolgen kann. Zwangsläufig haben die Adsorptionsisothermen zwei grundsätzlich verschiedene Kurvenformen, wobei je nach Adsorptionssystem auch weniger charakteristische Übergangsformen zu beobachten sind.

2.1.4.1 Das Langmuir-Modell

Nach *Langmuir* (1918), der als einer der ersten ein theoretisch begründetes Adsorptionsmodell mit kinetischem Ansatz entwickelte, entspricht die Sättigungsadsorption von Gasen an „glatten“ Oberflächen von Feststoffen (Glas, Platin) der Ausbildung einer monomolekularen Schicht, die als chemische Reaktion aufgefasst und mit Hilfe eines dynamischen Gleichgewichts beschrieben wird. Im Gleichgewichtszustand sei die Adsorptionsrate (k_{ads}) gleich der Desorptionsrate (k_{des}). Die Adsorptionsrate ist dabei proportional zum Gasdruck (p), also zur Anzahl der Gasmoleküle pro Raumeinheit und zum Anteil der für die Adsorption noch zur Verfügung stehenden Oberfläche ($1-\Theta$). Die Desorptionsrate hingegen ist proportional zum Anteil der bereits belegten Oberfläche (Θ).

Für den Gleichgewichtszustand ergibt sich damit:

$$k_{ads} (1-\Theta) p = k_{des} \Theta \quad (2.1)$$

Der Anteil an belegter Oberfläche ist dann:

$$\Theta = \frac{(k_{ads} / k_{des}) \cdot p}{1 + (k_{ads} / k_{des})} \quad (2.2)$$

Nach Einführung einer konstanten Größe b für die Relation der Sorptionsraten (k_{ads} / k_{des}) folgt:

$$\Theta = \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (2.3)$$

Die Oberflächenbelegung (Θ) kann auch durch die Beziehung von adsorbiertem Gasvolumen y zum maximal in einer monomolekularen Schicht adsorbierbarem Gasvolumen y_{max} ausgedrückt werden:

$$\Theta = \frac{y}{y_{max}} \quad (2.4)$$

Langmuir setzt voraus, dass der Adsorptionskoeffizient (b) konstant ist, d.h. die Adsorptionsenergie ist vom Belegungsgrad unabhängig. Unter der Voraussetzung der Konstanz von b kann die Langmuir-Gleichung über Zusammenfassung von (2.3) und (2.4) zu

$$y = \frac{y_{max} \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (2.5)$$

in die lineare Form

$$\frac{p}{y} = \frac{p}{y_{max}} + \frac{1}{y_{max} \cdot b} \quad (2.6)$$

gebracht werden. Trägt man nun p/y gegen p auf, so müssen die Messpunkte einer Geraden folgen, wenn die Annahmen von Langmuir auf das zu untersuchende Adsorptionssystem zutreffen. Die lineare Form der Langmuir-Gleichung hat den Vorteil, dass man aus der Steigung der berechneten Geraden ($=1/y_{max}$) das Adsorptionsmaximum (oder die maximale Adsorptionskapazität) berechnen kann. Aus dem Ordinatenabschnitt ($=1/y_{max} \cdot b$) kann der Wert von b errechnet werden, wobei b als ein Maß für die Adsorptionsenergie des Systems aufgefasst werden kann. Der Kurvenverlauf der Langmuir-Isotherme in der nichtlinearisierten Form (2.5) ist abhängig von den Grenzwerten für p . Ist p vernachlässigbar klein, wird $b \cdot p$ in Gleichung (2.3) vernachlässigbar klein, so dass sich

$$y = y_{max} \cdot b \cdot p \quad (2.7)$$

ergibt. Die Kurve steigt also linear mit dem Druck an. Ist der Druck jedoch sehr groß, so ist $b \cdot p$ wesentlich größer eins und Gleichung (2.5) lässt sich vereinfachen zu:

$$y = y_{max} \quad (2.8)$$

Unter dieser Bedingung wird die maximale Adsorptionskapazität erreicht. Hieraus ergibt sich der in Abbildung 2-3 dargestellte Verlauf der Isotherme.

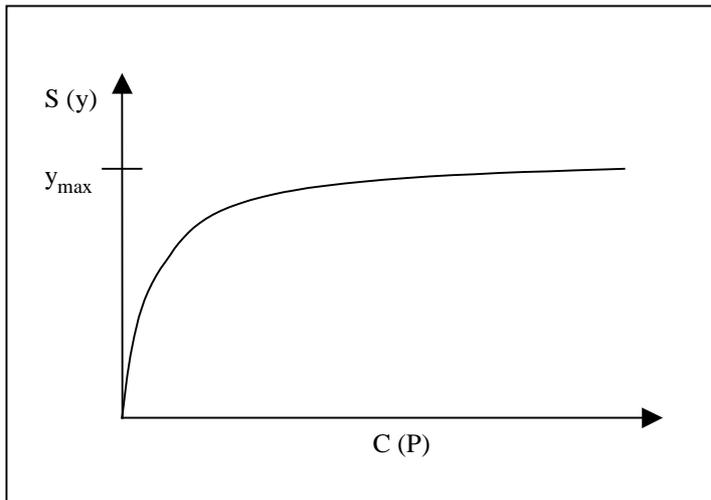


Abbildung 2-3: Typischer Verlauf einer Langmuir-Isotherme

Zur Übertragung der Langmuir-Gleichung auf die Schwermetalladsorption in Boden/Lösungs-Systemen ist es notwendig, das adsorbierte Gasvolumen y durch die adsorbierte Menge eines Schwermetalls x pro Menge Boden m sowie den Gleichgewichtsdruck p durch die Bodenlösungskonzentration des Schwermetalls nach Gleichgewichtseinstellung C zu ersetzen. Man erhält dann

$$\frac{C}{(x/m)} = \frac{C}{b} + \frac{1}{(x/m)_{\max} \cdot b} \quad (2.9)$$

bzw. unter Hinzunahme der in der Literatur weit verbreiteten Symbolik von S für x/m und k für $(x/m)_{\max}$:

$$\frac{C}{S} = \frac{C}{b} + \frac{1}{k \cdot b} \quad (2.10)$$

Diese Form der Langmuir-Gleichung ist von vielen Autoren für die Beschreibung der Ad- und Desorption von Nährstoffen oder Schadstoffen in Böden angewandt worden (*John, 1972, Page 1972, Levi-Minzi 1976, Cavallaro 1978, Gerth 1985 und Suen-Zone 1998*)

Nach *Slejko (1985)* beruht das theoretische Modell von Langmuir auf folgenden Annahmen:

- die maximale Adsorptionskapazität entspricht der Ausbildung einer monomolekularen Schicht von Atomen/Molekülen auf der zur Verfügung stehenden Oberfläche
- die Oberfläche des Adsorbens ist energetisch homogen
- es bestehen keine Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen
- die Adsorptionsenergie ist konstant und damit vom Belegungsgrad der Oberfläche unabhängig.

Sollten diese Annahmen zutreffen, so ist eine Übertragung auf Boden/Lösungs-Systeme zweifelhaft, da diese Voraussetzungen nicht gegeben sind. Dennoch zeigen viele solcher Isothermen einen Langmuir'schen Verlauf. Die Tatsache, dass dabei der Adsorptionskoeffizient b über den gesamten Bereich möglicher Belegungsgrade Θ konstant sein muss, wird meistens

einer zufälligen Kompensation von unterschiedlichen Fehlern (*Osipow*, 1962, *Hayward* 1964, *Kahler-Janett* 1985) zugeschrieben.

Das Langmuir-Modell beschreibt nur den Verlauf der chemischen Adsorption und nicht den der Physisorption, was eine weitere Einschränkung bedeutet. Trotz des Fehlens der theoretischen Voraussetzungen lässt sich die Schwermetalladsorption in Böden häufig gut, d.h. mit hohen Korrelationskoeffizienten, an die linearisierte Langmuir-Gleichung (2.10) anpassen und wird daher von vielen Autoren verwendet. Allerdings sollte dabei beachtet werden, dass ein Plot von C/S gegen C ein Plot von C gegen sich selbst darstellt, der die Variabilität der Daten reduziert und somit fast zwangsläufig zu statistisch signifikanten Korrelationskoeffizienten führt.

Auch der so häufig angegebene Vorteil einer Ermittlung der maximalen Adsorptionskapazität muss mit Vorsicht betrachtet werden. Nach *Harter* (1984) ist die Berechnung dieser Größe mit einem Fehler von 50 % und mehr behaftet, wenn die Isotherme nicht den erforderlichen Verlauf hat, bzw. bei der Berechnung nur Daten mit niedriger Lösungskonzentration des betreffenden Elements verwendet wurden. Werden auch hohe Konzentrationen bei der Ermittlung der Adsorptionsdaten eingesetzt, ist das Sorptionsmaximum bereits aus der nichtlinearen Isotherme ermittelbar, wie aus Abbildung 2-3 ersichtlich ist.

2.1.4.2 Das Freundlich-Modell

Im Gegensatz zum Langmuir-Modell beschreibt die Freundlich-Isotherme Systeme, bei denen es zur Ausbildung von mehrmolekularen Schichten des Adsorbats an der zur Verfügung stehenden Oberfläche kommt. Die Freundlich-Gleichung ist rein empirisch abgeleitet und wurde bereits im Jahre 1909 veröffentlicht. Für die Adsorption von Gasen lautet sie

$$y = k_F \cdot p^{1/n_F} \quad (2.11)$$

wobei k_F und $1/n_F$ empirische Konstanten darstellen. Sie sind abhängig von der Temperatur (T) und werden um so kleiner, je größer T wird. Der Exponent n_F ist immer größer eins und charakterisiert das zu betrachtende System. Unter Hinzunahme der in der Bodenkunde verbreiteten Symbolik für die Anwendung auf ein Boden/Lösungs-System ergibt sich aus Gleichung (2.11):

$$S = K \cdot C^N \quad (2.12)$$

Sie kann als lineare Regression

$$\log S = \log K + N \cdot \log C \quad (2.13)$$

der logarithmierten, empirisch ermittelten Werte von S und C berechnet werden. Im Bereich geringer Adsorption ist die Freundlich-Isotherme der Langmuir-Isotherme ähnlich; bei geeigneter Wahl der Konstanten können unter Umständen beide Isothermen nahezu zur Deckung gebracht werden (*Kahler-Janett* 1985). Tatsächlich scheint es für die Adsorption von Schwermetallen an Böden oder Bodenkomponenten, wie die Untersuchungen von *Mayer* (1978) und *Mayer* (1981) sowie *Gerth* (1985) und *Vangoidsenhoven* (2001) zeigen, typisch zu sein, dass sich die ermittelten Wertepaare nicht nur an jeweils ein Modell hochsignifikant anpassen lassen.

Das Freundlich-Modell wurde rein empirisch ermittelt, jedoch später häufig auf theoretischem Wege zu begründen versucht. Dies gelingt, wenn man eine logarithmische Abnahme der Adsorptionsenergie mit dem Anstieg des Belegungsgrades unterstellt. Die Freundlich-Isotherme liefert keine direkte Aussage zur Adsorptionskapazität oder zur Adsorptionsenergie, jedoch können nach *Slejko* 1985 die Konstanten K und N als relative Indikatoren des Kapazitätsterms bzw. des Affinitätsterms aufgefasst werden.

Der typische Verlauf der Freundlich-Isotherme ist in Abbildung 2-4 für den häufigsten Fall von $N < 1$ dargestellt.

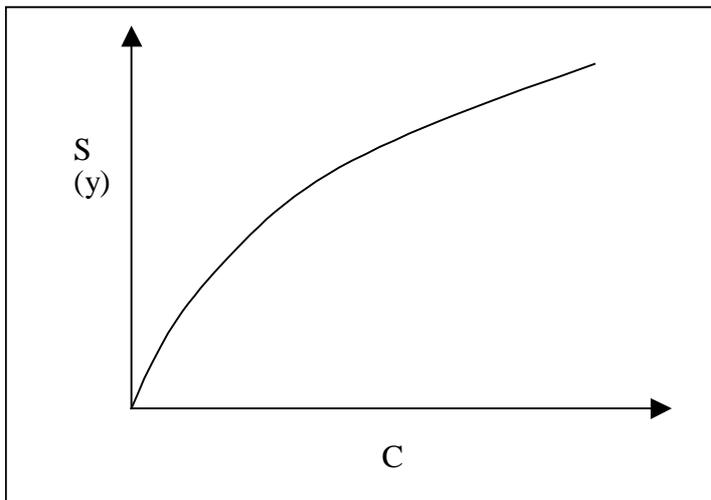


Abbildung 2-4: Typischer Verlauf einer Freundlich-Isotherme

Die Darstellung des Verhaltens von Metallen in Böden mit Hilfe von Freundlich-Isothermen wurde und wird immer noch in der Bodenkunde sehr häufig angewendet (z.B. *Gerth* 1979, *Buchter* 1989, *Michenfelder* 1993, *Filius* 1993, *Swarup* 1994 und *Welp* 1998, *Krauss* 2002). Durch die doppelt-logarithmische Auftragung der Lösungsverteilung zwischen Fest- und Flüssigphase lassen sich sehr große Konzentrationsbereiche darstellen. Auch wenn die Isothermen nicht das Verhalten der Metalle in der Natur simulieren können, so lässt sich die Sorption verschiedener Metalle unter sonst gleichen Bedingungen an gleichen Böden vergleichen. Angegeben wird dabei häufig der Zahlenwert von $\log K$, auch Freundlich-Konstante (K_F) genannt, der die sorbierte Menge Metall in mg/kg bei einer Lösungskonzentration von 1 mg/L angibt. Die Zahlenwerte für K_F lassen sich dann vergleichen (*Welp* 1998). Allerdings zeigen die traditionellen Adsorptions-Isothermen die Beziehung zwischen adsorbierter Menge eines Schwermetalls und der Bodenlösungskonzentration nur für den untersuchten Boden und sind daher nicht oder nur eingeschränkt auf andere Böden übertragbar.

Lassen sich die experimentellen Werte eines Systems nicht mit einer Isotherme beschreiben, so kann dazu übergegangen werden, ein Metall-Boden-System mit zwei oder mehreren Isothermen unterschiedlicher Steigung zu beschreiben. Diese werden so interpretiert, dass bei geringeren Konzentrationen eine Isotherme großer Steigung eine spezifische Sorption mit hohen Adsorptionsenergien beschreibt. Mit steigender Konzentration der Metalle in Lösung werden diese spezifischen Bindungsplätze vollständig besetzt und unspezifische Sorption,

einhergehend mit einer Isotherme geringerer Steigung und geringerer Adsorptionsenergien, überwiegt (Welp 1998 und Michenfelder 1993). Auch eine Kombination aus Langmuir- und Freundlich-Isothermen kann geeignet sein, Sorptionsvorgänge über einen großen Konzentrationsbereich zu beschreiben (Kinniburgh 1986).

Eine Weiterentwicklung der traditionellen Adsorptions-Isothermen nach Freundlich für die Anwendung auf Boden-Lösungs-Systeme stellen die Adsorptionsdichte-Isothermen dar (Schulte 1988), bei denen nicht die Beladung (S), sondern die Adsorptionsdichte (AD) gegen die Gleichgewichtskonzentration aufgetragen wird, welche folgendermaßen definiert ist:

$$AD = \frac{S \cdot N_A \cdot 10^{-6}}{m_i \cdot SSA} \quad (2.14)$$

AD = Adsorptionsdichte in Ionen/m²

S = Menge adsorbiertes Metall in mg/kg

N_A = Avogadro-Konstante

m_i = Molmasse des Schwermetalls in g/mol

SSA = Spezifische Oberfläche des Bodens in m²/g.

Die Adsorptionsdichte bezieht die sorbierte Metallmenge auf die spezifische Oberfläche des Substrats, welche hochsignifikant mit den Gehalten an organischen Verbindungen, Tonen und Oxiden korreliert. Die sorptionsbestimmenden Parameter werden also in diesem Term zusammengefasst. Diese generalisierende Adsorptions-Isotherme liefert für Bodengruppen eines Pufferbereichs eine hinreichend übereinstimmende Beschreibung der Quantitäts/Intensitätsbeziehung der Schwermetalle Cd(II), Zn(II), Cu(II) und Pb(II) in Böden, die hinsichtlich ihrer spezifischen Oberfläche sehr unterschiedlich sind (Schulte 1994).

2.2 Festlegungsprozesse an Bodenkomponenten

Von den Festlegungsprozessen, die sich im Boden abspielen, hängt ab, inwieweit ein Stoff zurückgehalten und seine Verfrachtung verzögert wird, bzw. welche Bindungsformen sich einstellen. Die Migration eines gelösten Schadstoffes durch den Boden wird maßgeblich von den Wechselwirkungen, die sich an der Trennfläche zwischen fester und flüssiger Phase abspielen, beeinflusst.

Für die meisten Sorptionsprozesse ist die Mineralogie des Substrats, insbesondere Art und Menge oberflächenaktiver Komponenten, von großer Bedeutung, da die verschiedenen Bodenkomponenten unterschiedliche Sorptionskapazitäten besitzen. Abbildung 2-5 gibt einen Überblick über die wichtigsten Bodenkomponenten. Adsorbentien in natürlichen Böden sind vor allem Tonminerale, Eisenoxide und -hydroxide, Manganoxide sowie organische und amorphe Substanzen.

Schwermetalle haben eine besonders große Affinität gegenüber organischen Substanzen, die auf Grund ihrer komplexierenden Eigenschaften stabile Metallkomplexe bilden. Im folgenden

sollen die Eigenschaften der wichtigsten sorptionsaktiven Bodenkomponenten sowie die möglichen Bindungsmechanismen erläutert werden.

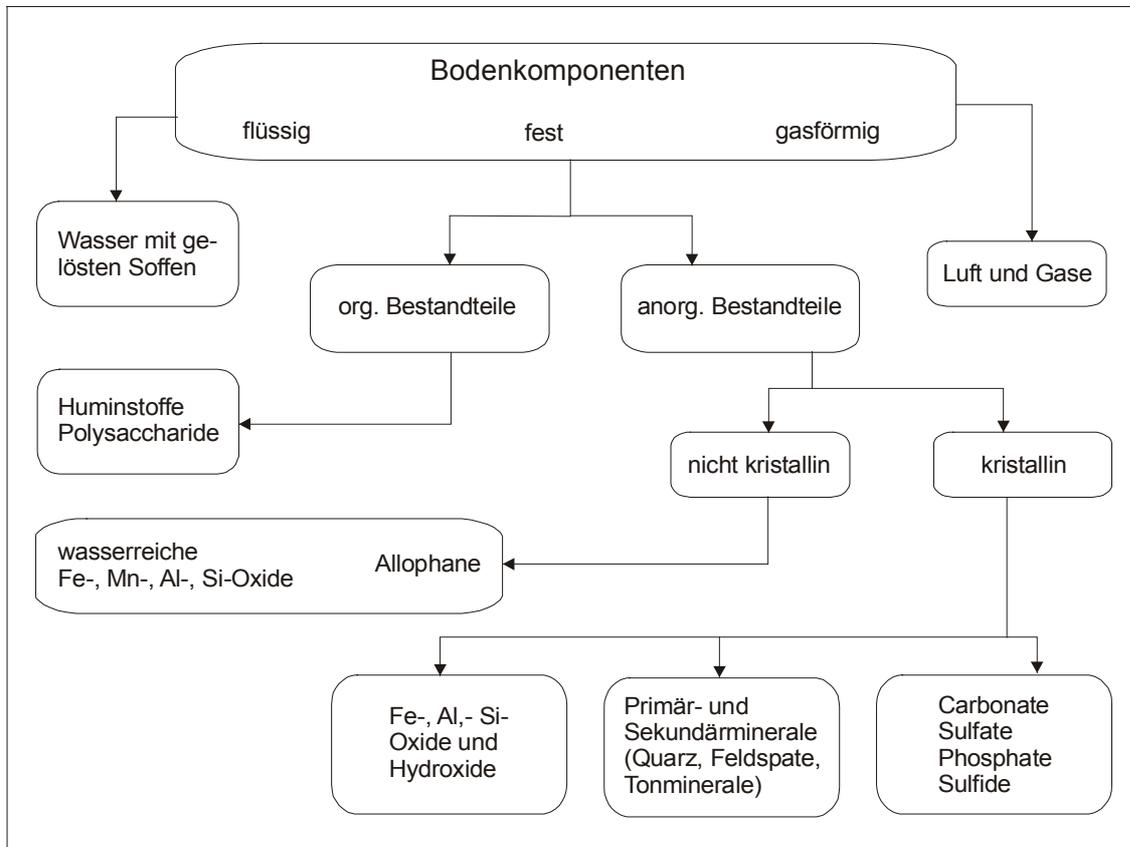


Abbildung 2-5: Die wichtigsten Bodenkomponenten (nach Yong 1992)

2.2.1 Tonminerale

Die Tonminerale gehören zu den Phyllosilikaten (Schichtsilikaten), deren plättchenförmige Kristallstrukturen aus regelmäßigen Wechselfolgen von SiO_4 -Tetraeder- und $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6$ -Oktaederschichten (T- und O-Schichten) aufgebaut sind. Die T-Schicht besteht aus einer pseudo-hexagonalen Anordnung der Tetraeder, die über Sauerstoffatome mit den Oktaedern der O-Schicht verbunden sind, und auf diese Weise TO-Elementarzellen (Zweischichttonminerale) oder TOT-Elementarzellen (Dreischichttonminerale) bilden.

Tonminerale besitzen auf Grund ihrer geringen Korngrößen von überwiegend $< 2 \mu\text{m}$ relativ große spezifische Oberflächen. Diese Oberflächen vergrößern sich bei quellbaren Tonmineralen um die Oberflächen zwischen den einzelnen TOT-Schichten, so dass man äußere und innere Oberflächen unterscheiden kann. Die inneren Oberflächen können bis zu 90 % der Gesamtoberfläche ausmachen (Haus 1993). Durch Substitution können in den Si-Tetraedern auch Al^{3+} sowie gelegentlich Fe^{3+} , in den Al-Oktaedern auch Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} und andere Metallionen als Zentralkationen eingebaut werden. Durch die Substitution dreier- und vierwertiger Kationen durch niederwertigere Kationen entstehen negative Ladungen auf den Tonmineraloberflächen, die durch die Anlagerung von anderen Kationen ausgeglichen wird.

Während die Zweischichttonminerale eine nahezu ausgeglichene Ladung besitzen, weisen die Schichten der Dreischichttonminerale auf Grund des isomorphen Ionenersatzes eine negative Überschussladung auf. Diese negativen Ladungsträger erzeugen eine permanente, pH-unabhängige Ladung. Zum Ausgleich werden an den Oberflächen z.B. K^+ beim Illit und Na^+ oder Ca^{2+} beim Montmorillonit angelagert. Die an den Bruchflächen der Tonmineralschichten auf den äußeren Oberflächen entstehenden amphoteren $SiOH$ -, $AlOH$ - und $AlOH_2$ -Gruppen bilden dagegen variable, pH-abhängige Ladungsträger. Die Schichtladung ist ein charakteristisches Kennzeichen bestimmter Tonmineralgruppen. Die zum Ausgleich von permanenter und variabler Ladungen an der Oberfläche gebundenen Kationen sind hauptsächlich physikalisch gebunden und leicht austauschbar und sind daher zum überwiegenden Teil an Kationen-Austausch-Reaktionen beteiligt.

Die Adsorption von Schwermetallen an Tonmineralen wird hauptsächlich durch Austauschreaktionen gesteuert, bei denen die Adsorption von Ionen A^{n+} an einer Oberfläche S mit einer gleichzeitigen Desorption einer äquivalenten Menge anderer, vorher an der Oberfläche gebundenen Ionen B^{n+} einhergeht:



Die Summe der Ladungsträger, die für derartige Austauschreaktionen zur Verfügung stehen, wird als Kationenaustauschkapazität (KAK) bezeichnet. Sie wird üblicherweise in der Einheit „Milli-Äquivalent pro 100 g“ ($meq/100\text{ g} = mmol(eq)/100\text{ g} = mval/100\text{ g}$) angegeben. Die KAK ist durch das Vorhandensein variabler Ladungen deutlich pH-abhängig. Die potentielle KAK gilt für neutrale pH-Bereiche und stellt die KAK eines carbonatgepufferten Bodens dar. Die effektive KAK gilt für den jeweiligen pH-Wert des Bodens (*Schachtschabel* 1998).

Eine Adsorption von Schwermetallkationen an Tonmineraloberflächen findet zwar auch an pH-abhängigen variablen, aber hauptsächlich an pH-unabhängigen permanenten Ladungsträgern statt. Ausgetauscht werden primär gebundene Kationen, wie H^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} oder Al^{3+} . Die Bindungsart ist rein elektrostatischer Natur und somit *unspezifisch*. Eine Bodensäule stellt daher einen Kationenaustauscher im klassischen Sinn dar. Die Bindungsenergien sind allerdings nicht so hoch, wie bei der *spezifischen* Sorption an Oxiden und organischen Substanzen.

2.2.2 Oxide

Unter dem Begriff Oxide sollen hier neben den nichtsilikatischen reinen Oxiden auch die Hydroxide, Oxyhydroxide und wasserreichen Oxide zusammengefasst werden. Die in mitteleuropäischen Böden und Sedimenten verbreitetsten Oxide sind die des Eisens. Hier sind vor allem die relativ gut kristallinen Minerale Lepidokrokit ($\gamma\text{-FeOOH}$) und Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) sowie der meist schlecht kristallisierte Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$) zu nennen. Im Kristall kommen ausschließlich (O, OH)-Oktaeder mit Fe(II) oder Fe(III) als Zentralatom vor. Die Oktaeder können ecken-, kanten- oder flächenverknüpft sein. Darstellungen über Formen, Vorkommen und Entstehung bodenbürtiger Eisenoxide finden sich z.B. bei *Taylor* (1987) und *Schachtschabel* (1998).

Mangan liegt bei normalen Oxidationsbedingungen und pH-Werten zwischen 5 und 7 im Boden meist als festes Mangan (IV)-Oxid vor (*Gibbs, R.J 1973*), wobei Mineralogie und Chemismus auf Grund der häufig vorkommenden Substitution von Mn(IV) durch Mn(II) und Mn(III) sehr vielfältig sein können (*Taylor 1987*). Mn-Oxide liegen in der Regel eher amorph als gut kristallisiert im Boden vor. Sie können dabei einen Anteil am Mineralbestand ausmachen, der üblicherweise in einem Bereich von 0,02 bis 0,4 Gewichtsprozent (w/w) liegt (*Jenne 1968*).

Eisen- und Manganoxide besitzen trotz relativ geringer Anteile am Mineralbestand einen großen Einfluss auf die chemischen Eigenschaften von Tonen und Böden; ihre eigene Stabilität ist dabei abhängig von den herrschenden pH/Eh-Bedingungen. Vor allem die wasserreichen Oxide besitzen zum Teil erhebliche spezifische Oberflächen. Übliche gemessene Werte liegen meist zwischen 300 und 500 m²/g.

Die Bindung von Schwermetallen an Oxiden findet hauptsächlich an funktionellen Gruppen mit variabler Ladung statt und ist *spezifischer* Natur. Die Bindungskräfte gehen dabei in Form von Van-der-Waals-Kräften und kovalenten Bindungen deutlich über rein elektrostatische Wechselwirkungen hinaus. Es stehen nahezu ausschließlich variable Ladungsträger an den OH- und OH₂-Gruppen der hydroxylierten Oberflächen zur Verfügung. Die Sorptionskapazität der Oxide gegenüber Schwermetallen nimmt mit abnehmender Kristallinität zu. Manganoxide zeigen eine höhere Sorptionskapazität als Eisenoxide (*McKenzie 1980, Kuntze 1984 und Gerth 1985*). Besonders amorphe Manganoxide können Schwermetalle in großen Mengen spezifisch adsorbieren, da sie negative variable Ladungsträger über einen relativ weiten pH-Bereich zur Verfügung stellen. Eine Substitution von Gitterkationen kann zwar vorkommen; ihr Beitrag zur Oberflächenladung von Oxidmineralen ist allerdings vernachlässigbar gering (*Newman 1987*). Allein durch ihre hohe spezifische Oberfläche besitzen die Oxide eine große Kapazität, Schwermetalle zu binden.

Mit Schwermetallen werden an der Oberfläche der Oxide inner-sphere Oxid-Komplexe gebildet. Daher werden bevorzugt Übergangsmetalle, die eine starke Tendenz zur Ausbildung von Komplexen zeigen, an Oxiden gebunden, wobei bevorzugt die Metalle gebunden werden, die über O-Atome binden, wie z.B. das Chrom(III) (*Schachtschabel 1998*).

2.2.3 Organische Substanzen

Humussubstanzen entstehen durch den chemischen und biologischen Abbau von Pflanzen- und Tierresten und durch die Tätigkeit von Mikroorganismen. Man unterscheidet prinzipiell drei verschiedene Huminstoff-Fractionen:

- *Huminsäuren*, die im alkalischen Bereich (> pH 6,5) löslich sind,
- *Fulvosäuren*, die im alkalischen und sauren Bereich löslich (im chemischen Sinn damit *amphoter*) sind, und
- unlösliche residuale *Humine*.

Dabei steigen die Molekulargewichte von den Fulvosäuren über die Huminsäuren zu den Huminen an. Diese und weitere Eigenschaften der Huminstoff-Fractionen sind in Tabelle 2-1 zusammengefasst. Die molekulare Vielfalt der Huminstoffe ist sehr groß. Statistisch gesehen, finden sich in einem Kilogramm Boden lediglich zwei identische Moleküle. Eine analytische

Auftrennung der komplexen Gemische in Einzelsubstanzen ist selbst mit Hochleistungs-Trennverfahren prinzipiell nicht möglich (Burba 1998). Das chemische Verhalten der Huminstoffe wird durch ihre funktionellen Gruppen geprägt. Neben den vorherrschenden Phenol-, Alkohol-, (-OH) und Carboxylgruppen (-COOH) sind hier die Carbonyl-, (-C=O), Methoxy-, (-OCH₃) und Aminogruppen (-NH₂) zu nennen, die pH-abhängige variable Ladungsträger bilden. Daneben enthalten Huminstoffe auch größere hydrophobe Molekülbereiche, die das aliphatische/aromatische Gerüst bilden und für die Bindung organischer Schadstoffe von großer Bedeutung sind.

Tabelle 2-1: Zusammensetzung und Eigenschaften von Huminstoff-Fractionen (nach Schachtschabel 1998)

Merkmal	Fulvosäure-Fraktion	Huminsäure-Fraktion	Huminstoff-Fraktion
Farbe	gelb-gelbbraun	braun-grauschwarz	unterschiedlich
C-Gehalt (g/kg)	430 – 520	500 – 600	unterschiedlich
N-Gehalt (g/kg)	5 – 20	30 – 80	unterschiedlich
Molekulargewicht (D)	800 – 9000	10000 – 20000	> 20000
Molekülbausteine	überw. Polysaccharide	C-substituierte Aromaten, Alkyl-C	Streureste org.- min. Komplexe
Funktionelle Gruppen			
Gesamtacidität (mmol/kg)	640 – 1420	560 – 890	
COOH-Gruppen (mmol/kg)	520 – 1120	150 - 570	

Insbesondere in Oberböden sind die organischen Stoffe für einen hohen Sorptionsgrad von Schwermetallen verantwortlich. Hg(II), Fe(II/III), Pb(II), Cr(III) und Cu(II) werden bevorzugt von Huminstoffen sorbiert, Co(II) und Mn(II) dagegen nur in geringen Anteilen (Kerndorff 1980). Neben einfacher elektrostatischer Bindung (Physisorption) besitzen Schwermetallionen eine ausgeprägte Neigung zu chemischer Bindung mit Huminstoffen in Form von Metall-Huminstoff-Komplexen (Brümmer 1978, Herms und Brümmer 1984). Die Bindung ist daher wie bei den Oxiden *spezifischer* Natur. Die Bildung von leicht *löslichen* Komplexen mit Huminstoffen und insbesondere Fulvosäuren kann die Konzentration und die Mobilität der Schwermetalle in der Bodenlösung beträchtlich erhöhen. Neben den Fulvosäuren sind Huminsäuren bei pH-Werten > 6,5 ebenfalls gut löslich, bei niedrigen pH-Werten beginnen sie aber zu koagulieren und an Mobilität zu verlieren (Kerndorff und Schnitzer 1980). Die komplexiert gebundenen Schwermetalle fördern eine Aggregation der Komplexverbindungen mit der Konsequenz der Immobilisierung auch in höheren pH-Bereichen.

Von großer Bedeutung auf die Bindung von Schwermetallen ist die Bildung partikulärer organomineralischer Komplexe durch die Adsorption von organischen Stoffen an mineralische Komponenten (Brümmer 1978). Die wichtigsten Vertreter organomineralischer Komplexe sind Ton-Huminstoff-Komplexe (Ziechmann 1990). Möglich sind dadurch beispielsweise die Bindung von Schwermetall-Fulvosäure-Verbindungen oder Schwermetall-Huminstoff-Verbindungen an Mineraloberflächen, wobei Komplexe der niedermolekularen Fulvosäuren sehr viel schlechter

am Mineralboden gebunden werden als die höhermolekularen Huminsäurekomplexe (König 1985).

2.2.3.1 Thermodynamische Stabilität und Struktur von Metall-Huminstoff-Komplexen

Die Bindung der Metalle an die organischen Komplexbildner findet durch funktionelle Gruppen statt. Hierbei handelt es sich vor allem um Carboxyl- (-COOH), Carbonyl- (-C=O), phenolische Hydroxyl- (Aromat-OH), Methoxy- (-OCH₃), Amino-(-NH₂), Imino- (=NH) und Sulfhydryl- (-SH)-Gruppen. Bei der Bindung von Metallen an undissoziierten Carboxyl- und OH-Gruppen findet ein Austausch mit Protonen statt, die dabei freigesetzt werden. Wird das Metall durch zwei oder mehrere funktionelle Gruppen der Komplexbildner unter Bildung von 5- oder 6-gliedrigen Ringen eingeschlossen, dann entstehen Chelatkomplexe, die auf Grund von Entropie- und Symmetrie-Effekten eine sehr hohe Stabilität besitzen. In Abbildung 2-6 sind zwei verschiedene Chelatkomplexe von Cu(II) mit Carboxyl- und phenolischen OH-Gruppen dargestellt. Neben dem Einfluss von Entropie-Effekten wird die Stabilität von Komplexen im allgemeinen von der „Härte“ der Zentralkationen und der Liganden gemäß *Pearsons* HSAB-Prinzip (principle of hard and soft acids and bases) von 1969 beeinflusst.

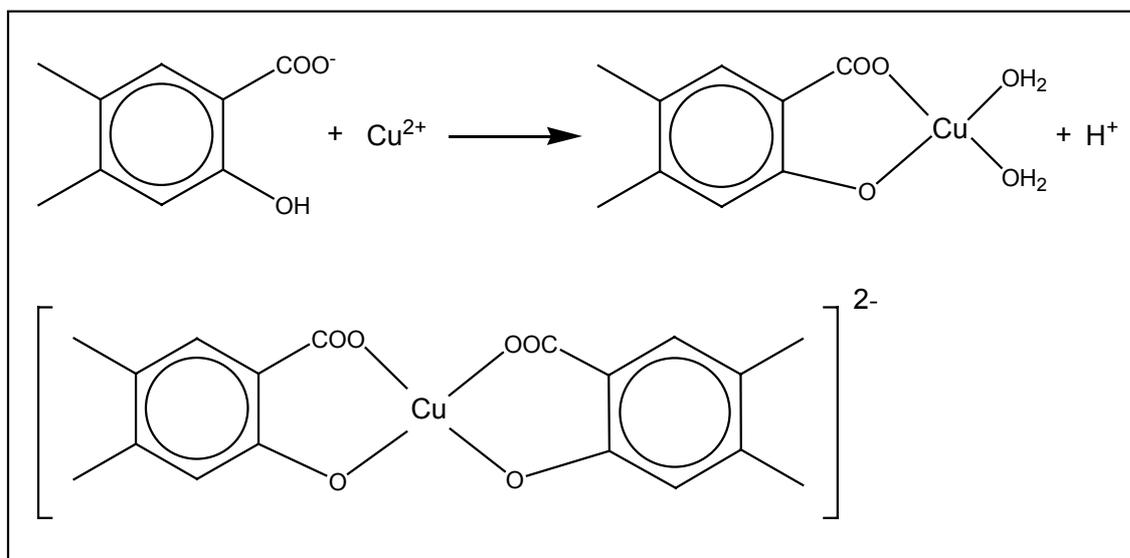


Abbildung 2-6: Chelatkomplexe von Cu(II) mit Carboxyl- und phenolische OH-Gruppen von Fulvosäuren (nach Schachtschabel, 1998, verändert)

Als Maß für die Stabilität metallorganischer Komplexe werden Stabilitätskonstanten verwendet (Sietz 1998). Für die in Böden gebildeten metallorganischen Komplexe ist die Ermittlung von Stabilitätskonstanten besonders schwierig, da es sich bei der Bodenlösung um eine polydisperse Mischung sich ähnelnder Makromoleküle mit variierenden Strukturen und Funktionalitäten (Burba 1998) handelt. Die in der Literatur angegebenen Stabilitätskonstanten für Fulvo- und Huminsäure-Komplexe sind damit stark von den Untersuchungsmethoden und Bedingungen abhängig, können sehr unterschiedliche Werte annehmen und werden deshalb als „konditionelle“ Stabilitätskonstanten bezeichnet. So spielt die Ionenstärke und die Konzentration der Metalle in den Lösungen eine genauso große Rolle, wie der pH-Wert. Der Einfluss von pH-Wert und Ionenstärke auf die Werte der Stabilitätskonstanten wurde von

Schnitzer (1970) untersucht, in dem mit zwei unterschiedlichen Methoden die Stabilität von Metall-Fulvosäure-Komplexen bei pH 3 und pH 5 ermittelt wurden (Tabelle 2-2).

Tabelle 2-2: Log k-Werte von Metall-Huminstoff-Komplexen. Einfluß von pH-Wert und Ionenstärke I

Metall	pH 3,0			pH 5,0
	I = 0,00	I = 0,10	I = 0,15	I = 0,10
Cu ²⁺	4,7	3,3	2,6	4,0
Pb ²⁺	3,6	2,7	2,1	4,0
Ni ²⁺	4,5	3,2	2,4	4,2
Co ²⁺	4,3	2,9	2,2	4,1
Ca ²⁺	3,6	2,7	2,1	3,3
Zn ²⁺	3,2	2,3	2,0	3,6
Mn ²⁺	2,9	2,2	1,7	3,7
Mg ²⁺	2,7	1,9	1,6	2,1

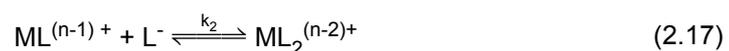
Im allgemeinen steigt die Stabilität der Komplexe mit steigendem pH-Wert an (Stevenson 1976, Takamatsu 1977). Der Anstieg der Stabilität ist für verschiedene Metalle unterschiedlich und wird durch die Bildung von organischen Metall-Hydroxo-Komplexen beeinflusst sowie durch die Ausfällung von Metallhydroxiden begrenzt. Dies gilt in allen Fällen für Blei-, und Chrom-Komplexe und in den meisten Fällen auch für Kupfer-Komplexe (Fischer 1985).

Da sich die Methoden, Modelle und Herkunft der Huminstoffe in unterschiedlichen Untersuchungen stark unterscheiden, ist ein direkter Vergleich der Stabilitätskonstanten von Metall-Huminstoff-Komplexen nicht möglich (Takahashi 1997).

Folgende Gleichgewichte liegen der Bestimmung der Stabilitätskonstanten zu Grunde:



und



mit Mⁿ⁺ als n-wertiges Metall und L⁻ als freier dissoziierter Ligand einer funktionellen Gruppe aus Fulvo- oder Huminsäuren. Aus den oben genannten Gleichgewichten ergeben sich die Stabilitätskonstanten k₁ und k₂:

$$k_1 = \frac{[ML^{(n-1)+}]}{[M^{n+}] \cdot [L^-]} \quad (2.18)$$

und

$$k_2 = \frac{[ML_2^{(n-2)+}]}{[ML^{(n-1)+}] \cdot [L^-]} \quad (2.19)$$

Einige in der Literatur angegebenen Stabilitätskonstanten für Chrom-, Kupfer- und Blei-Komplexe mit Huminstoffen sollen trotz der oben genannten Schwierigkeiten hier aufgeführt werden (Tabelle 2-3), um eine Einordnung der untersuchten Metalle untereinander zu ermöglichen.

Die Komplexe des Chroms sind demnach thermodynamisch stabiler als die von Blei und Kupfer, welche eine ähnliche Stabilität besitzen. Allerdings zeigen Untersuchungen von *Bartlett* (1976) und *König* (1986), dass Chrom(III) sehr stabile Komplexe mit Fulvosäuren bildet, während Kupfer(II) eine Komplexbildung mit der mittleren Molekülgrößenfraktion der Huminsäuren (3500-12000 D) bevorzugt und Blei(II) die stabilsten Komplexe mit höhermolekularen Huminsäuren (>12000 D) bildet (siehe auch Tabelle 2-1).

Tabelle 2-3: Stabilitätskonstanten von Chrom-, Kupfer- und Blei-Huminstoff-Komplexen (k.A. - keine Angaben)

Art und Herkunft der Huminstoffe	pH-Wert	Ionenstärke I	log k_1	Methode	Autor
Huminsäuren	5,0 – 5,5	k.A.	Cu 8,65 Pb 8,35	k.A.	<i>Hayes, 1978</i>
Fulvosäuren	5,0 – 5,5	k.A.	Cu 4,0 Pb 4,0	k.A.	<i>Schnitzer 1978</i>
Huminsäuren	4,0 – 5,5	0,5	Cu 8,7 Pb 8,4	Potentiometrische Titration	<i>Takamatsu 1977</i>
Huminsäuren	k.A.	0,1	Cu 8,9 Pb 8,7	Potentiometrische Titration	<i>Stevenson 1978</i>
Fulvosäuren aus Seewasser Torf Boden	8,0	k.A.	Cu 8,1 – 8,8 Cu 7,2 – 8,5 Cu 3,3	Gelfiltration	<i>Mantoura 1975</i>
Huminsäuren	7,0	k.A.	Cr 12,0	Multi-tracer-Technik, Röntgen-Spektroskopie	<i>Takahashi 1997</i>
Fulvosäuren	k.A.	k.A.	Cr 7,5	k.A.	<i>Sticher 1987</i>
Boden-Fulvosäuren Huminsäuren	5,1	0,1	Cu 2,13 Cu 1,81	k.A.	<i>Tipping 1998</i>
Huminstoffe aus Podsol	5,1	versch.	Cu 1,8 – 2,4 Pb 1,7 – 2,0	Polarographie	<i>Fischer 1985</i>

Zusammenfassend kann man eine Stabilitätsreihe für die wichtigsten Metalle mit bodenbürtigen organischen Komplexbildnern aufstellen (*Merian 1991* und *Schachtschabel 1998*): Cr(III) > Fe(III) > Al(III) > Pb(II) ≈ Cu(II) > Ni(II) > Co(II) >> Cd(II) > Zn(II) > Mn(II) ≥ Ca(II) ≥ Mg(II).

Neben der thermodynamischen Stabilität von Metall-Huminstoff-Komplexen beeinflusst auch der räumliche Aufbau der Komplexe das Sorptionsverhalten von Metallionen an der Oberfläche von organischen Bodeninhaltsstoffen (*Xia 1997*).

Carboxylgruppen spielen die dominante Rolle als Liganden bei der Bildung von Metall-Huminstoff-Komplexen (*Stevenson 1976*, *Manunza 1995*), aber auch phenolische Hydroxyl-Gruppen wirken als Komplexliganden (*Hayes 1978*, *Schnitzer 1978*, *Takamatsu 1977* und *Takahashi 1997*).

Regressionsanalytisch geschätzte Koeffizienten (m) der Komplexe ML_m variieren bei den von *Fischer* (1985) untersuchten Proben für Blei- und Kupfer-Komplexe zwischen 0,5 und 2,2; nur wenige Werte liegen außerhalb dieses Bereiches. Dies stimmt mit Ergebnissen von *Ernst* (1975) überein, die Ligandenzahlen von 0,66 bis 2,98 je Kation ergaben.

Aus Röntgenabsorptionsspektroskopischen Untersuchungen (XAS) unter wasserfreien Bedingungen und vollständiger Komplexbildung geht hervor, dass **Cu(II)** inner-sphere Komplexe mit Fulvosäuren und aquatischen sowie bodenbürtigen Huminsäuren bildet. Im Vergleich zu Co(II), Ni(II) und Zn(II), welche oktaedrische Komplexe bilden, sind die oktaedrischen Cu-Komplexe tetragonal verzerrt (*Xia* 1997). Vermutlich ist hierfür der „Jahn-Teller-Effekt“ verantwortlich. Diese Verzerrung wird als Erklärung für die Affinität von Kupfer für Bindungsstellen an organischen Komplexbildnern aus Torf gegenüber den anderen Metallen, die eine weniger hohe Affinität gegenüber Sauerstoff-Liganden aufweisen und ihre Hydrathülle erhalten, herangezogen. Ein Ligandenaustausch ist in einem Jahn-Teller-verzerrten Ligandenfeld einfacher möglich (*Bloom* 1979).

Pb(II) bildet ebenfalls inner-sphere Komplexe, diese allerdings mit einer nahezu quadratisch planaren Umgebung von O-Donatoren, die in trans-Stellung jeweils von zwei H₂O-Molekülen und zwei Carboxylgruppen stammen (*Xia* 1997b).

Zur genauen räumlichen Anordnung der Liganden in **Chrom**-Huminstoff-Komplexen liegen keine gesicherten Daten vor. Da Chrom(III) in niedermolekularen anorganischen und organischen Verbindungen hauptsächlich sechsfach koordinierte regulär-oktaedrische Komplexe bildet, liegt es nahe anzunehmen, dass diese Struktur auch in Komplexen mit Fulvo- und Huminsäuren vorliegt.

2.2.3.2 Kinetische Stabilität von Metall-Huminstoff-Komplexen

Das umweltchemische Verhalten von Metallen wird im allgemeinen durch die thermodynamischen Gleichgewichte unter bestimmten Bedingungen determiniert. So sind zum Beispiel die Konzentrationen an freien, nicht an Huminstoffen gebundenen Metall-Spezies entscheidend für die Aufnahme durch Organismen. Unter thermodynamisch instabilen Bedingungen gewinnt das *kinetische* Verhalten der Komplexe für das Umweltverhalten der Metalle sehr stark an Bedeutung (*Steinberg* 2001).

Komplexe der zweiwertigen Metalle Blei und Kupfer unterscheiden sich in ihren Eigenschaften stark von denen des dreiwertigen Chroms. Unter kinetischen Aspekten gehören nach *Huheey* (1988) Blei und Kupfer zur Gruppe II, welche Wasser-Liganden rasch aus ihren Komplexen austauschen können. Die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung liegen zwischen 10^5 und 10^8 s⁻¹. Das dreiwertige Chrom wird auf Grund seiner d³-Elektronenkonfiguration der Gruppe IV zugeordnet, bei denen koordiniertes Wasser nur sehr langsam ausgetauscht werden kann. In dieser Gruppe finden wir die einzigen inerten Komplexe (*Cotton* 1999). Die Geschwindigkeitskonstanten liegen zwischen 10^{-1} und 10^{-9} s⁻¹. Metalle der Gruppe IV besitzen eine beträchtliche Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie in einer Größe von -12 Dq beim Cr³⁺ und -24 Dq bei Co³⁺ (low spin).

Dies lässt sich auf Metall-Huminstoff-Komplexe übertragen, wie *Marx* (1999) für Chrom und Kupfer fanden. Es stellte sich heraus, dass Chrom kinetisch stabile und Kupfer kinetisch

instabile Komplexe mit Huminstoffen bildet. Das bedeutet, dass ein vollständiger Austausch von freien Kupfer-Ionen mit komplexierten Kupfer-Ionen möglich ist. Dies gilt für Chrom nicht. Aus Gelfiltrations-Analysen stellte sich heraus, dass Chrom-Huminstoff-Komplexe mit Huminstoffen hoher Molekülmassen kinetisch stabiler sind als die mit Huminstoffen geringer Molekülmasse. Die kinetische Langzeit-Stabilität der Cr(III)-Huminstoff-Komplexe bedeutet unter umweltchemischen Gesichtspunkten, dass diese eine lange Lebensdauer in der Umwelt besitzen wenn sie erst einmal gebildet sind.

Die kinetischen Betrachtungen beschränken sich allerdings nicht nur auf die Bildung von Chrom-Huminstoff-Komplexen. Sämtliche Reaktionen, in denen Liganden am Chrom(III) ausgetauscht werden, sind kinetisch gehemmt. Dazu gehören auch die Bildung von inner-sphere Oberflächen-Komplexen mit Tonen und Oxiden. Diese Betrachtungen haben nicht nur Auswirkungen bei der Sorption bzw. Bildung der Komplexe, sondern auch auf Desorptions- und Extraktions-Prozesse von spezifisch gebundenem Chrom im Boden, welche bis heute wenig untersucht sind.

2.3 Einflussfaktoren auf die Schwermetallsorption in Böden

2.3.1 pH-Wert und Redoxverhältnisse

Der bedeutendste Parameter für die Beurteilung der Schwermetallmobilität in Böden und Tonen ist der pH-Wert (*Herms* 1984, *Gerth* 1985 und *Blume* 1990). Mit sinkendem pH-Wert nimmt die Sorption von Schwermetallen im allgemeinen ab. Dies hängt vor allem mit der Konkurrenz von H^+ -Ionen um die Adsorptionsplätze bei niedrigen pH-Werten zusammen. Eine große Rolle spielt außerdem die bevorzugte spezifische Adsorption von Schwermetallhydroxokomplexen der Form $MOH^{(n-1)+}$ im neutralen bis alkalischen Bereich, im Vergleich zu der geringer bevorzugten Adsorption von einfachen Kationen M^{n+} im sauren Bereich. Damit ändert sich das Verhältnis von spezifisch zu unspezifisch gebundenen Anteilen mit dem pH-Wert: Nach *Roehl* (1997) steigt der Anteil an spezifisch sorbierten gegenüber den unspezifisch sorbierten Schwermetallkationen mit steigendem pH-Wert drastisch an.

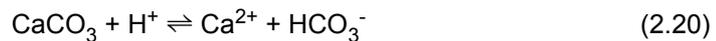
Ein hoher pH-Wert erhöht den Dissoziationsgrad von Humin- und Fulvosäuren, wodurch der Komplexierungsgrad erhöht wird (*Åström* 2000). Außerdem sinkt die Bindungsstärke in Metall-Huminstoff-Komplexen mit sinkendem pH-Wert (*Bryan* 1996).

Eine große Bedeutung haben daher die verschiedenen Puffersysteme in Böden. Es lassen sich fünf dieser Systeme im Boden finden, die in Tabelle 2-4 zusammengestellt sind.

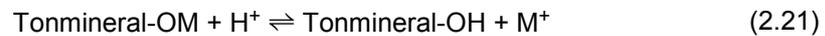
Tabelle 2-4 : Puffersysteme des Bodens (nach Ziechmann 1990)

pH-Bereich	Pufferbereich
8,6 – 6,2 (neutral)	Kohlensäure/Carbonat
6,2 – 5,0 (schwach sauer)	Silikat
5,0 – 4,2 (sauer)	Austauscher
4,2 – 3,0 (stark sauer)	Aluminium
< 3,0 (extrem sauer)	Eisen

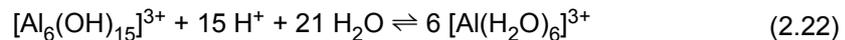
Bei der Einwirkung von Säuren auf den Boden reagiert zunächst Carbonat, das beispielsweise aus fein verteiltem Kalkstein stammt:



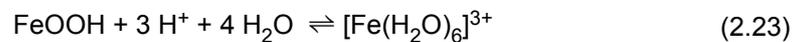
Im Austauscher-Pufferbereich übernehmen bei weiterem H^+ -Eintrag die Tonmineralen die Pufferung: Protonen können Nährstoffkationen wie K^+ , Ca^{2+} oder Mg^{2+} von den Tonmineralen ablösen, was zu verstärktem Auswaschen dieser Kationen führt:



Bei weiterer Zufuhr von H^+ -Ionen übernehmen ab pH 4,2 polymere positiv geladene Hydroxokomplexe des Aluminiums, z.B. $[\text{Al}_6\text{OH}_{15}]^{3+}$, die Pufferung; sie werden dabei in hydratisierte Aluminium-Ionen umgewandelt:



Und bei pH-Werten um zwei, die in der Natur selten erreicht werden, können Eisenhydroxide im Boden als Puffer fungieren:



Die andauernde Belastung der Böden mit „saurem Regen“ in den letzten Jahrzehnten hat die Pufferkapazität der Böden in vielen Industrieländern stark vermindert; deshalb liegen die oben genannten Gleichgewichte weit auf der rechten Seite. Dadurch werden ionische Nährstoffe (K^+ -, Mg^{2+} - und Ca^{2+} -Ionen) aus den Tonmineralen mit dem Niederschlagswasser in tiefere Bodenschichten - entsprechend auch aus Silikaten und Carbonaten - ausgewaschen und damit dem Zugriff der Pflanzenwurzeln entzogen. Nährstoffmangel, Schädigung der Wurzeln und pflanzentoxisch wirkende $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Ionen sind nur einige Ursachen für das Waldsterben durch Versauerung (*Bliefert 1994, Hils 1997, Bredemeier 1998*).

Für bestimmte Schwermetalle sind die Redoxbedingungen (Eh) von entscheidender Bedeutung für ihre Mobilität. Dies gilt z.B. für Chrom, dessen hexavalente Form durch die Bildung von anionischen Chromaten in Böden hochmobil ist. Anoxische Bedingungen werden in Böden, in denen die Sauerstoffzufuhr verhindert oder verzögert wird, hauptsächlich durch die Tätigkeit von Mikroorganismen erzeugt (*Schachtschabel 1998*). Die Redoxpufferkapazität ist durch das Vorhandensein oberflächenaktiver Eisen- und Manganoxide bei gleichzeitig hohem Feststoff/Lösungs-Verhältnis in Böden wesentlich ausgeprägter als z.B. in aquatischen Systemen (*Bourg 1995*). Die Reduktion und Auflösung von Oxidmineralen unter reduzierenden Bedingungen kann jedoch zu einer Festsetzung von Schwermetallen führen.

2.3.2 Komplexbildner und Lösungsspeziation

Die Löslichkeit von Schwermetallen wird sehr stark von der Möglichkeit zur Bildung von Komplexen und der Speziation der Metalle in wässrigen Lösungen beeinflusst (Stumm 1987). Die Speziation eines Metalls wird dabei in erster Linie durch die herrschenden Eh/pH-Bedingungen und die Konzentrationen sowohl des Metallions als auch anderer komplexbildender Wasserinhaltsstoffe gesteuert. Man unterscheidet organische und anorganische Komplexbildner.

Als natürliche organische Komplexbildner kommen vorwiegend Fulvo- und Huminsäuren in Frage. Die Menge der löslichen organischen Substanzen in Bodenlösungen wird durch den DOC (dissolved organic carbon) im mg Kohlenstoff/L (mg C/L) angegeben und beträgt im allgemeinen zwischen 1 und 100 mg C/L. Typische Werte für Waldbodensickerwässer liegen bei 20-50 mg/L (*Schachtschabel* 1998). Die Löslichkeit metallorganischer Komplexe wird maßgeblich vom Ligand-Metall-Verhältnis bestimmt (*Schachtschabel* 1998). Bei einem hohen Überschuss an Fulvosäuren oder anderen löslichen Komplexbildnern können Verbindungen hoher Löslichkeit mit einem Ligand-Metall-Verhältnis von 2:1 bei zweiwertigen Kationen und von 3:1 bei dreiwertigen Kationen gebildet werden. Mit zunehmendem Metallangebot entstehen 1:1-Komplexe und schließlich unlösliche Komplexe mit einem Ligand-Metall-Verhältnis < 1 . Das Verhältnis aus freien dissoziierten Liganden zu Metallionen ist außerdem meist pH-abhängig und steigt mit zunehmendem pH an. Damit nehmen gleichzeitig Löslichkeit und Stabilität der metallorganischen Komplexe zu. Mobilitätserhöhend wirken auch synthetische Komplexbildner wie Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA) und Nitriloessigsäure (NTA).

Lösliche Komplexe mit anorganischen Liganden in Bodenlösungen können sich hauptsächlich mit SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- und F^- sowie mit verschiedenen Phosphat- und Sulfidspezies bilden. Die Mobilität von Cadmium wird durch die Bildung von stabilen, ungeladenen oder geladenen Chlorokomplexen, z.B. $[\text{CdCl}]^+$, $[\text{CdCl}_2]^0$, $[\text{CdCl}_3]^-$ und $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ stark erhöht. Nicht ganz so stabile Chlorokomplexe wie für Cadmium werden mit Nickel und Kupfer gebildet. Während Quecksilber schon bei geringen Chloridkonzentrationen stabile Chlorokomplexe der Form $[\text{HgCl}_2]^0$, $[\text{HgCl}_3]^-$ und $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ bildet, sind bei den meisten anderen Metallen sehr hohe Chloridkonzentrationen nötig, um zu einer bemerkenswerten Mobilisierung durch Bildung von Chloro-Komplexen zu führen. Vom Aluminium sind mindestens 12 verschiedene anorganische Spezies im Boden bekannt, welche starke Unterschiede in der Löslichkeit aber auch in der Ökotoxizität besitzen (*Hils* 1997).

Weiterhin gilt zu bedenken, dass es ab bestimmten pH-Werten zur Bildung von Hydroxo-Komplexen der Form $\text{MOH}^{(n-1)+}$ kommen kann, die bevorzugt spezifisch an oxidische Oberflächen adsorbiert werden (Kapitel 2.2.1).

2.3.3 Temperatur und Reaktionszeit

Bei der Untersuchung der Schwermetallsorption von Böden in Batch-Experimenten ist die Reaktionszeit ein entscheidender Parameter. Die Bodenproben werden in der Regel mit Schwermetallsalzlösungen definierter Konzentrationen geschüttelt und die Verteilung des Schwermetalls zwischen Fest- und Flüssigphase bestimmt. Voraussetzung für die Erstellung

von Sorptionsisothermen ist, dass sich ein Gleichgewicht zwischen Ad- und Desorption (vgl. Kap. 2.1.4.1) eingestellt hat. Häufig ist bei der Untersuchung der Sorption von Schwermetallen in Boden-Lösungs-Systemen die Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung nicht bekannt. In anderen Untersuchungen ist die Findung dieses Zeitpunktes Ziel der Arbeit (*Filius* 1993). Aus Gründen der Praktikabilität werden S/C-Darstellungen (siehe Abbildung 2-3 und Abbildung 2-4) auch dann als Isothermen bezeichnet, wenn noch kein Gleichgewicht vorliegt, bzw. noch keine Erkenntnisse über den Gleichgewichtszustand vorhanden sind.

Nach der *OECD*-Guideline von 1981 zum Test der Sorption von Chemikalien in Böden ist im allgemeinen eine Schüttelzeit von 16 Stunden ausreichend. Allerdings ist die Zeit zur Gleichgewichts-Einstellung vom untersuchten System und dabei insbesondere vom angebotenen Metall und der Bindungsformen abhängig. Bei der Sorption von Cd(II) z.B. treten nach 12 h keine Veränderungen in den Sorptionsisothermen auf (*Filius* 1993). Die in der Literatur angegebenen Schüttelzeiten variieren zwischen 1 h (*Garcia-Miragaya* 1977) und 48 h (*Gerth*1979).

Der Austausch von Wasser-Molekülen aus der Hydrathülle des Chroms ist bekanntermaßen ein sehr langsamer Prozess (*Fukushima* 1995). Folglich ist die Bildung von inner-sphere Oberflächenkomplexen mit Chrom ein kinetisch gehemmter Prozess, während die unspezifische Sorption davon nicht beeinflusst sein sollte. Bei der Untersuchung der Sorption von Chrom(III) an Huminstoffen im Batch-Experiment führte diese Tatsache dazu, dass eine Zeit von bis zu 7 Tagen nötig war, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat (*Jin* 1987).

2.3.4 Konkurrenzreaktionen

Durch industrielle Aktivitäten und Verbrennung von fossiler Rohstoffe gelangen eine Vielzahl von Schwermetallen in die Atmosphäre. Durch trockene Deposition werden diese im Kronenbereich der Wälder abgelagert und mit dem Stammablaufwasser in den Boden transportiert. Durch Deposition mit dem Regenwasser gelangen die Schwermetalle direkt auf den Boden. Waldböden werden daher von komplex zusammengesetzten Lösungen verschiedener Metalle simultan belastet. Wandert eine metallbelastete Lösung durch die Bodenzonen, so konkurrieren die Metallionen, deren unterschiedliche Spezies und die im „sauren Regen“ vorhandenen H⁺-Ionen um Sorptionsplätze an einzelnen Bodenkomponenten. Die Konkurrenzreaktionen werden gesteuert von den unterschiedlichen Affinitäten, welche die Ionen zu den Bodenkomponenten besitzen.

Dies wirkt sich besonders bei Prozessen der spezifischen Sorption aus. Spezifische Sorption kann nur direkt an der Oberfläche von Bodenkomponenten unter Ausbildung einer monomolekularen Schicht des Adsorbats stattfinden. Die Ausbildung mehrmolekularer Schichten ist auf Prozesse der unspezifischen Sorption beschränkt.

Die Stärke der Konkurrenzeffekte und deren Auswirkungen werden also durch folgende Faktoren maßgeblich bestimmt und beeinflusst:

- Vorliegen unterschiedlicher Spezies eines Metalls
- Menge der vorhandenen Bindungsplätze im Verhältnis zur Menge an Adsorptiven
- Affinität der Metallionen zu verschiedenen Bodenkomponenten

- Kinetik und Reversibilität der Sorptions-Reaktionen
- pH-Wert in der Lösung.

Sollen in Laboruntersuchungen die Vorgänge in der Natur simuliert werden, muss folglich mit komplex zusammengesetzten Lösungen gearbeitet und der Einfluss oben genannter Faktoren auf Konkurrenzreaktionen berücksichtigt werden.

Im Umkehrschluss können aus Untersuchungen zur Konkurrenz verschiedener Metalle um Sorptionsplätze im Boden Rückschlüsse gezogen werden auf die Spezifität der Sorption, Affinität der Metalle zu Sorptionsplätzen und Reversibilität der Reaktionen.

In der Literatur beschrieben sind Konkurrenzeffekte von Schwermetallen um Sorptionsplätze an organischen Substanzen, während die Konkurrenz um oxidische und mineralische Sorptionsplätze nur wenig untersucht ist.

Mehrelement-Sorption an verschiedenen Huminstoffen im Batch-Verfahren wurden durchgeführt mit dem Ergebnis, dass beim Überschreiten einer Schwellenkonzentration von 0,25 mmol/L Cr(III), dieses die Metalle Al(III), Cu(II) und Pb(II) von den Sorptionsplätzen verdrängen kann (Kerndorff 1980). Jin (1986) geben eine Konzentration von 0,3 mmol/L Cr(III) an, ab der Chrom aus einem Multi-Ionen-Mix die Sorption von Pb(II), Cu(II), Ag(I), Cd(II), Co(II), Li(I) und Ca(II) reduziert, diese irreversibel verdrängt und damit deren Mobilität in dem System drastisch erhöht.

An Torf-Matrizes untersuchte Sorption bei Einsatz von binären Lösungen zeigte eine starke Konkurrenz zwischen Cr(III) und Cu(II) sowie zwischen Cr(III) und Cd(II), die von einer starken Dominanz von Chrom gegenüber den anderen Metallen ausgezeichnet ist (Twardowska 1999).

Konkurrenzeffekte treten dann auf, wenn unterschiedliche Spezies ähnliche Affinitäten zu den gleichen Bodenkomponenten haben bzw. gleiche Festlegungsmechanismen vorliegen. So kann z.B. konkurrierendes Ca(II) die Sorption von Cd(II) drastisch reduzieren, während es auf Cu(II) nur geringen Einfluss hat (Cavallaro 1978). Dies deutet darauf hin, dass die Cd(II)-Sorptions über Ionenaustausch gesteuert wird, während Cu(II) eher spezifisch gebunden wird.

Die konkurrierende Sorption von Cd(II), Cu(II), Pb(II) und Zn(II) an vier verschiedenen Böden wurde von Elliot (1986) untersucht. Die Sorptionsreihenfolge für zwei Mineralböden unter sauren Bedingungen (pH 5,0) war $Pb(II) > Cu(II) > Zn(II) > Cd(II)$, während für zwei Böden mit hohem Gehalt an organischen Komponenten die Reihenfolge $Pb(II) > Cu(II) > Cd(II) > Zn(II)$ ermittelt wurde. Während die Affinität von Zn(II) gegenüber mineralischen Komponenten der des Cadmiums überwiegt, dominiert Cadmium die Sorption an organischen Substanzen gegenüber Zn(II).

Weiterhin liegen Befunde für schwache Verdrängungseffekte von Kupfer durch Magnesium (Cabaniss 1988) und Blei durch Aluminium (Mota 1996) vor.

2.4 Operationell definierte Bindungsformen

Aus den in Kapitel 2.1 beschriebenen Sorptionsmechanismen an den in Kapitel 2.2 aufgeführten festen Bodenkomponenten und den in Kapitel 2.3 erläuterten Einflussfaktoren ergeben sich bei der Sorption von Schwermetallen in Böden unterschiedliche Bindungsformen

der Metalle, die über chemische Extraktionsverfahren quantitativ bestimmt werden können. Dabei wird versucht, mit geeigneten Extraktionslösungen bestimmte bodenchemische Phasen und Bindungstypen zu erfassen. Die Böden werden mit Extraktionsmitteln behandelt, deren Extraktionskraft mit jeder Stufe steigt. Die chemische Extraktion ist weder besonders selektiv noch phasenspezifisch, und ist stark abhängig von der eingesetzten Methodik, so dass man das Ergebnis als „operationell definierte Gruppen“ von Schwermetall-Bindungsformen ansehen muss (Förstner, U., Calmano 1982). Übersichtsdarstellungen über mögliche Extraktionsmittel für einzelne Bindungsformen finden sich bei Pickering (1981), Dües (1987) und Calmano (1989).

Folgende geochemischen Phasen werden im allgemeinen unterschieden, wobei in einem sequentiellen Verfahren zunächst die labilen, d.h. mobilen und leicht mobilisierbaren Fraktionen und weiter in einer sequentiellen Abfolge die zunehmend stabileren, d.h. fester gebundenen Metall-Fraktionen ermittelt werden:

- Bodenlösung und leicht lösliche Anteile
- Austauschbare Kationen
- Carbonate
- Reduzierbare Verbindungen (Fe- und Mn-Oxide)
- Oxidierbare Verbindungen (Organische Substanz und Sulfide)
- Residualfraktion (vor allem silikatische Verbindungen).

Eine weit verbreitete Sequenz zur Extraktion der oben genannten Bindungsphasen ist die von Förstner, U., Calmano (1982). Sie basiert auf den Untersuchungen von Tessier (1979). Zeien und Brümmer (1989) beschreiben eine optimierte Extraktionssequenz für Böden mit keinen oder nur geringen Carbonatgehalten ($\leq 5\%$) die auch bei hohem Gehalt an organischen Komponenten angewandt werden kann. Diese beiden Extraktionssequenzen sollen im folgenden kurz verglichen werden.

Extraktionssequenz nach Zeien und Brümmer:

Fraktion 1: Sogenannte „Mobile“ Schwermetalle werden mit 1 mol/L NH_4NO_3 -Lösung extrahiert. Das Extrakt enthält die wasserlöslichen und austauschbaren Schwermetalle, die unspezifisch sorbiert sind, sowie die leicht löslichen an organischen Substanzen gebundenen Metallionen.

Fraktion 2: Diese Fraktion wird mit 1 mol/L $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ bei pH 6,0 extrahiert und wird als „leicht nachlieferbare“ Fraktion bezeichnet. Hierin enthalten sind spezifisch adsorbierte, oberflächennah okkludierte und an Calciumcarbonat gebundene Formen, sowie metallorganische Komplexe geringer Bindungsstärke.

Fraktion 3: „An Mn-Oxide gebundene“ Schwermetalle sollen durch eine Lösung extrahiert werden, die 0,1 mol/L $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ und 1 mol/L $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ bei pH 6,0 enthält.

Fraktion 4: „An organische Substanzen gebundene“ Schwermetalle werden durch eine 0,025 mol/L Na-EDTA-Lösung extrahiert. Hier soll EDTA als stärkerer Komplexbildner als die Humin-

und Fulvosäuren fungieren und dadurch die Schwermetalle über Ligandenaustausch komplex in Lösung bringen.

Fraktion 5: „An schlecht kristalline Fe-Oxide“ gebundene Schwermetalle werden durch eine Extraktion mit 0,2 mol/L NH_4 -Oxalat bei pH 3,25 unter Lichtausschluss gewonnen, da infolge der Reduktionswirkung der Oxalsäure auch kristalline Eisenoxide erfasst werden (*Schwertmann* 1964).

Fraktion 6: „An gut kristalline Fe-Oxide“ gebundene Metalle sollen durch Reduktion der Oxide mit Hilfe von 0,1 mol/L Ascorbinsäure in 0,2 mol/L Oxalatpuffer bei 98 °C extrahiert werden.

Fraktion 7: Verbleibende residual gebundene und in Silikate eingelagerte Schwermetalle werden mit Hilfe eines Königswasser-Auszugs in einer Aufschlussapparatur gewonnen.

Extraktionssequenz nach *Förstner* und *Calmano*:

Die wesentlichen Unterschiede der Extraktionssequenz von *Förstner* und *Calmano* zur Extraktionssequenz von *Zeien* und *Brümmer* liegen zum einen in der nicht vorhandenen Trennung von mobilen und leicht nachlieferbaren Schwermetallen und zum anderen in der Ermittlung der organisch gebundenen Fraktion. Diese wird nicht durch Austausch der Liganden durch einen künstlichen organische Komplexbildner (EDTA) gewonnen, sondern durch oxidative Zerstörung der organischen Substanzen. Hier wird die organische Substanz mit 30 % (w/w) H_2O_2 bei 80 °C nahezu vollständig oxidiert und die dadurch freigesetzten Metalle mit 1 mol/L $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, HNO_3 -sauer, pH 2, 24 h extrahiert. Das Extraktionsmittel verhindert gleichzeitig eine Re-Adsorption der freigesetzten Schwermetalle an verbliebene Sorptionsplätze. Statt den organisch gebundenen Metallen einen stärkeren Komplexbildner (EDTA) zu bieten, wird hier die organische Substanz vollständig durch Oxidation zerstört. Weiterhin werden die Fraktionen 1 bis 3 anders behandelt. Allerdings wird für Routineuntersuchungen eine vereinfachte Extraktionssequenz, welche die Schritte (3) – in der auch die unter (1) und (2) freigesetzten Metallanteile erfasst werden, sowie die Schritte (5) und (6) enthält, vorgeschlagen. Obwohl sich in dieser Sequenz, im Gegensatz zu der von *Zeien* und *Brümmer*, die Oxidation der Reduktion anschließt, wurde von anderen Autoren auch schon die Oxidation vor der Reduktion angewandt (*Gupta* 1975).

Die reduzierbaren Phasen werden hier ähnlich wie bei der oberen Extraktionssequenz ermittelt, allerdings entfällt eine vollständige Reduktion kristalliner Fe-Oxide mit Ascorbinsäure. Dieser Schritt findet sich nur in der Sequenz nach *Zeien* und *Brümmer*. An Mn-Oxide gebundene Metalle (Fraktion 3) und residual gebundenen Schwermetalle (Fraktion 7) werden analog der Sequenz von *Zeien* und *Brümmer* behandelt.

Allgemein zeigt sich, dass operationell definierte Bindungsformen stark konzentrationsabhängig sind. Bei niedrigen Beladungen der Böden mit Schwermetallen überwiegen starke, bei hoher Belegung schwache Bindungsformen (*Roehl* 1997 und *Michenfelder* 1993). Die operationell ermittelten Bindungsformen von Schwermetallen in anthropogen kontaminierten Proben unterscheiden sich deutlich von der geogenen Verteilung. Anthropogen eingetragene Kontaminationen besitzen demnach ein höheres Gefährdungspotential als die geogenen Gehalte, da sie durch weniger feste Bindungsformen eine höhere Mobilität und eine größere Pflanzenverfügbarkeit besitzen.

2.5 Adsorptionsuntersuchungen

Das Adsorptionsvermögen von Böden für Schwermetalle wurde bereits in zahlreichen Untersuchungen charakterisiert. Grundlage für die Beschreibung der metallspezifischen Adsorptionsisothermen waren im Batch-Experiment gefundene Beziehungen zwischen der Schwermetallkonzentration in der Bodenlösung und der sorbierten Menge Schwermetall an der Festphase. Die so ermittelten Adsorptionsisothermen konnten in basenreichen Böden mit $\text{pH} > 5$ zur Beschreibung des Transportverhaltens der Schwermetalle in Böden verwendet werden (Swarup 1984). In sauren Waldböden traten dagegen große Abweichungen auf, wenn die im Batch-Versuch ermittelten Parameter zur „Quantifizierung des Transportes in Böden“ verwendet wurden (Asche 1984, Mayer 1982). Wurden im Schüttelversuch ermittelte Adsorptionskonstanten in Simulationsmodelle eingesetzt, so war es nicht möglich, damit das Durchbruchverhalten von Schwermetallen in ungestörten Bodensäulen zu beschreiben. Ursachen dafür seien in den „labilen organischen Substanzen zu sehen, die während des Schüttelns gelöst werden“ (Asche 1985). Daraus ist zu schließen, dass zur Beschreibung des Transportes von Schwermetallen in Böden die Verteilungsparameter unter Bedingungen ermittelt werden müssen, die denen des ungestörten Bodens nahe kommen. Eine Möglichkeit, dieses Ziel zu erreichen, bieten Perkolationsversuche an ungestörten Bodensäulen. Im Gegensatz zu Batch-Versuchen sollten derartige Bedingungen zu Ergebnissen führen, welche die in der Natur ablaufenden Prozesse besser beschreiben können (Asche 1985).

In Säulenexperimenten werden Bodensäulen, die dem Beprobungsgebiet möglichst störungsfrei entnommen werden, mit einer synthetischen Perkolationslösung, welche die untersuchten Schwermetallionen in definierten Konzentrationen (c_0) und eventuell Hintergrundelektrolyte enthält, beregnet. Die Lösung durchwandert die Säule und das Perkolat wird am unteren Ende der Säule fraktioniert gesammelt und auf die nicht sorbierte Menge an Schwermetallen (c) analysiert. Das Verhältnis der Konzentrationen (c/c_0) wird über den zeitlichen Verlauf graphisch dargestellt und ergibt die Durchbruchkurve. Handelt es sich bei der Aufgabelösung um eine Einzel-Element-Lösung, so können ideale Durchbruchkurven an Gompertz-Funktionen (2.24) angepasst werden:

$$y = a \cdot e^{-\exp(-k(x-x_0))} \quad (2.24)$$

Bei der Behandlung von Bodensäulen mit einer synthetischen Deponiesickerwasserprobe konnte z.B. das Durchbruchverhalten von Zn(II) an eine Gompertz-Funktion signifikant angepasst werden ($R^2=0,956$) (Smith 1997).

Werden allerdings Mehr-Element-Lösungen verwendet, kann es in den Böden zu Konkurrenzreaktionen kommen. Die klassische Form einer Durchbruchkurve mit und ohne Konkurrenzeffekte ist in Abbildung 2-7 dargestellt.

Zu unterschiedlichen Formen von Durchbruchkurven siehe auch Helfferich (1959), Korte (1975) und Grote (1990).

Eine oben beschriebene Konkurrenzsituation wurde z.B. zwischen Cu(II) und Zn(II) in gestörten Bodensäulen beobachtet. Gestörte Bodensäulen werden aus getrockneten und gesiebten Böden aufgeschüttet. Bei der Behandlung von derart präparierten Säulen mit einer mit Zink und Kupfer angereicherten Deponiesickerwasserprobe wurde die Konzentrationen von Zn(II) im

Perkolat größer als die Konzentration in der Aufgabelösung ($c/c_0 > 1$). Die Remobilisierung von Zn(II) trat erst nach Erreichen der vollen Adsorptionskapazität auf und erfolgte durch Austausch von Zn(II) mit Cu(II) (Smith 1997).

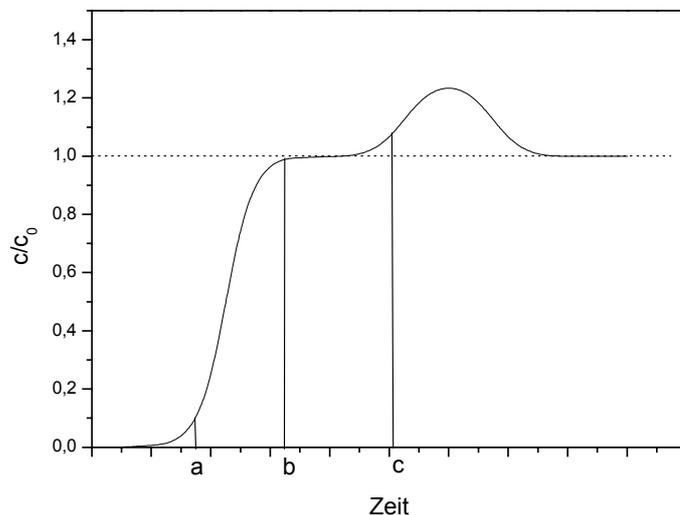


Abbildung 2-7: typischer Verlauf einer Durchbruchkurve mit konkurrenzbedingter Desorption, a: beginnender Durchbruch ($c/c_0=0,1$), b: vollständiger Durchbruch ($c/c_0=1$), c: konkurrenzbedingte Desorption ($c/c_0 > 1$)

Probleme bei Untersuchungen an gestörten Bodensäulen liegen in der Probenvorbereitung. In der Regel wird hier, analog zu den Batch-Experimenten, mit getrockneten und gesiebten, bzw. gemahlten Bodenproben gearbeitet. Haben die Proben einen hohen Anteil organischer Substanzen, so besteht hier das Problem, dass die Probenvorbereitung potentiell vorhandene Sorptionsplätze für Schwermetalle, wie z.B. Cu(II), irreversibel blockieren kann (Schulte 1995). Da zu dem ein Einfluss der natürlichen Lagerung der Böden auf die Cu(II)-Adsorption zu erwarten ist (Priesack 1991), erscheinen Versuche mit ungestörten, feldfrischen Bodensäulen am besten geeignet.

In einer anderen Untersuchung wurde die Konkurrenzadsorption von Pb(II), Cd(II), Zn(II) und Cu(II) an ungestörten Bodensäulen bei Konzentrationen von 0,05 mg/L Cd(II), 0,2 mg/L Cu(II), 0,5 mg/L Pb(II) und 1,0 mg/L Zn(II) untersucht. Die Durchbruchkurven zeigten, dass Oberböden von versauerten Waldböden die Metalle nach einer Perkolationsdauer von 280 Tagen nicht mehr vollständig zurückhalten konnten und ein Durchbruch ($c/c_0=1$) beobachtet wurde (Asche 1985).

Weitere Versuche mit ungestörten Bodensäulen finden sich bei El-Bassam (1974), El-Bassam (1976), Mayer (1983) und Swarup (1994).

3 Methoden und Materialien

Die sich aus der Literatur ergebenden methodischen Schwächen bei der Untersuchung der Sorption von Schwermetallen in klassischen Batch-Experimenten werden noch einmal zusammengefasst:

- Die Probenvorbereitung (Trocknen, Sieben, Mahlen) kann Sorptionsplätze an organischen Substanzen irreversibel blockieren und zerstört das natürliche Bodengefüge.
- Einzel-Element-Untersuchungen und die Darstellung der Sorption in Isothermen vereinfachen die Vorgänge in der Natur stark.
- Art und Dauer des Kontaktes zwischen Boden und Lösung entspricht nicht dem in der Natur (*Twardowska* 1999).
- Der Zeitpunkt bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen den an der Sorption beteiligten Reaktionspartnern ist nicht immer bekannt.
- Batch-Experimente können die Beladung von Böden mit Schwermetallen über einen längeren Zeitraum nicht simulieren.
- Aus Langmuir-Isothermen berechnete S_{\max} -Werte entsprechen selten dem realen maximalen Aufnahmekapazitäten von Böden.

Will man die Sorption von Schwermetallen an Waldböden umfassend sowie realitätsnahe beschreiben und diese Defizite umgehen, bietet es sich an, Versuche an ungestörten Bodensäulen mit Mehr-Element-Lösungen über einen langen Zeitraum durchzuführen. Daraus ergibt sich die folgende Methodik für die Untersuchung der Sorption von Blei(II), Kupfer(II) und Chrom(III) an versauerten Waldböden.

3.1 Übersicht über durchgeführte Adsorptionsuntersuchungen

Untersucht werden soll die simultane Sorption der Schwermetalle Blei(II), Kupfer(II) und Chrom(III) aus wässrigen Mehrelement-Lösungen unterschiedlicher pH-Werte an den oberen Horizonten versauerter Waldböden. Als Material dienen die Auflage und die Humusschicht zweier Podsol-Böden mit Kiefer- und Buchebewuchs. Es werden dynamische und statische Sorptionsexperimente durchgeführt und die Ergebnisse verglichen.

Im dynamischen Experiment werden ungestörte Bodensäulen mit synthetischen Mehrelement-Lösungen kontinuierlich bis zum Durchbruch der Metalle beregnet. Die maximalen Sorptionskapazitäten sollen bestimmt werden. Da eine Mobilisierung der Metalle durch gelöste organische Komplexe möglich ist, wird der Einfluss des DOC auf die Konzentrationsentwicklung der Metalle in den Perkolaten untersucht.

Anschließend werden die operationell definierten Bindungsformen der Metalle in den Bodensäulen ermittelt. Auf Grund der mangelnden Spezifität der Extraktionsmittel besonders in Bezug auf die organisch gebundenen Schwermetalle werden zwei unterschiedliche Extraktionsverfahren durchgeführt.

Bei der Probenahme werden zusätzlich zu den Bodensäulen für das Säulenexperiment weitere Bodensäulen entnommen, um mit deren Inhalt Batch-Versuche zur Verteilung der Metalle bei simultaner Applikation zwischen Fest- und Flüssigphase bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen durchzuführen. Ein weiterer Versuch untersucht die Zeitabhängigkeit der Sorptions-Reaktionen im Batch-Experiment.

Die maximalen Sorptionskapazitäten und die Sorptionsgrade für die einzelnen Metallionen werden mit dem Säulenexperiment verglichen. In Säulen- und Batch-Versuchen werden die Metalle simultan appliziert, so dass die Metallkationen, deren unterschiedliche Spezies und die H^+ -Ionen um verschiedene Sorptionsplätze im Boden konkurrieren. Auswirkungen dieser Konkurrenz sollen unter dynamischen und statischen Sorptionsbedingungen und in den Bindungsformen untersucht werden.

Die Studien umfassten also folgende Untersuchungsmethoden:

- (1) Dynamische Experimente zur Sorption von Blei(II)-, Kupfer(II)- und Chrom(III)-Ionen aus einer Mehrelement-Aufgabelösung bei pH 2,5; 3,5 und 4,5 an ungestörten Bodensäulen aus Buchenwald und Kiefernwald.
- (2) Erstellung von simultanen Sorptionsisothermen unter Batch-Bedingungen (Blei(II)-, Kupfer(II)- und Chrom(III)-Nitrat, pH 2,5 und 3,5) nach *OECD-Guideline 106*.
- (3) Kinetische Untersuchungen im Batch-Versuch zur Findung des Zeitpunktes zur Gleichgewichtseinstellung.
- (4) Sequentielle Extraktionen der beladenen Böden aus dem Säulenexperiment nach Trocknung und Siebung (nach *Zeien* und *Brümmer*, 1989 und modifiziert nach *Förster* und *Calmano* 1982).

3.2 Durchführung der Säulenexperimente

Ziel des Säulenversuches ist es, die Böden so lange mit den Perkolationslösungen zu beregnen, bis die maximale Sorptionskapazität der Bodensäulen überschritten ist und die Metalle im Perkolat durchbrechen. Die Bodensäulen werden mit der spezifischen Aufgabelösung beregnet und die Perkolate in regelmäßigen Abständen entnommen und auf pH-Wert, DOC und Pb-, Cu- und Cr-Gehalt analysiert. Durch Aufnahme der Durchbruchkurven und Überführung dieser in Beladungskurven kann man Rückschlüsse auf die maximalen Sorptionskapazitäten der Böden in Abhängigkeit vom pH-Wert der Aufgabelösungen ziehen. Das Verhalten der Mehrelementlösung in den Säulen wird an zwei unterschiedlichen Waldböden (Buche und Kiefer) bei drei verschiedenen pH-Werten der Aufgabelösung und in jeweils vier parallelen Ansätzen durchgeführt.

Aus diesem Versuchsansatz heraus wurde eine Anlage konzipiert, die zur Beregnung von 24 ungestörten Bodensäulen dient. Die Konzeption der Anlage hat sich in der Praxis bewährt (siehe Kapitel 3.2.1). Probenahme, Fixierung und Beregnung der Säulen und Entnahme der Perkolate wurden in Vorversuchen getestet.

Da das Verhalten von Lösungen in der ungesättigten Bodenzone simuliert werden soll, in der durch Kapillarkräfte im Boden der Niederschlag zusätzlich zur Gravitation den Boden

durchdringt, wurde am unteren Ende der Säulen ein leichter Unterdruck angelegt. Dies geschah mit Hilfe einer Vakuum-Pumpe und entsprechenden Verteilern, die den Unterdruck auf die Säulen verteilen. Durch diese Anordnung konnte ein Rückstau der Lösungen in den Säulen vermieden werden.

3.2.1 Aufbau der Säulenanlage

Die Anlage, die zur Beregnung von 24 Bodensäulen diente, ist in Abbildung 3-1 dargestellt. Die Anlage befand sich in einem Labor mit Klimaschrank. Die Temperatur während der Versuchsdauer betrug konstant $20 (\pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$. Zum Transport der Aufgabelösungen zu den Säulen dienten zwei peristaltische Pumpen mit 16 bzw. 8 Kanälen. Durch die unterschiedlichen Pumpen und Inhomogenitäten des Schlauchmaterials bedingt, war die Menge der pro Zeiteinheit transportierten Lösungen nicht bei jeder Säule exakt gleich, so dass das perkolierte Volumen für jede Säule einzeln aufgenommen werden muss.



Abbildung 3-1: Anlage zur Beregnung von 24 Bodensäulen mit unterschiedlichen Aufgabelösungen

Oberhalb der Säulen befinden sich die Unterdruckpumpe und die Verteiler für den Unterdruck. Die Öffnungen am oberen Ende der Auffangbehälter dienen auch zur Spülung der Säulen im Anschluss an die Probeentnahme.

3.2.2 Aufbau einer Säuleneinheit

Eine Säuleneinheit besteht aus dem Tropfenverteiler, einer Säule und einem Auffangbehälter und ist detailliert in Abbildung 3-2 dargestellt.

Die Aufgabelösung wird von der Schlauchpumpe zum Tropfenverteiler transportiert und gelangt durch vier Injektionskanülen (Braun Sterican, ID 0,45 mm) auf die Bodenoberfläche. Von hier perkoliert die Lösung durch Gravitation und Kapillarkräfte, unterstützt durch den angelegten Unterdruck, durch die Bodensäule und wird im Auffangbehälter, der ein Volumen von 2 Litern aufnehmen kann, gesammelt. Durch die Graduierung kann das exakt perkolierte Volumen vor der Probenentnahme aufgenommen werden. Zur Probenentnahme dient ein Hahn am unteren Ende des Auffangbehälters. Die Reinigung der Behälter nach der Probenahme erfolgt durch Spülen mit demineralisiertem Wasser, welches durch die obere Öffnung in den Behälter gegeben wird und durch den Hahn entnommen wird. Die untere Abdichtung der Säulen erfolgte durch ein zweilagiges Fiberglasgewebe (Fa. Lux).

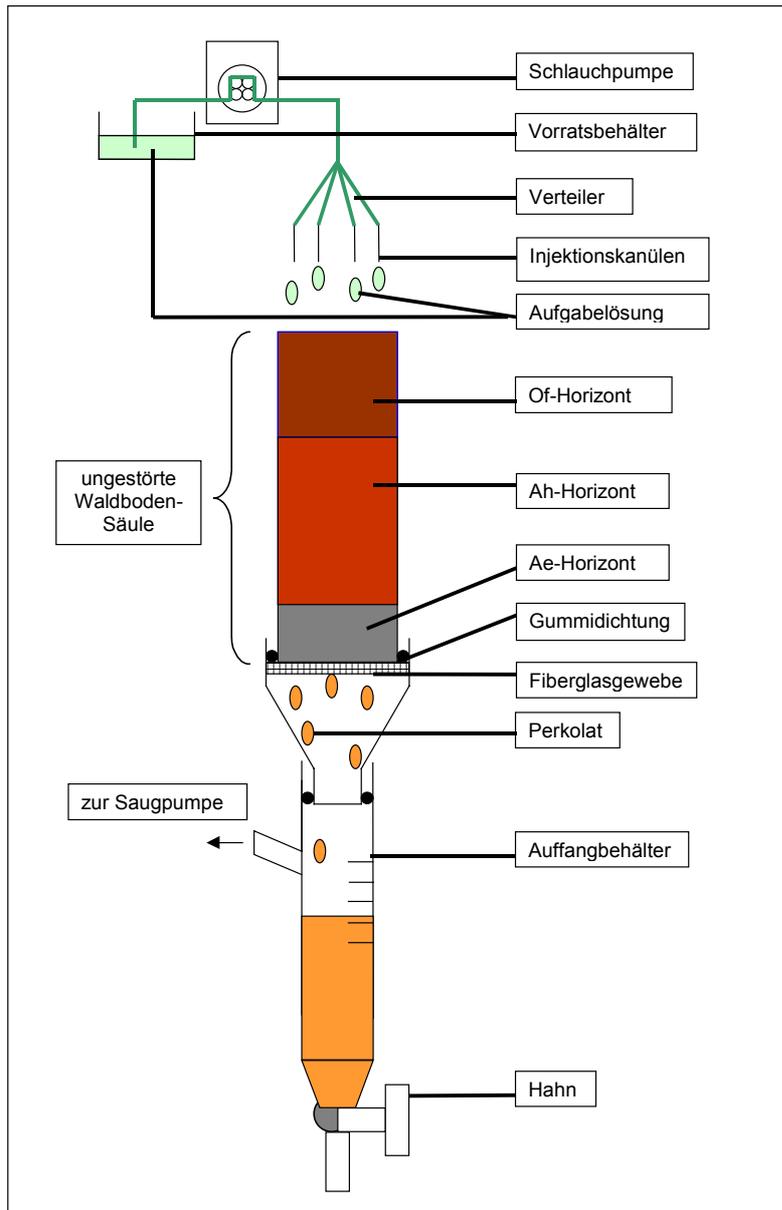


Abbildung 3-2: Aufbau einer Säuleneinheit

3.2.3 Perkolationsparameter

Folgende Perkolationsparameter wurden über die Versuchsdauer eingehalten:

- Perkolationsdauer pro Tag: 5 h/d
- Perkolations-Intervalle: 6-7, 8-9, 10-11, 12-13, 15-16 Uhr
- Fluss: $V/t = 50 \text{ mL/h}$
- Durchsatz: 250 mL/d , entspricht 1750 mL/7d
- Vorratsbehälterbefüllung, Auffangbehälterreinigung, Probenahme und Analyse: einmal wöchentlich
- Versuchsdauer: 52 Wochen.

Die Festlegung der Perkolations-Intervalle und des Durchsatzes ergaben sich zum einen aus sicherheits- und wartungstechnischen Gründen, zum anderen, um eine gute Verteilung der Lösung über den Säulenquerschnitt zu ermöglichen. Durch die diskontinuierliche Beregnung kann es zeitweise zur Austrocknung des Bodens kommen. Die DOC-Dynamik sowie der pH-Wert der Perkolate werden durch Austrocknung und Wiederbefeuchtung nicht beeinflusst (Prechtel 2000).

3.2.4 Messparameter

Folgende Parameter wurden wöchentlich im Perkolat bestimmt:

- exakt perkoliertes Volumen
- pH-Wert
- Spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm (SAK 254) (zur Ermittlung des DOC)
- Konzentration an Blei, Kupfer und Chrom

3.2.5 Ermittlung des DOC in den Perkolaten

Die Zahlenwerte des spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK) bei 254 nm wurden auf Grund der einfachen und schnellen Durchführung der Messung häufig als Ersatzgröße für den DOC angewandt, der mit dem SAK 254 korreliert (Sontheimer 1985 und Brandstetter 1996). Die Korrelation zwischen DOC und SAK 254 im Rahmen des Säulenexperiments wurde ermittelt anhand eines repräsentativ ausgewählten Probekollektivs, welches 25 verschiedene Perkolate enthielt. Nachfolgend wurde der SAK 254 der Perkolate bestimmt und der DOC aus dieser Korrelation ermittelt.

3.2.6 Auswertung der Daten

Jede Versuchsvariante (Buche, Kiefer, pH 4,5, 3,5 und 2,5) wurde in vier Parallelen durchgeführt. Für die Darstellung der Kurven werden aus den Werten der Metallkonzentration, des DOC und des pH-Wertes in den Perkolaten jeweils pro Versuchsvariante Mittelwerte gebildet.

Für die Darstellung der Durchbruchverhalten der Metalle werden die Metallgehalte in den Lösungen (c), normiert auf die Konzentration der Aufgabelösung (c_0), über die Versuchsdauer aufgetragen.

Zur Darstellung der molaren Nettoaufnahme der Böden werden die von den Böden aufgenommenen gesamten Metallmengen (ermittelt aus der Differenz von aufgegebenen und nicht sorbierten Metallen, bezogen auf das Trockengewicht der Säuleninhalte, welche nach der Perkolations ermittelt wurden, in mmol/kg TS) über die Versuchsdauer aufgetragen.

Zur Ermittlung der maximalen Sorptionskapazitäten der Böden für die einzelnen Metalle werden die aufgenommenen Metallmengen (in mg/kg TS), bezogen auf die Trockenmasse der Säulen, über den Versuchsverlauf aufgetragen. Die maximale Sorptionskapazität entspricht dem Maximalwert für S im Diagramm. Sind die Metalle nur teilweise durchgebrochen, so lassen sich die Beladungskurven extrapolieren, um eine maximale Sorptionskapazität zu erhalten.

3.2.7 Ermittlung der vorkommenden Spezies in den Perkulationslösungen

Die Aufgabelösungen nehmen in dem Säulenexperiment eine zentrale Rolle ein. Durch die Anwesenheit anorganischer und organischer Komplexbildner können die Metalle in unterschiedlichen Spezies vorliegen. Alle vorhandenen Kationen und deren unterschiedliche Spezies können an Sorptionsprozessen beteiligt sein. Diese werden im folgenden genauer betrachtet.

Für eine Lösung mit 10 mg/L Blei-, Kupfer- und Chrom-Nitrat ergeben sich folgende molare Konzentrationen:

- Blei: $4,9 \cdot 10^{-5}$ mol/L
- Kupfer: $1,6 \cdot 10^{-4}$ mol/L
- Chrom: $2,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L
- Gesamtgehalt: $4,1 \cdot 10^{-4}$ mol/L.

Die Metallionen Blei(II), Kupfer(II) und Chrom(III) werden als Nitrate der Aufgabelösung hinzugegeben. Die pH-Werte 2,5 und 3,5 werden mit Salpetersäure eingestellt, pH 4,5 mit Natronlauge. Die Lösungen stehen mit der Atmosphäre im Austausch, so dass auch Carbonate, Hydrogencarbonate und gelöster Sauerstoff bis zur Sättigung anwesend sind. Als Matrix dient demineralisiertes Wasser mit einer Leitfähigkeit von unter 0,1 $\mu\text{S/cm}$.

Nitrat ist ein äußerst schwach komplexierendes Anion, so dass geringe Unterschiede in der Nitratkonzentration der einzelnen Versuchvarianten, die durch das Ansäuern verursacht werden, keinen Einfluss auf vorliegende Metall-Spezies haben.

Nach *Kragten* (1978) können die pH-abhängigen Gehalte von an HCO_3^- und CO_3^{2-} in wässrigen, mit der Atmosphäre im Austausch stehenden Lösungen, abgeschätzt werden. Diese liegen in den von mir hergestellten Aufgabelösungen in folgenden Bereichen:

- $[\text{HCO}_3^-]$ zwischen $1,0 \cdot 10^{-9}$ und $2,0 \cdot 10^{-7}$ mol/L, und
- $[\text{CO}_3^{2-}]$ zwischen $1,0 \cdot 10^{-17}$ und $2,0 \cdot 10^{-13}$ mol/L.

Die Konzentrationen von Carbonat und Hydrogencarbonat liegen in Größenordnungen, in denen Konzentrationen an eventuell gebildeten Metallcarbonaten und -Hydrogencarbonaten vernachlässigbar sind.

Bei der Herstellung der Aufgabelösungen muss eine Ausfällung von Metall-Hydroxiden möglichst vermieden werden. Ob es zu einer Ausfällung kommen kann, wird aus den berechneten Löslichkeitsisothermen (Abbildung 3-3) deutlich:

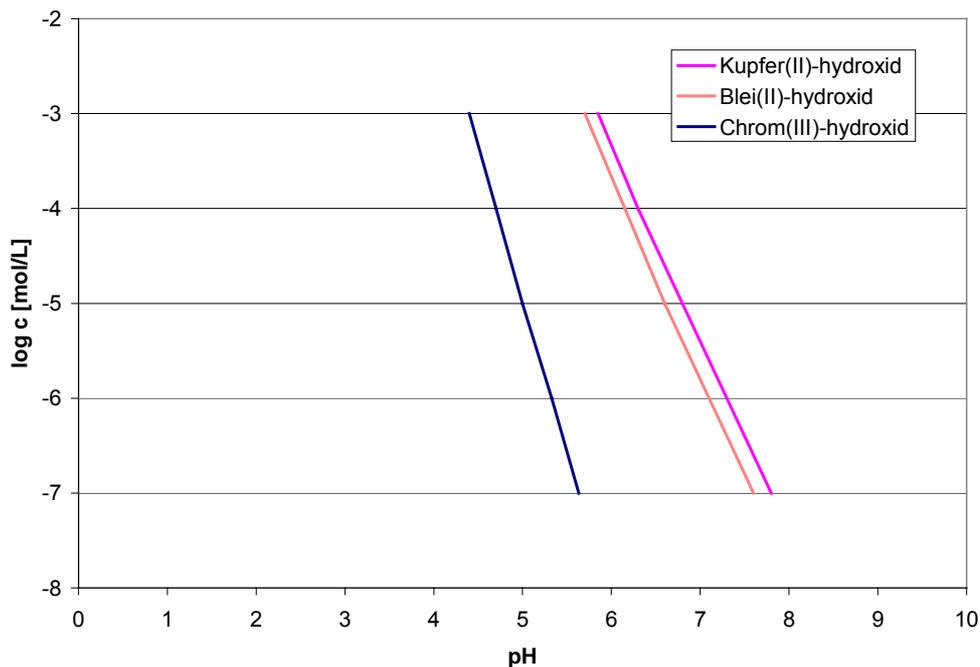
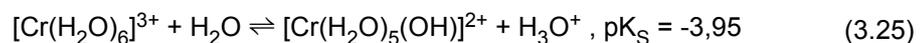


Abbildung 3-3: Berechnete Löslichkeitsisothermen der Metall-Hydroxide, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ und $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nach Brümmer (1986), $\text{Cr}(\text{OH})_3$ nach Brooks (1987)

Aus dem Diagramm wird deutlich, dass bei den vorliegenden Konzentrationen bei pH 4,5 eine Ausfällung von Hydroxiden nicht vorkommt. Anders ist die Situation bei höheren Konzentrationen der Metallionen, wie sie im Batch-Experiment verwendet werden. Dies wird in Kapitel 3.4.1 näher erläutert.

Neben den Hydroxiden, Carbonaten und Hydrogencarbonaten können noch weitere metallspezifische Spezies vorkommen, die im folgenden für die einzelnen Metalle aufgeführt werden.

Chrom(III) liegt in wässrigen Lösungen als $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ vor, welches regulär-oktaedrisch gebaut ist. Aufgrund des „harten“ polarisierend wirkenden Cr(III)-Zentrums reagiert das Hexaaqua-Ion sauer (Holleman 1995):



Aus diesem Gleichgewicht lassen sich die pH-abhängigen Konzentrationen bzw. Anteile an Chrom-Hydroxid-Komplexen berechnen (Tabelle 3-1):

Tabelle 3-1 : pH-abhängige Spezieskonzentration von Chrom(III)

pH-Wert	Anteil $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [mol %]	Anteil $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ [mol %]
2,5	97	3
3,5	74	26
4,5	22	78

Deutlich erkennt man, dass bei pH 4,5 die Hydroxo-Pentaaquo-Spezies dominiert, während bei pH 2,5 hauptsächlich der Hexaaquo-Komplex vorliegt.

Blei(II) liegt in wässrigen Lösungen unter pH 6 als $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ vor. Hydroxo-Komplexe und Polymerisationsprodukte (wie z.B. das $[\text{Pb}_4(\text{OH})_4]^{4+}$ -Ion) kommen erst bei höheren pH-Werten und Metallkonzentrationen vor.

In wässrigen **Kupfer(II)-lösungen** unter pH 6,9 ist das $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Ion die dominierende Spezies, in dem vier der sechs H_2O -Moleküle um das Cu^{2+} -Ion die Ecken eines Quadrats besetzen. Die verbleibenden zwei weiteren H_2O -Moleküle sind oberhalb und unterhalb der quadratischen Ebene – in größerem Abstand und schwächer gebunden – unter Bildung eines tetragonal verzerrten Oktaeders angelagert. Diese Verzerrung symmetrischer Strukturen ist eine Folge des „Jahn-Teller-Effekts“ und ermöglicht einen leichten Austausch der Liganden.

3.3 Sequentielle Extraktionen

Im Anschluss an das Säulenexperiment wurden die Bodenproben zunächst isoliert, luftgetrocknet und anschließend auf 2 mm gesiebt. Die 2-mm-Fractionen wurden per Probenteiler geteilt. Die Mischproben jeder Versuchsvariante wurden vereinigt und erneut auf Fractionen zu je 5 g geteilt. Beide sequentielle Extraktionsverfahren werden mit 5 g Mischprobe einer jeden Versuchsvariante in zwei parallelen Ansätzen durchgeführt. Für die Auswertung werden die Mittelwerte gebildet.

Es werden zwei unterschiedliche Extraktionssequenzen durchgeführt (Vergleiche Kapitel 2.4). Zum einen wird die vollständige sequentielle Extraktion nach *Zeien* und *Brümmer* (1989) und zum anderen eine nach *Förstner*, U., *Calmano* modifizierte Version durchgeführt. In dieser modifizierten Sequenz werden die Fractionen 1 bis 3 der ersteren Extraktionssequenz in einer gemeinsamen Fraction (1 mol/L $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ und 0,1 mol/L $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, 24 h Extraktion) gewonnen und die 4. Fraction, die vorher per EDTA-Extraktion gewonnen wurde, wird nun per H_2O_2 -Oxidation bei 80 °C mit anschließender $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -Extraktion durchgeführt. Die Schritte 5, 6 und 7 in dieser modifizierten Version werden analog der Sequenz von *Zeien* und *Brümmer* durchgeführt, d.h. die Fractionen „an schlecht kristalline Eisenoxide“ und „an gut kristalline Eisenoxide“ schließen sich der Oxidation an.

Die Wiederfindungsraten werden wie folgt ermittelt. Zum einen werden alle gewonnenen Fractionen für jede Bodenprobe addiert und ein Gesamtgehalt (in mg/kg TS) ermittelt. Dieser wird verglichen mit der im Säulenexperiment aufgegebenen Menge an Metallionen (ebenfalls in mg/kg TS). Diese können aus den Einzelelement-Beladungskurven abgelesen werden.

3.4 Durchführung der Batch-Experimente

3.4.1 Erstellung von Sorptionsisothermen (OECD-Guideline 106)

Die Verteilung der Metalle zwischen Fest- und Flüssigphase unter Batch-Bedingungen erfolgte nach der OECD-Guideline 106 von 1981, die in einigen Details variiert wurde, um Ergebnisse aus Batch- und Säulenexperimenten vergleichen zu können. Im Unterschied zur OECD-Guideline wurden die Metalle Blei, Kupfer und Chrom simultan appliziert, so dass, analog zu dem Säulenexperiment, eine Konkurrenzsituation der Metalle vorlag. Die Metalle wurden

simultan bei konstantem Verhältnis der Massegehalte von 1:1:1 in der Nitratform zugegeben. Folgende Konzentrationen pro Metallion wurden eingesetzt: 0,1; 1,0; 10,0; 100 und 1000 mg/L. Die Schütteldauer betrug analog der OECD-Guideline 16 Stunden.

Sorptions-Isothermen wurden von jeweils zwei Mischproben des Kiefern- und des Buchebodens bei pH-Werten der Lösungen von 2,5 und 3,5 durchgeführt. Hierzu wurden die Inhalte von jeweils zwei Bodensäulen luftgetrocknet, 2 mm gesiebt, und per Probenteiler homogene Mischproben hergestellt, die in der Zusammensetzung exakt denen der Säulen entsprechen. Wie bei der sequentiellen Extraktion werden auch hier zwei Schüttelversuche parallel durchgeführt und für die Auswertung Mittelwerte gebildet.

Die Erstellung einer Sorptions-Isotherme bei pH 4,5 war nicht möglich, da bei der Herstellung der Mehrelement-Lösungen mit einem pH-Wert von 4,5 ab Metallkonzentrationen von 100 mg/L eine Ausfällung nicht vermeidbar war und somit keine Lösungen der gewünschten Konzentrationen hergestellt werden konnten. Vermutlich handelt es sich bei dem Niederschlag überwiegend um $\text{Cr}(\text{OH})_3$, wie aus den berechneten Löslichkeitsisothermen (Abbildung 3-3) folgt.

3.4.2 Batch-Experimente unter Variation der Schütteldauer

Um die Zeit bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes unter Batch-Bedingungen zur ermitteln, wurden die gleichen Boden-Mischproben, wie sie zur Erstellung der Sorptions-Isothermen verwendet wurden, mit Mehrelement-Lösungen der Metalle über einen längeren Zeitraum geschüttelt. In zeitlichen Abständen werden Proben entnommen und auf den nicht sorbierten Anteil an Chrom, Kupfer und Blei mit Hilfe der Graphitrohr-AAS analysiert. Die zeitlichen Abstände zwischen zwei Probenahmen sind zu Beginn an sehr klein (6 Stunden) und werden im weiteren Verlauf des Experiments auf bis zu 3 Tage ausgedehnt. Auf diese Weise kann die Konzentrationsänderung in der Lösung über einen langen Zeitraum beobachtet werden.

3.5 Untersuchtes Bodenmaterial

Als Untersuchungsmaterial dienen die oberen Horizonte versauerter Waldböden unterschiedlichen Baumbestandes. In den Säulen soll der gesamt humose A-Horizont erfasst sein. Daher bietet es sich an, einen Podsol-Standort auszuwählen, in dem sich nach dem Ah-Horizont ein sandiger Ae-Horizont anschließt, der die Grenzfläche zwischen Humus- und Mineralboden gut erkennen lässt.

Podsole sind nährstoffarme, an Eisen und Aluminium durch Auswaschung und Verlagerung verarmte, sehr saure Böden, die besonders unter feuchtkalten Klimabedingungen anzutreffen sind, wie sie z.B. in Nordwestdeutschland vorkommen. Die klassische Horizontenfolge ist: L/Of/Ah/Ae/Bh/Bs/C. Durch die verringerte Tätigkeit der Bodenorganismen lagert sich unzersetzte Streu (L) oft zu dicken Rohhumuspolstern (Of) an. Der Boden darunter (Ah) ist durch eingewaschene Humusbestandteile dunkel gefärbt. Es folgt ein Band gebleichten, ausgewaschenen Bodens (Ae), dem blanke Quarzkörnchen seine helle, oftmals ascheähnliche Farbe geben. Die durch organische Säuren ausgelaugten Humusstoffe und Eisenverbindungen reichern sich in tieferen Schichten als dunkles ockerfarbenes Band (B) an. Verstärkt wird der Podsolierungsprozess durch die Nutzung der Waldstreu und durch Waldweide; aber auch der

Anbau von Fichtenmonokulturen und Kahlhiebe können eine solche Bodenverarmung fördern (*Der Waldboden 2001*).

Die organische Substanz von Waldböden unterscheidet sich unter Laub- und unter Nadelwald erheblich. Primäre Zersetzungsprodukte unter Nadelbäumen sind saurer und schlechter abbaubar und erreichen daher ein höheres Alter als unter Laubbäumen. Daraus ergibt sich ein höherer Huminsäureanteil. Da Nadeln mehr Zeit zur Humifizierung benötigen als Blätter, weisen Nadelwälder in der Regel eine mächtigere Auflage auf. Der Gehalt an schwer abbaubaren Ligninen ist unter Nadelwald ebenfalls höher. Unter Laubbäumen mit ihrer leicht zersetzbaren Streu ist die Humusqualität am besten. Die langsam zersetzbare, saure Nadelstreu von Fichte und Kiefer fördert dagegen – vor allem auf sauren Ausgangsgesteinen – die Bildung von Moder und Rohhumus (*Der Waldboden 2001*). Die Qualität und Quantität der organischen Inhaltsstoffe unterscheiden sich also sehr stark.

3.6 Gewinnung ungestörter Bodensäulen

Da es sich bei Waldböden um sehr inhomogenes Material handelt und auch schon innerhalb eines kleinen Raumes örtliche Schwankungen in der Zusammensetzung des Bodens vorkommen, werden für jeden pH-Wert im Säulenexperiment vier Bodensäulen in möglichst geringem räumlichen Abstand voneinander entnommen. Der Abstand der entnommenen Bodenproben darf nicht zu gering sein, da durch das Eindringen der Säulen in den Boden das Bodengefüge im näheren Umkreis der Säule leicht gestört werden kann.

3.6.1 Beschreibung des Beprobungsgebietes

Die Proben werden aus dem Fuhrberger Feld genommen. Das Fuhrberger Feld liegt 30 km nördlich von Hannover in der Aller-Wietze-Niederung. Es ist ein für norddeutsche Verhältnisse typisches Trinkwassergewinnungsgebiet mit einem mittleren Jahresniederschlag von ca. 680 mm. Die Böden, vorwiegend Podsole und Gleye sowie Übergangsformen zwischen beiden Bodentypen, sind in fluviatilen Fein- bis Mittelsanden entwickelt und sehr stark versauert (siehe Tabelle 4-1). Im Beprobungsgebiet finden sich Kiefern-, Buchen- und Mischbestände.

3.6.2 Ablauf der Probenahme

Aus dem Fuhrberger Feld wurden im April 2001 bei trockenen Witterungsverhältnissen einem Buche- und einem Kiefernstandort jeweils 16 ungestörte Bodensäulen entnommen. Zu diesem Zweck wurden PP-Rohre (vorbehandelt mit verdünnter Salpetersäure) mit einer Länge von 150 mm und einem Durchmesser von 110 mm verwendet. Der OI-Horizont (unzersetzte und halbzersetzte Blätter, Nadeln, Äste und Zapfen) wurde am Standort der Probenahme entfernt. Die am untern Ende angeschrägten PP-Rohre wurden mit Hilfe eines Holzklotzes zum Schutz der Säulen mit ein bis zwei Schlägen eines Gummihammers in den Boden getrieben, vorsichtig entnommen und verschlossen. Auf diese Weise entnommene Säulen enthalten unabhängig vom Standort drei Horizonte. Die Auflage hat eine Mächtigkeit von durchschnittlich 5 cm und besteht aus einem Of-Horizont. Es folgen ein stark humoser Ah-Horizont von 5 – 8 cm Stärke und ein podsolierter sandiger Ae-Horizont von 3 – 6 cm Stärke (siehe Kapitel 3.6.3).

Physikalische und chemische Eigenschaften der Böden, die auch Hinweise zur Repräsentativität der Säulen geben, finden sich im Ergebnisteil (siehe Tabelle 4-1).

Die Säulen wurden noch am Tag der Probenahme ins Labor transportiert und in die Säulenanlage eingebaut. Die Perkolation wurde sofort gestartet.

3.6.3 Säuleninhalte

Abbildung 3-4 und Abbildung 3-5 zeigen die Inhalte einer Buche- und einer Kiefersäule. Die Horizonte sind scharf voneinander getrennt. Deutlich erkennt man die hellen Auflagen, die dunkel eingefärbten humosen A-Horizonte und die ausgebleichten Ae-Horizonte in beiden Bodensäulen. Ein optischer Vergleich von allen Säulen kann nicht gemacht werden, da diese ungestört in die Anlage eingebaut wurden. Diese gezeigten Säulen stammen aus Vorversuchen zur Probenahme vom gleichen Standort.



Abbildung 3-4: Inhalt einer Buchensäule, die Probenbezeichnung B16 stammt aus Vorversuchen



Abbildung 3-5: Inhalt einer Kiefersäule, die Probenbezeichnung K15 stammt aus Vorversuchen

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Physikalisch – chemische Eigenschaften der Böden

Zur Charakterisierung der Buche- und Kieferböden werden die physikalisch-chemischen Eigenschaften in Tabelle 4-1 zusammengestellt. Zu den Methoden zur Ermittlung dieser Parameter, siehe Kap. 6.1.

Die Bucheböden weisen ein höheres Frische- und Trockengewicht auf. Dies kommt durch den höheren Sandgehalt zustande, da Sande die höchste Dichte besitzen. Der Wassergehalt der Bodensäulen ist nahezu identisch.

Die relativen Standardabweichungen der Bodengewichte geben einen Hinweis auf die Repräsentativität der gewonnenen Proben. Werte von 12 und 15 % im Frischgewicht zeigen bei ähnlichem Wassergehalt, dass die Bodensäulen nicht absolut identischen Inhalts sind, sich aber auch nicht stark unterscheiden.

Die beprobten Standorte befinden sich mit pH-Werten von 3,1 und 3,0 im Übergang zwischen dem Eisen- und Aluminium-Pufferbereich. Im Vergleich dazu lagen die ermittelten pH-Werte in der bundesweiten Waldodenzustandserhebung von 1987-1993 (BZE) von Humus zwischen 2,9 und 5,0 in der Tiefenstufe 0-10 cm, mit einem Medianwert von 3,4 (*Deutscher*

Waldbodenbericht 1996). Die gewonnenen Bodenproben sind also überproportional stark versauert.

Tabelle 4-1: Physikalisch-chemische Eigenschaften der Böden, * Daten wurden nach Beendigung des Säulenexperiments ermittelt

Eigenschaft	Merkmal	Buche	Kiefer
Frischgewicht	Mittelwert aus allen Säulen [g]	1070	958
	relative Standardabweichung [%]	15	12
Trockengewicht*	Mittelwert aus allen Säulen [g]	703	585
	relative Standardabweichung [%]	31	18
Wassergehalt*	Mittelwert aus allen Säulen [%]	36	39
	relative Standardabweichung [%]	33	11
pH-Wert	(CaCl ₂)	3,1	3,0
Elemente [mg/kg]	Al	1180	1250
	Fe	1120	1100
	Mn	15,4	7,6
	Pb	30,3	41,1
	Cu	4,49	3,87
	Cr	0,79	0,56
	C/N	Verhältnis	30,7
C _{org}	[%]	4,5	11,1
Bodengefüge	Ton [%]	2,2	5,0
	Feinschluff [%]	2,7	5,5
	Mittelschluff [%]	0,5	2,1
	Grobschluff [%]	0,8	2,1
	Sand [%]	93,8	85,5

Die Eisen-, Aluminium- und Mangangehalte können nach der BZE als gering eingestuft werden, was sich zum Teil durch Auswaschung im Zuge der Bodenversauerung erklärt.

Die Gehalte von Blei, Kupfer und Chrom liegen deutlich unter den Orientierungswerten nach Tyler (1992), ab der von einer zunehmenden Beeinträchtigung einzelner Ökosystemkompartimente ausgegangen werden kann. Die Schwermetallgehalte sind demnach hauptsächlich geogener Natur.

Das C/N-Verhältnis gilt als Indikator für die biologische Bodenaktivität und als Maßstab für die Humusqualität. Ferner weisen enge C/N-Verhältnisse auf einen höheren Huminsäureanteil hin. Bei C/N-Verhältnissen > 25 ist die Mikroorganismen-tätigkeit und damit der Streuabbau gehemmt. Die ermittelten C/N-Verhältnisse lassen also auf eine verringerte Tätigkeit von Mikroorganismen schließen, was erneut durch die starke Versauerung erklärt wird. Deutliche Unterschiede zwischen Buche- und Kieferboden sind nicht festzustellen.

Die Körnungsverteilung ist den Körnungslinien zu entnehmen (Abbildung 4-1 und Abbildung 4-2).

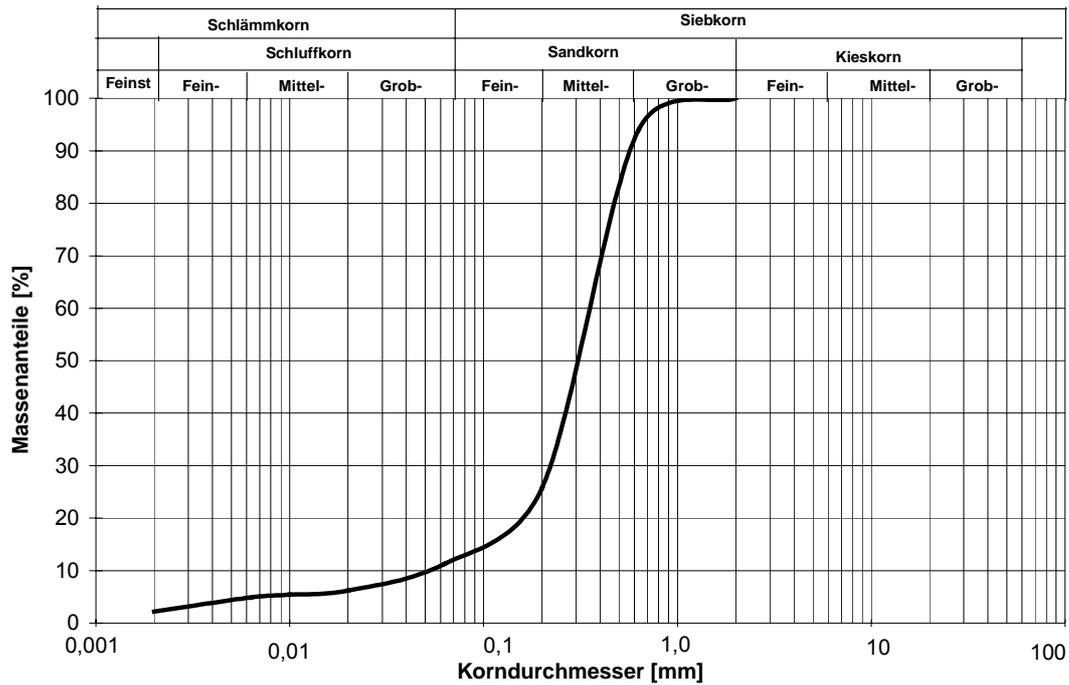


Abbildung 4-1: Körnungslinie Bucheboden

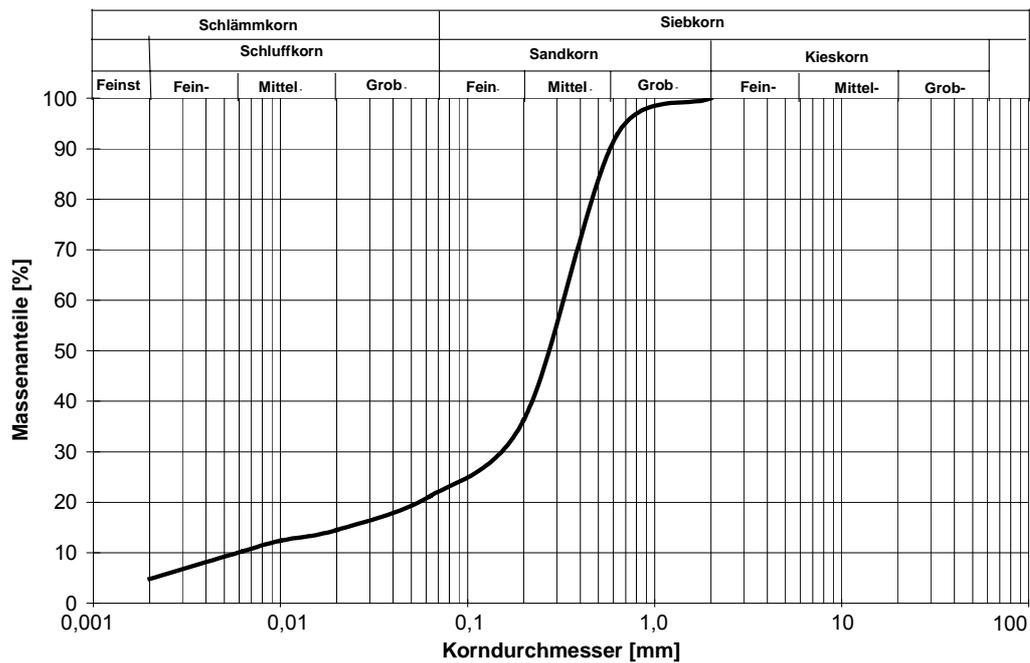


Abbildung 4-2: Körnungslinie Kieferboden

Der Kieferboden weist sowohl einen höheren Anteil an Ton, als auch an Fein-, Mittel- und Grobschluff auf, während der Bucheboden einen höheren Sandanteil besitzt. In Verbindung mit einem höheren C_{org} -Anteil im Kieferboden ergibt sich hieraus eine sehr viel größere spezifische Oberfläche des Kieferbodens, da die spezifische Oberfläche streng mit dem C_{org} - und dem Tonanteil korreliert (Schulte 1988).

4.2 Korrelation zwischen DOC und SAK 254

Die Auftragung vom SAK 254 gegen den DOC der selben Proben ergab nach linearer Regression folgende Beziehung, die in Abbildung 4-3 dargestellt ist: $\text{DOC} = 207,15 \cdot \text{SAK} + 17,7$. Bei einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,856$ ist eine hochsignifikante Abhängigkeit vorhanden, wodurch aus gemessenen Absorptionswerten auf den DOC der Probe geschlossen werden kann. Im Folgenden wird in den Perkolaten des Säulenexperiments der SAK 254 gemessen und mit Hilfe der oben angegebenen Beziehung der DOC ermittelt.

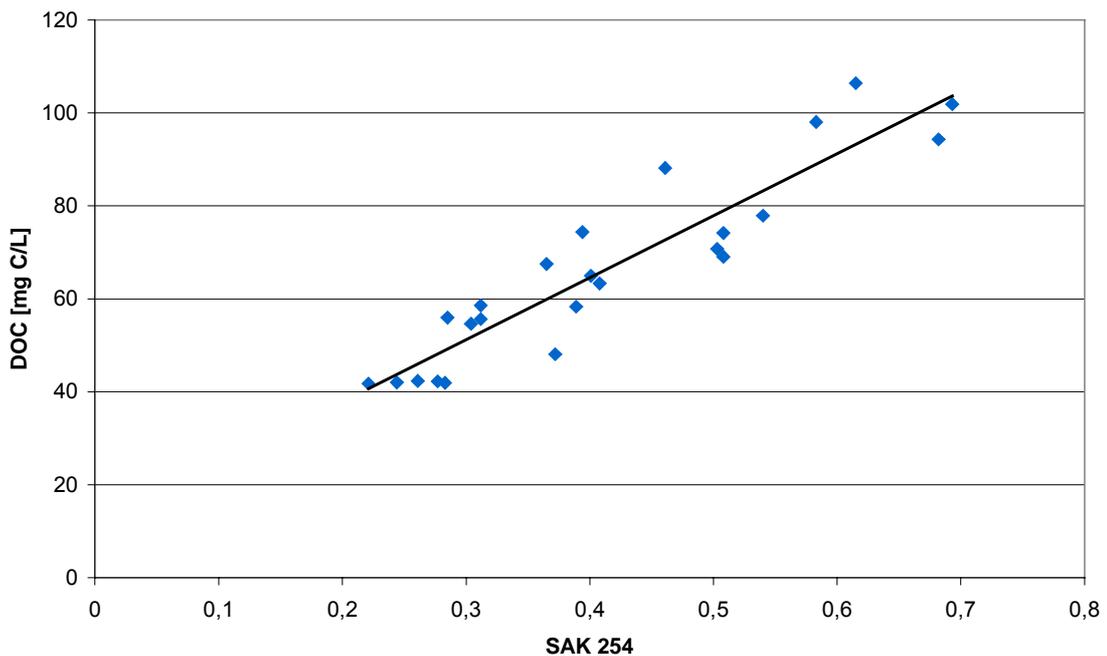


Abbildung 4-3: Korrelation zwischen DOC und SAK 254

4.3 Verhalten der Metalle unter dynamischen Bedingungen

4.3.1 pH-Werte der Perkolate

In Abbildung 4-4 und Abbildung 4-5 sind die Entwicklungen der pH-Werte der Perkolate bei drei unterschiedlichen pH-Werten der Aufgabelösungen getrennt nach Bodenart über die Perkolationsdauer aufgetragen.

Ein Unterschied in der Entwicklung der pH-Werte der Perkolate unter den verschiedenen Böden ist nicht zu erkennen. In beiden Fällen ergibt sich bei einer Aufgabelösung mit pH 4,5 ein pH-Wert im Perkolat von $3,3 \pm 0,1$ und bei pH 3,5 ein pH-Wert im Perkolat von 3,4 zu Beginn und 3,1 ab der 20. Woche. Eine Aufgabelösung mit pH 2,5 wird von den Böden, die pH-Werte von 3,1 bzw. 3,0 haben, in den ersten 7-8 Wochen abgepuffert. Nach dieser Zeit stellt sich ein konstanter Wert von 2,5, also dem der Aufgabelösung entsprechend, ein. Die Pufferkapazität des Bodens ist ab diesem Zeitpunkt ausgeschöpft. Der Al-Pufferbereich ist überschritten und

das Eisen-Puffer-System kann nicht wirken. Vermutlich sind nicht genügend Eisenhydroxide vorhanden, wie es in Podsol-Böden häufig der Fall ist.

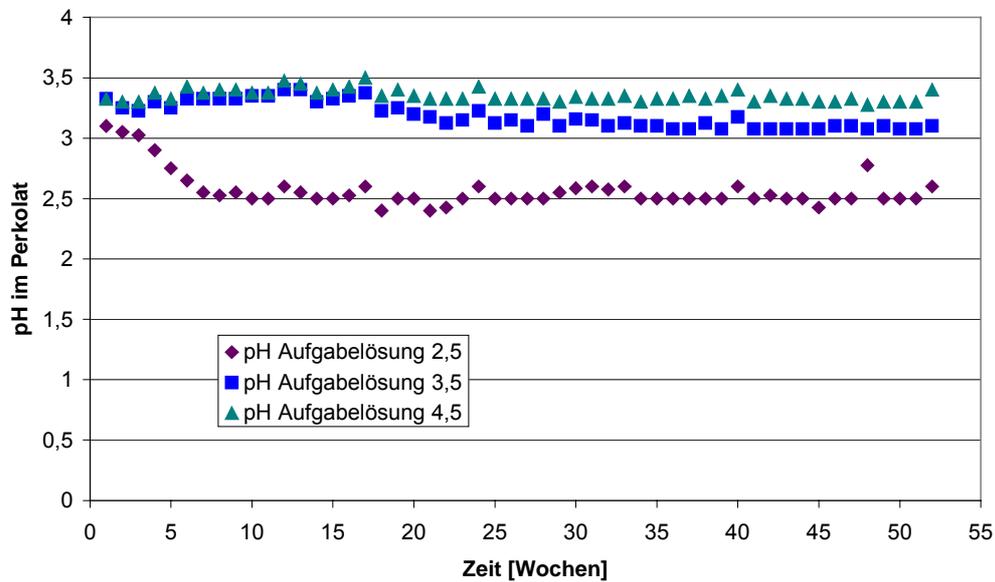


Abbildung 4-4: pH-Werte der Perkolate unter Buche

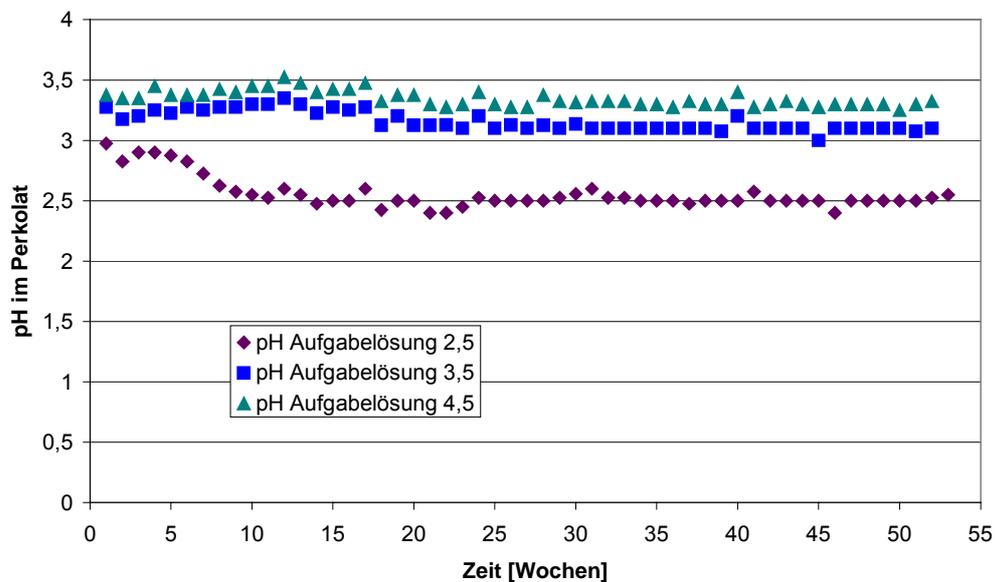
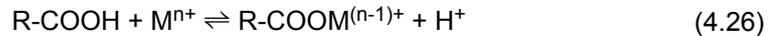


Abbildung 4-5: pH-Werte der Perkolate unter Kiefer

In erster Linie werden die pH-Werte über Sorptions- und Austauschprozesse der Schwermetalle gesteuert. Ein Absinken der pH-Werte bei Aufgabelösungen von 4,5 und 3,5 auf 3,3 bzw. 3,1

wird durch die Freisetzung von Protonen aus den Böden bedingt. Die aufgegebenen Schwermetall-Kationen binden zum Teil an undissoziierte Säuren (vorwiegend organische Humin- und Fulvosäuren) unter Bildung von Metall-Huminstoff-Komplexen. In diesem Prozess setzen die Säuren Protonen frei:



Eine pH-Absenkung von 4,5 auf 3,3 entspricht einer Menge an ausgetauschten Protonen von $4,7 \cdot 10^{-4}$ mol pro Liter Lösung und eine pH-Änderung von 3,5 auf 3,1 entsprechend $4,8 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Bei der Aufgabelösung mit pH 2,5 werden vermutlich ähnlich große Mengen an Metallionen durch Sorption an organischer Substanz unter gleichzeitiger Freisetzung von Protonen gebunden. Allerdings entspräche eine Erhöhung der Protonenkonzentration um $4,8 \cdot 10^{-4}$ mol/L einer nur geringen pH-Änderung von 2,5 auf 2,44, welche außerhalb der Messgenauigkeit von pH-Messungen liegt.

Der Gesamtgehalt an aufgegebenen Metallkationen beträgt $4,1 \cdot 10^{-4}$ mol/L (siehe Kap. 3.2.7). Ein Vergleich der Zahlenwerte für ausgetauschte Protonen und aufgegebene Gesamtmengen an Metallkationen erlaubt unter Berücksichtigung der Ionen-Ladung bzw. der Metallionenäquivalente eine **grobe Abschätzung** der organisch gebundenen Anteile an Metallen. Die Menge der freigesetzten Protonen übersteigt die Menge an aufgegebenen zwei- und dreiwertigen Metallkationen, so dass anzunehmen ist, dass unter Berücksichtigung der Elektroneutralitätsbedingung, ein nicht unerheblicher Teil der Metallionen an organische Säuren bindet.

4.3.2 Durchbruchkurven

4.3.2.1 pH 4,5 und 3,5

In Abbildung 4-6 bis Abbildung 4-9 finden sich die relativen Konzentrationsänderungen der Metalle und des DOC, aufgetragen über die Perkolationsdauer, der Versuchsvarianten Buche und Kiefer bei pH-Werten der Aufgabelösungen von 4,5 und 3,5.

Das Verhalten der Metalle und die Entwicklung des DOC in den unterschiedlichen Böden bei pH-Werten von 4,5 und 3,5 unterscheidet sich nur geringfügig. Der **DOC** in den Perkolaten beträgt zu Versuchsbeginn bis zu 500 mg C/L und fällt dann exponentiell ab, bis er, unabhängig von der Versuchsvariante, nach 10-20 Wochen nahezu konstant bei Werten zwischen 30 und 50 mg/L bleibt, was typischen Gehalten von Waldbodensickerwässern entspricht (*Schachtschabel* 1998).

Obwohl sich die Perkolate in den verschiedenen pH-Varianten in der Farbtiefe unterscheiden (pH 2,5 am hellsten, pH 4,5 am dunkelsten, siehe Abbildung 3-1), entwickeln sich die **DOC**-Werte nicht erkennbar unterschiedlich. Hohe DOC-Werte zu Versuchsbeginn zeigen, dass ein beträchtlicher Teil an organischen Stoffen in den Bodensäulen durch die Aufgabelösung herausgelöst werden. Nach kurzer Zeit stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Auflösung und Resorption löslicher organischer Substanzen an mineralischen Bodenkomponenten ein, wie es auch im Waldboden vorliegt. Nach dieser Zeit kann also das Geschehen in der Natur relativ gut mit ungestörten Bodensäulen simuliert werden.

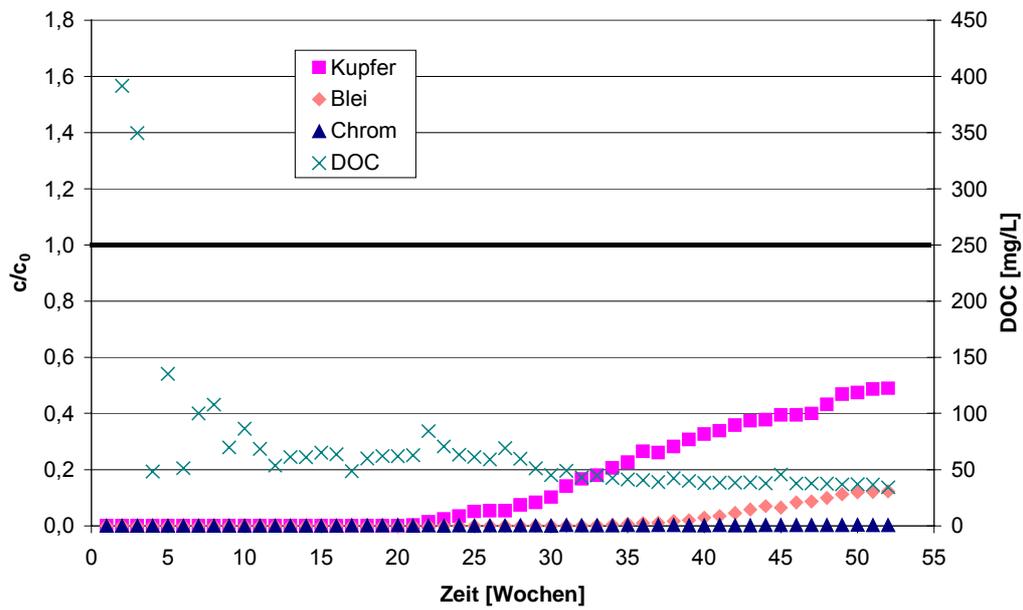


Abbildung 4-6: Relative Konzentrationsänderungen von Blei, Kupfer, Chrom und DOC im Perkolat unter Bucheböden bei pH 4,5

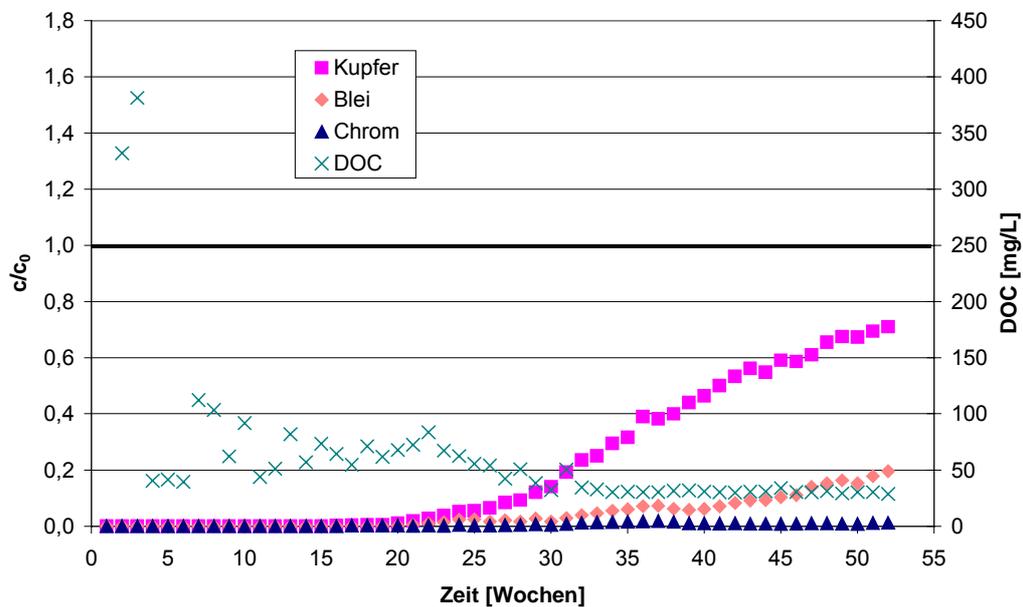


Abbildung 4-7: Relative Konzentrationsänderungen von Blei, Kupfer, Chrom und DOC im Perkolat unter Kieferböden bei pH 4,5

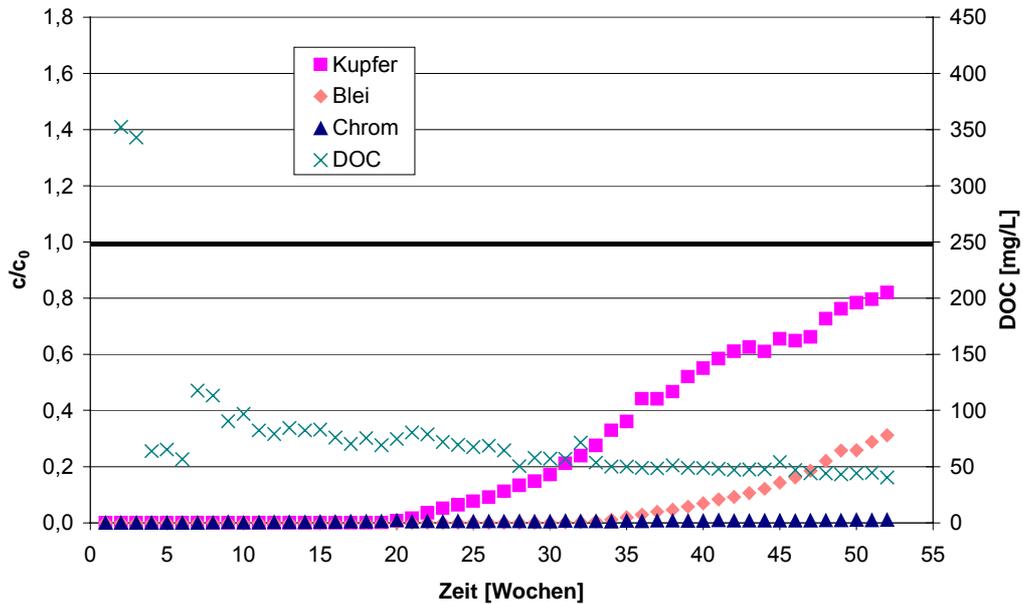


Abbildung 4-8: Relative Konzentrationsänderungen von Blei, Kupfer, Chrom und DOC im Perkolat unter Bucheboden bei pH 3,5

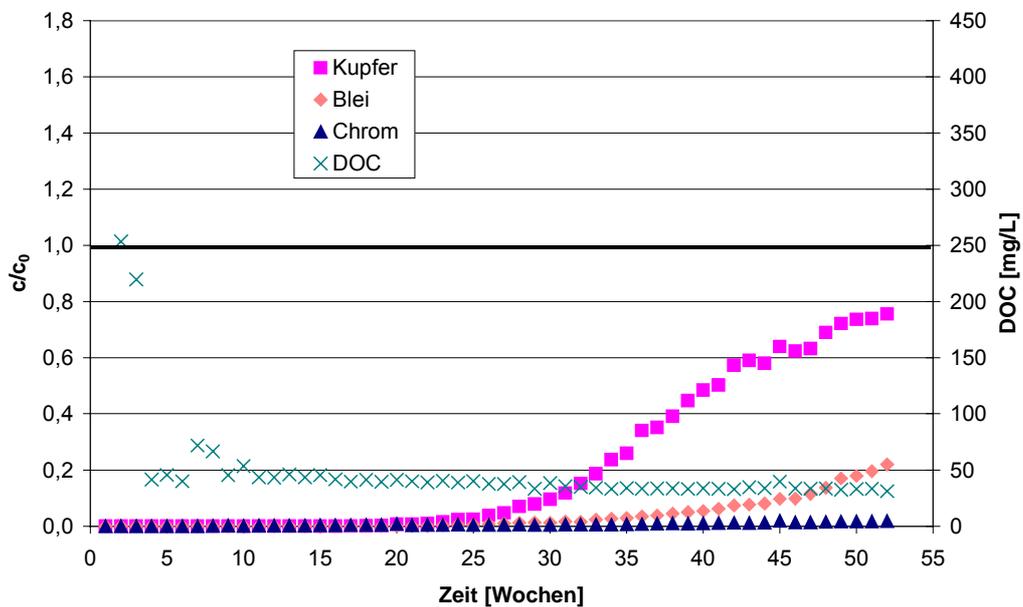


Abbildung 4-9: Relative Konzentrationsänderungen von Blei, Kupfer, Chrom und DOC im Perkolat unter Kieferboden bei pH 3,5

Die Konzentrationen von **Kupfer** im Perkolat liegen bis zur 20. Woche unterhalb der Bestimmungsgrenze, steigen anschließend langsam und stetig und nähern sich der Konzentration der Aufgabelösungen (c_0) an. Der Anstieg der Konzentrationen ist in der Variante

pH 4,5 etwas schwächer als bei 3,5, in der die Form der Kurven eher typischen Durchbruchkurven (siehe Abbildung 2-7) entsprechen. Ein vollständiger Durchbruch ($c/c_0=1$) ist nicht zu beobachten. In der Versuchsvariante pH 4,5 steigen die relativen Kupferkonzentrationen auf 0,5 bis 0,7 und in Versuchsvariante pH 3,5 auf etwa 0,8. Höhere Konzentrationen im Perkolat bedeuten eine geringere Rückhaltung der Metalle im Boden. Je höher der pH-Wert der Aufgabelösungen, desto mehr Kupfer wird in den Böden zurückgehalten.

Bleikonzentrationen in den Perkolaten liegen zwischen den Wochen 30 und 40 über der Bestimmungsgrenze und steigen langsam an. Unterschiede zwischen Kiefer- und Bucheboden sind kaum auszumachen. Nach 52 Wochen wird eine maximale relative Konzentration von $c/c_0 = 0,3$ erreicht. Die Steigungen scheinen in etwa denen des Kupfers zu entsprechen.

Chrom wird in allen Böden dieser Versuchsvarianten nahezu vollständig zurückgehalten und ist im Perkolat nicht, bzw. nur in sehr geringen Konzentrationen nachweisbar.

Wie bereits erwähnt, ist der pH-Wert ein entscheidender sorptionsbestimmender Parameter in Böden. Obwohl in diesem Fall die pH-Werte der Aufgabelösungen unterschiedlich sind, stellt sich in der Bodensäule auf Grund von Austauschprozessen ein pH-Wert ein, der dem pH-Wert der Perkolate entspricht. Diese unterscheiden sich in den pH-Varianten 3,5 und 4,5 nur unerheblich. Folglich herrscht in den unterschiedlichen Bodensäulen nach kurzer Zeit ein ähnliches Sorptions-Milieu. Daher sind auch keine merklichen Unterschiede im Durchbruchverhalte der Metalle zu beobachten.

Auch lässt sich kein Unterschied der Sorptionseigenschaften der unterschiedlichen Bodentypen unter diesen Bedingungen erkennen. Im nächsten Abschnitt werden die Durchbruchkurven der Versuchsvariante pH 2,5 dargestellt, in denen deutliche Unterschiede zwischen den Bodentypen erkennbar sind.

4.3.2.2 pH 2,5

In Abbildung 4-10 und Abbildung 4-11 sind die Durchbruchkurven der Metalle und die Änderung der DOC-Werte bei einer Aufgabelösung von pH 2,5 dargestellt. Die Änderungen der DOC-Werte im Versuchverlauf sind bei pH 2,5 nahezu identisch mit denen der Versuche bei pH 3,5 und 4,5.

Bei pH 2,5 unter Bucheboden (Abbildung 4-10) brechen die Metalle Blei und Kupfer vollständig durch, Chrom nur teilweise. Die Veränderungen der Konzentrationsprofile verlaufen in unterschiedlichen Phasen.

Der **Kupfer**durchbruch beginnt ab Woche 10. Die Konzentration im Perkolat steigt stark an, bis c_0 erreicht ist (Woche 19). Nach kurzer Stagnation der Werte steigt die Konzentration über c_0 , und zwar zur gleichen Zeit, in der auch die **Bleikonzentration** stark ansteigt. Bis zur Woche 28 steigen beide Kurven weiter an, bis sie ein Maximum erreicht haben ($c/c_0 = 1,15$ bei Kupfer und $c/c_0 = 0,8$ für Blei). Anschließend gehen die Konzentrationen beider Metalle wieder zurück, bis zur Woche 32, ab der erneut ein starker Anstieg von Blei- und Kupferkonzentrationen zu verzeichnen ist. Ab diesem Zeitpunkt ist auch **Chrom** im Perkolat nachzuweisen. Es folgt eine Phase, in der die Konzentrationen aller drei Metalle deutlich steigen, bis zu Maximalwerten von $c/c_0 = 1,5$ für Blei und Kupfer, und $c/c_0 = 0,2$ für Chrom. Im Anschluss folgt eine Phase des

Rückgangs der Blei- und Kupferkonzentrationen, verbunden mit einer Stagnation für Chrom und eine weitere Phase des Anstiegs aller drei Konzentrationen. Chrom erreicht einen Maximalwert von $c/c_0 = 0,35$.

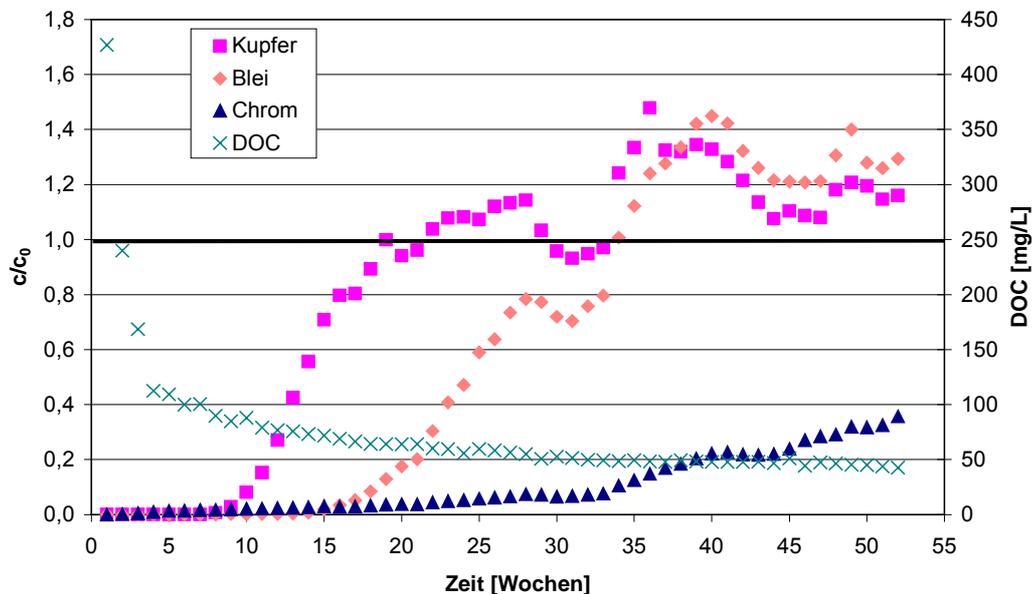


Abbildung 4-10: Relative Konzentrationsänderungen von Blei, Kupfer, Chrom und DOC im Perkolat unter Bucheboden bei pH 2,5

Sorption und Durchbruch der Metalle verlaufen synchron in verschiedenen Phasen. In der ersten Phase ist die Sorptionskapazität der Bodensäulen für Kupfer überschritten. Die Konzentration von Cu im Perkolat steigt dann sprunghaft an, bis sie den Wert der Aufgabelösung erreicht hat ($c/c_0 = 1$). In der nächsten Phase wird die Sorptionskapazität für Blei überschritten. Während Blei dadurch in tiefere Bodenschichten gelangt, wird Kupfer remobilisiert, so dass die relative Konzentration von Kupfer > 1 wird. Dies ist ein Zeichen für Konkurrenzeffekte, die zu Desorption und Remobilisierung von Metallen führt (siehe Kap. 2.5). In der darauffolgenden Phase werden andere, weniger spezifische Sorptionsplätze besetzt, so dass die Konzentrationen im Perkolat wieder abnehmen. Anschließend folgen zwei Phasen der chrominduzierten Remobilisierung von Blei und Kupfer. Deutlich steigen die relativen Konzentrationen von Blei und Kupfer über eins, während Chrom verstärkt durchbricht. Die Konkurrenz von Chrom zu Blei und Kupfer ist sehr viel stärker ausgeprägt ($c/c_0 > 1,4$) als die Konkurrenz zwischen Blei und Kupfer zu Beginn der Perkolation ($c/c_0 > 1,1$). Die chrominduzierte Desorption verläuft in zwei Phasen, was bedeutet, dass auch hier unterschiedliche Sorptionsplätze, die auch zu einer Bodenkomponente gehören können, wie z.B. Fulvo- und Huminsäuren in der organischen Phase, nacheinander erschöpft sind.

Die Konkurrenz zwischen Kupfer und Blei kann durch den molaren Überschuss an Kupfer und unterschiedlicher thermodynamischer Stabilität der Metall-Huminstoff-Komplexe hervorgerufen werden. Sehr viel einleuchtender kann die Dominanz von Chrom gegenüber Blei und Kupfer

erläutert werden. Ist die Sorptionskapazität einer Bodenkomponente ausgeschöpft, stehen die Metallkationen einer nur noch geringen Anzahl freier Sorptionsplätze gegenüber. Das Verhältnis zwischen Adsorbat und Adsorbentien wird größer. Dadurch verschieben sich Gleichgewichtsreaktionen. Da Komplexe des Chroms kinetisch inert sind, können einmal gebildete Chrom-Komplexe, seien es Komplexe mit Huminstoffen oder Oxiden, keinen Ligandenaustausch eingehen. Die gebildeten Komplexe bleiben stabil, während die des Bleis und Kupfers ständigem Ligandenaustausch unterliegen. Die Gleichgewichte zwischen De- und Adsorption von Blei und Kupfer verschieben sich in Richtung Desorption, so dass diese Metalle remobilisiert werden. Blei und Kupfer werden reversibel gebunden, Chrom irreversibel.

Die Konzentrationsentwicklung der Metalle unter den Kiefersäulen (Abbildung 4-11) verläuft ebenfalls in mehreren Phasen, die später beginnen und anders verteilt sind.

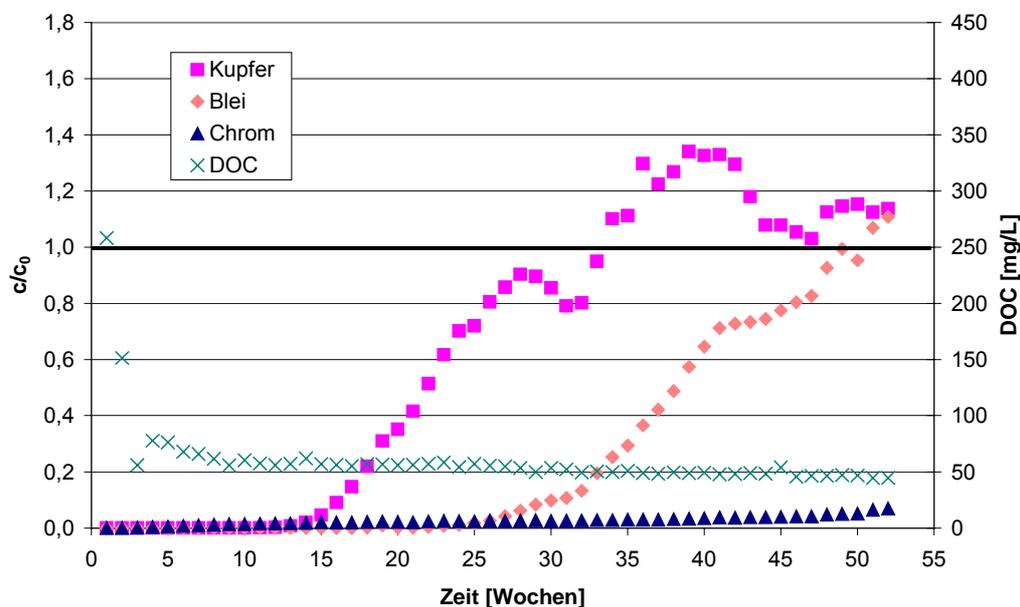


Abbildung 4-11: Relative Konzentrationsänderungen von Blei, Kupfer, Chrom und DOC im Perkolat unter Kieferboden bei pH 2,5

Kupfer bricht deutlich ab Woche 15 durch, erreicht einen Maximalwert von $c/c_0 = 0,9$, zeigt anschließend einen Rückgang, wie oben, und eine weitere Steigerung bis $c/c_0 = 1,35$, die zeitlich verbunden ist mit einem steilen Durchbruch von **Blei** (ab Woche 30). Nach Erreichen des Maximums ist ein weiterer Rückgang von Kupfer mit gleichzeitiger Abschwächung der Steigung des Bleidurchbruchs zu erkennen. **Chrom** zeigt sich nur in sehr niedrigen Konzentrationen am Ende des Versuches und hat scheinbar keinen Einfluss auf das Verhalten der anderen Metalle.

Die Konzentrationen von Blei und Kupfer verlaufen auch hier nicht unabhängig voneinander. Die bleiinduzierte Verdrängung von Kupfer von seinen Sorptionsplätzen ist in diesem Boden stärker ausgeprägt ($c/c_0 = 1,35$) als im Bucheboden ($c/c_0 = 1,1$). Vermutlich liegt das daran, dass im Bucheboden der Einfluss des Chroms diesen Effekt überdeckt, während Chrom im

Kieferboden keinen Einfluss hat. Hier sind noch ausreichend Sorptionsplätze für Chrom vorhanden und es liegt keine Konkurrenzsituation vor.

Für beide Böden gilt, dass das Durchbruchverhalten der Metalle unabhängig vom DOC-Verlauf ist. Ein Austausch von Kupfer und Blei durch Chrom an Bindungsstellen unlöslicher organischer Substanzen ist nicht mit einer zusätzlichen Freisetzung von Protonen verbunden. Folglich wird der pH-Wert in den Perkolaten durch Verdrängung ebenfalls nicht beeinflusst.

Das relative Aufnahmevermögen der Böden für die aufgegebenen Metalle kann direkt aus den Durchbruchkurven entnommen werden, ist in allen Versuchsvarianten gleich und lässt sich für die untersuchten Metalle in folgender Reihenfolge darstellen: **Cr >> Pb > Cu**.

4.3.3 Beladungskurven

4.3.3.1 Summenkurven pH 2,5

Die Durchbruchkurven bei pH 2,5 zeigen für die Metalle Blei und Kupfer zum Ende der Perkolation eine deutliche Desorption ($c/c_0 > 1$). Chrom wird gleichzeitig adsorbiert ($c/c_0 < 1$). Die folgende Abbildung 4-12 stellt die gesamten sorbierten Mengen der Metalle Blei, Kupfer und Chrom als Summe (S in mmol/kg TS) über den Versuchsverlauf für die beiden Bodentypen dar. Es soll geprüft werden, ob in der Bilanz aller Metalle De- oder Adsorption überwiegt.

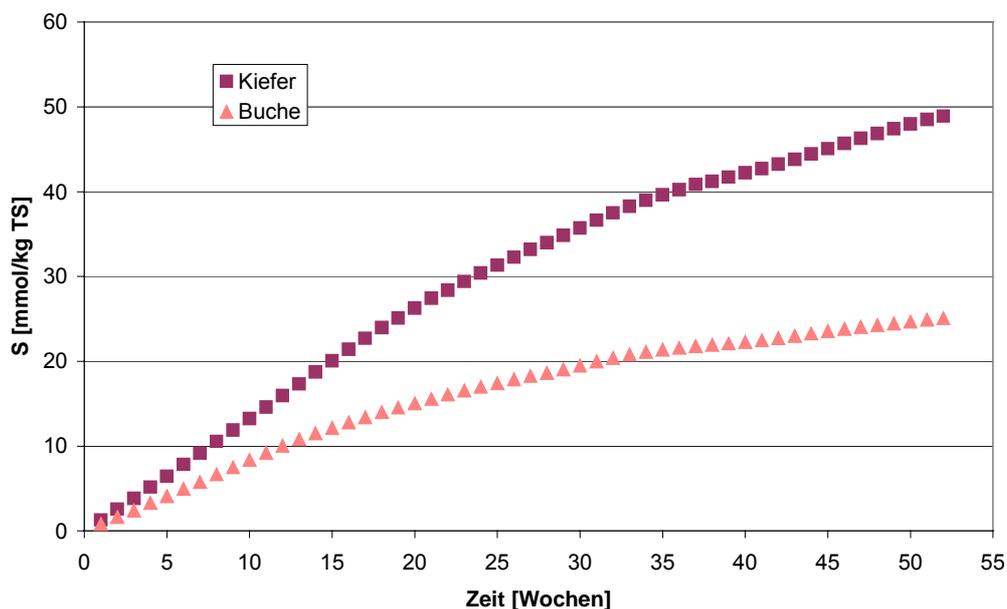


Abbildung 4-12: Beladungen der Böden mit Blei, Kupfer und Chrom bei pH 2,5

Beide Beladungskurven sind streng monoton steigend. Daraus kann man folgern, dass auch in Phasen der Remobilisierung von Kupfer und Blei in der Summe eine Adsorption vorliegt. Es wird also mehr Chrom adsorbiert als Kupfer und Blei desorbiert werden. Die Adsorption von Chrom übersteigt die der Desorption von Kupfer und Blei, so dass Chrom zum einen um

Sorptionsplätze konkurriert, gleichzeitig aber auch an Sorptionsplätze bindet, an denen keine Konkurrenz mit Blei und Kupfer vorliegt.

Beide Kurven nähern sich einem bodencharakteristischen maximalen Wert für S, welcher der maximalen Sorptionskapazität der Böden für alle drei Metalle gesamt entspricht. Ab dieser Beladung ist der Boden mit Schwermetallen gesättigt. Vollständige Sättigung ist allerdings für keinen der beiden Böden im Versuchsverlauf erreicht. Deutlich erkennt man bereits hier, dass der Kieferboden in der Lage ist, etwa die doppelte Menge an Schwermetallen insgesamt zu binden, wie der Bucheboden.

Welchen Mengen an einzelnen Metallen jeder Boden sorbieren kann, wird aus den folgenden Einzelementbeladungskurven für die pH-Werte 4,5, 3,5 und 2,5 deutlich.

4.3.3.2 Einzelement-Beladungen pH 4,5 und 3,5

Es folgen die Einzelement-Beladungskurven der Buche- und Kiefersäulen bei Aufgabelösungen mit pH 4,5 und 3,5 (Abbildung 4-13 bis Abbildung 4-16).

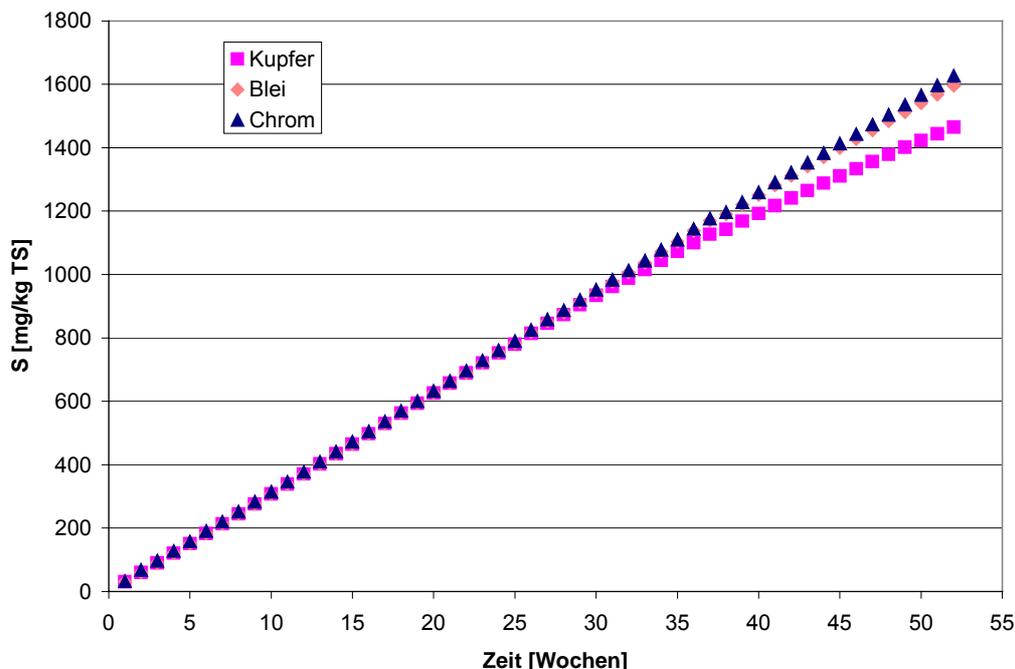


Abbildung 4-13: Einzelement-Beladungskurven für Bucheboden bei pH 4,5

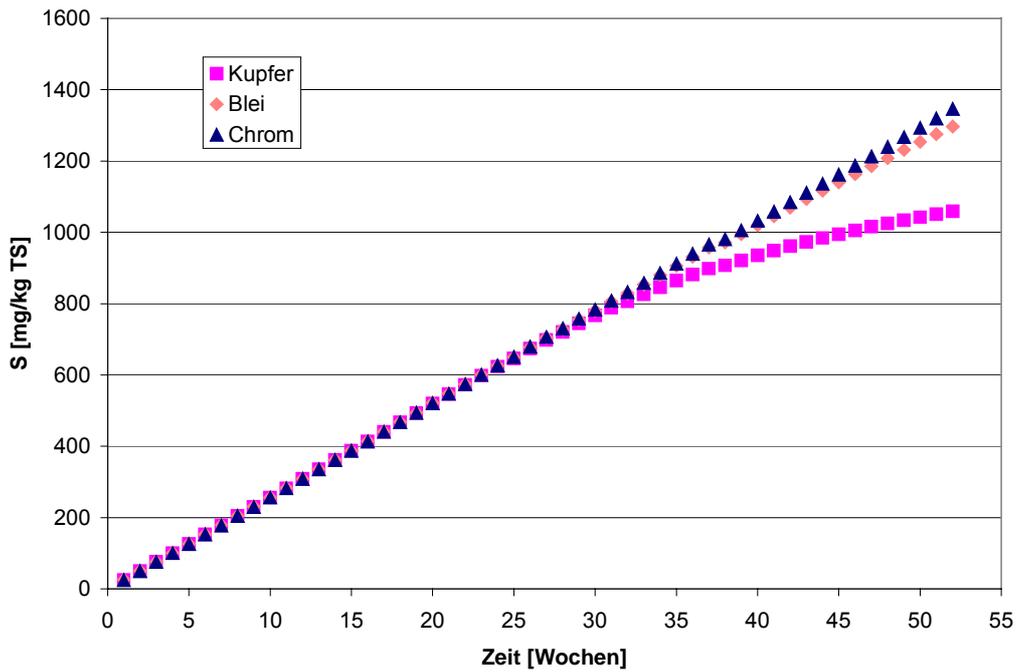


Abbildung 4-14: Einzelement-Beladungskurven für Kieferboden bei pH 4,5

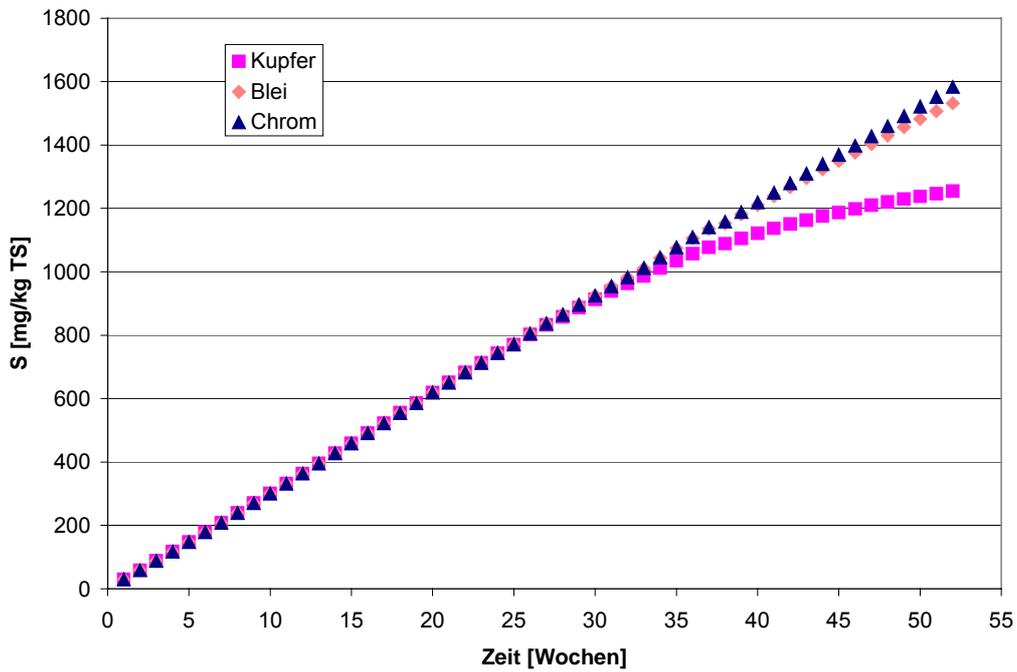


Abbildung 4-15: Einzelement-Beladungskurven für Bucheboden bei pH 3,5

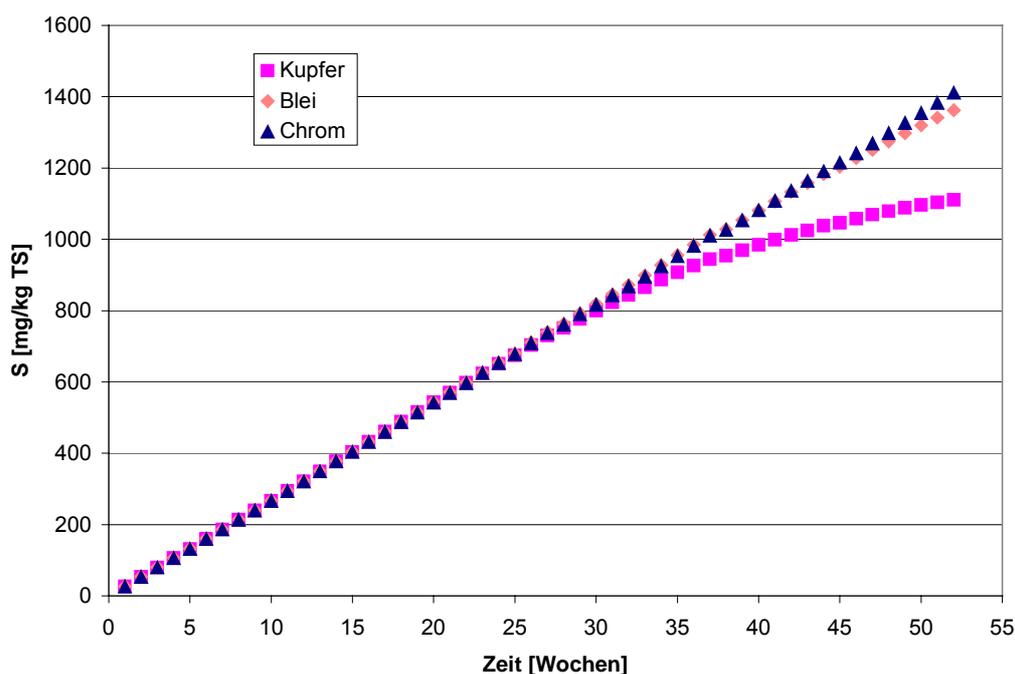


Abbildung 4-16: Einzelement-Beladungskurven für Kieferboden bei pH 3,5

Die Einzelement-Beladungskurven verlaufen, bedingt durch die Ähnlichkeit der Durchbruchkurven, nahezu identisch. Da Chrom und Blei nicht durchgebrochen sind, steigen die Beladungskurven nahezu linear an. Es lassen sich keine maximalen Sorptionskapazitäten bestimmen. Durch den beginnenden Durchbruch von Kupfer kann durch Extrapolation der Beladungskurven auf eine maximale Sorptionskapazität geschlossen werden, die bei pH 3,5 am Bucheboden etwa 1200 mg/kg TS und am Kieferboden etwas höher bei ca. 1300 mg/kg TS liegt.

4.3.3.3 Einzelement-Beladungen pH 2,5

Im folgenden sind die Einzelement-Beladungskurven der Buche- und Kiefersäulen bei Aufgabelösungen mit pH 2,5 dargestellt (Abbildung 4-17 und Abbildung 4-18).

Die Beladungskurven der Versuchsvariante pH 2,5 erlauben die Ermittlung der maximalen Sorptionskapazitäten für Kiefer- und Bucheboden für die Metalle Blei und Kupfer bei Simultanbeladung. Diese entsprechen den maximal erreichten Werten für S in den Diagrammen. Der Bucheboden kann **550 mg/kg TS Blei** und **300 mg/kg TS Kupfer** zurückhalten. Der Kieferboden hält **1300 mg/kg TS Blei** und **750 mg/kg TS Kupfer** und damit mehr als die doppelten Mengen zurück. Sorptionskapazitäten für Chrom können mangels Durchbruch nicht angegeben werden, liegen aber deutlich über den Werten von Kupfer und Blei, da die Beladungskurven für Chrom weiter ansteigen.

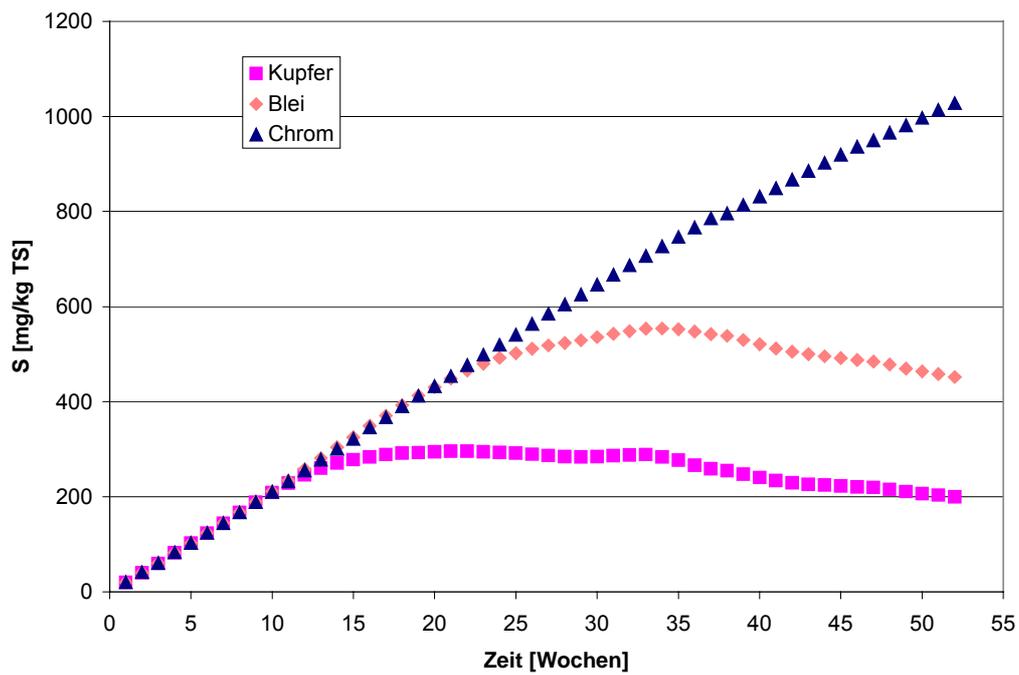


Abbildung 4-17: Einzelelement-Beladungskurven für Bucheboden bei pH 2,5

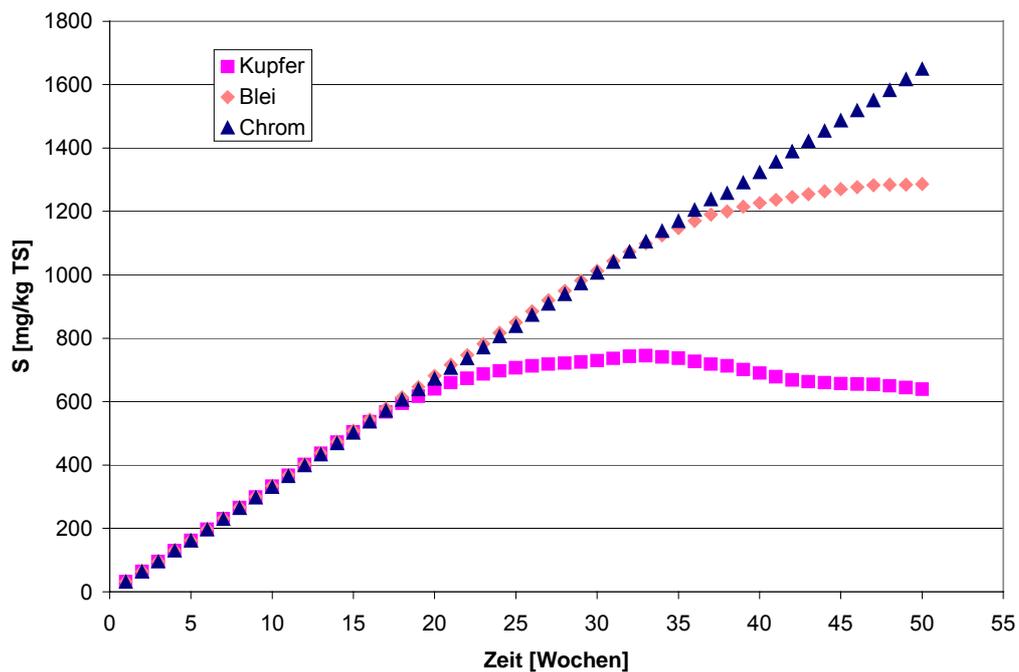


Abbildung 4-18: Einzelelement-Beladungskurven für Kieferboden bei pH 2,5

Zusammenfassen kann man die Ergebnisse des Säulenexperiments folgendermaßen: In den ungestörten Bodensäulen wird Chrom bei allen pH-Werten und beiden Böden nahezu vollständig zurückgehalten. Es findet kein vollständiger Durchbruch statt. Bei pH-Werten von 4,5 und 3,5 findet ein beginnender Durchbruch von Blei und Kupfer statt, bei pH 2,5 ist dieser Durchbruch vollständig. Als erstes Element bricht Kupfer durch, anschließend Blei. Ordnet man

die Metalle in der Reihenfolge der Mengen, in der sie in den Böden zurückgehalten werden, so kommt man zur folgender Reihenfolge der Sorptionsgrade: **Cr > Pb > Cu**. Dieses Verhalten der Metalle unter dynamischen Bedingungen soll nun verglichen werden mit dem Verhalten unter Batch-Bedingungen.

4.4 Verhalten der Metalle unter Batch-Bedingungen

4.4.1 Darstellung der Isothermen

4.4.1.1 pH 3,5

Es folgen die Sorptionsisothermen für Blei, Kupfer und Chrom an Buche- und Kieferböden bei einem pH-Wert der eingesetzten Lösungen von 3,5 (Abbildung 4-19 und Abbildung 4-20).

Die Verteilung der Metalle Blei, Kupfer und Chrom zwischen Lösung und Bodenfestphase im Batch-Experiment lässt bei einem pH-Wert der eingesetzten Lösungen von pH 3,5 keinen Unterschied zwischen den Bodenvarianten erkennen. Form und Position der Isothermen zueinander sind bei beiden Böden gleich.

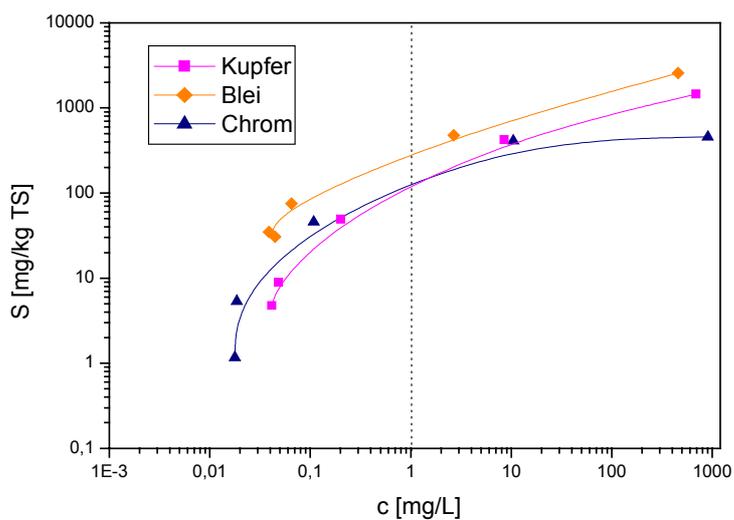


Abbildung 4-19: Sorptionsisothermen Bucheboden bei pH 3,5

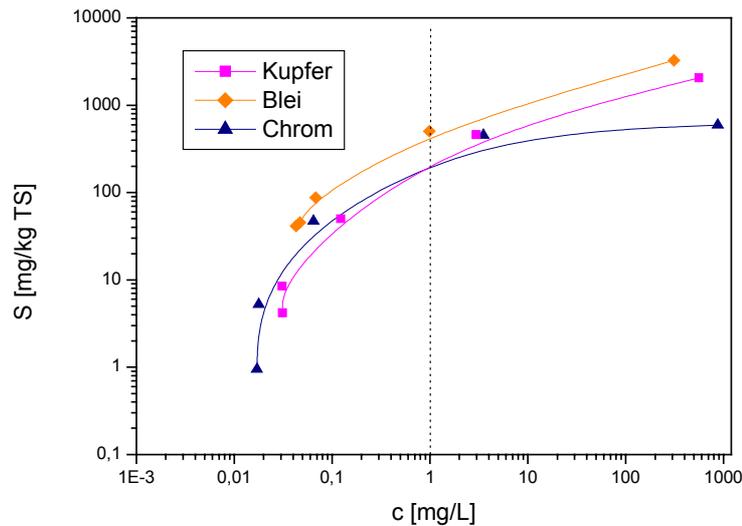


Abbildung 4-20: Sorptionsisothermen Kieferboden bei pH 3,5

Die Isothermen für **Blei** liegen oberhalb der von Kupfer und Chrom, d.h. es wird bei gleicher Lösungskonzentration mehr Blei an der Festphase sorbiert.

Die Isothermen von **Kupfer** und **Chrom** steigen zu Beginn nahezu parallel zur Y-Achse an und haben anschließend einen flacheren Verlauf, wobei die Isothermen einen Schnittpunkt nahe $c = 1$ liefern. Nach *Slajko* (1985) kann die Steigung der Isothermen (N) als relativer Indikator für die Affinität der Metalle zu bestimmten Bodenkomponenten aufgefasst werden. Demnach deuten die sehr großen Steigungen bei geringen Ausgangskonzentrationen auf eine hohe Affinität und damit sehr spezifische Bindungsformen von Kupfer und Chrom hin. Bei höheren Beladungen findet ein Übergang von spezifischer zu unspezifischer Sorption geringerer Affinität statt, welcher bei Kupfer und Chrom unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Im Vergleich dazu findet die Sorption von Blei mit einer annähernd gleichen Affinität statt.

Die Reihenfolge der Sorptionsgrade ist bei geringen Beladungen **Pb > Cr > Cu** und bei hohen Beladungen **Pb > Cu > Cr**, und ist in keinem Fall mit der Reihenfolge der Sorptionsgrade im Säulenexperiment in Einklang zu bringen.

4.4.1.2 pH 2,5

Senkt man den pH-Wert der eingesetzten Lösungen von 3,5 auf 2,5, so findet man in der Verteilung der Metalle weder am Kiefer- noch am Bucheboden einen deutlichen Unterschied (Abbildung 4-21 und Abbildung 4-22). Auch innerhalb dieser pH-Bereiche findet sich kein Unterschied im Verhalten der Metalle in den Böden. Leichte Abflachung der Steigungen der Isothermen am Bucheboden bei pH 2,5 bei geringen Beladungen sind zu bemerken, wobei beide Isothermen in diesem Bereich nahezu identisch verlaufen. Eine größere Steigung der Chrom-Isotherme bei höheren pH-Werten kann mit der größeren Menge vorliegender Chrom-Hydroxo-Komplexe erklärt werden, die eine höhere Affinität zu den meisten Bodenkomponenten besitzen. Die Reihenfolge der Sorptionsgrade lässt sich im Prinzip wie oben zusammenfassen zu **Pb > Cr ≥ Cu** bei geringen Beladungen und **Pb > Cu > Cr** bei hohen Beladungen.

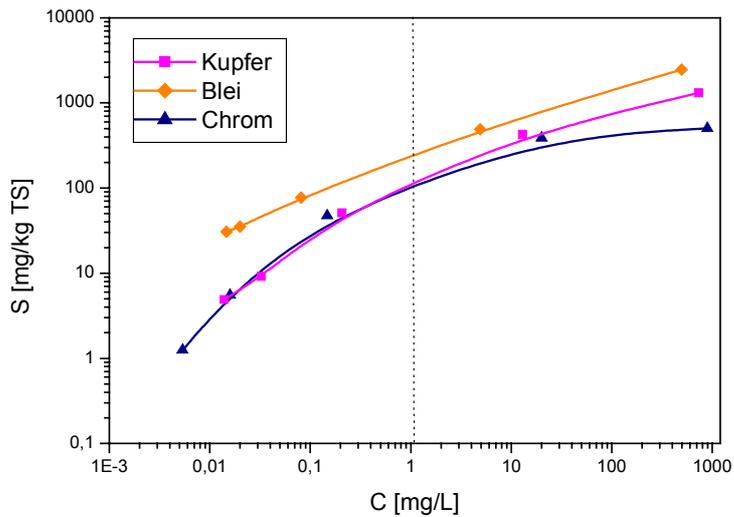


Abbildung 4-21: Sorptionsisothermen Bucheboden bei pH 2,5

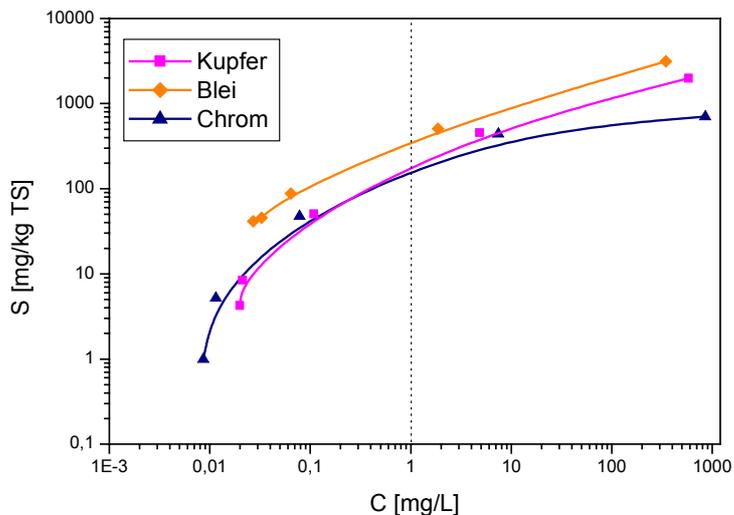


Abbildung 4-22: Sorptionsisothermen Kieferboden bei pH 2,5

Im Säulenexperiment ist der Sorptionsgrad von Chrom(III) größer als der von Blei(II) und Kupfer(II). Im Gegensatz dazu ist im Batch-Experiment die Sorption von Blei am ausgeprägtesten was zu einer Umkehrung der Reihenfolge der Sorptionsgrade führt. Eine Erklärung für dieses Phänomen sollen die folgenden Untersuchungen liefern.

4.4.2 Zeitabhängigkeit der Sorption im Batch-Versuch

Die Ergebnisse aus den Säulen- und Batch-Experimenten hinsichtlich der Sorptionsgrade der Metalle legen es nahe, die Geschwindigkeit der Sorptions-Reaktionen im Batch-Experiment genauer zu untersuchen, denn ein entscheidender Unterschied zwischen den

Untersuchungsmethoden liegt in der Dauer des Kontaktes zwischen Bodensubstrat und Metallionen.

Exemplarisch soll im folgenden die Entwicklung der Lösungskonzentrationen im Batch-Experiment über einen Zeitraum von 28 Tagen am Kiefernboden bei pH 2,5 und Ausgangskonzentrationen von $c_0 = 10,0$ und $c_0 = 100,0$ mg/L dargestellt werden (Abbildung 4-23 und Abbildung 4-24).

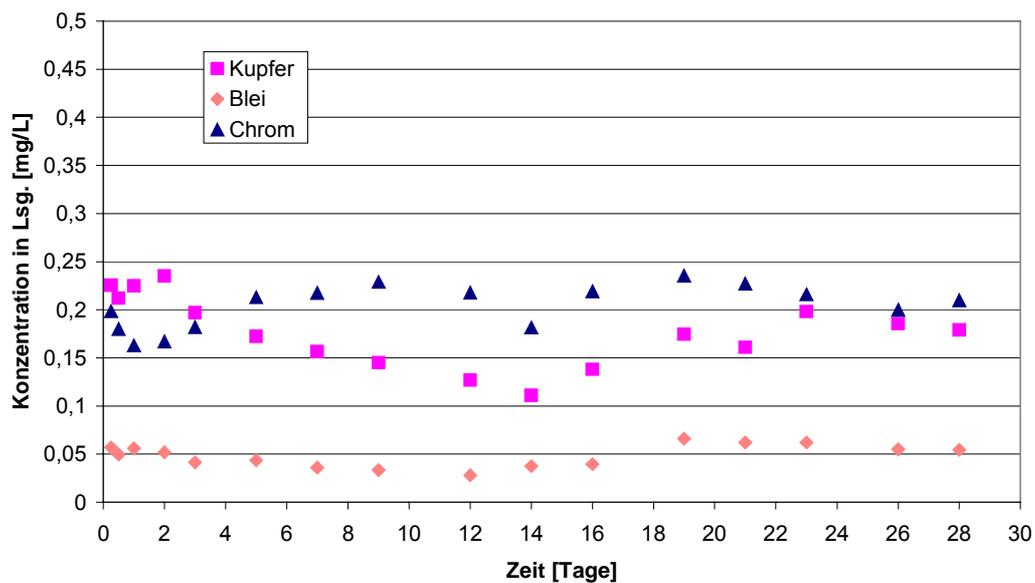


Abbildung 4-23: Konzentrationsänderungen von Blei, Kupfer und Chrom am Kiefernboden bei einer Ausgangslösung mit $c_0 = 10,0$ mg/L bei pH 2,5

Werden die Mischproben mit einer Lösung, die 10 mg/L Pb(II), Cu(II) und Cr(III) bei pH 2,5 enthält, über eine längere Zeit überkopf geschüttelt, so stellt sich scheinbar nach einer kurzen Zeit ein Gleichgewicht zwischen den ablaufenden Reaktionen ein. Die Konzentration von Blei bleibt nahezu konstant. Geringe Schwankungen liegen im Bereich der Messgenauigkeit. Blei wird am stärksten sorbiert, wodurch die Konzentration in Lösung am geringsten ist. Die Konzentrationen von Kupfer und Chrom in Lösung liegen jeweils zwischen 0,15 und 0,25 mg/L, ändern sich aber nur gering. Über den gesamten Zeitraum von 28 Tagen ist der Sorptionsgrad von Blei am höchsten. Die Sorptionsgrade von Kupfer und Chrom liegen entsprechend darunter und sind mit den Sorptionsisothermen vergleichbar.

Wird die Bodenprobe über 28 Tage mit 100 mg/L Schwermetalllösung behandelt, so ergibt sich ein anderes Bild (Abbildung 4-24). Der Sorptionsgrad des **Chroms** liegt bei der ersten Probenahme nach einer Schüttelzeit von 6 Stunden bei lediglich 30 % ($c = 30$ mg/L, $c_0 = 100$ mg/L) und steigt im zeitlichen Verlauf stark an, was zu einer starken Abnahme der Lösungskonzentration führt. Zwischen der Probenahme nach 12 und nach 24 Stunden übersteigt der Sorptionsgrad von Chrom den des Kupfers. Nach 9 Tagen sind die Konzentrationen von Chrom und Blei in Lösung und demnach auch die sorbierten Mengen der

Metalle gleich. Im weiteren Verlauf nimmt der Sorptionsgrad von Chrom noch weiter zu und erreicht nach etwa 14 Tagen einen konstanten Wert von 95 %. Werte für **Kupfer** schwanken zwischen 14 und 23 mg/L mit einer geringen Tendenz, mit zunehmender Versuchsdauer zu steigen. Werte für **Blei** liegen zu Beginn bei 5 mg/L und steigen im weiteren Verlauf auf 7 mg/L an. Demnach ist die Reihenfolge der Sorptionsgrade zu Beginn so, wie sie auch im Isothermen-Experiment ermittelt wurde: $Pb > Cu \geq Cr$ und nach 14 Tagen so, wie sie im Säulenexperiment vorliegt: $Cr > Pb > Cu$. Da sich die Konzentrationen nach etwa 14 Tagen nicht mehr deutlich ändern, haben sich wohl nach dieser Zeit die Gleichgewichte der sorptionsbestimmenden Reaktionen (Ad- und Desorption der Metalle an Tonmineralen, Oxiden und unlöslichen organischen Substanzen sowie Ad- und Desorption von löslichen organischen Substanzen und ihren Fragmenten an mineralischen Stoffen) eingestellt.

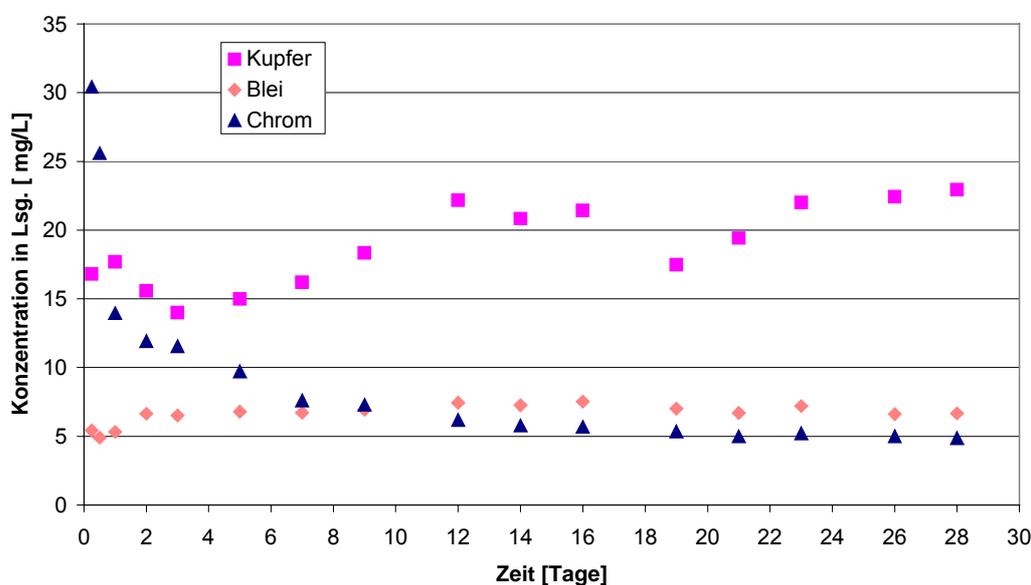


Abbildung 4-24: Konzentrationsänderung von Blei, Kupfer und Chrom am Kieferboden bei einer Ausgangslösung von $c_0 = 100$ mg/L bei pH 2,5

4.5 Vergleich der Ergebnisse aus Säule- und Batch-Experimenten

4.5.1 pH-abhängige Sorptionskapazitäten der Böden

Zunächst einmal sollen die Parameter verglichen werden, deren Aussage unabhängig von der Untersuchungsmethode ist.

Die Auswertung von Sorptionsisothermen, welche an die Freundlich-Isotherme angepasst werden können, erfolgt in der Regel über berechnete Freundlich-Konstanten (K_F), welche die sorbierte Menge Schwermetall bei einer Lösungskonzentration von 1 mg/L angeben (Welp 1998, Kukowski 1989). Die in dieser Arbeit ermittelten Sorptions-Isothermen weisen keine

lineare Abhängigkeiten auf, allerdings lassen sich die sorbierten Mengen bei $c = 1 \text{ mg/L}$ graphisch ermitteln. Auf diese Weise gewonnene K_F -Werte werden im folgenden verglichen mit Werten der Untersuchung von *Welp* (1998), welche unter anderen experimentellen Bedingungen nach OECD-Guideline 106 ermittelt wurden:

- Schütteldauer: 40 h
- Bodensubstrat: Ahe-Horizont eines Podsols, Baumbestand nicht angegeben
- Pb-, Cu- und Cr-Zugabe als Einzelement-Lösungen in der Nitratform
- pH = 3,12.

Die Bedingungen, unter denen die Werte (siehe Tabelle 4-2) ermittelt wurden, entsprechen also nahezu denen in dieser Untersuchung und können daher verglichen werden. Im Unterschied zu den hier ermittelten Isothermen wurde allerdings keine simultane Beladung der Böden vorgenommen, sondern mit Einzelement-Lösungen gearbeitet.

Aus den Einzelement-Beladungskurven, welche aus Durchbruchkurven an ungestörten Bodensäulen erhalten werden, können Werte für maximale Sorptionskapazitäten (S_{\max}) der Böden ermittelt werden (siehe Kapitel 4.3.3). Ein Vergleich von S_{\max} -Werten mit der Literatur ist nicht möglich, da diese mit der hier beschriebenen Methode noch nicht ermittelt wurden.

K_F - und S_{\max} -Werte der Böden sind für die eingesetzten Metalle und zwei pH-Varianten in Tabelle 4-2 zusammengestellt. Batch-Experimente konnten bei pH 4,5 nicht durchgeführt werden, Beladungsmaxima im Säulenexperiment unterscheiden sich zwischen pH 3,5 und 4,5 nicht. Folglich bleiben die pH-Varianten 2,5 und 3,5 zum Vergleich.

Tabelle 4-2: Maximale Sorptionskapazitäten aus dem Säulenexperiment (S_{\max}) und Freundlich-Parameter (K_F) aus den Batch-Experimenten und nach *Welp* (1998), (k.D.: kein Durchbruch erfolgt)

Parameter	Metall	Variante pH 3,5		Variante pH 2,5		nach <i>Welp</i> (1998)
		Buche	Kiefer	Buche	Kiefer	
S_{\max}	Kupfer	k.D.	k.D.	300	750	
	Blei	k.D.	k.D.	550	1300	
	Chrom	k.D.	k.D.	> 1000	> 1600	
K_F	Kupfer	110	200	95	170	30
	Blei	290	500	120	320	76
	Chrom	110	200	95	140	45

Unabhängig von der Untersuchungsmethode und der pH-Variante kann der **Kieferboden** mehr Blei, Kupfer und Chrom zurückhalten als der **Bucheboden**. Da der Kieferboden einen höheren C_{org} -Anteil und einen höheren Ton- und Schluffanteil besitzt, hat er eine größere spezifische Oberfläche. Nach *Schulte* (1991) korreliert die spezifische Oberfläche streng mit dem Sorptionsvermögen der Böden für Metalle. Die Quantität der Sorption wird folglich auch hier durch die spezifische Oberfläche des Bodens bestimmt.

Vergleicht man die **pH-Varianten 2,5 und 3,5**, so kann man auch hier, unabhängig von der Untersuchungsmethode, eine deutliche Tendenz erkennen. Da im Säulenexperiment bei pH 3,5 noch kein Durchbruch der Metalle stattgefunden hat, ist die Sorptionskapazität der Böden bei pH 3,5 größer als bei pH 2,5, wo Blei und Kupfer vollständig durchgebrochen sind. Die K_F -Werte im Batch-Experiment nehmen mit Abnahme des pH-Wertes ebenfalls ab. Mehrere Gründe sind für die Abnahme der sorbierten Mengen mit sinkendem pH-Wert verantwortlich:

- vorhandene H^+ -Ionen konkurrieren mit Metallionen um Sorptionsplätze,
- der Dissoziationsgrad der organischen Säuren nimmt mit fallendem pH ab,
- bei höheren pH-Werten sind mehr Hydroxokomplexe der Metalle vorhanden, die eine höhere Affinität zu Bodenkomponenten haben, und
- pH-abhängige Ladungen an Tonmineralen nehmen ab.

Ein Vergleich der ermittelten K_F -Werte mit Werten von *Welp* (1998) zeigt relativ gute Übereinstimmung, obwohl in dieser Arbeit die Böden simultan mit den drei Schwermetallen beladen wurden. Die in dynamischen Experimenten gefundenen vorliegenden Konkurrenzeffekte haben anscheinend keine großen Auswirkungen auf die Ermittlung von K_F -Werten.

4.5.2 Abhängigkeit der Sorptionsgrade einzelner Metalle von den Sorptions-Bedingungen

Nachdem der Einfluss des pH-Wertes auf die Sorption der Metallionen in Buche- und Kieferböden untersucht wurde, werden im folgenden die Abfolge der sorbierten Metalle unter dynamischen und statischen Bedingungen genauer betrachtet. Der Sorptionsgrad der Metallionen im Säulenexperiment wird durch die Abfolge, in der die Metalle durchbrechen, bestimmt. Der Sorptionsgrad im Batch-Experiment wird über die Lage der Isothermen bestimmt. Je höher eine Isotherme im S/c-Diagramm liegt, desto mehr Metall wird bei gleicher Lösungskonzentration sorbiert. Die in Tabelle 4-3 zusammengefassten Reihenfolgen der Sorptionsgrade gelten für alle untersuchten pH-Werte und Böden.

Tabelle 4-3: Reihenfolge der Sorptiongrade unter unterschiedlichen experimentellen Bedingungen

Methode	Lösungskonzentration	Zeit/Dauer	Sorptionsgrad
Säule	10 mg/L (Aufgabelösung)	364 d	Cr > Pb > Cu
Batch	< 1 mg/L (nach Sorption)	16 h	Pb > Cr > Cu
Batch	> 1 mg/L (nach Sorption)	16 h	Pb > Cu > Cr
Batch	10 mg/L (Aufgabelösung.)	14 d	Pb > Cu > Cr
Batch	100 mg/L (Aufgabelösung)	6 h	Pb > Cu > Cr
Batch	100 mg/L (Aufgabelösung)	14 d	Cr > Pb > Cu

Zunächst erkennt man, dass der Sorptionsgrad von Blei unabhängig von der Methode immer über dem des Kupfer liegt ($Pb > Cu$). Die thermodynamischen Stabilitäten der Metall-Huminstoff-Komplexe, welche für die beiden Metalle ähnlich, können dies nicht erklären. Allerdings bevorzugt Blei eine Bindung an höhermolekulare Huminstoffe, die stärker an

Tonmineralen gebunden werden als Huminstoffe mittlerer Molekülgröße, die von Kupfer bevorzugt werden und eine höhere Löslichkeit aufweisen. Auf diese Weise wird die Mobilität von Cu gegenüber Pb erhöht.

Auffällig ist das Verhalten von **Chrom**. In **ungestörten Bodensäulen** wird Chrom stärker zurückgehalten als Blei und Kupfer und zeigt lediglich in der pH-Variante Buche, pH 2,5, in der Blei und Kupfer vollständig durchgebrochen sind, ansatzweise einen Durchbruch. Nahezu die gesamte aufgegebene Menge an Chrom verbleibt in den Säulen. Die Beladungskurven steigen linear an und lassen keine Bestimmung von S_{\max} -Werten zu. Im Gegensatz dazu wird Chrom in **Batch-Experimenten** im gleichem Ausmaß sorbiert, wie Kupfer und die Sorption von Blei ist am ausgeprägtesten. Dies gilt für nahezu alle Batch-Varianten. Form und Lage der Isothermen von Chrom und Kupfer sind ähnlich. Die des Bleis liegen deutlich darüber. Diese Sorptionsreihenfolge im Batch-Experiment bei geringen Konzentrationen ($Pb > Cr > Cu$) findet sich auch in anderen Untersuchungen an Ah-Horizonten von Podsol-Böden mit Einzelelement-Lösungen (siehe Tabelle 4-2).

Die **Untersuchung der Zeitabhängigkeit der Sorption** im Batch-Experiment gibt Aufschluss über die Umkehrung der Sorptionsreihenfolge. Während in den Bodensäulen ausreichend Zeit zur Gleichgewichtseinstellung zwischen De- und Adsorption der Metalle vorhanden ist, wurde bei der Erstellung der Sorptionsisothermen nach OECD-Guideline vorgegangen, die eine Schütteldauer von 16 h vorschreibt. Betrachtet man die Konzentrationsänderung in Lösung über mehrere Wochen bei unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen und simultaner Applikation der drei Schwermetalle, so wird deutlich, dass sich bei geringen Konzentrationen schnell ein Gleichgewicht einstellt, während es bei hohen Beladungen bis zu 14 Tage dauern kann. Deutlich erkennt man hier die Umkehrung der Sorptionsreihenfolge über den zeitlichen Verlauf. Die Dauer bis zur Gleichgewichtseinstellung ist folglich konzentrationsabhängig. Bei hohen Konzentrationen ($> 100 \text{ mg/L}$) wird die Menge der Sorptionsplätze gering zur Menge der Adsorptiven und die Metallkationen konkurrieren um Bindungsplätze. In den Bodensäulen nimmt die Zahl der freien Sorptionsplätze im Verlauf der Perkolation ab, da die Beladungsgrade zunehmen. Im zeitlichen Verlauf dominiert Chrom diese Konkurrenz gegenüber Blei und Kupfer.

Es ist anzunehmen, dass hierfür die äußerst geringe Ligandenaustauschgeschwindigkeit von Chrom(III) in Komplexen verantwortlich ist. Im Vergleich zu Blei(II) und Kupfer(II) bildet Chrom(III) thermodynamisch **und** kinetisch stabile Komplexe. Wird die Anzahl der Sorptionsplätze gering in Relation zu den Adsorbentien, so bilden sich mit der Zeit Chrom-Komplexe, die irreversibel gebunden sind, während Komplexe von Blei und Kupfer reversibel gebunden sind. Auf diese Weise verdrängt Chrom Kupfer und Blei von seinen Sorptionsplätzen.

Erkennbar ist dieses Konkurrenzverhalten des Chroms auch an der Form der Durchbruchkurven. Die Metalle Blei und Kupfer werden so stark verdrängt, dass deren Konzentrationen im Perkolat größer als die jeweiligen Aufgabelösungen werden, während Chrom kontinuierlich adsorbiert wird. In der Bilanz ergibt sich hieraus eine Gesamt-Adsorption, die aus den Beladungskurven abgelesen werden kann. Aus der Form und Lage der Sorptionsisothermen bei festgelegter Reaktionszeit ist dieses Konkurrenzverhalten nicht erkennbar. Erst die Untersuchung der Sorption über einen langen Zeitraum unter Batch-Bedingungen bestätigt diese Beobachtung.

Offensichtlich entsprechen nur die Ergebnisse von Batch-Experimenten mit hohem Beladungsgrad nach einer Mindestschütteldauer von 14 Tagen dem dynamischen Verhalten der Metalle in den ungestörten Bodensäulen.

Ein Konkurrenzverhalten von Cr(III) gegenüber Cu(II) in dynamischen Experimenten wurde schon in einer anderen Untersuchung gefunden (*Twardowska* 1999). Die Sorptionsuntersuchung von Cr(III), Cu(II) und Zn(II) an ungestörten Torf-Matrizes führte unter kritischen Bedingungen (niedriger pH-Wert und hohe Konzentrationen konkurrierender Kationen) zu einer deutlichen Dominanz von Chrom gegenüber den anderen Metallionen. Die große Affinität von Chrom(III) zur ungelösten organischen Fraktion führte zur Anreicherung von Chrom in dieser Fraktion und zur Abreicherung in der gelösten organischen Fraktion. Ob die bevorzugte Bindung von Chrom(III) an der ungelösten organischen Fraktion in den in dieser Arbeit verwendeten Waldböden ebenfalls für das dominante Verhalten von Chrom verantwortlich ist, sollen die folgende Untersuchungen zu den Bindungsformen der Schwermetalle beantworten.

4.6 Operationell definierte Bindungsformen

Nach dem festgestellt wurde, dass Konkurrenzeffekte die Sorption der Metalle in den ungestörten Bodensäulen stark beeinflussen, sollen im folgenden die operationell definierten Bindungsformen der einzelnen Metalle an den im Säulenexperiment verwendeten Böden nach der Beladung ermittelt werden. Alle drei Metalle weisen eine starke Affinität zu organischen Verbindungen im Boden auf. Außerdem weist Chrom eine hohe Affinität gegenüber bodenbürtigen Oxiden auf (siehe Kap. 2.2). Es soll geklärt werden, an welchen Bodenkomponenten (Org. Substanz, Fe- und Mn-Oxide, Tonminerale, Carbonate) die beobachtete Konkurrenz stattfindet und ob es Unterschiede in den Bindungsformen zwischen Buche- und Kieferboden und den pH-Varianten gibt.

Die Untersuchungen wurden zunächst mit der Extraktionssequenz nach *Zeien* und *Brümmer* durchgeführt. Die Wahl der Extraktionssequenz wurde auf Grund der Tatsache getroffen, dass Böden mit hohem Gehalt an organischen Substanzen untersucht werden und diese Methode in letzter Zeit verbreitet Anwendung gefunden hat (*Roehl* 1997). Da auch häufig über Unterschiede zwischen den Ergebnissen der Methode von *Zeien* und *Brümmer* und der von *Förstner* und *Calmano* besonders hinsichtlich der Bestimmung der organisch gebundenen Fraktion berichtet wurde (*Roehl* 1997) wird zum Vergleich eine zweite modifizierte Extraktionssequenz nach *Förstner* und *Calmano* durchgeführt.

4.6.1 Sequentielle Extraktion nach *Zeien* und *Brümmer*

In den folgenden zwei Abschnitten werden die Ergebnisse der ersten sequentiellen Extraktion dargestellt. Zur besseren Übersicht werden in der Tabelle 4-4 die verwendeten Extraktionsmittel- und bedingungen und die zugeordneten operationell definierten Bindungsformen, wie sie in Kapitel 2.4 ausführlich erläutert wurden, noch einmal dargestellt.

Tabelle 4-4: Operationell definierte Bindungsformen nach Zeien und Brümmer

Fraktion	operationell definierte Bindungsform	Extraktionsmittel	Bedingungen
1	mobil	NH_4NO_3 (1 mol/L)	pH-neutral
2	leicht nachlieferbar	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (1 mol/L)	pH 6,0
3	an Mn-Oxide gebunden	$\text{NH}_2\text{OH-HCl}$ (0,1 mol/L) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (1 mol/L)	pH 6,0
4	organisch gebunden	NH_4EDTA (0,025 mol/L)	pH 4,6
5	an schlecht kristalline Fe-Oxide gebunden	NH_4 -Oxalat (0,2 mol/L)	pH 3,25 Lichtausschluss
6	an kristalline Fe-Oxide gebunden	Ascorbinsäure (0,1 mol/L) NH_4 -Oxalat (0,2 mol/L)	pH 3,25; 98 °C
7	residual gebunden	HNO_3 (w = 65 %) HCl (w = 37 %)	pH < 0

4.6.1.1 Vergleich der Versuchsvarianten

In den Abbildung 4-25, Abbildung 4-26 und Abbildung 4-27 sind die Ergebnisse der ersten sequentiellen Extraktion aufgeführt. Die Darstellungen zeigen die operationell definierten Bindungsformen von jeweils einem Metall aus den drei pH-Varianten an Buche- und an Kieferboden. Die Wiederfindungsraten zwischen den gesamten extrahierten Elementen und den aus Beladungskurven ermittelten, inklusive der bodenbürtigen Belastung, liegen zwischen 80 und 120 %.

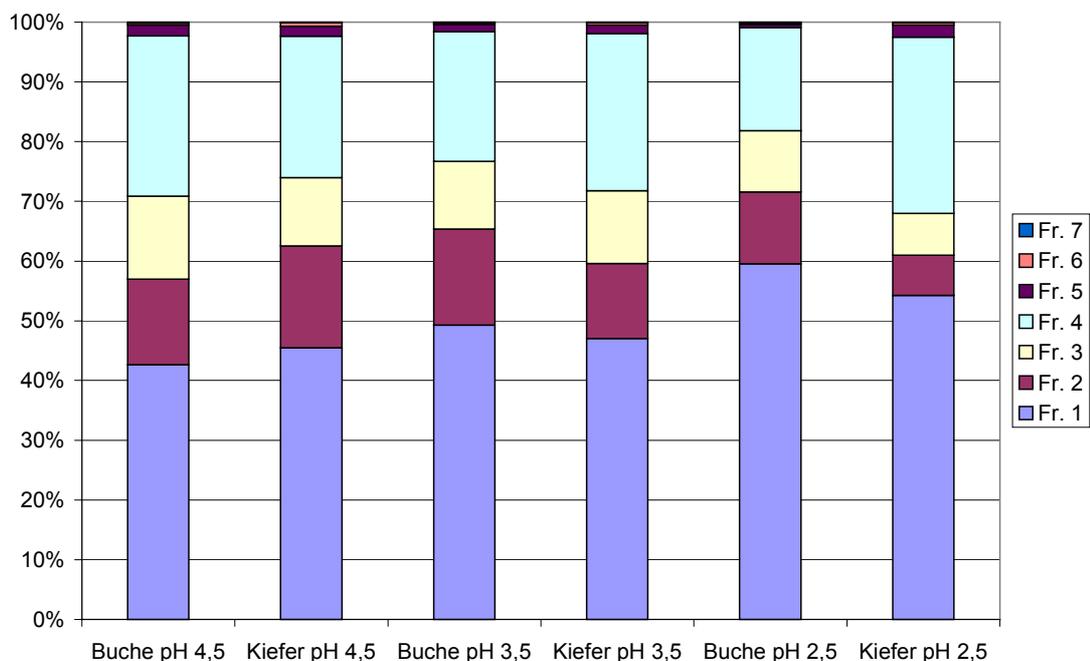


Abbildung 4-25: Ergebnis der ersten sequentiellen Extraktion für Blei

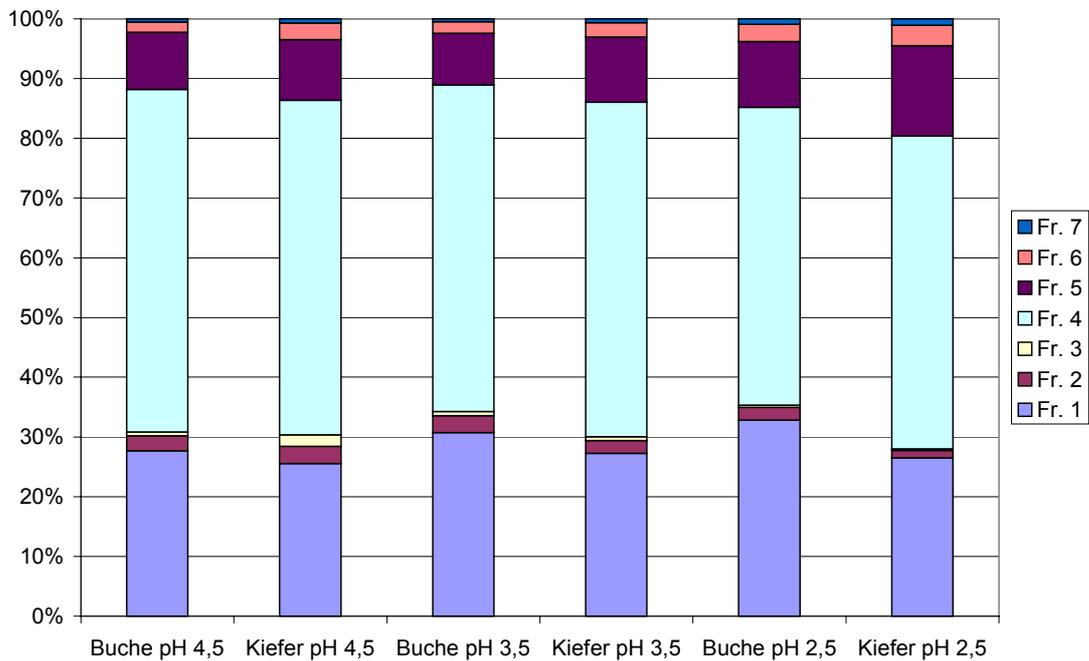


Abbildung 4-26: Ergebnis der ersten sequentiellen Extraktion für Kupfer

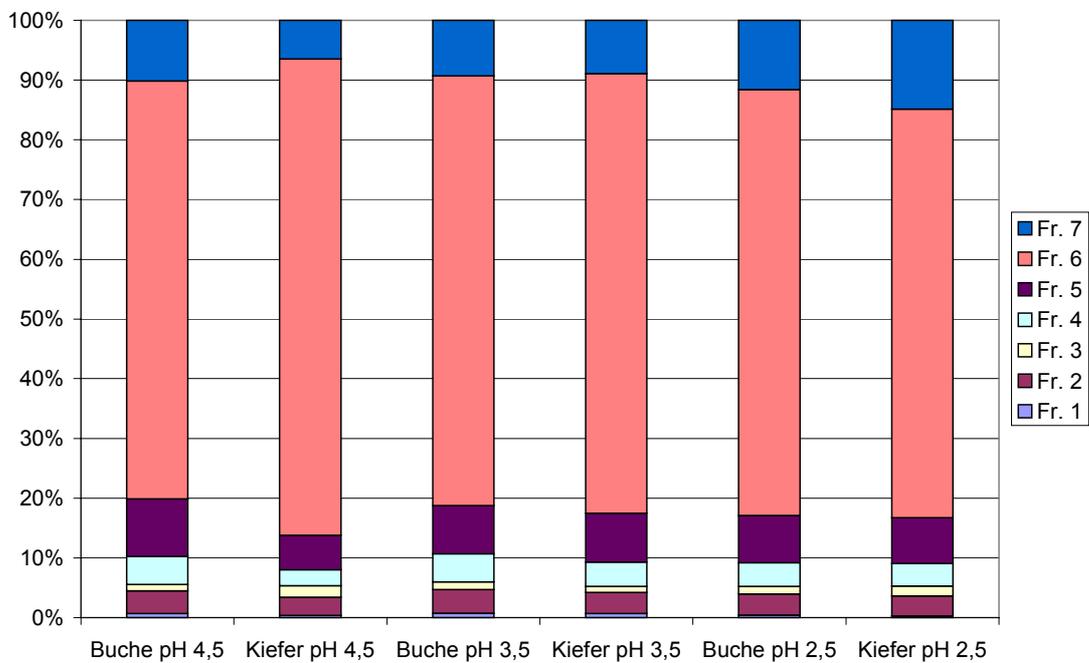


Abbildung 4-27: Ergebnis der ersten sequentiellen Extraktion für Chrom

Aus den graphisch dargestellten Ergebnissen werden zwei Effekte deutlich: Zum einen unterscheiden sich die Fraktionierungsmuster zwischen den Buchen- und Kiefernböden, sowie

zwischen den unterschiedlichen pH-Werten der Aufgabelösung nur äußerst gering, zum anderen gibt es in den Fraktionierungsmustern zwischen den drei Metallen erhebliche Unterschiede. Die Bindungsformen zwischen den Metallen sind signifikant anders. Die Anteile der extrahierten Fraktionen beziehen sich auf 100 % gesamt extrahierter Metalle. Daher sind Unterschiede in der Quantität der Sorption nicht zu erkennen. Die Unterschiede zwischen den Metallen sollen im nächsten Kapitel besprochen werden.

Die Bodensäulen der pH-Varianten 3,5 und 4,5 befinden sich noch vor dem vollständigem Durchbruch aller drei Metalle und damit in einem anderen Beladungszustand als die Säulen der pH-Variante 2,5. Eine Änderung des Bindungsformen während der Beladung und besonders während des Durchbruchs, also während die Metalle deutlich konkurrieren, kann anhand des Fraktionierungsmusters nicht erkannt werden. Dies ist insofern interessant, als dass bei pH 2,5 die Sorptionskapazitäten für Kupfer und Blei erschöpft sind, während dies bei den Varianten pH 3,5 und 4,5 näherungsweise nur für Kupfer gilt.

4.6.1.2 Vergleich der operationell definierten Bindungsformen der Metalle

Da sich die Versuchsvarianten nur wenig unterscheiden, ist es für die Charakterisierung der operationell definierten Bindungsformen der Metalle aufschlussreicher, die Bindungsformen der Metalle einer Versuchsvariante (Buche, pH 3,5, siehe Abbildung 4-28) zu vergleichen.

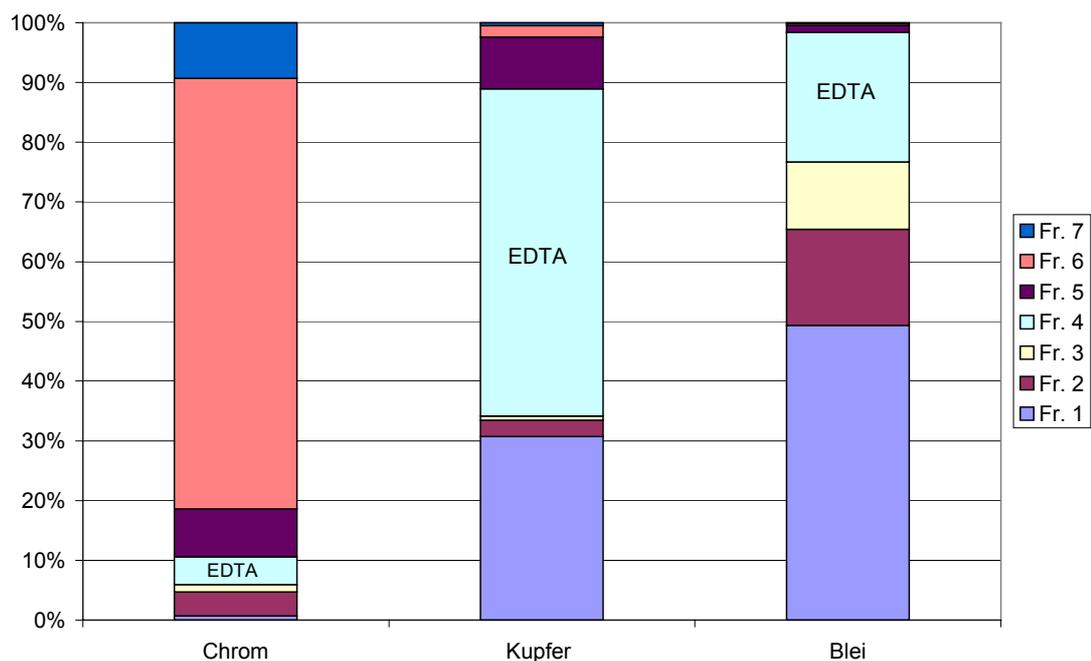


Abbildung 4-28: Ergebnis der ersten sequentiellen Extraktion am Beispiel Buche, pH 3,5

Im direkten Vergleich der Metalle erkennt man die deutlich unterschiedlichen Fraktionierungsmuster. 50 % des gebundenen **Bleis** sind „mobil“, also unspezifisch gebunden. Eine Fraktion von etwa 15 % wird als „leicht nachlieferbar“ bezeichnet und ist eher spezifisch adsorbiert. Etwa 10 % sind an Manganoxide gebunden. Ein Anteil von etwa 20 % lässt sich mit EDTA extrahieren und wird daher als „organisch gebunden“ betrachtet. Insgesamt lässt sich Blei in den ersten vier Fraktionen nahezu vollständig aus dem Boden herauslösen, was auf eine

leichte Mobilisierbarkeit des Metalls schließen lässt. **Kupfer** weist einen geringeren Anteil mobiler und leicht nachlieferbarer Anteile, aber dafür einen großen (über 50 %) EDTA-extrahierbaren Anteil auf. Geringere Anteile sind an schlecht und gut kristalline Fe-Oxiden gebunden. Damit wird Kupfer in der Summe wie Blei hauptsächlich in den ersten vier Fraktionen wiedergewonnen, zu einem größeren Anteil durch EDTA und geringerem Anteil mit wässrigen Salzlösungen.

Chrom weist im Vergleich zu Blei und Kupfer ein anderes Bild auf. Nur sehr geringe Anteile sind mobil, leicht nachlieferbar oder EDTA-extrahierbar; der Hauptanteil des Chroms (ca. 70 %, 600 mg/kg) lässt sich erst durch Reduktion mit Ascorbinsäure bei 98 °C und anschließender Aufnahme des freigesetzten Metalls im Oxalatpuffer herauslösen. Nach *Zeien* und *Brümmer* ist dieser Anteil an „gut kristalline Eisenoxide“ gebunden, welche durch Ascorbinsäure reduziert werden. Eine Residualfraktion von 10 % weist auf in Kristallgitter von Silikaten und Oxiden eingelagertes Chrom. Chrom weist demnach sehr viel spezifischerer Bindungsformen auf und ist weniger mobil und mobilisierbar gebunden. Diese Bindungsformen kommen häufiger bei geogener Grundbelastung und geringeren Beladungen vor und wurden bei hohen Beladungen in dieser Form noch nicht gefunden. Ebenso überraschend ist der äußerst geringe Anteil an organisch gebundenem Chrom, da Chrom in anderen Untersuchungen eine sehr große Affinität gegenüber organischen Substanzen gezeigt hat und thermodynamisch und kinetisch stabile Komplexe mit bodenbürtigen Humin- und Fulvosäuren bildet.

Zusammenfassend kann man sagen, dass Chrom sehr viel spezifischer gebunden ist, weil erst später in der Sequenz extrahierbar, als Kupfer. Blei ist zu großen Teilen eher unspezifisch gebunden.

4.6.2 Sequentielle Extraktion modifiziert nach *Förstner* und *Calmano*

Die auffallend geringen Anteile an organisch gebundenem Chrom in der Extraktionssequenz nach *Zeien* und *Brümmer* und die in Kapitel 2.4 erwähnte mangelnde Spezifität der Extraktionsmittel legen es nahe, die ermittelten Bindungsformen mit einer zweiten Extraktionsmethode zu vergleichen. In der modifizierten Sequenz nach *Förstner* und *Calmano* werden die Fraktionen 1 bis 3 in einem Extraktionsschritt (24 h Schütteln mit Hydroxylammonium-Hydrochlorid in Ammoniumacetat) zur Fraktion 1-3 zusammengefasst und die EDTA-Extraktion wird ersetzt durch eine H₂O₂-Oxidation bei 80 °C. Es sollte getestet werden, ob mit dieser Oxidation die gleichen Mengen an Chrom extrahiert werden, wie in der EDTA-Extraktion.

Auch hier werden zur besseren Übersicht die verwendeten Extraktionsmittel- und Bedingungen und die zugeordneten operationell definierten Bindungsformen in Tabelle 4-5 zusammengestellt

Tabelle 4-5: Operationell definierte Bindungsformen der modifizierten Extraktionssequenz

Fraktion	operationell definierte Bindungsform	Extraktionsmittel	Bedingungen
1 - 3	mobil, leicht nachlieferbar und an Mn-Oxide gebunden	NH ₂ OH-HCl (0,1 mol/L) CH ₃ COONH ₄ (1 mol/L)	pH 6,0
4	organisch gebunden	H ₂ O ₂ (30 %) HNO ₃ (0,02 mol/L)	pH 2,0 80 °C
5	an schlecht kristalline Fe-Oxide gebunden	NH ₄ -Oxalat (0,2 mol/L)	pH 3,25 Lichtausschluss
6	an kristalline Fe-Oxide gebunden	Ascorbinsäure (0,1 mol/L) NH ₄ -Oxalat (0,2 mol/L)	pH 3,25 98 °C
7	residual gebunden	HNO ₃ (w = 65 %) HCl (w = 37 %)	pH < 0

4.6.2.1 Vergleich der Versuchsvarianten

Um zu erkennen, ob in dieser Extraktionssequenz Unterschiede in den operationell definierten Bindungsformen bei verschiedenen Bodenarten oder pH-Werten vorliegen, werden zunächst die Varianten Buche und Kiefer bei pH 3,5 und 4,5 nebeneinander gestellt (Abbildung 4-32, Abbildung 4-30 und Abbildung 4-31).

Die Wiederfindungsraten lagen auch in dieser Extraktionssequenz zwischen 80 und 120 %.

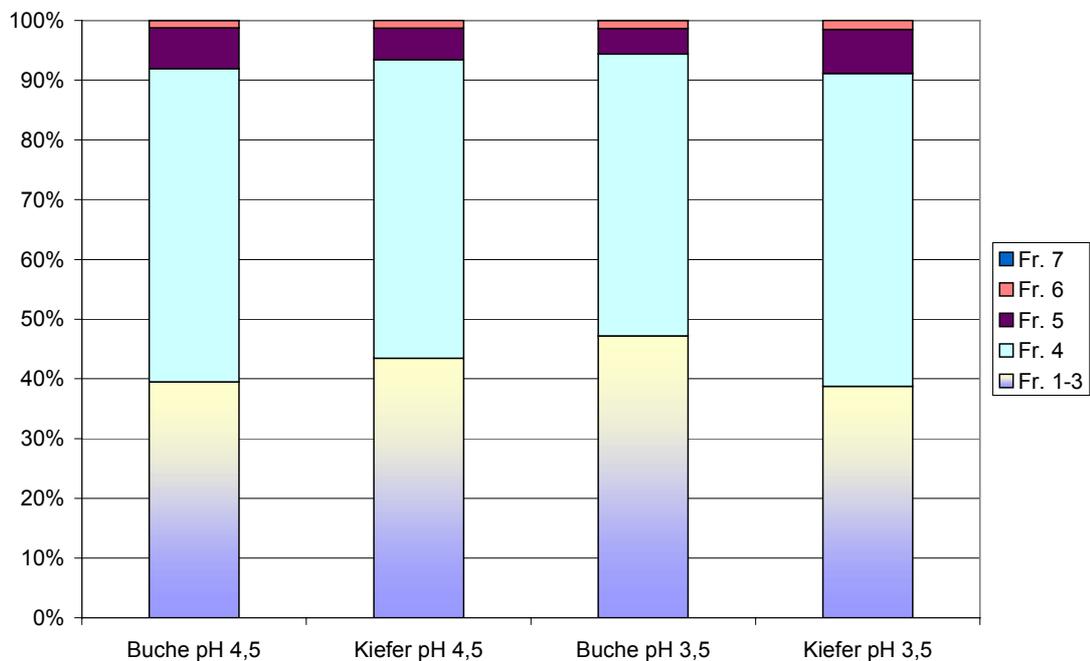


Abbildung 4-29: Ergebnis der modifizierten sequentiellen Extraktion für Blei

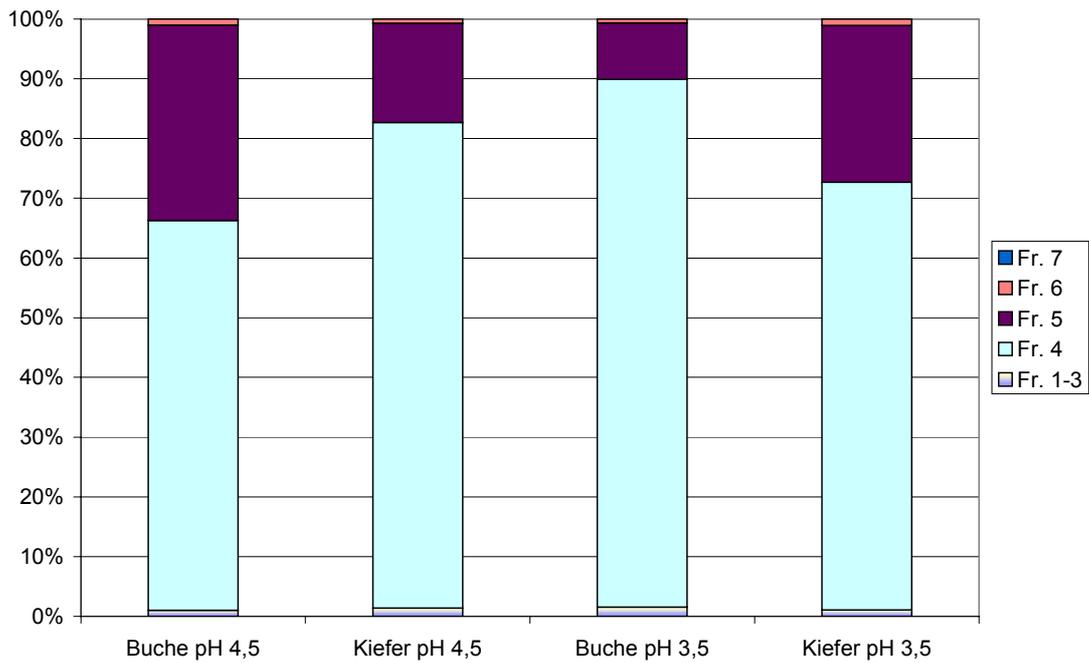


Abbildung 4-30: Ergebnis der modifizierten sequentiellen Extraktion für Kupfer

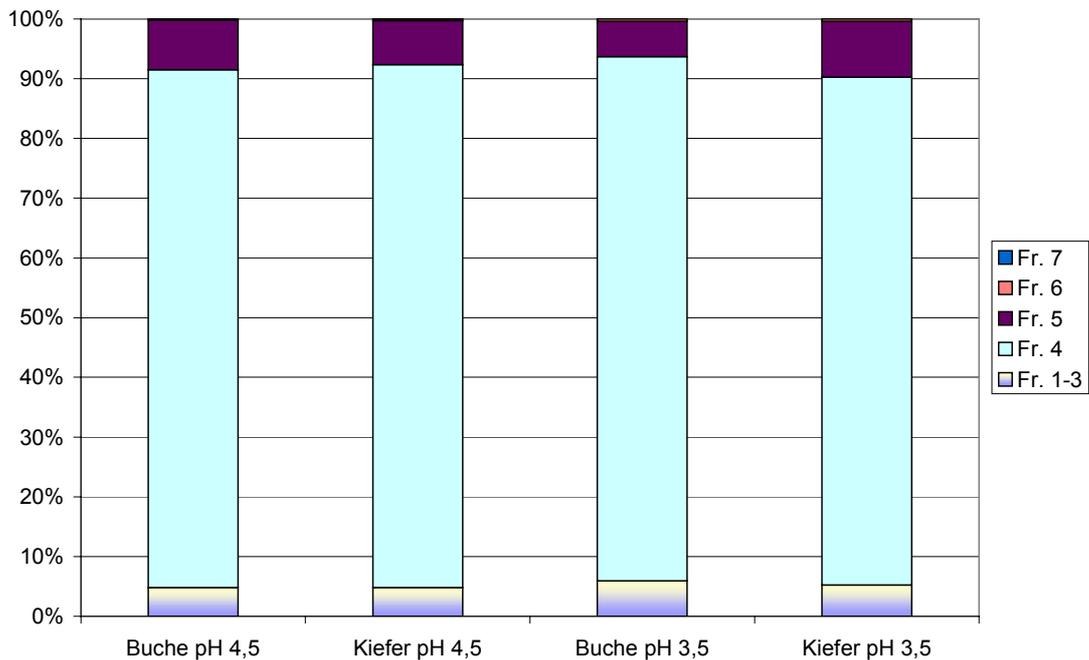


Abbildung 4-31: Ergebnis der modifizierten sequentiellen Extraktion für Chrom

Vergleicht man die Ergebnisse für die Boden- und pH-Varianten, so gibt es auch hier keine auffallenden Unterschiede. Leichte Verschiebungen finden sich beim extrahierbaren Kupfer in Fraktion 4, allerdings scheinen diese weder boden- noch pH-spezifisch zu sein.

In dieser Extraktionssequenz sind die Fraktionierungsmuster von Chrom und Kupfer sehr ähnlich und die des Bleis davon verschieden. Diese deutlichen Unterschiede in den

Bindungsformen sind methoden- und metallabhängig, aber erneut unabhängig vom Beladungszustand der Böden und der Bodenart.

4.6.2.2 Vergleich der operationell definierten Bindungsformen der Metalle

Ein direkter Vergleich der Bindungsformen der untersuchten Metalle bietet sich zur besseren Übersicht an. Gewählt wurde erneut die Versuchsvariante Buche, pH 3,5 (Abbildung 4-32).

Die in dieser Extraktionssequenz, welche an die Sequenz von *Förstner* und *Calmano* angelehnt ist, gefundenen operationell definierten Bindungsformen unterscheiden sich deutlich von ersteren. Auffallend ist die Dominanz der Fraktion 4, die H_2O_2 -Oxidation mit anschließender $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -Extraktion, über die anderen Fraktionen zu erkennen. Die im Säulenexperiment von den Bodensäulen aufgenommenen Mengen an **Chrom** und **Kupfer** werden zu 90 % nach der Oxidation der organischen Substanz freigegeben. Geringe Mengen sind an nicht kristallinen Eisenoxiden gebunden und durch Oxalatpuffer extrahierbar. Beim **Blei** werden zunächst die mobilen und nachlieferbaren Anteile durch Ammoniumacetat mobilisiert und es verbleibt ein Anteil von etwa 50 %, der organisch gebunden ist.

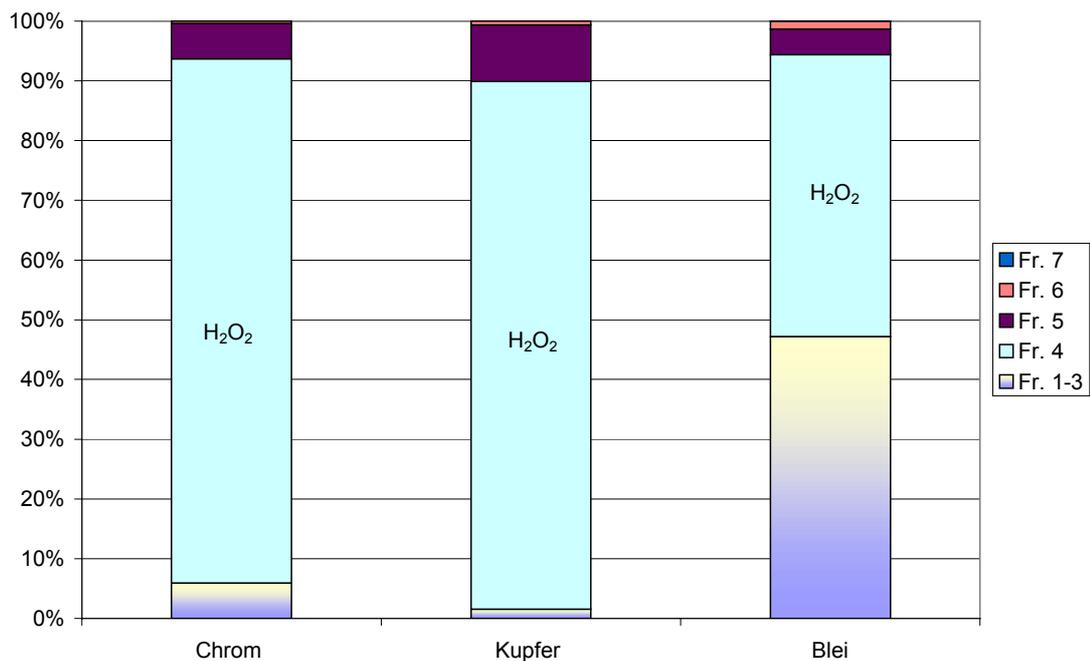


Abbildung 4-32: Ergebnis der modifizierten sequentiellen Extraktion am Beispiel Buche, pH 3,5

Abgesehen von der beabsichtigten, nicht vorhandenen Trennung der ersten drei Fraktionen liefert diese Sequenz ein nicht sehr differenziertes Bild. Das Fraktionierungsmuster von Blei entspricht in etwa dem der Extraktion nach *Zeien* und *Brümmer*, während die Muster für Kupfer und Blei deutlich von Fraktion 4 dominiert werden. Die Oxidation mit H_2O_2 verläuft in einem recht aggressiven chemischen Milieu, wodurch der Hauptteil aller Metalle herausgelöst wird. Die organische Substanz der Böden wird in diesem Schritt vermutlich nahezu vollständig

zerstört. Dies ist daran erkennbar, dass die Extrakte der Fraktion 4 eine sehr starke dunkelbraune Färbung und die nachfolgenden Extrakte keine Braunfärbung mehr aufwiesen.

4.6.3 Vergleich der Ergebnisse der Extraktionsmethoden

Ziel der sequentiellen Extraktionen war es, die Bindungsformen der Metalle Blei, Kupfer und Chrom in den unterschiedlichen Bodensäulen nach Abschluss des Säulenexperimentes bei unterschiedlichen pH-Werten zu ermitteln. Die Beladungszustände der Säulen unterscheiden sich beim Übergang von pH 2,5 auf pH 3,5 und 4,5 insofern, als dass Blei und Kupfer in der pH-Variante 2,5 vollständig durchgebrochen sind und die Sorptionskapazitäten sämtlicher Bodenkomponenten erschöpft sind. Darüber hinaus werden Blei und Kupfer konkurrenzbedingt wieder desorbiert, was zu einer Änderung der Bindungsformen führen sollte.

Des Weiteren wurde ein Konkurrenzverhalten der Metalle um Sorptionsplätze im Boden in der Versuchsvariante pH 2,5 gefunden. Durch die Ermittlung der Bindungsformen der einzelnen Metalle könnten Rückschlüsse gezogen werden, um welche Bindungsplätze im Boden (Minerale, Oxide, organische Substanzen) diese Konkurrenz stattfindet. Denn nur an Bindungsstellen, an denen alle drei Metalle binden, kann eine konkurrierende Sorption stattfinden.

Zunächst einmal kann gesagt werden, dass, obwohl der **Kieferboden** eine deutlich höhere maximale Sorptionskapazität für die aufgegebenen Metalle besitzt als der **Bucheboden**, keine Unterschiede in den Bindungsformen zwischen den Bodentypen zu erkennen sind. Es finden sich auch keine auffälligen Unterschiede der Bindungsformen in den drei **pH-Varianten**. Die Affinität der Metalle zu unterschiedlichen Bindungsplätzen ändert sich folglich mit Änderung des pH-Werts in den Säulen und Änderung des Beladungszustandes ebenfalls nicht. Es lassen sich auch Konkurrenzeffekte, wie sie bei pH 2,5 offensichtlich vorliegen, nicht an den Bindungsformen erkennen. Die sequentielle Extraktion scheint hier überfordert zu sein.

Ein direkter Vergleich der **organisch gebundenen Anteile** von **Blei** und **Kupfer** zeigt eine Erhöhung dieser Anteile um ca. 50 % beim Übergang von der EDTA-Extraktion zur H_2O_2 -Oxidation. Die H_2O_2 -Oxidation mit anschließender $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -Extraktion ist folglich effektiver als die EDTA-Extraktion. Durch die Oxidation wird also ein Metall-Anteil gelöst, der EDTA-extrahierbar ist, inklusive zusätzlicher Anteile, die entweder ebenfalls organisch gebunden, aber nicht EDTA-extrahierbar sind, oder durch die aggressiven chemischen Verhältnisse, die bei der Oxidation vorherrschen (80 °C, 30% H_2O_2 -Lösung, pH 2,0) gelöst werden.

Aus den Durchbruchkurven der Versuchsvariante Kiefer, pH 2,5 ist eine Konkurrenz der Metalle **Blei** und **Kupfer** zu erkennen. Um welche Sorptionsplätze die Metalle konkurrieren, sollte in den Bindungsformen erkennbar sein. Nimmt man die Ergebnisse der beiden Extraktionssequenzen zusammen, so kann diese Konkurrenz nur an der organischen Substanz stattfinden, da beide Metalle zu großen Anteilen hier gebunden sind. Eine konkurrierende Situation bei der Komplexbindung an organische Liganden wurde schon häufig beobachtet (siehe Kapitel 2.3.4). Wie berichtet, kann eine konkurrierende Sorption nur vorkommen, wenn Bindungsformen hoher Spezifität beteiligt sind, wie dies bei der Koordinierung durch organischen Substanzen der Fall ist.

Die beiden Extraktionssequenzen liefern für **Chrom** vollkommen andere Ergebnisse. Während bei der ersten Extraktion der Hauptanteil des Chroms in Fraktion 6 nach Ascorbinsäure-Reduktion extrahierbar ist, erscheint Chrom in der zweiten Extraktionssequenz zum größten Teil in Fraktion 4 nach der H_2O_2 -Oxidation. Es ist also nicht, wie bei Blei und Kupfer, die organisch gebundene Fraktion um 50 % erhöht, sondern es findet ein vollständiger Wechsel des extrahierten Chroms von der reduzierbaren Fraktion zur oxidierbaren Fraktion statt.

Wie sind diese Ergebnisse zu deuten: **Ist der Hauptteil des Chroms organisch gebunden und nach Oxidation extrahierbar oder oxidisch gebunden und durch Reduktion mobilisierbar?**

Viele Indizien weisen darauf hin, dass Chrom überwiegend organisch gebunden ist:

- Chrom besitzt eine große Affinität gegenüber organischen Komplexbildnern und bildet thermodynamisch und kinetisch stabilere Komplexe als Blei und Kupfer.
- Chrom konkurriert in den Bodensäulen mit Blei und Kupfer um Sorptionsplätze und verdrängt diese dabei. Binden große Teile des Chroms an kristalline Eisenoxide, zu denen Blei und Kupfer, nach Auswertung beider Extraktionssequenzen, nur eine geringen Affinität besitzen, so könnte Chrom nicht mit Blei und Kupfer konkurrieren, da die Bindungsstellen an organischer Substanz und an Eisenoxiden unabhängig voneinander besetzt werden.
- Die eingesetzten Bodensäulen weisen einen relativ geringen Gesamt-Eisen-Anteil von etwa 1100 mg/kg auf. Die zur Verfügung stehende Oberfläche von kristallinen Eisenoxiden zur Sorption von großen Mengen Chrom(III) ist also relativ gering.
- Eine Beladung von 600 mg Chrom/kg an gut kristallinen Eisenoxiden scheint unwahrscheinlich, da die Affinität von Schwermetallen gegenüber Metalloxiden mit deren zunehmender Kristallinität abnimmt (*McKenzie* 1980, *Kuntze* 1984 und *Gerth* 1985).
- Nach *Twardowska* (1999) ist eindeutig die ungelöste organische Substanz für das dominante Verhalten von Chrom gegenüber anderen Metallen in Bodensäulen verantwortlich.

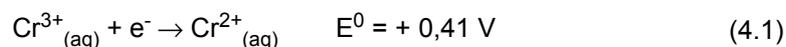
Diese Aspekte unterstützen die Annahme, dass Chrom größtenteils an organische Substanzen, wie Fulvo- und Huminsäuren gebunden ist. Die Tatsache, dass es in der ersten Extraktionssequenz nur zu einem sehr geringen Anteil EDTA-extrahierbar ist, könnte durch die **kinetische** Stabilität der Chrom-Huminstoff-Komplexe erklärt werden. Die Extraktionszeit von 90 min mit 0,025 mol/L EDTA scheint bei Raumtemperatur nicht auszureichen, um Chrom aus seinen Komplexen zu verdrängen, obwohl Chrom-EDTA-Komplexe **thermodynamisch** stabiler sind ($\log K = 25,0$; *Anderegg*, 1977) als Chrom-Huminstoff-Komplexe (siehe Tabelle 2-3). Dass Chrom durch Reduktion mit Ascorbinsäure in Fraktion 6 mobilisiert wird, kann koordinationschemisch erklärt werden:

Die kinetische Stabilität von 6-fach koordinierten Chrom(III)-Komplexen resultiert aus der großen Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie von -12 Dq . Ein Ligandenaustausch, der zur Herauslösung von Chrom aus Komplexen mit Fulvo- und Huminsäuren nötig ist, kann nur über 5-fach koordinierte Komplexe erfolgen, wenn der Reaktionsmechanismus über Eliminierung und Addition erfolgt oder über 7-fach koordinierte Komplexe, wenn erst die Addition und anschließend die Eliminierung erfolgt. Diese Strukturen sind durch die Ligandenfeld-

Stabilisierung energetisch ungünstig. Im Gegensatz zum Chrom(III) besitzen Komplexe des Chrom(II) diese Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie auf Grund ihrer d^4 -Elektronenkonfiguration von d^4 nicht und ein Ligandenaustausch ist kinetisch nicht gehemmt. Durch Ascorbinsäure ist eine Reduktion von Cr(III) zu Cr(II) denkbar. Es könnten also katalytische Mengen Chrom(II)-Komplexe entstehen, die durch ungehemmten Ligandenaustausch in Lösung gehen und im nachfolgendem Schritt spontan zurückoxidiert werden. Über den Umweg des Chrom(II), welches nur kurzzeitig stabil ist und daher nur mit Hilfe zeitlich hochauflösender spektroskopischer Methoden nachweisbar wäre, könnte die Auflösung der Chrom-Organokomplexe ablaufen. Ein ähnlicher Reaktionsmechanismus wurde bereits bei der Auflösung von wasserfreiem Chrom(III)-chlorid in Wasser (Holleman 1985, Cotton 1999, Reaktionsmechanismus: inner-sphere Elektronenübertragung durch Brückenligand) und der reduktiven Auflösung von Eisen(III)-oxiden (Fischer 1983, Reaktionsmechanismus: 1. Elektronenübertragung, 2. Lösung des reduzierten Metall) nachgewiesen.

Im folgenden müssen die pH-abhängigen Reduktions- und Oxidationspotentiale von Ascorbinsäure und Cr(III)/Cr(II) verglichen werden, um Aufschluss darüber zu bekommen, ob das Reduktionspotential von Ascorbinsäure ausreicht, um Cr(III) in Humin- und Fulvosäure-Komplexen zu Cr(II) zu reduzieren. Auch nach ausführlicher Literatur-Recherche war es nicht möglich, Redoxpotentiale für Chrom-Huminstoff-Komplexe in Erfahrung zu bringen. Als Anhaltspunkt sollen die Standardpotentiale für wässrige Lösungen dienen:

Für die Reduktion von Cr(III) zu Cr(II) in wässrigen Lösungen mit jeweils 1 mol/L gilt (Christen 1997):



Bei pH 7 gilt nach Stryer (1996):



woraus sich nach Nernst bei dem vorliegendem pH 2 ein Redoxpotential von $E_{\text{pH}2} = + 0,24 \text{ V}$ ergibt. Anhand dieser Daten scheint eine Reduktion von Cr(III) durch Ascorbinsäure unwahrscheinlich. Man sollte aber bedenken, dass erstens die genauen Konzentrationen an Cr(III) in Lösung nicht bekannt sind, zweitens die angegebenen Redoxpotentiale für wässrige Lösungen gelten und drittens der Einfluss der Reaktionstemperatur (80 °C) nicht berücksichtigt wird. Weitere experimentelle Untersuchungen wären allerdings nötig, um diesen angenommenen Reaktionsweg zu verifizieren.

4.7 Zwischenbilanz der Sorptionsstudien

Die wichtigsten und zum Teil auch überraschenden Ergebnisse der in Kapitel 4.5 und 4.6 beschriebenen Sorptions- und Extraktionsuntersuchungen werden im folgenden noch einmal kurz zusammengefasst.

Im dynamischen Experiment mit ungestörten Bodensäulen wird Chrom(III) am stärksten in den Säulen zurückgehalten und es konnte bei den vorliegenden pH-Werten weder mit Buche- noch mit Kieferboden ein Durchbruch erzielt werden. Die Metalle Blei(II) und Kupfer(II) sind bei pH 2,5 vollständig und bei pH 3,5 und 4,5 teilweise durchgebrochen. Die Böden lieferten bei pH 2,5 maximale Sorptionskapazitäten von 300-750 mg/kg TS für Kupfer und 550-1300 mg/kg TS für

Blei. Der Kieferboden kann im Vergleich zum Bucheboden etwa die doppelte Menge an Schwermetallen binden.

Die Formen der Durchbruchkurven zeigen, dass die Sorption der Metalle nicht unabhängig voneinander und in verschiedenen Phasen verläuft. Es findet eine schwache Konkurrenz zwischen Blei und Kupfer sowie eine starke Konkurrenz zwischen Chrom, Blei und Kupfer um Sorptionsplätze im Boden statt, wobei Chrom dominiert. Die chrominduzierte Desorption von Blei und Kupfer findet erst bei hohen Beladungsgraden der Böden nahe der maximalen Sorptionskapazität statt.

Bei der Ermittlung der operationell definierten Bindungsformen sind je nach Extraktionsmethode unterschiedliche Ergebnisse zu verzeichnen. Blei und Kupfer sind in den ersten vier Fraktionen nahezu vollständig extrahierbar und damit eher unspezifisch bzw. organisch gebunden. Dies spricht für eine leichte Bindung und Mobilisierbarkeit der Metalle. Die Ergebnisse für Chrom sind stark methodenabhängig. Alle Indizien weisen aber darauf hin, dass auch Chrom zu großen Teilen organisch gebunden ist und damit die Konkurrenz der Metalle um Sorptionsplätze an Fulvo- und Huminsäuren stattfindet, da die untersuchten Metalle alle eine starke Affinität zu diesen Bodenkomponenten aufweisen.

Die in Batch-Experimenten ermittelten Isothermen bei Simultanbeladung entsprechen den in der Literatur beschriebenen Einzelelement-Isothermen. Allerdings steht die im Batch-Experiment ermittelte Reihenfolge der Sorptionsgrade der Metalle ($Pb > Cu \geq Cr$) im deutlichen Unterschied zur ermittelten Reihenfolge im Säulenexperiment ($Cr > Pb > Cu$). Eine Erklärung für dieses Phänomen liefert die Beobachtung der Sorption im Batch-Experiment bei hoher Beladung über einen längeren Zeitraum. Bei hohen Beladungen der Böden konkurrieren große Mengen der Metalle um wenig freie Sorptionsplätze. Da Chrom im Gegensatz zu Blei und Kupfer kinetisch stabile Komplexe bildet, reicht die Reaktionszeit von 16 Stunden im Batch-Experiment nicht aus, damit sich ein Gleichgewicht zwischen den an der Sorption beteiligten Reaktionen einstellen kann. Bei einer Konzentration der Aufgabelösung von 100 mg/L für 10 g Boden im Batch-Experiment hat sich nach ca. 14 Tagen ein Gleichgewicht eingestellt. In den ungestörten Bodensäulen hingegen ist die Verweilzeit der Metalle ausreichend, damit sich ein Gleichgewicht der beteiligten Reaktionen einstellen kann. Die in den Säulen und den Batch-Experiment vorliegenden Konkurrenzeffekte bei hohen Beladungsgraden der Böden können durch das klassische Batch-Experiment nicht wiedergefunden werden.

Die Methodenabhängigkeit der Untersuchungsergebnisse beschränkt sich nicht auf Adsorptionsexperimente sondern überträgt sich auch auf Extraktionsmethoden zur Ermittlung der operationell definierten Bindungsformen.

Die Untersuchung des Einflusses des pH-Wertes auf die Sorption und der Sorptionskapazitäten von Böden unter Nadelwald im Vergleich zu Böden unter Laubwald führt mit dynamischen und statischen Methoden zu ähnlichen Ergebnissen. Die Sorptionskapazität der Böden nimmt erwartungsgemäß mit sinkendem pH-Wert ab.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Sorption der ökotoxikologisch relevanten Schwermetalle Blei(II), Kupfer(II) und Chrom(III) in Böden ist auf Grund der unterschiedlichen thermodynamischen und kinetischen Stabilitäten gebildeter Metall-Komplexe und der heterogenen Zusammensetzung von Böden ein äußerst komplexer Vorgang. Die Sorption an Waldböden, die sich durch einen hohen Gehalt an organischen Fulvo- und Huminsäuren auszeichnen, macht da keine Ausnahme.

In dieser Arbeit sollte das Adsorptionsverhalten der Schwermetalle Blei(II), Kupfer(II) und Chrom(III) in zwei verschiedenen versauerten Waldböden untersucht werden, um Vorhersagen zum Verbleib der akkumulierten Schwermetalle bei weiterer Belastung und zunehmender Bodenversauerung zu machen.

Ziel dieser Arbeit war es, die Beladung von Waldböden mit großen Mengen an Schwermetallen über einen längeren Zeitraum unter möglichst naturnahen Bedingungen im Laborexperiment zu simulieren, um Konkurrenzeffekte zu untersuchen und maximale Sorptionskapazitäten (S_{\max}) zu ermitteln. Dazu wurde eine Perkolationsanlage entwickelt, die es ermöglichte, ungestörte Bodensäulen aus zwei Waldböden über einen Zeitraum von 52 Wochen mit einer Lösung zu beregnen, welche die Schwermetalle Blei(II), Kupfer(II) und Chrom(III) bei verschiedenen pH-Werten enthielten. Untersucht wurden die Sorption an der Auflage und der Humusschicht zweier Podsol-Böden mit Kiefer- und Buchebewuchs. Da eine Mobilisierung der Metalle durch gelöste organische Komplexe möglich ist, wurde der Einfluss des DOC auf das Durchbruchverhalten der Metalle in den Perkolaten berücksichtigt. Dem Säulenexperiment schlossen sich Batch-Experimente und sequentielle Extraktionen an.

Die maximalen Sorptionskapazitäten konnten im Säulenexperiment bei einem pH-Wert der Aufgabelösung von 2,5 ermittelt werden und liegen bei 300-750 mg/kg TS für Kupfer und 550-1300 mg/kg TS für Blei. Der Kieferboden kann im Vergleich zum Bucheboden etwa die doppelte Menge an Schwermetallen binden.

In der Form der Durchbruchkurven konnten ausgeprägte Konkurrenzeffekte der Metalle um Sorptionsplätze beobachtet werden. Sind die Sorptionsplätze für die Metalle erschöpft, so findet eine chrominduzierte Desorption von Blei und Kupfer in den Säulen statt, was zu einer Erhöhung der Mobilität von Blei und Kupfer führte. Die chrominduzierte Desorption verläuft in verschiedenen Phasen, was die Komplexität der im Boden ablaufenden Prozesse gut widerspiegelt.

Überraschend war der Vergleich der Sorption der Metalle mit dem Batch-Experiment. Chrom wurde in den ungestörten Bodensäulen nahezu vollständig zurückgehalten. Im Gegensatz dazu wurde im klassischen Batch-Experiment bei einer Schütteldauer von 16 Stunden Blei am stärksten zurückgehalten, und Chrom im gleichen Ausmaß sorbiert wie Kupfer. Es trat also eine Umkehrung der Reihenfolge der Sorptionsgrade von $Cr > Pb > Cu$ im Säulenexperiment nach $Pb > Cu \geq Cr$ im Batch-Experiment auf.

Die Beobachtung der Sorption im Batch-Experiment bei hoher Beladung der Böden gibt Aufschluss über dieses Phänomen. Bei Erreichen der Sorptionskapazität der Böden für die Metalle finden auch im Batch-Experiment Konkurrenzreaktionen statt, deren Gleichgewichte sich erst nach einer Schütteldauer von etwa 14 Tagen eingestellt haben. Bei hohen Beladungen

und simultaner Applikation von konkurrierenden Schwermetallen kann das klassische Batch-Experiment das Sorptionsverhalten der Metalle nicht simulieren. Versuche an ungestörten Bodensäulen sind unter diesen Bedingungen die sinnvollere Untersuchungsmethode.

Im Anschluss an das Säulenexperiment sollten die Bindungsformen der Metalle untersucht werden, mit dem Ziel die Bindungsplätze zu ermitteln, an denen die Konkurrenz der Metalle stattfindet. Auch hier scheint Chrom eine Sonderstellung einzunehmen. Je nach eingesetzter Extraktionsmethode war Chrom hauptsächlich durch Oxidation der organischen Substanz oder durch Reduktion der kristallinen Eisenoxide extrahierbar. Einen fast vollständigen Übergang von einer Bindungsform (oxidisch) zu einer per se anderen (organisch) mit der Extraktionsmethode wurde in dieser Form noch nicht beobachtet und muss als ein weiteres überraschendes Ergebnis dieser Arbeit angesehen werden. Die Interpretation der sequentiellen Extraktionen ist daher schwierig. Höchstwahrscheinlich finden die Konkurrenzreaktionen an organischen Komplexbildnern aus Fulvo- und Huminsäuren statt, da die drei untersuchten Metalle eine hohe Affinität zu organischen Inhaltsstoffen von Böden besitzen.

Für den Waldboden hat das folgende Konsequenzen: Wird die Sorptionskapazität der oberen Bodenschicht für ein oder mehrere Metalle erreicht, so treten Konkurrenzeffekte auf, die nicht über die thermodynamischen Stabilitäten der gebildeten Komplexe, sondern über kinetische Eigenschaften der Metallionen gesteuert werden. Dadurch kann eine Mobilisierung von im Boden gebundenen Metallen durch die Einwirkung von Chrom(III) nicht ausgeschlossen werden. Dies wird gerade in Bezug zur zunehmenden Bodenversauerung relevant, da das Vermögen der Böden, Schwermetalle zu binden mit abnehmendem pH-Wert abnimmt.

6 Experimenteller Teil

6.1 Bestimmung von physikalisch-chemischen Eigenschaften der Böden

Zur Ermittlung der Bodenkenndaten wurden die Inhalte zweier Säulen vereinigt und diese dann auf 2 mm gesiebt. Anschließend wurden, wie unten beschrieben, homogene Mischproben hergestellt und an diesen Proben alle weiteren Kenndaten ermittelt.

6.1.1 Herstellung homogener Mischproben

In den Bodensäulen befinden sich drei Bodenhorizonte, die sich sehr stark in Zusammensetzung, Art und Größe der Partikel und den chemischen und physikalischen Eigenschaften, hier insbesondere der Dichte, unterscheiden. Es soll an den gleichen Bodensubstraten die Versuche in den ungestörten Säulen und die Batch-Experimente durchgeführt werden. Außerdem sollen die Bodenkenndaten für den Inhalt der Säulen bestimmt werden. Für die Ermittlung der Bodenkenndaten, die Durchführung der Batch-Experimente sowie für die Ermittlung der operationell definierten Bindungsformen ist es nötig, homogene Mischproben aus den Säuleninhalten herzustellen. Wichtig hierbei ist, dass die Proben gleiche Anteile der verschiedenen festen Bodenphasen enthalten. Da die einzelnen Phasen sehr unterschiedliche Dichten besitzen, kann die Homogenität der Mischproben einfach durch das Gewicht der einzelnen Mischproben überprüft werden. Eingesetzt wurde ein Probenteiler der Fa. Retsch, Gerät PT 100.

Um die Homogenität der erstellten Mischproben zu beurteilen, werden in Tabelle 6-1 die Gewichte der erstellten Mischproben aus fünf Messreihen aufgeführt sowie Mittelwerte und Standardabweichungen angegeben.

Absolute Standardabweichungen vom Mittelwert von maximalen 0,14 bzw. relative Standardabweichungen von maximal 1,4 % zeigen auf, dass die 10 Mischproben sehr homogen untereinander sind.

6.1.2 pH-Wert

Zur Bestimmung der pH-Werte der Böden wurde eine 0,01 mol/L CaCl_2 -Suspension hergestellt. Alle pH-Werte wurden mit dem WTW pMX 2000 Gerät und einer Mettler Toledo INLab® 417 Einstabmesskette aufgenommen.

6.1.3 Mikrowellenunterstützter nasschemischer Druckaufschluss

Die Grundbelastung der Böden mit Schwermetallen wurde nach $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ -Mikrowellenaufschluss (Mikrowelle MLS mega) bestimmt (Grote 1997).

Tabelle 6-1 : Masse der Proben [g] nach Probenteilung von fünf Messreihen

Messreihe	1	2	3	4	5
Masse	10,364	10,564	10,589	10,883	10,635
	10,522	10,711	10,567	10,796	10,548
	10,403	10,708	10,686	10,747	10,758
	10,350	10,661	10,477	10,794	10,446
	10,517	10,569	10,675	11,117	10,703
	10,553	10,596	10,674	10,797	10,493
	10,330	10,503	10,750	10,895	10,540
	10,291	10,591	10,512	10,926	10,485
	10,270	10,437	10,569	10,625	10,799
	10,389	10,671	10,727	10,674	10,688
Mittelwert	10,399	10,601	10,622	10,825	10,610
Standardabw.	0,0998	0,0889	0,0925	0,1395	0,1238

6.1.4 C/N-Verhältnis

Das C/N-Verhältnis wurde an 0,1 mm gemahlene Proben (Kugelmühle Retsch 1000) an dem Gerät Leco 2000 ermittelt. Diese Analysen wurden dankenswerterweise von dem Bundesamt für Geochemie und Rohstoffe in Hannover durchgeführt.

6.1.5 Körnungsanalyse und organischer Gesamt-Kohlenstoff (C_{org})

Zur Körnungsanalyse wurden die gesiebten Proben wegen des hohen Auflageanteils mit H_2O_2 vorbehandelt und einer Nasssiebung unterzogen. Die Bestimmung des organischen Kohlenstoffs (C_{org}) erfolgte pyrolytisch-coulometrisch. Diese Analysen wurden mit Dank an die LUFA Kassel von Dr. Schaaf durchgeführt.

6.2 Säulenexperimente

6.2.1 Herstellung der Aufgabelösungen

Wöchentlich werden die Probevorratsbehälter mit etwa zwei Liter frischer Aufgabelösung befüllt. Diese werden aus einer Stammlösung, welche Blei-, Kupfer- und Chrom-Nitrat in einer Konzentration von 2 g/L enthält, hergestellt. Die pH-Werte 2,5 und 3,5 werden mit entsprechender Menge 10 % Salpetersäure, pH 4,5 mit Natronlauge eingestellt.

6.2.2 Ermittlung des DOC

Der Gehalt an gelösten organischen Kohlenstoffverbindungen wurde durch UV-Oxidation und anschließender Membranfiltration bei 0,45 μm mit dem Gerät LiquiToC der Firma Elementar ermittelt. Mein Dank gilt dem Arbeitskreis Trinkwassertechnik der FH Lippe und Höxter von Prof. Fettig und Frau Steinert für die Durchführung der Analysen.

6.2.3 Metallbestimmung mit der ICP-AES

Die Elementbestimmungen erfolgten mit dem axial messenden Varian Liberty II mit Autosampler SPS 5. Die Elementbestimmungen in den Lösungen aus der Sequentiellen Extraktion werden mit matrixangepassten Standards durchgeführt. Die Perkolate aus dem Säulenexperiment werden direkt mit wässrigen HNO₃-stabilisierten Standards gemessen. Als blank diente 2 % (w/w) HNO₃. Die Kalibrierung erfolgte mit folgenden Konzentrationen:

- Standard 1: 10,0 mg/L
- Standard 2: 1,0 mg/L
- Standard 3: 0,1 mg/L

Die Qualitätssicherung erfolgt mit einem Waste Water Standard der Firma Spectrapure: SPS WW2, Batch 105.

Folgende Messparameter wurden in allen Messungen eingehalten:

Tabelle 6-2: Messparameter an der ICP-OES

Parameter	Kupfer	Blei	Chrom
Pumpgeschwindigkeit [U/min]	15	15	15
Plasma Gas [L/min]	15,0	15,0	15,0
Spülgas [L/min]	1,50	1,50	1,50
PMT-Spannung [V]	650	650	650
Zerstäuberdruck [kPa]	180	180	180
Wellenlänge [nm]	324,754	220,353	267,716
Ordnung	1	3	2
Integrationszeit [s]	1,00	1,00	1,00
Peak-Erkennungs-Fenster [nm]	0,080	0,027	0,040

Folgende Nachweis- und Bestimmungsgrenzen wurden unter diesen Bedingungen ermittelt:

Tabelle 6-3: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen bei der Metallbestimmung mit der ICP-OES

Element	Nachweisgrenze (3 σ) [mg/L]	Bestimmungsgrenze (6 σ) [mg/L]
Blei	0,03	0,06
Kupfer	0,03	0,06
Chrom	0,015	0,03

Nur die Bereitstellung dieses Gerätes erlaubte die Durchführung dieser Arbeit und ich möchte mich an dieser Stelle bei den Mitarbeitern des Anwenderlabors der Fa. Varian bedanken, die stets bereit waren, den optimalen Einsatz des Geräts zu gewährleisten.

6.2.4 Ermittlung des SAK 254 mit dem UV-Vis-Spektrometer

Die Absorption der Lösungen bei 254 nm wurde mit dem Lambda 11 der Firma Perkin Elmer in einer 10 mm Quarz-Küvette ermittelt. Die ersten ein bis drei Perkolate einer jeden

Versuchsvariante musste 1:10 mit demineralisiertem Wasser verdünnt werden, da die Absorption > 1 war.

6.3 Batch-Experimente

6.3.1 Erstellung von Sorptionsisothermen

10 g Boden (lutro, Mischproben eines Säuleninhalts) wurden mit 50 mL Lösung in Zentrifugenbehälter gegeben, mit Parafilm verschlossen und 16 h überkopf geschüttelt (Überkopfschüttler Fa. Heidolph, Reax 2, Einstellung 3). Nach Zentrifugation (Heraeus Labofuge 400 R, 4500 U/min, 10 min, 20 °C) wurde der Überstand membranfiltriert (Fa. Roth, 0,45 µm, Nylon) und mit konz. HNO₃ suprapur stabilisiert. Zwei Parallelbestimmungen wurden durchgeführt.

6.3.2 Zeitabhängige Versuche

10 g Kieferboden (lutro, Mischproben eines Säuleninhalts) in ein Zentrifugenbehälter gegeben und mit 60 mL Schwermetall-Lösung einer Konzentration von 100; 10 und 1,0 mg/L bei einem pH-Wert von 2,5 versetzt. Die Zentrifugenbehälter werden mit Parafilm verschlossen und in den Überkopfschüttler gespannt. Es wurde 28 Tage geschüttelt und in zeitlichen Abständen jeweils 1 mL Probe entnommen und auf den nicht sorbierten Teil der Metalle hin untersucht. Die Probenahme-Intervalle waren zunächst kurz (6, 12, 24 Stunden) und wurden im Versuchsverlauf verlängert (alle 2, dann alle 3 Tage). Auf diese Weise konnten bis zu 20 Proben genommen werden, ohne das Boden-Lösungs-Verhältnis zu stark zu verändern.

6.3.3 Metallbestimmung mit der Graphitrohr-AAS

Da bei dem Experiment zur Untersuchung der Zeitabhängigkeit der Sorption nur sehr geringe Mengen an Probe vorhanden waren, wurden die Schwermetallbestimmungen mit der Graphitrohr-AAS PE 4100 ZL mit Zeemann Untergrundkorrektur, transversal beheiztem Graphitrohrföfen, mit Kohlenstoff beschichteten Graphitrohren mit L'vov-Plattform vorgenommen. Der zugehörige Autosampler PE AS 70 verdünnt die Proben bei Überschreitung des Kalibrationsbereiches automatisch mit 2 % (w/w) HNO₃. Als Standards dienten Mehrelement-Standards auf salpetersaurer Basis, als blank 2 % (w/w) HNO₃ und zur Qualitätssicherung der SPS WW2, Batch 105 (Fa. Spectrapure). Die Kalibrierung erfolgte mit folgenden Standardkonzentrationen:

- Standard 1: 0,01 mg/L
- Standard 2: 0,05 mg/L
- Standard 3: 0,10 mg/L

Folgende Parameter wurden während der Graphitrohr-Messung eingehalten:

Tabelle 6-4: Messparameter an der Graphitrohr-AAS

Parameter	Kupfer	Blei	Chrom
Wellenlänge [nm]	324,8	283,3	357,9
Spaltbreite [nm]	0,7	0,7	0,7
Lampenstrom [mA]	15	10	25
Matrix-Modifizier	Pd + Mg(NO ₃) ₂	H ₃ PO ₄ + Mg(NO ₃) ₂	Mg(NO ₃) ₂
Pyrolyse-Temperatur [°C]	1200	850	1500
Atomisierungs-Temperatur [°C]	1900	1500	2300

Unter diesen Bedingungen ergeben sich folgenden Nachweis- und Bestimmungsgrenzen:

Tabelle 6-5: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Metallbestimmung mit der Graphitrohr-AAS

Element	Nachweisgrenze (3 σ) [mg/L]	Bestimmungsgrenze (6 σ) [mg/L]
Blei	0,002	0,004
Kupfer	0,004	0,008
Chrom	0,003	0,006

6.4 Sequentielle Extraktionen

6.4.1 Extraktion nach Zeien und Brümmer (1989)

Im Anschluss an das Säulenexperiment wurden alle Böden zunächst luftgetrocknet und anschließend auf 2 mm gesiebt. Die 2 mm Fraktionen wurden per Probenteiler (siehe Kap. 6.1.1) geteilt. Die Mischproben jeder Versuchsvariante wurden vermengt und erneut auf Fraktionen zu je fünf Gramm geteilt. An diesen Mischproben wurde die sequentielle Extraktion nach Zeien und Brümmer 1989 in zwei Parallelen mit jeweils 50 mL Extraktionslösung durchgeführt.

Zur Messung der Proben an der ICP wurden von jedem Extraktionsmittel inklusive der entsprechenden Mengen Stabilisierungssäure Kalibrierlösungen hergestellt, um Matrixeffekte bei der Messung auszugleichen.

Fraktion 1: Als Extraktionsmittel dient 1 mol/L NH₄NO₃. Es wird 24 h geschüttelt, zentrifugiert, filtriert und mit 0,5 mL konz. HNO₃ stabilisiert.

Fraktion 2: Im Zentrifugenbehälter verbliebene Bodenprobe wird mit 1 mol/L CH₃COONH₄ versetzt, 24 h geschüttelt, zentrifugiert und filtriert. Zur Gewinnung der in der Bodenprobe verbliebenen Restlösung wird mit 25 mL 1 mol/L CH₃COONH₄ versetzt, 10 min geschüttelt, zentrifugiert, erneut filtriert und die vereinigten Filtrate mit 0,5 mL konz. HNO₃ stabilisiert

Fraktion 3: Die im Zentrifugenbecher verbliebene Bodenprobe wird mit einer Lösung aus 0,1 mol/L NH₂OH-HCl und 1 mol/L CH₃COONH₄ mit 5 mol/L HCL auf pH 6 eingestellt versetzt, 30 min geschüttelt, zentrifugiert und filtriert. Zur Gewinnung der in der Bodenprobe verbliebenen Restlösung wird zwei mal mit 25 mL 1 mol/L CH₃COONH₄ versetzt, jeweils 10 min geschüttelt, zentrifugiert, filtriert und die Filtrate werden vereinigt und mit konz. HNO₃ stabilisiert.

Fraktion 4: Die im Zentrifugenbecher verbliebene Bodenprobe wird mit einer Lösung aus 0,025 mol/L NH_4 -EDTA und 1 mol/L $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, mit Essigsäure auf pH 4,6 eingestellt, versetzt, 90 min geschüttelt, zentrifugiert und filtriert. Zur Gewinnung der in der Bodenprobe verbliebenen Restlösung wird mit 25 mL 1 mol/L $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, eingestellt mit 100 % Essigsäure auf pH 4,6, versetzt, 10 min geschüttelt, zentrifugiert, filtriert und die Filtrate werden vereinigt.

Fraktion 5: Die im Zentrifugenbecher verbliebene Bodenprobe wird mit 50 mL NH_4 -Oxalatpuffer (0,2 mol/L di-Ammonium-Oxalat-Monohydrat 0,2 mol/L Oxalsäure-Dihydrat, mit 12,5 % Ammoniak-Lösung auf pH 3,25 eingestellt) versetzt, 4 h im Dunkeln geschüttelt, zentrifugiert, und filtriert. Zur Gewinnung der in der Bodenprobe verbliebenen Restlösung wird erneut mit 25 mL Oxalat-Puffer 10 min im Dunkeln geschüttelt, zentrifugiert, filtriert und die Filtrate werden vereinigt.

Fraktion 6: Am Extraktionstag wird eine Lösung aus 0,2 mol/L Di-Ammonium-Oxalat-Monohydrat, 0,2 mol/L Oxalsäure-Dihydrat und 0,1 mol/L Ascorbinsäure, mit Ammoniak auf pH 2 eingestellt, hergestellt, da die Lösung sehr schnell ihre reduzierende Wirkung verliert. Die im Zentrifugenbecher verbliebene Bodenprobe wird mit dieser Lösung versetzt und 30 min im Wasserbad bei ca. 98 °C extrahiert. Nach dem Abkühlen wird zentrifugiert und filtriert. Die in der Bodenprobe verbliebene Restlösung wird mit 25 mL Oxalat-Puffer versetzt, 10 min im Dunkeln geschüttelt, zentrifugiert, filtriert und die Filtrate werden vereinigt. Auf Grund des niedrigen pH-Wertes der Lösungen erübrigt sich ein Stabilisieren mit Säure.

Fraktion 7: Der Inhalt der Zentrifugenbecher wird mit 21 mL konz. HCl und 7 mL konz. HNO_3 versetzt, aufgerüttelt und in Aufschlussgefäße einer Gerhardt-Apparatur überführt. Die Säure kann über Nacht einwirken. Der Königswasser-Aufschluss wird mit folgendem Aufschlussprogramm durchgeführt:

45 min bei 70 °C

30 min 110 °C

180 min 120 °C

120 min Abkühlzeit.

Nach Aufschluss wird in 100 mL Kolben überführt, mit dem. H_2O aufgefüllt und in PE-Flaschen filtriert. Puh, war das ne Woche.

6.4.2 Extraktion modifiziert nach *Förstner* und *Calmano* (1982)

Die Probenvorbehandlung für diese Extraktionssequenz erfolgte wie oben beschrieben. 5 g Boden wurden eingewogen, der Sequenz unterzogen und die Metall-Bestimmungen erfolgten ebenfalls mit matrixangepassten Standards.

Fraktion 1-3: Als Extraktionsmittel dient 1 mol/L $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ in 0,1 mol/L $\text{NH}_2\text{OH-HCl}$, mit Salzsäure auf pH 6 eingestellt. Es wird 24 h mit dieser Lösung geschüttelt, zentrifugiert, filtriert und die in der Bodenlösung verbliebenen Restlösung zwei mal mit 25 mL 1 mol/L $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

versetzt, jeweils 10 min geschüttelt, zentrifugiert und filtriert. Die Filtrate werden vereinigt und mit 0,5 mL konz. HNO_3 stabilisiert.

Fraktion 4: Die im Zentrifugenbehälter verbliebene Restprobe wird mit 50 mL Oxidationsmittel (30 % H_2O_2 mit 0,02 mol/L HNO_3 auf pH 2,0) versetzt, kurz aufgeschüttelt, auf Grund der starken Schaumbildung in 500 mL Bechergläser überführt und bei 80 °C im Trockenschrank eingedampft. Anschließend wird der Rückstand in 50 mL 1 mol/L $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, pH 6, aufgenommen, wieder in die Zentrifugenbehälter überführt, 24 h geschüttelt, zentrifugiert und filtriert.

Anschließend werden die Extraktionsschritte 5, 6 und 7 wie in 6.4.1 beschrieben durchgeführt.

7 Literaturverzeichnis

Alloway, B.J. (1995): Herkunft von Schwermetallen in Böden. In *Alloway, B.J.* [Hrsg.]: „Schwermetalle in Böden“, Springer, Berlin

Alloway, B.J., D.C. Ayres (1996): Schadstoffe in der Umwelt. Spektrum, Heidelberg

Anderegg, G. (1977): Critical survey of stability constants of EDTA complexes, Pergamon. Oxford

Asche, N., F. Beese (1984): Schwermetalldeposition und –verteilung im Boden am Beispiel eines emissionsnah gelegenen Waldökosystems. Forschungsberichte Nationalpark Bayerischer Wald

Asche, N., F. Beese (1985): Untersuchungen zur Schwermetalladsorption in einem sauren Waldboden. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 149, 172-180

Åström, M. (2000): Abundance, sources and speciation of trace elements in humus-rich streams affected by acid sulphate soils. Aquatic Geochemistry 6, 367-383.

Baker, D.E., J.P. Senft (1995): Kupfer, in *Alloway, B.J.* [Hrsg.] (1995): Schwermetalle in Böden, Springer, Berlin

Bartlett, R.J., J.M. Kimble (1976): Behaviour of chromium in soils: I. Trivalent forms. J. Environ. Qual. 5, 379-382

Bliefert, C. (1994): Umweltchemie, Verlag Chemie, Weinheim

Bloom, P.R., M.B. McBride (1979): Metal ion binding and exchange with hydrogen ions and acid washed peat. Soil Sci. Soc. Am. J. 43, 687-692

Blume, H.-P. (1990): Handbuch des Bodenschutzes. Ecomed Verlag, Landsberg/Lech

Bourg, A.C.M. (1995): Redox changes at the sediment-water interface and their incidence on the mobility of heavy-metals. Proc. 10th Int. Conf. Heavy metals in the environment, Hamburg, Sept. 1995, 2, 129-132

Brandstetter, A., R.S. Sletten, A. Mentler, W.W. Wenzel (1996): Estimating dissolved organic carbon in natural waters by UV absorbance (254 nm). Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 159, 605-607

Bredemeier, M., K. Blanck, A. Dohrenbusch, N. Lamersdorf, A.C. Meyer, D. Murach, A. Parth, Y.-J. Xu (1998): The Solling roof project – site characteristics, experiments and results. Forest Ecology and Management 101, 281-293

Brooks, R.R. (1987): Serpentine and its vegetation. Croom Helm, London

Brümmer, G. (1978): Einfluss organischer Substanzen auf Löslichkeit, Bindung und Umwandlung mineralischer Bodenkomponenten. Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Ges. 27, 173-180

Brümmer, G.W., J. Gerth, U. Herms (1986): Heavy metal species, mobility and availability in soils. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 149, 382-398

- Bryan, N.D., V.J. Robinson, F.R. Livens, N. Hesketh, M.N. Jones, J.R. Lead* (1996): Metal-humic interactions: A random structural modelling approach. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 61, 805-820
- Buchter, B., B. Davidoff, M.C. Amacher, C. Hinz, I.K. Iskandar, H.M. Selim* (1989): Correlation of Freundlich Kd and n retention parameters with soils and elements. *Soil Sci.* 148, 370-379
- Burba, P* (1998): Analytik von aquatischen Huminstoffen und ihren Prozessen. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 46, 426-430
- Calmano, W.* (1989): Schwermetalle in kontaminierten Feststoffen. Verlag TÜV Rheinland, Köln
- Cavallaro, N., M.B. McBride* (1978): Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42, 550-557
- Chapman, D.L.* (1913): A contribution to the theory of electrocapillarity. *The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 6th series, 25, 475-481
- Christen H.R., G. Meyer* (1997): Grundlagen der Allgemeinen und anorganische Chemie, Salle & Sauerländer, Frankfurt am Main
- Cotton, F. A., G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann* (1999): Advanced inorganic chemistry. John Wiley and Sons, New York, S. 737ff
- Davies, B.E.* (1995): Blei, in *Alloway, B.J. [Hrsg.]* (1995): Schwermetalle in Böden, Springer, Berlin
- Der Waldboden* (2001), in: http://www.wald-in-not.de/download12/wb_fuessen.pdf, Stand: 02.02.03
- Deutscher Waldbodenbericht* (1996): Ergebnisse der bundesweiten Bodenzustandserhebung im Wald von 1987-1993. Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten (BMELF)
- Douglas, B., D. Mc Daniel, J. Alexander* (1994): Concepts and models of inorganic chemistry. John Wiley and Sons, New York
- Dües, G.* (1987): Untersuchungen zu den Bindungsformen und ökologisch wirksamen Fraktionen ausgewählter toxischer Schwermetalle in ihrer Tiefenverteilung in Hamburger Böden. *Hamburger Bodenkundl. Arb.*, 9, 267
- El-Bassam N., P. Poelstra, M.F. Frisse* (1974): Chrom und Quecksilber in einem seit 80 Jahren mit städtischem Abwasser berieselten Boden. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 3, 309-316
- El-Bassam, N., C. Tietjen* (1976): Untersuchungen mit Radioisotopen über die Mobilität von Arsen, Blei, Cadmium und Zink in ungestörten Bodensäulen. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* 23, 133-141
- Elliot, H.A., M.R. Liberati, C.P. Huang* (1986): Competitive adsorption of heavy metals by soils. *J. Environ. Qual.* 15, 214-219
- Ernst, R., H.E. Allen, K.H. Mancy* (1975) Characterization of trace metal species and measurement of trace metal stability constants by electrochemical techniques. *Water Research* 9, 969-979

- Everett, D.H.* (1972): Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units: Appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface Chemistry. Butterworths, London
- Filius, A.* (1993): Schwermetall-Sorption und –verlagerung in Böden. Dissertation Technische Universität Carolo-Wilhelmina, Braunschweig
- Fischer, W. R.* (1983): Theoretische Betrachtungen zur reduktiven Auflösung von Eisen(III)-oxiden. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 146, 611-622.
- Fischer, W.R.* (1985): Die Komplexierung von Cu, Pb und Cd(II) durch heißwasserlösliche Huminstoffe, II. die Stabilität der gebildeten Komplexe. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 149, 120-129
- Förstner, U., Calmano, W.* (1982): Bindungsformen von Schwermetallen in Baggerschlämmen. Vom Wasser 59, 83-92
- Fukushima, M., K. Nakayasu, S. Tanaka, H. Nakamura* (1995): Chromium(III) binding abilities of humic acids. Anal. Chim. Acta 317, 195-206
- Garcia-Miragaya, J. und A.L. Page* (1977): Sorption of trace quantities of cadmium by soils with different chemical and mineralogical composition. Water, Air, and Soil Pollution 9, 289-299
- Gehrmann, J.* (2003): Atmosphärische Stoffeinträge und deren Langzeitwirkungen im Wald. LÖBF-Mitteilungen 2/03, 24-29
- Gerth, J., G. Brümmer* (1979): Quantitäts-Intensitäts-Beziehungen von Cadmium, Zink und Nickel in Böden unterschiedlichen Stoffbestandes. Mitteilgn. Dtsch. Bodenkund. Gesellsch., 29, 555-566
- Gerth, J.* (1985): Untersuchungen zur Adsorption von Ni, Zn und Cd durch Bodentonfraktionen unterschiedlichen Stoffbestandes und verschiedenen Bodenkomponenten. Dissertation, Universität Kiel
- Gibbs, R.J.* (1973): Mechanisms of trace metal transport in rivers. Science 180, 71-73
- Gouy, M.* (1910): Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. Journal de Physique Théorique et Appliquée, 4^e série, 9, 457-468
- Grote, M., M. Sandrock, A. Kettrup* (1990): Matrix effects of dehydrodithizone modified polymers on the sorption and desorption of precious metals. Reactive Polymers 13, 267-290.
- Grote, M., M. Sietz, J. Hofele J., Kowalzik* (1997): Investigations on the phytoavailability of beryllium and vanadium. Fresenius Envir. Bull. 6, 37-42.
- Gupta, S.K., K.Y. Chen* (1975): Partition of trace metals in selective chemical fractions of nearshore sediments. Environ. Lett. 10(2), 129-158
- Handbook of chemistry and physics* (1998), CRC Press, Boca Raton, Florida, 1st student edition, S. D 94
- Harter, R.D.* (1984): Curve – Fit errors in Langmuir adsorption maxima. Soil Sci. Soc. Am. J. 48, 749-752

Haus, R. (1993): Mikrogefügeänderungen toniger Böden nach Kohlenwasserstoffkontamination und Tensideinsatz. *Schr. Angew. Geol. Karlsruhe*, 25, 193 S.

Hayes, M.H.B., R.S. Swift (1978/81): In: *Greenland, B.J., M.H.B. Hayes* [Hrsg]: The chemistry of soil constituents. The chemistry of soil processes. Wiley, Chichester

Helfferich F. (1959): Ionenaustauscher, Band 1: Grundlagen, Verlag Chemie, Weinheim

Herms, U., G. Brümmer (1984): Einflussgrößen der Schwermetalllöslichkeit und -bindung in Böden. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 147, 400-424

Hils, A. (1997): Analytik von Aluminiumspezies in Waldbodensickerwässern-Speziierungsverfahren mit Hilfe der ICP-MS-Kopplung. Dissertation Universität Gesamthochschule Paderborn

Hildebrand, E.E., Blum, W.E. (1975): Fixation of emitted lead by soils. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 143, 279-294

Holleman, A.F., E. Wiberg (1995): Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin

Huheey, J. E. (1988): Anorganische Chemie. Walter de Gruyter Verlag, Berlin, S. 603

Jenne E.A. (1968): Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water: The significant role of hydrous Mn- And Fe-oxides. In: *Baker, R.A.* [Hrsg.]: Trace Inorganics in Water, *Advances in Chemistry Series 73*, 337-387

Jin, X.C., N.N. Shu, S.D. Wu, C.C. Wang (1987): Study on the rate of adsorption and desorption of heavy metals, cadmium and mercury by sediment suspensions from Xiangjing River. *Chin. Environ. Sci.* 7/21, 21-26

Jin, X., G. W. Bailey, Y. S. Yu, A. T. Lynch (1996): Kinetics of single and multiple metal ion sorption processes on humic substances. *Soil Science* 161/8, 509-520.

John, M.D. (1972): Cadmium adsorption maxima of soils as measured by the Langmuir Isotherm. *Can. J. Soil Sci.* 52, 343-350

Kahler-Janett, E. (1985): Adsorption von Schwermetall-Ionen an fluvitalen Sedimenten der Lahn, der Ohm und des Roten Wassers. Dissertation Universität Marburg

Kerndorff, H. and M. Schnitzer (1980): Sorption of metals on humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 44, 1701-1708.

Kinniburgh, D. G. (1986): General purpose adsorption isotherms. *Environ. Sci. Technol.* 20, 895-904.

König, N. (1985): Molekülgrößenverteilung, Komplexierungs- und Adsorptionsverhalten natürlicher organischer Substanzen eines sauren Waldbodens und ihr Einfluss auf die Schwermetallkonzentrationen in der Bodenlösung. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* 43/1, 383-388.

König, N., P. Baccini, B. Ulrich (1986): Der Einfluss der natürlichen organischen Substanzen auf die Metallverteilung zwischen Boden und Bodenlösung in einem sauren Waldboden. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 149, 68-82

- Korte, N.E., J. Skopp, W.H. Fuller, E.E. Niebla, B.A. Alesii* (1975): Trace element movement in soils: Influence of soil physical and chemical properties. *Soil Science* 122/6, 350-359
- Kragten, J.* (1978): Atlas of metal-ligand equilibria in aqueous solution. 781 S., Ellis Horwood Ltd. Chichester
- Krauss M., Wilcke W., Kobza J., Zeck W.* (2002): Predicting heavy metal transfer from soil to plant: potential use of Freundlich-type functions. *J. Plant Nutr.. Soil Sci.* 165, 3-8
- Kukowski, H.* (1989): Untersuchungen zur Ad- und Desorption ausgewählter Chemikalien in Böden. Dissertation, Universität Kiel
- Kuntze, H., Herms U., Pluquet, E.* (1984): Schwermetalle in Böden – Bewertung und Gegenmaßnahmen. *Geol. Jb. A* 75, 715-736
- Langmuir, I.* (1918): The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361-1403
- Levi-Minzi, R. G.F. Soldathini, R. Riffaldi* (1976): Cadmium adsorption by soils. *Journal of Soil Science* 27, 10-15
- Lindsay W.L.* (1979): Chemical equilibria in soils. Wiley and Sons, New York
- Mantoura, R.F.C., J.P. Riley* (1975): The use of gel filtration in the study of metal binding by humic acids and related compounds. *Anal. Chim. Acta*, 78, 193-200
- Manunza, B., S. Deiana, V. Maddau, C. Gessa, R. Seeber* (1995): Stability constants of metal-humate-complexes; Titration data analyzed by bimodal Gaussian distribution. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 59, 1570-1574
- Martell, E.M., Hancock R.D.* (1996): Metal complexes in aqueous solutions. 252 S., Plenum Press, New York
- Marx, G. and G. K. Heumann* (1999): Mass spectrometric investigations of the kinetic stability of chromium and copper complexes with humic substances by isotope-labelling experiments. *Fresenius J. Anal. Chem.* 364, 489-494.
- Mayer, R.* (1978): Adsorptionsisothermen als Regelgrößen beim Transport von Schwermetallen in Böden. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 141, 11-28
- Mayer, R.* (1981): Natürliche und anthropogene Komponenten des Schwermetallhaushalts von Waldökosystemen. Göttingen 1981.- Göttinger Bodenkdl. Ber. 70
- Mayer, R.* (1982): Input/Output-Relationen sowie Reglerfunktionen von Sandböden hinsichtlich ferntransportierter Luftschadstoffe, insbesondere Blei und Cadmium. UBA Forschungsbericht Nr. 10707005
- Mayer, R.* (1983): Schwermetalle in Waldökosystemen der Lüneburger Heide. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* 38, 251-256
- McGrath, S.P.* (1995): Chrom und Nickel, in *Alloway, B.J. [Hrsg.]* (1995): Schwermetalle in Böden, Springer, Berlin
- McKenzie, R.M.* (1980): The adsorption of lead and other heavy metals on oxides and of manganese and iron. *Aust. J. Soil Res* 18, 61-73

- Merian, E.* (1991): Metals and their compounds in the environment. Verlag Chemie, Weinheim, S 323.
- Michenfelder, A.* (1993): Labor- und Geländeuntersuchungen zum Transportverhalten und Rückhaltevermögen landwirtschaftlich genutzter Böden gegenüber Schwermetallen und Pflanzenschutzmitteln. *Schr. Angew. Geol.* 27, Karlsruhe
- Moeller, T., R. O'Connor* (1972): Ions in aqueous systems. McGraw-Hill Books, New York
- Newman, A.C.D.* [Hrsg.] (1987): Chemistry of clays and clay minerals. – Mineralogical Society Monograph 6
- OECD (Organization for Economic Co-Operation and Development)* (1981): OECD-Guideline for testing of chemicals 106: Adsorption and Desorption, 1-23
- Page, A.L., F.T. Bingham, C. Nelson* (1972): Cadmium Adsorption and Growth of Various Plant Species as Influenced by Solution Cadmium Concentration. *J. Environ. Quality* 1, 3, 288-292
- Pearson, G.R.* (1969): Hard and soft acids and bases. *Survey Progr. Chem.* 5, 1-52
- Pickering, W.F.* (1981): Selective chemical extraction of soil components and bound metal species. *CRC Critical Rev. Anal. Chem.*, 12, 233-266
- Prechtel, A., C. Alewell, B. Michalzik, E. Matzner* (2000): Different effect of drying on the fluxes of dissolved organic carbon and nitrogen from a Norway spruce forest floor. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 163, 517-521.
- Priesack, E., A. Schulte, F. Beese* (1991): Ein Modell zur Beschreibung des Transports der Schwermetalle Cd, Cu, Pb und Zn in der ungesättigten Bodenzone. *Verhandl. Ges. f. Ökologie* 20/2, 859-863
- Roehl, K. E.* (1997): Experimentelle Untersuchungen zu Retardation und Bindungsformen von Schwermetallen in tonigen Deponiebarrieren. *Schr. Angew. Geol. Karlsruhe* 46, 27-29.
- Russel, E.W.* (1988): Russell's Soil Conditions and Plant Growth. 11th ed., A. Wild, Ed., Longman Science & Technical, Essex
- Schachtschabel, P., H-P. Blume, G. Brümmer, K-H. Hartge, U. Schwertmann* (1998): Lehrbuch der Bodenkunde. 14. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart
- Scheidegger, A.M., G.M. Lamble und D.S. Sparks* (1996): Investigation of Ni sorption on pyrophyllite: An XAFS study. *Environ. Sci. Technol.* 30, 548-554
- Schleuß, U.* (2003): Alternativen zur Anwendung von Kupfer als Pflanzenschutzmittel. *UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox.* 15 (1), 60.01
- Schnitzer, M., E.H. Hansen* (1970): Organo-metallic interactions in soils: 8. An evaluation of methods for the determination of stability constants of metal-fulvic acid complexes. *Soil Sci.* 109, 333-340
- Schnitzer, M., S.U. Khan* (1978): Soil organic matter. Elsevier, Amsterdam
- Schulte, A.* (1988): Adsorption von Schwermetallen in repräsentativen Böden Israels und Nordwestdeutschlands in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche. *Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme*, 46.

- Schulte, A., A. Banin, B. Ulrich* (1991): Adsorption von Wasser, Äthylenglykolmonoethylether sowie Stickstoff und ihre Beziehung zu Eigenschaften deutscher und israelischer Bodenproben. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 155, 43-49.
- Schulte, A., F. Beese* (1994): Adsorptionsdichte-Isothermen von Schwermetallen und ihre ökologische Bedeutung. Z. Pflanzenernähr. Bodenk., 157, 295-303
- Schulte, A.* (1995): Einfluss der Probenvorbereitung auf die Adsorption von Cd und Cu in sauren Waldböden. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 158, 465-467
- Schulte, A., W.E.H. Blum* (1997): Schwermetalle in Waldökosystemen. In: Matschullat, J., H.J. Tobschall, H.-J. Voigt [Hrsg.] Springer, Berlin
- Shane Yu, Y., G.W. Bailey, J. Xianchan* (1996): Application of a lumped, nonlinear kinetics model to metal sorption on humic substances. J. Environ. Qual. 25, 552-661
- Sietz, M., V. Pick, J. Kowalzik* (1998): clxxx Chemie, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt
- Slejko, F.J.* (1985): Adsorption Technology. New York Marcel Dekker.- A step-by-step approach to process evaluation and application.
- Smith, C., E. Senior* (1997): Irrigation of soil with synthetic landfill leachate – breakthrough behaviour of selected pollutants. Water, Air, and Soil Pollution 109, 327-342
- Sontheimer, H.,R. B. Frick, J. Fettig, G. Hörner, C. Hubele, G. Zimmer* (1985): Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung. DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe.
- Sparks, D.L.* (1995): Environmental Soil Chemistry. Academic Press, San Diego
- Sposito, G.* (1989): The chemistry of soils. Oxford University Press, New York
- Steinberg, C.E.W.* (2001): Biogeochemische Regulation in limnischen Ökosystemen: Zur ökologischen Bedeutung von Huminstoffen. In: Handbuch Angewandte Limnologie, ecomed-Verlag, Landsberg/Lech
- Stevenson, F. J.* (1976): Stability constants of Cu^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+} complexes with humic acids. Soil Sci. Soc. Am. J. 40 665-672.
- Sticher, A., S. Juchler, U. Gasser* (1987): Speciation von Chrom und Nickel in Serpentinböden. Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellschaft, 55/I, 433-438
- Stryer, L.* (1996): Biochemie, Spektrum Verlag, Heidelberg, 4. Auflage
- Stumm, W., B. Wehrli, E. Wieland* (1987): Surface complexation an its impact on geochemical kinetics. Croatica Chemica Acta 60 (3), 429-456
- Suen-Zone, L., C. Lizone, Y. Hsi-Hsien, C. Chien-Min, L. Ming-Chou* (1998): Adsorption characteristics of lead onto soils. Journal of Hazardous Materials A 63, 37-49
- Swarup F., F. Beese* (1984): Behaviour of Pb, Cd and Zn in slightly acidic forest soil. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 150, 56-62
- Swarup, A., F. Beese, B. Ulrich* (1994): Movement of Zn, Pb and Cd through an undisturbed soil column of a soil under forest. J. Indian Soc. Soil Sci. 42/2, 182-184

- Takahashi, Y., Y. Minai, S. Ambe, Y. Makide, F. Ambe, T. Tominaga* (1997): Simultaneous determination of stability constants of humate complexes with various metal ions using multitracer technique. *Sci Total Env.* 198, 61-71.
- Takamatsu, T., T. Yoshida* (1977): Determination of stability constants of metal-humic acid complexes by potentiometric titration and ion-selective electrodes. *Soil Science* 125, 6, 377-387
- Taylor, R.M.* (1987): Non-Silicate oxides and hydroxides. In: *Newman, A.C.D.* [Hrsg.]: Chemistry of clays and clay minerals, Mineralogical Society Monograph 6. 129-201; Harlow (Longman)
- Tessier, A., P.G. Chambell, M. Bisson* (1979): Sequential extraction procedure for the specification of particulate trace metals. *Analytical chemistry* 51, 844-851
- Twardowska, I., J. Kyziol, T. Goldrath, Y. Avnimelech* (1999): Adsorption of zinc onto peat from peatlands of Poland and Israel. *J. Geochem. Expl.* 66, 387-405.
- Twardowska, I., J. Kyziol, P. Schmitt-Kopplin* (1999): Binding strength and mechanism of chromium adsorption onto peat. *Proc. 5th Intern. conf. of biogeochemistry of trace metals*, 394-395, Vienna
- Tyler, G.* (1992): Critical concentrations of heavy metals in the mor horizon of swedish forests. SNV-Report 4078. Solna
- Vangoidsenhoven, S.* (2001): Adsorption of heavy metals on a podzolic soil: Maximum adsorption of lead, copper and chromium. Dipl.-Arbeit, Groept Technologische Hogeschool Leuven, Belgien
- Waldzustandsbericht* (1997), in: <http://www.sdw.de/>, Schutzgemeinschaft deutscher Wald, Stand 02.02.03
- Welp, G. and G. W. Brümmer* (1998): Adsorption and solubility of ten metals in soil samples of different composition. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 162, 155-161
- Xia, K., W. Bleam, P.A. Helmke* (1997): Studies of the nature of binding sites of first row transition elements bound to aquatic and soil humic substances using X-ray absorption spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 2223-2235
- Xia, K., W. Bleam, p.A. Helmke* (1997b): Studies of the nature of Cu²⁺ and Pb²⁺ binding sites in soil humic substances using X-ray absorption spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 2211-2221
- Yong, R.N., A.M.O. Mohamed, B.P. Warkentin* (1992): Principles of contaminant transport in soils. – Development in Geotechnical Engineering 73, 327 S.
- Zehetner, F., W. Wenzel* (1999): Adsorption isotherms of Nickel in acid forest soils. In: *Selim H.M., I.K. Iskandar* [Hrsg.]: Fate and transport of Heavy Metals in the vadose zone. 29-59, CRC Press, Boca Raton
- Zeien, H., G. W. Brümmer* (1989): Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. *Mitteilungen Dt. Bodenkundl. Gesellsch.* 59, 505-510.
- Ziechmann, W., U. Müller-Wegener* (1990): *Bodenchemie*, 326 S., BI-Wissenschaftsverlag, Mannheim

8 Anhang

Im Anhang befinden sich alle Messwerte der 24 Bodensäulen aus dem Säulenexperiment nach Versuchsvarianten geordnet.

Säule 1, Buche, pH 4,5						
Zeit [Wochen]	Volumen [mL]	pH	SAK 254	Chrom [$\mu\text{g/L}$]	Kupfer [$\mu\text{g/L}$]	Blei [$\mu\text{g/L}$]
1	1590	3,5	0,197	0	0	0
2	1690	3,5	0,182	0	0	0
3	1670	3,5	0,147	0	0	0
4	1640	3,5	0,020	0	0	0
5	1750	3,5	0,026	0	0	0
6	1800	3,6	0,026	0	0	0
7	1780	3,5	0,402	0	0	0
8	1830	3,6	0,384	0	0	0
9	1580	3,6	0,280	0	0	0
10	1730	3,5	0,315	0	0	0
11	1770	3,5	0,271	0	0	0
12	1850	3,6	0,222	0	0	0
13	1760	3,6	0,223	0	0	0
14	1800	3,5	0,256	0	0	0
15	1800	3,6	0,240	0	0	0
16	1900	3,6	0,234	0	0	0
17	1790	3,7	0,199	13	0	0
18	1900	3,5	0,223	14	0	0
19	1810	3,5	0,203	14	0	0
20	1870	3,5	0,224	18	0	0
21	1860	3,4	0,211	4	0	0
22	1700	3,4	0,248	9	0	0
23	1600	3,4	0,244	0	0	0
24	1610	3,5	0,183	15	0	0
25	1450	3,4	0,255	2	0	0
26	1800	3,4	0,208	10	0	0
27	1650	3,4	0,206	5	0	0
28	1500	3,4	0,207	14	0	0
29	1690	3,3	0,191	6	64	0
30	1660	3,4	0,17	4	460	0
31	1610	3,3	0,165	22	1099	0
32	1520	3,4	0,159	19	1696	0
33	1600	3,4	0,175	17	2182	0
34	1800	3,3	0,164	6	2792	0
35	1720	3,4	0,155	19	3287	0
36	1800	3,4	0,145	14	4174	0
37	1700	3,4	0,143	30	4335	0
38	1000	3,3	0,153	29	4815	0
39	1630	3,4	0,125	16	5403	0
40	1680	3,4	0,127	15	5772	0
41	1680	3,4	0,132	20	6323	0
42	1700	3,4	0,138	18	6810	2
43	1700	3,4	0,131	15	7114	0
44	1680	3,4	0,125	24	7186	0
45	1750	3,5	0,187	21	7669	0
46	1620	3,4	0,126	19	7521	0
47	1650	3,4	0,128	21	7753	26
48	1700	3,4	0,125	25	8423	87
49	1750	3,4	0,117	23	9164	210
50	1680	3,4	0,121	34	9191	310
51	1700	3,4	0,117	28	9217	431
52	1700	3,6	0,1	26	9201	567

Säule 2, Buche, pH 4,5						
Zeit [Wochen]	Volumen [mL]	pH	SAK 254	Chrom [$\mu\text{g/L}$]	Kupfer [$\mu\text{g/L}$]	Blei [$\mu\text{g/L}$]
1	1630	3,3	0,283	0	0	0
2	1580	3,3	0,234	0	0	0
3	1550	3,3	0,177	0	0	0
4	1600	3,4	0,014	0	0	0
5	1570	3,3	0,013	0	0	0
6	1690	3,4	0,013	0	0	0
7	1560	3,4	0,398	0	0	0
8	1640	3,4	0,490	0	0	0
9	1580	3,4	0,242	4	0	0
10	1630	3,4	0,369	0	0	0
11	1650	3,4	0,248	0	0	0
12	1640	3,5	0,228	0	0	0
13	1700	3,5	0,279	0	0	0
14	1690	3,4	0,220	0	0	0
15	1600	3,4	0,264	0	0	0
16	1700	3,4	0,293	0	0	0
17	1700	3,5	0,348	13	0	0
18	1740	3,3	1,770	19	0	0
19	1620	3,4	1,818	24	0	0
20	1740	3,3	1,040	27	0	0
21	1650	3,3	0,406	9	115	0
22	1690	3,3	0,376	16	553	0
23	1680	3,3	0,268	6	955	0
24	1710	3,4	0,253	22	1333	2
25	1500	3,3	0,200	10	2026	0
26	1900	3,3	0,226	14	2123	0
27	1740	3,3	0,206	11	2142	0
28	1550	3,3	0,199	21	2945	0
29	1760	3,3	0,195	10	3255	0
30	1680	3,3	0,183	8	3601	0
31	1650	3,4	0,196	27	4446	0
32	1540	3,3	0,155	23	4899	0
33	1650	3,4	0,164	22	4984	56
34	1850	3,3	0,152	11	5408	126
35	1780	3,3	0,150	25	5746	267
36	1860	3,3	0,142	18	6408	363
37	1820	3,4	0,131	31	6052	430
38	1000	3,4	0,134	32	6376	645
39	1740	3,4	0,137	22	6871	801
40	1650	3,4	0,128	22	7280	1155
41	1720	3,4	0,123	28	7186	1398
42	1750	3,4	0,121	25	7497	1803
43	1750	3,4	0,123	22	7770	2330
44	1720	3,4	0,119	30	7771	2796
45	1750	3,3	0,137	29	7916	2576
46	1700	3,4	0,117	30	7971	3317
47	1550	3,4	0,117	29	7814	3429
48	1810	3,3	0,114	36	8250	3879
49	1850	3,4	0,116	35	8659	4286
50	1750	3,4	0,104	50	8614	4407
51	1800	3,4	0,114	53	8830	4333
52	1700	3,4	0,096	56	8750	4291

Säule 3, Buche, pH 4,5						
Zeit [Wochen]	Volumen [mL]	pH	SAK 254	Chrom [$\mu\text{g/L}$]	Kupfer [$\mu\text{g/L}$]	Blei [$\mu\text{g/L}$]
1	1690	3,2	0,322	0	0	0
2	1600	3,2	0,162	0	0	0
3	1570	3,2	0,163	0	0	0
4	1600	3,3	0,012	0	0	0
5	1580	3,2	0,170	0	0	0
6	1700	3,4	0,013	0	0	0
7	1600	3,3	0,350	0	0	0
8	1650	3,3	0,341	0	0	0
9	1660	3,3	0,151	0	0	0
10	1640	3,3	0,296	0	0	0
11	1650	3,3	0,297	0	0	0
12	1640	3,4	0,119	0	0	0
13	1700	3,3	0,147	0	0	0
14	1680	3,3	0,151	0	0	0
15	1600	3,3	0,167	0	0	0
16	1680	3,3	0,141	0	0	0
17	1690	3,4	0,106	12	0	0
18	1740	3,3	0,195	12	0	0
19	1610	3,3	0,204	11	0	0
20	1730	3,3	0,223	13	0	0
21	1640	3,3	0,212	0	0	0
22	1710	3,3	0,339	3	0	0
23	1740	3,3	0,222	0	0	0
24	1750	3,4	0,183	8	8	0
25	1550	3,3	0,233	0	0	0
26	1900	3,3	0,11	0	0	0
27	1780	3,3	0,109	2	0	0
28	1580	3,3	0,123	9	0	0
29	1790	3,3	0,141	3	0	0
30	1720	3,3	0,074	0	3	0
31	1680	3,3	0,086	16	58	0
32	1590	3,3	0,075	12	42	0
33	1680	3,3	0,075	10	13	0
34	1850	3,3	0,067	0	20	0
35	1780	3,3	0,065	12	17	0
36	1830	3,3	0,066	3	16	0
37	1780	3,3	0,06	18	31	0
38	1000	3,3	0,063	18	44	0
39	1710	3,3	0,069	7	8	0
40	1700	3,4	0,058	7	12	0
41	1710	3,2	0,059	10	28	0
42	1725	3,3	0,059	7	26	4
43	1720	3,3	0,062	4	30	0
44	1700	3,3	0,062	12	53	0
45	1730	3,2	0,108	10	50	0
46	1650	3,2	0,06	10	58	0
47	1700	3,3	0,057	9	73	0
48	1750	3,2	0,06	13	95	0
49	1800	3,2	0,059	10	127	9
50	1720	3,2	0,063	21	158	48
51	1750	3,2	0,053	16	205	44
52	1760	3,3	0,054	11	213	41

Säule 4, Buche, pH 4,5						
Zeit [Wochen]	Volumen [mL]	pH	SAK 254	Chrom [$\mu\text{g/L}$]	Kupfer [$\mu\text{g/L}$]	Blei [$\mu\text{g/L}$]
1	1650	3,3	0,216	0	0	0
2	1620	3,2	0,144	0	0	0
3	1700	3,2	0,154	0	0	0
4	1700	3,3	0,013	0	0	0
5	1710	3,3	0,018	0	0	0
6	1830	3,3	0,013	0	0	0
7	1710	3,3	0,439	0	0	0
8	1760	3,3	0,526	0	0	0
9	1700	3,3	0,332	0	0	0
10	1730	3,3	0,347	0	0	0
11	1750	3,3	0,165	0	0	0
12	1730	3,4	0,124	0	0	0
13	1740	3,4	0,191	0	0	0
14	1760	3,3	0,212	0	0	0
15	1700	3,3	0,244	0	0	0
16	1770	3,4	0,220	0	0	0
17	1780	3,4	0,144	12	0	0
18	1750	3,3	0,195	13	0	0
19	1700	3,4	0,236	12	0	0
20	1810	3,3	0,193	15	0	0
21	1770	3,3	0,23	0	0	0
22	1750	3,3	0,376	6	0	0
23	1710	3,3	0,287	0	0	0
24	1730	3,4	0,262	11	5	0
25	1500	3,3	0,155	0	0	0
26	1900	3,3	0,257	0	0	0
27	1750	3,3	0,473	0	0	0
28	1550	3,3	0,279	7	0	0
29	1760	3,3	0,119	0	0	0
30	1700	3,3	0,104	0	0	0
31	1660	3,3	0,157	14	44	0
32	1580	3,3	0,102	12	18	0
33	1650	3,3	0,108	10	0	0
34	1820	3,3	0,095	0	0	0
35	1750	3,3	0,087	13	0	0
36	1820	3,3	0,091	7	0	0
37	1750	3,3	0,077	21	6	0
38	1000	3,3	0,126	21	31	0
39	1680	3,3	0,098	9	0	0
40	1690	3,4	0,082	10	0	0
41	1690	3,2	0,083	12	6	0
42	1700	3,3	0,079	10	8	0
43	1690	3,2	0,088	6	33	0
44	1640	3,2	0,081	14	88	0
45	1630	3,2	0,107	13	142	0
46	1620	3,2	0,081	12	224	0
47	1650	3,2	0,083	15	336	0
48	1700	3,2	0,082	19	524	0
49	1760	3,2	0,076	16	789	0
50	1680	3,2	0,085	25	1002	2
51	1700	3,2	0,082	21	1214	0
52	1720	3,3	0,07	19	1413	0

Säule 5, Kiefer, pH 4,5						
Zeit [Wochen]	Volumen [mL]	pH	SAK 254	Chrom [$\mu\text{g/L}$]	Kupfer [$\mu\text{g/L}$]	Blei [$\mu\text{g/L}$]
1	1620	3,3	0,356	0	0	0
2	1620	3,3	0,185	0	0	0
3	1650	3,3	0,202	0	0	0
4	1650	3,4	0,010	0	0	0
5	1650	3,3	0,012	0	0	0
6	1740	3,3	0,012	0	0	0
7	1620	3,3	0,416	0	0	0
8	1660	3,4	0,496	0	0	0
9	1650	3,3	0,218	0	0	0
10	1690	3,4	0,423	0	0	0
11	1680	3,4	0,100	0	0	0
12	1640	3,5	0,119	0	0	0
13	1700	3,4	0,381	0	0	0
14	1670	3,3	0,155	0	0	0
15	1630	3,4	0,178	0	0	0
16	1700	3,4	0,144	0	0	0
17	1740	3,4	0,145	18	0	0
18	1780	3,3	0,125	19	0	0
19	1680	3,3	0,209	22	0	0
20	1790	3,3	0,117	24	0	0
21	1680	3,3	0,212	7	0	0
22	1740	3,2	0,318	12	0	0
23	1740	3,3	0,19	2	61	0
24	1750	3,4	0,164	17	157	0
25	1550	3,3	0,094	8	218	0
26	1900	3,2	0,078	10	609	0
27	1750	3,2	0,088	10	1043	0
28	1550	3,3	0,092	19	1429	0
29	1750	3,3	0,072	8	1814	0
30	1660	3,3	0,066	11	2031	0
31	1640	3,3	0,078	29	2306	57
32	1560	3,3	0,069	25	2898	97
33	1640	3,3	0,07	22	3017	145
34	1820	3,3	0,063	8	3284	236
35	1730	3,3	0,066	23	3238	232
36	1800	3,3	0,06	15	4114	359
37	1720	3,3	0,06	30	4135	467
38	1000	3,3	0,071	30	4385	496
39	1670	3,3	0,064	18	4994	623
40	1700	3,4	0,063	20	5345	751
41	1680	3,3	0,06	25	5777	902
42	1700	3,3	0,059	22	5986	931
43	1690	3,3	0,062	18	6315	1089
44	1680	3,3	0,065	25	6137	1161
45	1700	3,3	0,074	22	6643	1302
46	1630	3,3	0,064	19	6370	1347
47	1650	3,3	0,061	26	6539	1599
48	1720	3,3	0,068	31	7059	1863
49	1800	3,3	0,058	27	7257	1944
50	1680	3,2	0,064	38	7280	1982
51	1700	3,3	0,061	34	7342	2243
52	1720	3,3	0,055	31	7493	2433

Säule 6, Kiefer, pH 4,5						
Zeit [Wochen]	Volumen [mL]	pH	SAK 254	Chrom [$\mu\text{g/L}$]	Kupfer [$\mu\text{g/L}$]	Blei [$\mu\text{g/L}$]
1	1630	3,4	0,237	0	0	0
2	1670	3,4	0,178	0	0	0
3	1740	3,4	0,190	0	0	0
4	1640	3,4	0,012	0	0	0
5	1750	3,4	0,012	0	0	0
6	1770	3,4	0,011	0	0	0
7	1700	3,4	0,608	0	0	0
8	1800	3,4	0,465	0	0	0
9	1710	3,4	0,321	0	0	0
10	1750	3,5	0,540	0	0	0
11	1770	3,5	0,142	0	0	0
12	1750	3,5	0,122	0	0	0
13	1800	3,5	0,334	0	0	0
14	1800	3,4	0,163	0	0	0
15	1730	3,4	0,198	0	0	0
16	1800	3,4	0,182	0	78	0
17	1810	3,5	0,196	19	158	15
18	1800	3,3	0,181	20	181	20
19	1730	3,4	0,462	20	226	15
20	1870	3,4	0,580	26	402	77
21	1760	3,3	0,589	20	752	223
22	1810	3,3	0,485	33	1089	362
23	1730	3,3	0,262	40	1432	571
24	1750	3,4	0,224	145	1894	937
25	1550	3,3	0,218	89	1964	998
26	1900	3,3	0,414	76	1954	633
27	1780	3,3	1,299	116	2191	836
28	1570	3,4	1,370	122	2065	626
29	1800	3,4	0,498	256	2488	1091
30	1690	3,4	0,490	129	2268	637
31	1680	3,4	0,350	254	2995	1095
32	1580	3,4	0,080	421	3415	1485
33	1660	3,4	0,092	469	3430	1695
34	1870	3,4	0,065	580	4051	1984
35	1780	3,3	0,065	570	4435	2157
36	1830	3,3	0,066	636	5229	2490
37	1780	3,4	0,068	633	4659	2399
38	1000	3,3	0,077	514	4411	1940
39	1710	3,3	0,074	354	4390	1612
40	1750	3,4	0,065	334	4134	1509
41	1710	3,3	0,063	294	4423	1562
42	1725	3,3	0,061	330	4670	1772
43	1710	3,4	0,067	311	4909	1825
44	1700	3,3	0,066	267	4727	1666
45	1700	3,3	0,087	262	5010	1676
46	1650	3,3	0,065	278	5047	1733
47	1700	3,3	0,062	355	5575	2336
48	1750	3,3	0,069	341	5758	2226
49	1800	3,3	0,061	275	5616	2034
50	1710	3,2	0,062	204	5477	1587
51	1750	3,3	0,063	356	6011	1999
52	1780	3,4	0,056	402	6164	2122

Säule 7, Kiefer, pH 4,5						
Zeit [Wochen]	Volumen [mL]	pH	SAK 254	Chrom [$\mu\text{g/L}$]	Kupfer [$\mu\text{g/L}$]	Blei [$\mu\text{g/L}$]
1	1650	3,4	0,199	0	0	0
2	1690	3,4	0,126	0	0	0
3	1670	3,4	0,149	0	0	0
4	1660	3,5	0,009	0	0	0
5	1650	3,4	0,011	0	0	0
6	1750	3,4	0,008	0	0	0
7	1660	3,4	0,334	0	0	0
8	1710	3,5	0,447	0	0	0
9	1650	3,5	0,167	0	0	0
10	1700	3,5	0,204	0	0	0
11	1720	3,5	0,090	0	0	0
12	1700	3,6	0,139	0	0	0
13	1750	3,5	0,111	0	0	0
14	1740	3,5	0,148	0	0	0
15	1660	3,5	0,229	0	0	0
16	1700	3,5	0,134	0	0	0
17	1770	3,5	0,139	15	0	0
18	1800	3,4	0,235	19	0	0
19	1700	3,4	0,217	19	0	0
20	1800	3,4	0,367	33	0	0
21	1710	3,3	0,316	5	0	0
22	1750	3,3	0,438	12	0	0
23	1740	3,3	0,289	0	0	0
24	1750	3,4	0,26	16	7	3
25	1560	3,3	0,235	5	4	0
26	1950	3,3	0,175	8	8	0
27	1800	3,3	0,075	7	51	0
28	1600	3,4	0,092	15	127	0
29	1830	3,3	0,061	4	246	0
30	1750	3,3	0,061	3	472	0
31	1720	3,3	0,069	21	755	0
32	1650	3,3	0,058	20	916	0
33	1720	3,3	0,056	17	1086	5
34	1900	3,2	0,053	5	1383	0
35	1820	3,3	0,054	23	1647	0
36	1880	3,2	0,054	16	2285	0
37	1820	3,3	0,051	28	2668	8
38	1000	3,3	0,053	27	3068	0
39	1660	3,3	0,058	15	3686	7
40	1780	3,4	0,057	15	4230	17
41	1780	3,2	0,052	18	4800	33
42	1775	3,3	0,051	17	5360	76
43	1780	3,3	0,054	11	5750	79
44	1730	3,3	0,055	22	5748	105
45	1750	3,2	0,066	18	6317	156
46	1700	3,3	0,051	17	6521	206
47	1760	3,3	0,053	21	6742	277
48	1830	3,3	0,054	23	7357	351
49	1850	3,3	0,047	20	7759	463
50	1800	3,3	0,054	33	7888	565
51	1800	3,3	0,055	28	8023	638
52	1800	3,3	0,047	26	8280	770

Säule 8, Kiefer, pH 4,5						
Zeit [Wochen]	Volumen [mL]	pH	SAK 254	Chrom [$\mu\text{g/L}$]	Kupfer [$\mu\text{g/L}$]	Blei [$\mu\text{g/L}$]
1	1670	3,4	0,208	0	0	0
2	1670	3,3	0,118	0	0	0
3	1690	3,3	0,161	0	0	0
4	1630	3,5	0,013	0	0	0
5	1710	3,4	0,011	0	0	0
6	1860	3,4	0,011	0	0	0
7	1750	3,4	0,466	0	0	0
8	1810	3,4	0,247	0	0	0
9	1720	3,4	0,152	0	0	0
10	1790	3,4	0,263	0	0	0
11	1780	3,4	0,172	0	0	0
12	1770	3,5	0,266	0	0	0
13	1810	3,5	0,414	0	0	0
14	1800	3,4	0,292	0	0	0
15	1740	3,4	0,471	0	0	0
16	1820	3,4	0,438	0	0	0
17	1820	3,5	0,232	16	0	0
18	1810	3,3	0,490	17	0	0
19	1750	3,4	0,535	16	0	0
20	1880	3,4	0,545	29	0	0
21	1770	3,3	0,804	3	0	0
22	1800	3,3	0,566	10	0	0
23	1760	3,3	0,544	0	6	0
24	1800	3,4	0,528	17	12	0
25	1620	3,3	0,181	8	0	0
26	1950	3,3	0,272	8	11	0
27	1820	3,3	0,193	7	60	0
28	1610	3,4	0,295	15	82	0
29	1850	3,3	0,165	5	268	0
30	1750	3,3	0,081	5	838	0
31	1720	3,3	0,137	24	1632	6
32	1630	3,3	0,117	19	2183	0
33	1720	3,3	0,072	17	2495	0
34	1900	3,3	0,062	5	3058	0
35	1820	3,3	0,066	22	3339	0
36	1800	3,3	0,062	14	3971	0
37	1820	3,3	0,066	30	3825	17
38	1000	3,3	0,065	30	4116	29
39	1670	3,3	0,078	17	4537	84
40	1800	3,4	0,067	21	4867	181
41	1780	3,3	0,065	23	5009	339
42	1800	3,3	0,063	18	5286	514
43	1780	3,3	0,066	16	5474	661
44	1740	3,3	0,067	25	5313	796
45	1750	3,3	0,087	24	5663	1002
46	1700	3,3	0,066	22	5493	1141
47	1760	3,3	0,064	26	5550	1375
48	1820	3,3	0,068	29	6023	1667
49	1870	3,3	0,054	29	6340	2093
50	1780	3,3	0,065	40	6290	1979
51	1800	3,3	0,063	36	6370	2270
52	1800	3,3	0,053	33	6448	2494

Säule 9, Buche, pH 3,5						
Zeit [Wochen]	Volumen [mL]	pH	SAK 254	Chrom [$\mu\text{g/L}$]	Kupfer [$\mu\text{g/L}$]	Blei [$\mu\text{g/L}$]
1	1630	3,4	0,267	0	0	0
2	1680	3,3	0,141	0	0	0
3	1680	3,3	0,184	0	0	0
4	1670	3,4	0,017	0	0	0
5	1680	3,3	0,018	0	0	0
6	1800	3,4	0,014	0	0	0
7	1670	3,4	0,397	0	0	0
8	1730	3,4	0,386	9	0	0
9	1660	3,4	0,226	17	0	0
10	1720	3,4	0,301	8	0	0
11	1740	3,4	0,207	12	0	0
12	1730	3,5	0,187	15	0	0
13	1780	3,5	0,228	22	0	0
14	1750	3,4	0,228	25	0	0
15	1690	3,4	0,225	31	0	0
16	1760	3,4	0,206	34	0	0
17	1790	3,5	0,183	45	0	0
18	1700	3,3	0,216	50	0	0
19	1700	3,4	0,190	54	0	0
20	1810	3,3	0,214	89	0	0
21	1710	3,3	0,206	43	0	0
22	1760	3,2	0,226	57	0	0
23	1800	3,2	0,206	48	0	0
24	1800	3,3	0,173	65	0	3
25	1540	3,2	0,176	50	0	0
26	1950	3,2	0,171	64	0	0
27	1840	3,1	0,152	57	0	0
28	1640	3,2	0,162	69	0	0
29	1880	3,1	0,122	59	0	0
30	1450	3,2	0,122	61	0	0
31	1750	3,2	0,132	80	109	4
32	1640	3,1	0,429	73	397	0
33	1730	3,1	0,11	70	848	0
34	1900	3,1	0,109	59	1636	0
35	1820	3,1	0,111	75	2480	0
36	1900	3,1	0,101	68	3599	0
37	1830	3,1	0,101	81	4139	5
38	1000	3,1	0,104	84	4691	0
39	1660	3,1	0,111	76	5449	0
40	1800	3,2	0,101	79	5955	0
41	1800	3,1	0,102	86	6326	11
42	1800	3,1	0,105	84	6900	51
43	1800	3,1	0,105	86	7215	149
44	1750	3,1	0,102	93	7045	370
45	1760	3,1	0,134	91	7572	659
46	1720	3,1	0,1	88	7403	982
47	1800	3,1	0,096	87	7445	1368
48	1820	3,1	0,096	100	8165	1825
49	1870	3,1	0,089	100	8508	2339
50	1800	3,1	0,098	109	8617	2524
51	1800	3,1	0,093	101	8699	2889
52	1800	3,1	0,082	101	8894	3218

Säule 10, Buche pH 3,5						
Zeit [Wochen]	Volumen [mL]	pH	SAK 254	Chrom [$\mu\text{g/L}$]	Kupfer [$\mu\text{g/L}$]	Blei [$\mu\text{g/L}$]
1	1620	3,4	0,214	0	0	0
2	1680	3,3	0,123	0	0	0
3	1670	3,3	0,115	0	0	0
4	1650	3,4	0,022	0	0	0
5	1600	3,3	0,029	0	0	0
6	1750	3,4	0,017	6	0	0
7	1610	3,4	0,363	1	0	0
8	1690	3,4	0,362	13	0	0
9	1650	3,4	0,352	28	0	0
10	1700	3,4	0,309	17	0	0
11	1710	3,4	0,250	29	0	0
12	1700	3,4	0,267	32	0	0
13	1770	3,4	0,261	40	0	0
14	1740	3,3	0,221	41	0	0
15	1690	3,3	0,269	55	0	0
16	1750	3,3	0,250	59	0	0
17	1780	3,3	0,234	67	0	0
18	1760	3,1	0,219	72	0	0
19	1700	3,1	0,224	78	18	0
20	1820	3,1	0,230	125	304	0
21	1730	3,1	0,225	65	655	0
22	1750	3,1	0,232	78	1399	0
23	1730	3,1	0,227	66	2066	0
24	1740	3,2	0,202	87	2568	3
25	1550	3,1	0,198	72	3070	0
26	1900	3,1	0,196	83	3659	0
27	1750	3,1	0,186	77	4442	0
28	1570	3,2	0,18	91	5068	0
29	1750	3,1	0,166	84	5341	0
30	1680	3,16	0,15	81	5907	0
31	1620	3,2	0,147	95	6874	27
32	1540	3,1	0,16	94	7441	79
33	1620	3,2	0,135	97	7999	191
34	1870	3,1	0,124	84	8898	431
35	1730	3,1	0,126	99	9044	767
36	1800	3,1	0,12	94	10380	1156
37	1740	3,1	0,116	102	9735	1559
38	1000	3,2	0,121	107	9893	1874
39	1680	3,1	0,119	99	10706	2281
40	1700	3,2	0,116	105	10943	2720
41	1450	3,1	0,121	118	11264	3102
42	1700	3,1	0,109	110	11382	3391
43	1700	3,1	0,11	109	11121	3759
44	1660	3,1	0,103	114	10496	3977
45	1700	3,1	0,125	116	10892	4410
46	1650	3,2	0,102	111	10406	4624
47	1700	3,2	0,095	114	10250	5059
48	1750	3,1	0,094	131	10965	5748
49	1800	3,2	0,089	136	11157	6439
50	1720	3,1	0,092	151	11193	6233
51	1720	3,1	0,095	153	11076	6777
52	1730	3,1	0,079	167	11156	7202

Säule 11, Buche, pH 3,5						
Zeit [Wochen]	Volumen [mL]	pH	SAK 254	Chrom [$\mu\text{g/L}$]	Kupfer [$\mu\text{g/L}$]	Blei [$\mu\text{g/L}$]
1	1670	3,2	0,401	0	0	0
2	1630	3,1	0,143	0	0	0
3	1590	3,1	0,116	0	0	0
4	1610	3,1	0,012	0	0	0
5	1580	3,1	0,014	0	0	0
6	1710	3,2	0,013	0	0	0
7	1610	3,2	0,332	0	0	0
8	1670	3,2	0,307	7	0	0
9	1610	3,2	0,210	17	0	0
10	1640	3,2	0,257	6	0	0
11	1670	3,2	0,210	10	0	0
12	1650	3,3	0,183	12	0	0
13	1710	3,3	0,207	17	0	0
14	1700	3,2	0,206	20	0	0
15	1630	3,2	0,229	24	0	0
16	1700	3,3	0,148	24	0	0
17	1720	3,3	0,168	34	0	0
18	1750	3,2	0,198	38	0	0
19	1650	3,2	0,154	40	0	0
20	1550	3,2	0,190	65	0	0
21	1680	3,1	0,228	27	0	0
22	1720	3,1	0,163	38	0	0
23	1700	3,1	0,154	27	0	0
24	1700	3,2	0,141	39	0	0
25	1530	3,1	0,137	29	0	0
26	1900	3,1	0,150	33	0	0
27	1770	3,1	0,140	32	0	0
28	1200	3,2	0,140	37	4	0
29	1790	3,1	0,129	24	0	0
30	1710	3,2	0,116	24	5	0
31	1670	3,1	0,126	39	55	0
32	1580	3,1	0,112	37	22	0
33	1650	3,1	0,110	36	25	0
34	1820	3,1	0,095	22	22	0
35	1750	3,1	0,100	38	21	0
36	1820	3,0	0,093	32	24	0
37	1760	3,0	0,094	45	36	0
38	1000	3,1	0,100	44	36	0
39	1700	3,0	0,095	33	25	0
40	1720	3,1	0,092	37	51	0
41	1700	3,1	0,093	38	78	0
42	1725	3,3	0,093	35	234	17
43	1710	3,0	0,098	30	490	0
44	1660	3,0	0,096	39	719	0
45	1050	3,0	0,126	39	1066	4
46	1650	3,0	0,098	40	1373	21
47	1700	3,0	0,089	40	1779	4
48	1750	3,0	0,097	44	2274	16
49	1790	3,0	0,093	41	2775	22
50	1700	3,0	0,097	53	3232	64
51	1720	3,0	0,104	47	3641	43
52	1750	3,1	0,085	45	4034	46

Säule 12, Buche, pH 3,5						
Zeit [Wochen]	Volumen [mL]	pH	SAK 254	Chrom [$\mu\text{g/L}$]	Kupfer [$\mu\text{g/L}$]	Blei [$\mu\text{g/L}$]
1	1660	3,3	0,412	0	0	0
2	1600	3,3	0,239	0	0	0
3	1550	3,2	0,213	0	0	0
4	1590	3,3	0,038	0	0	0
5	1570	3,3	0,031	0	0	0
6	1750	3,3	0,031	0	0	0
7	1600	3,3	0,838	0	0	0
8	1550	3,3	0,788	6	0	0
9	1580	3,3	0,615	16	0	0
10	1660	3,4	0,664	0	0	0
11	1670	3,4	0,580	7	0	0
12	1650	3,4	0,549	8	0	0
13	1700	3,4	0,592	15	0	0
14	1690	3,3	0,593	15	0	0
15	1620	3,4	0,535	18	0	0
16	1700	3,4	0,520	20	0	0
17	1720	3,4	0,429	31	0	0
18	1740	3,3	0,482	34	0	0
19	1650	3,3	0,426	37	0	0
20	1750	3,2	0,464	61	0	0
21	1670	3,2	0,552	23	0	0
22	1700	3,1	0,558	33	0	0
23	1700	3,2	0,459	21	0	0
24	1730	3,2	0,482	41	0	0
25	1550	3,1	0,450	30	0	0
26	1900	3,2	0,466	35	0	0
27	1760	3,1	0,425	43	43	0
28	1550	3,2	0,149	46	254	0
29	1760	3,1	0,357	30	562	0
30	1680	3,2	0,372	29	941	0
31	1640	3,1	0,353	50	1406	0
32	1520	3,1	0,337	48	1708	0
33	1600	3,1	0,340	45	2121	0
34	1750	3,1	0,299	33	2590	0
35	1670	3,1	0,285	47	2862	0
36	1780	3,1	0,291	44	3656	0
37	1720	3,1	0,284	62	3715	0
38	1000	3,1	0,321	60	4064	0
39	1650	3,1	0,277	48	4636	17
40	1720	3,2	0,292	51	5057	61
41	1600	3,1	0,268	143	5688	226
42	1725	3,1	0,261	65	5913	226
43	1710	3,1	0,262	59	6189	335
44	1670	3,1	0,276	69	6150	493
45	1680	3,1	0,318	68	6665	665
46	1650	3,1	0,265	65	6738	816
47	1700	3,1	0,231	67	6980	976
48	1760	3,1	0,220	78	7663	1225
49	1800	3,1	0,220	75	8024	1469
50	1720	3,1	0,224	84	8289	1508
51	1750	3,1	0,229	77	8423	1816
52	1750	3,1	0,189	76	8697	2007

Säule 13, Kiefer, pH 3,5						
Zeit [Wochen]	Volumen [mL]	pH	SAK 254	Chrom [$\mu\text{g/L}$]	Kupfer [$\mu\text{g/L}$]	Blei [$\mu\text{g/L}$]
1	1630	3,3	0,395	0	0	0
2	1650	3,2	0,167	0	0	0
3	1670	3,2	0,135	0	0	0
4	1680	3,2	0,014	0	0	0
5	1680	3,2	0,014	0	0	0
6	1650	3,3	0,012	0	0	0
7	1670	3,2	0,358	3	0	0
8	1800	3,3	0,351	19	0	0
9	1730	3,3	0,164	27	0	0
10	1770	3,3	0,235	18	0	0
11	1810	3,3	0,164	21	0	0
12	1870	3,3	0,160	22	0	0
13	1800	3,3	0,143	30	0	0
14	1860	3,2	0,140	31	0	0
15	1830	3,3	0,179	39	0	0
16	1940	3,2	0,139	36	0	0
17	1810	3,3	0,128	44	19	0
18	1800	3,1	0,136	48	61	0
19	1810	3,2	0,129	51	118	0
20	2000	3,1	0,118	83	254	0
21	1790	3,1	0,129	38	289	18
22	1880	3,1	0,115	51	365	47
23	1740	3,1	0,126	49	545	127
24	1750	3,2	0,117	90	816	218
25	1550	3,1	0,124	48	768	206
26	1900	3,2	0,108	60	1143	298
27	1780	3,1	0,113	54	1373	363
28	1550	3,1	0,127	69	1722	488
29	1770	3,1	0,095	55	1707	474
30	1530	3,2	0,12	52	1782	482
31	1680	3,1	0,103	70	2049	522
32	1590	3,1	0,095	73	2375	601
33	1680	3,1	0,092	84	2763	704
34	1880	3,1	0,088	99	3295	803
35	1800	3,1	0,093	113	3422	860
36	1850	3,1	0,09	131	4104	940
37	1800	3,1	0,093	170	3988	1025
38	1000	3,1	0,088	203	4363	1191
39	1720	3,1	0,085	193	4817	1260
40	1750	3,2	0,092	231	5240	1445
41	1700	3,1	0,086	251	5284	1525
42	1750	3,1	0,083	271	5763	1614
43	1710	3,1	0,095	273	5828	1690
44	1700	3,1	0,092	286	5698	1704
45	1720	3,0	0,114	321	6156	1765
46	1660	3,1	0,087	328	5956	1743
47	1700	3,1	0,09	313	5949	1805
48	1760	3,1	0,092	341	6512	2052
49	1810	3,1	0,082	364	6788	2281
50	1720	3,1	0,085	353	7077	2273
51	1750	3,1	0,082	357	7027	2396
52	1760	3,1	0,075	375	7112	2463

Säule 14, Kiefer, pH 3,5						
Zeit [Wochen]	Volumen [mL]	pH	SAK 254	Chrom [$\mu\text{g/L}$]	Kupfer [$\mu\text{g/L}$]	Blei [$\mu\text{g/L}$]
1	1640	3,3	0,286	0	0	0
2	1660	3,2	0,096	0	0	0
3	1670	3,2	0,093	0	0	0
4	1680	3,3	0,011	0	0	0
5	1680	3,3	0,012	0	0	0
6	1830	3,3	0,011	0	0	0
7	1710	3,3	0,256	0	0	0
8	1780	3,3	0,211	10	0	0
9	1720	3,3	0,128	21	0	0
10	1770	3,3	0,155	10	0	0
11	1770	3,3	0,114	18	0	0
12	1750	3,4	0,118	20	0	0
13	1810	3,3	0,130	25	0	0
14	1800	3,3	0,114	28	0	0
15	1720	3,3	0,140	37	0	0
16	1790	3,3	0,125	34	0	0
17	1810	3,3	0,108	42	0	0
18	1810	3,1	0,103	46	0	0
19	1740	3,2	0,093	47	0	0
20	1880	3,1	0,099	79	0	0
21	1780	3,1	0,109	37	0	0
22	1790	3,2	0,094	42	0	0
23	1710	3,1	0,110	33	0	0
24	1730	3,2	0,116	47	0	0
25	1550	3,1	0,122	38	0	0
26	1900	3,1	0,106	41	0	0
27	1770	3,1	0,101	42	7	0
28	1560	3,1	0,107	50	18	0
29	1760	3,1	0,078	40	54	0
30	1510	3,1	0,105	37	110	0
31	1660	3,1	0,089	56	286	0
32	1590	3,1	0,090	52	513	0
33	1660	3,1	0,087	51	872	0
34	1850	3,1	0,078	38	1533	0
35	1760	3,1	0,085	52	1941	0
36	1830	3,1	0,077	49	3075	0
37	1760	3,1	0,079	59	3428	0
38	1000	3,1	0,084	61	3949	0
39	1710	3,1	0,081	49	4544	0
40	1710	3,2	0,079	54	5119	0
41	1700	3,1	0,080	57	5212	4
42	1700	3,1	0,075	54	6020	36
43	1700	3,1	0,088	54	6341	36
44	1660	3,1	0,082	61	6238	72
45	1700	3,0	0,108	61	6893	137
46	1660	3,1	0,084	59	6987	213
47	1700	3,1	0,078	57	6882	280
48	1770	3,1	0,078	66	7647	416
49	1800	3,1	0,074	64	7937	638
50	1720	3,1	0,076	74	7965	767
51	1750	3,1	0,076	70	8088	1013
52	1760	3,1	0,064	69	8303	1303

Säule 15, Kiefer, pH 3,5						
Zeit [Wochen]	Volumen [mL]	pH	SAK 254	Chrom [$\mu\text{g/L}$]	Kupfer [$\mu\text{g/L}$]	Blei [$\mu\text{g/L}$]
1	1650	3,3	0,219	0	0	0
2	1600	3,2	0,100	0	0	0
3	1590	3,2	0,090	0	0	0
4	1610	3,3	0,011	0	0	0
5	1630	3,2	0,014	0	0	0
6	1750	3,3	0,011	0	0	0
7	1640	3,3	0,237	0	0	0
8	1700	3,3	0,169	4	0	0
9	1650	3,3	0,130	15	0	0
10	1660	3,3	0,146	3	0	0
11	1700	3,3	0,106	9	0	0
12	1690	3,4	0,115	10	0	0
13	1790	3,3	0,144	16	0	0
14	1760	3,2	0,135	21	0	0
15	1680	3,3	0,108	25	0	0
16	1750	3,3	0,101	28	0	0
17	1700	3,3	0,101	36	0	0
18	1790	3,2	0,118	37	0	0
19	1700	3,2	0,118	41	0	0
20	1820	3,2	0,126	70	0	0
21	1710	3,2	0,105	27	0	0
22	1750	3,1	0,107	39	0	0
23	1700	3,1	0,115	32	34	0
24	1740	3,2	0,09	48	112	0
25	1500	3,1	0,098	42	199	0
26	1900	3,1	0,091	41	375	0
27	1750	3,1	0,092	41	439	0
28	1580	3,2	0,101	50	866	4
29	1800	3,1	0,065	32	977	29
30	1710	3,1	0,09	40	1243	0
31	1680	3,1	0,081	64	1361	122
32	1590	3,1	0,08	66	1756	0
33	1660	3,1	0,074	60	1911	219
34	1850	3,1	0,069	45	2135	255
35	1750	3,1	0,072	61	2019	278
36	1810	3,1	0,07	58	2405	441
37	1750	3,1	0,072	69	2453	486
38	1000	3,1	0,072	72	2714	572
39	1700	3,1	0,069	69	3173	694
40	1710	3,2	0,074	72	3312	646
41	1680	3,1	0,073	78	3613	815
42	1700	3,1	0,072	87	4676	1109
43	1660	3,1	0,075	83	4413	1032
44	1650	3,1	0,073	91	4374	1025
45	1620	3,0	0,117	318	5239	1386
46	1650	3,1	0,073	113	4854	1197
47	1700	3,1	0,072	131	5228	1514
48	1750	3,1	0,072	141	5663	1597
49	1800	3,1	0,072	161	6063	1944
50	1720	3,1	0,074	171	6114	1844
51	1750	3,1	0,079	170	6260	1879
52	1770	3,1	0,065	193	6514	2107

Säule 16, Kiefer, pH 3,5						
Zeit [Wochen]	Volumen [mL]	pH	SAK 254	Chrom [$\mu\text{g/L}$]	Kupfer [$\mu\text{g/L}$]	Blei [$\mu\text{g/L}$]
1	1600	3,2	0,273	0	0	0
2	1640	3,1	0,092	0	0	0
3	1650	3,2	0,072	0	0	0
4	1660	3,2	0,010	0	0	0
5	1650	3,2	0,014	0	0	0
6	1750	3,2	0,009	0	0	0
7	1650	3,2	0,192	0	0	0
8	1730	3,2	0,212	10	0	0
9	1670	3,2	0,113	23	0	0
10	1680	3,3	0,154	14	0	0
11	1690	3,3	0,115	20	0	0
12	1690	3,3	0,102	22	0	0
13	1760	3,3	0,132	28	0	0
14	1740	3,2	0,109	31	0	0
15	1600	3,2	0,108	40	0	0
16	1760	3,2	0,097	38	0	0
17	1760	3,2	0,085	48	0	0
18	1790	3,1	0,100	51	0	0
19	1700	3,2	0,080	54	0	0
20	1800	3,1	0,112	84	0	0
21	1710	3,1	0,087	38	0	0
22	1750	3,1	0,095	51	0	0
23	1730	3,1	0,090	39	0	0
24	1750	3,2	0,084	52	0	0
25	1550	3,1	0,089	45	0	0
26	1900	3,1	0,081	43	7	0
27	1770	3,1	0,076	42	62	0
28	1550	3,1	0,081	51	204	0
29	1750	3,1	0,062	39	417	0
30	1690	3,1	0,083	37	706	0
31	1640	3,1	0,071	54	1028	0
32	1560	3,1	0,067	51	1438	0
33	1650	3,1	0,068	49	1912	0
34	1820	3,1	0,062	35	2504	0
35	1760	3,1	0,064	48	2986	0
36	1820	3,1	0,065	48	4024	0
37	1760	3,1	0,065	62	4195	17
38	1000	3,1	0,065	66	4620	24
39	1710	3,0	0,064	55	5349	45
40	1740	3,2	0,063	56	5686	64
41	1750	3,1	0,062	60	6008	133
42	1800	3,1	0,063	56	6450	207
43	1780	3,1	0,069	56	7013	295
44	1750	3,1	0,063	64	6871	423
45	1540	3,0	0,085	63	7277	608
46	1650	3,1	0,064	66	7141	766
47	1700	3,1	0,062	63	7222	1018
48	1780	3,1	0,061	72	7757	1390
49	1820	3,1	0,057	72	8062	1922
50	1750	3,1	0,062	86	8270	2289
51	1750	3,0	0,064	83	8159	2542
52	1770	3,1	0,056	84	8278	2908

Säule 17, Buche, pH 2,5						
Zeit [Wochen]	Volumen [mL]	pH	SAK 254	Chrom [$\mu\text{g/L}$]	Kupfer [$\mu\text{g/L}$]	Blei [$\mu\text{g/L}$]
1	1580	3,1	0,285	0	0	0
2	1600	3,1	0,124	29	0	0
3	1550	3,0	0,091	63	0	0
4	1770	2,9	0,041	116	0	0
5	1600	2,8	0,038	162	0	0
6	1700	2,6	0,033	175	0	0
7	1630	2,5	0,311	200	8	0
8	1820	2,5	0,264	198	170	0
9	1740	2,5	0,216	215	652	27
10	1750	2,5	0,242	242	1504	34
11	1810	2,5	0,213	258	2506	41
12	1860	2,6	0,201	274	4245	47
13	1840	2,6	0,198	293	6285	80
14	1850	2,5	0,193	321	7967	209
15	1700	2,5	0,194	385	10139	439
16	1940	2,6	0,181	347	11032	684
17	1780	2,6	0,171	375	11043	976
18	1880	2,4	0,162	413	11771	1506
19	1800	2,5	0,156	445	12708	2322
20	1660	2,5	0,160	512	11905	3154
21	1750	2,4	0,162	471	11579	3478
22	1920	2,5	0,154	578	12470	5171
23	1790	2,5	0,150	660	12507	6835
24	1750	2,6	0,142	743	12431	7589
25	1780	2,5	0,153	827	12168	9200
26	1900	2,5	0,142	909	12365	9937
27	1850	2,5	0,144	1037	12137	11112
28	1620	2,5	0,133	1161	12214	11607
29	1790	2,6	0,115	1067	10148	10525
30	1750	2,6	0,129	930	9365	9630
31	1780	2,6	0,124	956	9760	9644
32	1650	2,6	0,121	1083	10369	10561
33	1710	2,6	0,119	1156	10768	10939
34	1780	2,5	0,116	1791	13913	13704
35	1740	2,5	0,121	2179	14678	15152
36	1820	2,5	0,118	2575	15600	16462
37	1800	2,5	0,114	2918	13458	16275
38	1000	2,5	0,120	3143	13232	16750
39	1750	2,5	0,120	3514	13365	17509
40	1740	2,6	0,116	3681	12970	17177
41	1750	2,5	0,116	3756	12563	16608
42	1750	2,5	0,114	3618	11926	15203
43	1730	2,5	0,116	3422	11101	14094
44	1720	2,5	0,117	3500	10835	13569
45	1730	2,5	0,127	3769	11402	13534
46	1700	2,5	0,105	4152	11093	13484
47	1600	2,5	0,110	4590	11287	13821
48	1700	2,6	0,112	4607	11969	14341
49	1870	2,5	0,107	4798	12107	14876
50	1800	2,5	0,102	4854	12150	13949
51	1860	2,5	0,109	4919	11684	13559
52	1820	2,6	0,098	5435	11795	13911

Säule 18, Buche, pH 2,5						
Zeit [Wochen]	Volumen [mL]	pH	SAK 254	Chrom [$\mu\text{g/L}$]	Kupfer [$\mu\text{g/L}$]	Blei [$\mu\text{g/L}$]
1	1560	3,1	0,159	0	0	0
2	1550	3,1	0,094	16	0	0
3	1570	3,1	0,077	48	0	0
4	1660	2,9	0,039	107	0	0
5	1560	2,7	0,038	148	0	0
6	1650	2,6	0,038	152	0	0
7	1600	2,5	0,402	173	0	0
8	1740	2,5	0,337	181	0	0
9	1670	2,5	0,306	207	239	13
10	1750	2,5	0,325	223	1146	16
11	1750	2,5	0,271	235	2185	22
12	1730	2,6	0,260	252	3700	25
13	1790	2,5	0,260	269	5622	27
14	1780	2,5	0,245	285	6914	32
15	1710	2,5	0,233	332	8511	251
16	1810	2,5	0,216	310	9446	530
17	1800	2,6	0,214	323	9436	860
18	1770	2,4	0,212	387	10374	1417
19	1680	2,5	0,209	448	11506	2037
20	1800	2,5	0,199	482	10712	2655
21	1730	2,4	0,190	462	10760	2864
22	1780	2,4	0,183	584	11391	3984
23	1790	2,5	0,175	698	11812	5248
24	1820	2,6	0,168	739	11971	5940
25	1670	2,5	0,176	830	11787	7038
26	1800	2,5	0,176	846	12279	7744
27	1840	2,5	0,168	870	12117	8613
28	1630	2,5	0,159	1018	12002	8986
29	182	2,6	0,134	929	10247	8605
30	1770	2,6	0,144	855	9526	8035
31	1800	2,6	0,139	863	9574	7866
32	1730	2,6	0,130	937	10000	8831
33	1720	2,6	0,131	1027	10353	9401
34	1820	2,5	0,127	1460	13353	11861
35	1800	2,5	0,134	1690	14145	13400
36	1870	2,5	0,129	2006	15341	14508
37	1820	2,5	0,129	2294	13450	14955
38	1000	2,5	0,132	2336	13165	15181
39	1780	2,5	0,128	2487	13364	16073
40	1760	2,6	0,124	2670	12946	15996
41	1800	2,5	0,130	2717	12530	15767
42	1800	2,5	0,124	2589	11770	14583
43	1820	2,5	0,132	2635	11163	13844
44	1790	2,5	0,124	2695	10546	13447
45	1790	2,4	0,134	2962	11054	13422
46	1750	2,5	0,116	3473	11137	13712
47	1250	2,5	0,162	3458	10703	13228
48	1730	2,5	0,128	3583	12341	14419
49	1850	2,5	0,116	3867	12354	15160
50	1800	2,5	0,116	3781	11968	13454
51	1850	2,5	0,116	3874	11439	13067
52	1780	2,6	0,108	4248	11609	13254

Säule 19, Buche, pH 2,5						
Zeit [Wochen]	Volumen [mL]	pH	SAK 254	Chrom [$\mu\text{g/L}$]	Kupfer [$\mu\text{g/L}$]	Blei [$\mu\text{g/L}$]
1	1610	3,1	0,147	0	0	0
2	1560	3,0	0,095	13	0	0
3	1540	3,0	0,089	38	0	0
4	1650	2,9	0,053	70	0	0
5	1570	2,8	0,051	92	0	0
6	1660	2,7	0,046	110	0	0
7	1600	2,6	0,495	126	0	0
8	1750	2,5	0,449	161	0	10
9	1620	2,6	0,397	172	0	18
10	1770	2,5	0,434	173	171	15
11	1760	2,5	0,397	181	773	31
12	1750	2,6	0,376	196	1274	21
13	1690	2,6	0,354	194	1845	17
14	1870	2,5	0,322	216	2802	7
15	1740	2,5	0,320	243	3532	17
16	1860	2,5	0,306	221	4448	16
17	1830	2,6	0,290	221	4579	22
18	1800	2,4	0,273	246	5611	66
19	1730	2,5	0,289	268	6923	266
20	1700	2,5	0,278	260	6818	503
21	1790	2,4	0,295	249	7731	781
22	1860	2,4	0,249	277	8634	1193
23	1860	2,5	0,249	268	9239	1210
24	1770	2,6	0,229	290	9577	1523
25	1700	2,5	0,254	306	9879	2427
26	1840	2,5	0,249	328	10549	2047
27	1850	2,5	0,227	321	10914	2856
28	1640	2,5	0,227	328	11077	3309
29	1820	2,5	0,209	361	10959	3902
30	1750	2,6	0,206	348	10301	3937
31	1790	2,6	0,201	357	9509	3971
32	1750	2,6	0,186	353	9220	4006
33	1700	2,6	0,188	356	9198	4243
34	1750	2,5	0,179	404	11536	5832
35	1750	2,5	0,186	436	12695	6421
36	1810	2,5	0,180	486	14724	7724
37	1780	2,5	0,175	551	13967	8803
38	1000	2,5	0,190	638	14204	9670
39	1750	2,5	0,179	712	14490	10801
40	1720	2,6	0,169	780	14150	11433
41	1750	2,5	0,173	785	13780	11777
42	1750	2,6	0,180	824	13197	11482
43	1720	2,5	0,176	825	12044	11277
44	1700	2,5	0,165	813	11242	11037
45	1700	2,4	0,200	925	11292	11262
46	1680	2,5	0,153	1032	10932	10829
47	1600	2,5	0,162	958	10942	10825
48	1680	2,5	0,162	1189	11983	12626
49	1590	2,5	0,162	1403	12179	13882
50	1750	2,5	0,161	1333	12044	12665
51	1820	2,5	0,144	1393	11599	12638
52	1780	2,6	0,143	1529	11854	13211

Säule 20, Buche, pH 2,5						
Zeit [Wochen]	Volumen [mL]	pH	SAK 254	Chrom [$\mu\text{g/L}$]	Kupfer [$\mu\text{g/L}$]	Blei [$\mu\text{g/L}$]
1	1710	3,1	0,199	0	0	0
2	1660	3,0	0,116	21	0	0
3	1730	3,0	0,034	53	0	0
4	1630	2,9	0,050	91	0	0
5	1700	2,7	0,050	131	0	0
6	1860	2,7	0,042	137	0	0
7	1752	2,6	0,389	153	5	0
8	1860	2,6	0,342	150	107	0
9	1510	2,6	0,376	174	248	16
10	1800	2,5	0,353	215	419	0
11	1800	2,5	0,305	196	627	19
12	1780	2,6	0,302	210	1613	14
13	1560	2,5	0,308	224	3249	26
14	1870	2,5	0,312	254	4565	13
15	1720	2,5	0,297	267	6142	72
16	1840	2,5	0,287	247	6945	146
17	1840	2,6	0,267	240	7094	230
18	1810	2,4	0,253	268	7966	378
19	1730	2,5	0,243	288	8829	530
20	1500	2,5	0,256	282	8203	718
21	1790	2,4	0,248	301	8405	935
22	1840	2,4	0,236	323	9006	1803
23	1810	2,5	0,232	322	9558	3022
24	1850	2,6	0,197	330	9307	3811
25	1660	2,5	0,227	346	9058	4905
26	1820	2,5	0,217	397	9644	5748
27	1830	2,5	0,208	421	10156	6783
28	1600	2,5	0,201	470	10437	7426
29	1810	2,5	0,180	514	10000	7899
30	1750	2,6	0,197	476	9116	7170
31	1800	2,6	0,189	505	8434	6664
32	1710	2,5	0,182	512	8336	6891
33	1700	2,6	0,172	498	8500	7260
34	1780	2,5	0,171	567	10874	8897
35	1760	2,5	0,174	690	11812	9907
36	1840	2,5	0,163	859	13459	10933
37	1820	2,5	0,165	1017	12099	11030
38	1000	2,5	0,170	1242	12131	11787
39	1670	2,5	0,165	1445	12577	12460
40	1750	2,6	0,171	1743	13058	13345
41	1800	2,5	0,166	1816	12414	12759
42	1825	2,5	0,167	1708	11676	11616
43	1850	2,5	0,162	1794	11104	11212
44	1810	2,5	0,154	1794	10407	10584
45	1820	2,4	0,182	1882	10394	10235
46	1800	2,5	0,140	2179	10302	10283
47	1450	2,5	0,140	2404	10261	10631
48	1800	2,5	0,153	2261	10930	10871
49	1900	2,5	0,151	2716	11679	12093
50	1860	2,5	0,151	2702	11622	11088
51	1900	2,5	0,138	2810	11131	11119
52	1700	2,6	0,132	3075	11130	11359

Säule 21, Kiefer, pH 2,5						
Zeit [Wochen]	Volumen [mL]	pH	SAK 254	Chrom [µg/L]	Kupfer [µg/L]	Blei [µg/L]
1	1600	2,9	0,164	0	0	0
2	1620	2,8	0,095	8	0	0
3	1590	2,8	0,022	23	0	0
4	1730	2,8	0,041	46	0	0
5	1590	2,8	0,038	68	0	0
6	1860	2,7	0,030	82	0	0
7	1750	2,6	0,284	92	0	0
8	1820	2,5	0,260	114	0	0
9	1700	2,5	0,228	137	0	0
10	1720	2,5	0,256	139	5	0
11	1740	2,5	0,246	151	29	0
12	1730	2,6	0,233	163	108	0
13	1800	2,5	0,230	168	189	0
14	1790	2,4	0,229	178	411	0
15	1790	2,5	0,219	198	898	0
16	1780	2,5	0,209	188	1548	0
17	1790	2,6	0,228	190	2280	0
18	1740	2,4	0,227	215	3078	28
19	1530	2,5	0,226	528	4227	323
20	1870	2,5	0,213	221	4490	40
21	1770	2,4	0,220	190	5294	31
22	1840	2,4	0,197	226	6548	48
23	1830	2,5	0,211	219	7624	83
24	1800	2,5	0,194	227	8081	100
25	1680	2,5	0,214	235	8437	177
26	1820	2,5	0,196	252	9110	278
27	1870	2,5	0,199	248	9742	476
28	1640	2,5	0,184	251	10043	766
29	1840	2,5	0,175	264	9883	990
30	1790	2,6	0,191	244	9279	1131
31	1830	2,6	0,173	260	8479	1223
32	1730	2,5	0,165	257	8388	1478
33	1700	2,5	0,168	258	9781	2140
34	1780	2,5	0,160	269	11466	2790
35	1780	2,5	0,167	280	11562	3444
36	1830	2,5	0,161	289	13539	4439
37	1800	2,5	0,155	279	12647	5126
38	1000	2,5	0,154	299	12938	5832
39	1750	2,5	0,152	310	13637	6815
40	1700	2,6	0,154	332	13727	7835
41	1740	2,5	0,151	361	13499	8377
42	1725	2,5	0,151	354	13062	8509
43	1710	2,5	0,161	373	12048	8421
44	1720	2,5	0,155	368	10799	8387
45	1760	2,4	0,183	373	10784	8773
46	1730	2,5	0,138	386	10575	8966
47	1750	2,5	0,138	412	10654	9518
48	1750	2,5	0,140	494	11843	10728
49	1880	2,5	0,151	495	11701	11194
50	1800	2,5	0,141	501	11724	10532
51	1850	2,7	0,123	277	3294	2915
52	1800	2,6	0,123	397	6990	6568

Säule 22, Kiefer, pH 2,5						
Zeit [Wochen]	Volumen [mL]	pH	SAK 254	Chrom [$\mu\text{g/L}$]	Kupfer [$\mu\text{g/L}$]	Blei [$\mu\text{g/L}$]
1	1710	3,0	0,100	0	0	0
2	1590	2,9	0,060	0	0	0
3	1540	3,0	0,021	2	0	0
4	1720	3,0	0,028	23	0	0
5	1600	3,0	0,028	41	0	0
6	1710	3,0	0,024	69	0	0
7	1600	2,9	0,226	94	0	0
8	1680	2,7	0,214	122	0	0
9	1730	2,7	0,183	155	0	0
10	1750	2,6	0,201	162	0	0
11	1770	2,6	0,181	175	0	0
12	1750	2,6	0,181	184	0	0
13	1880	2,6	0,179	189	20	0
14	1810	2,5	0,196	197	142	0
15	1700	2,5	0,193	242	434	0
16	1820	2,5	0,194	221	1056	0
17	1840	2,6	0,182	214	1737	0
18	1760	2,4	0,196	237	2547	8
19	1800	2,5	0,193	257	3413	6
20	1750	2,5	0,181	246	3857	7
21	1860	2,4	0,189	230	4438	9
22	1870	2,4	0,189	264	5515	23
23	1690	2,5	0,211	303	6836	88
24	1800	2,6	0,186	291	8336	157
25	1660	2,5	0,202	277	7985	258
26	1810	2,5	0,196	308	8960	397
27	1770	2,5	0,181	298	9540	651
28	1560	2,5	0,178	306	9982	904
29	1750	2,6	0,157	322	9941	1200
30	1700	2,6	0,186	300	9493	1390
31	1740	2,6	0,178	306	8762	1439
32	1650	2,6	0,158	316	8694	1664
33	1640	2,6	0,166	336	10173	2424
34	1720	2,5	0,16	332	11688	2999
35	1700	2,5	0,169	344	11769	3388
36	1800	2,5	0,156	354	13821	4236
37	1740	2,5	0,154	344	13111	4853
38	1000	2,5	0,162	367	13406	5673
39	1710	2,5	0,162	386	14167	6825
40	1700	2,6	0,446	403	13034	7620
41	1720	2,5	0,154	437	13711	8839
42	1700	2,5	0,153	431	13227	8970
43	1710	2,5	0,161	449	11939	8942
44	1680	2,5	0,152	457	10994	9140
45	1680	2,4	0,184	473	10933	9436
46	1650	2,5	0,143	479	10647	9655
47	1650	2,5	0,143	457	9825	9404
48	1650	2,5	0,149	539	10760	10518
49	1780	2,5	0,146	568	11617	11817
50	1700	2,5	0,146	594	11636	11243
51	1750	2,5	0,139	608	11576	11507
52	1720	2,6	0,137	646	11637	11887

Säule 23, Kiefer, pH 2,5						
Zeit [Wochen]	Volumen [mL]	pH	SAK 254	Chrom [µg/L]	Kupfer [µg/L]	Blei [µg/L]
1	1600	3,0	0,101	0	0	0
2	1670	2,8	0,049	0	0	0
3	1700	2,9	0,016	15	0	0
4	1780	2,9	0,023	38	0	0
5	1730	2,8	0,024	55	0	0
6	1870	2,7	0,022	74	0	0
7	1800	2,6	0,213	82	0	0
8	1800	2,6	0,186	97	0	0
9	1760	2,5	0,159	124	0	0
10	1770	2,5	0,178	120	0	0
11	1770	2,5	0,171	127	0	0
12	1800	2,6	0,162	137	0	0
13	1710	2,5	0,177	142	0	0
14	1840	2,5	0,207	154	0	0
15	1760	2,5	0,182	177	21	0
16	1800	2,5	0,171	156	131	0
17	1850	2,6	0,154	162	375	0
18	1790	2,4	0,165	173	738	4
19	1840	2,5	0,165	192	1212	0
20	1700	2,5	0,168	169	1595	0
21	1780	2,4	0,170	168	2112	2
22	900	2,4	0,203	193	2590	0
23	1810	2,4	0,187	238	3348	0
24	1800	2,5	0,165	195	4169	18
25	1700	2,5	0,176	187	4640	1
26	1820	2,5	0,169	204	5545	12
27	1900	2,5	0,173	199	6140	4
28	1580	2,5	0,174	211	6841	19
29	1800	2,5	0,146	216	7064	27
30	1740	2,5	0,167	198	7075	64
31	1760	2,6	0,16	206	6722	110
32	1670	2,5	0,155	219	6998	166
33	1650	2,5	0,153	226	8727	327
34	1720	2,5	0,155	220	10313	522
35	1750	2,5	0,16	233	10627	795
36	1820	2,5	0,144	231	12335	1092
37	1760	2,5	0,143	224	12049	1421
38	1000	2,5	0,158	232	12732	1791
39	1780	2,5	0,149	232	13583	2193
40	1740	2,5	0,158	238	13849	2693
41	1760	2,5	0,143	257	13813	3190
42	1750	2,5	0,143	243	13534	3405
43	1750	2,5	0,147	256	12166	3832
44	1730	2,5	0,145	257	11241	4185
45	1710	2,4	0,169	263	11136	4607
46	1700	2,5	0,129	258	10757	5059
47	1700	2,5	0,135	243	10653	5433
48	1700	2,5	0,133	294	11417	6196
49	1820	2,5	0,139	300	11447	6626
50	1760	2,5	0,142	307	11618	6582
51	1820	2,4	0,14	502	20694	13349
52	1760	2,5	0,137	487	16679	11317

Säule 24, Kiefer, pH 2,5						
Zeit [Wochen]	Volumen [mL]	pH	SAK 254	Chrom [$\mu\text{g/L}$]	Kupfer [$\mu\text{g/L}$]	Blei [$\mu\text{g/L}$]
1	1590	3,0	0,099	0	0	0
2	1600	2,8	0,054	0	0	0
3	1550	2,9	0,015	7	0	0
4	1710	2,9	0,024	28	0	0
5	1580	2,9	0,023	45	0	0
6	1680	2,9	0,021	70	0	0
7	1600	2,8	0,210	95	0	0
8	1730	2,7	0,188	126	0	0
9	1650	2,6	0,164	142	0	0
10	1670	2,6	0,188	146	0	0
11	1680	2,5	0,171	155	0	0
12	1670	2,6	0,164	167	9	0
13	1740	2,6	0,175	176	82	0
14	1850	2,5	0,221	179	218	0
15	1630	2,5	0,164	212	493	0
16	1740	2,5	0,172	202	892	0
17	1730	2,6	0,158	201	1478	0
18	1770	2,5	0,171	216	2402	13
19	1610	2,5	0,167	239	3525	8
20	1700	2,5	0,178	231	4087	5
21	1640	2,4	0,167	213	4785	0
22	1580	2,4	0,173	262	5917	66
23	1820	2,4	0,175	245	6851	111
24	1800	2,5	0,162	237	7462	181
25	1650	2,5	0,170	239	7739	265
26	1800	2,5	0,167	264	8579	364
27	1800	2,5	0,164	261	8865	534
28	1590	2,5	0,153	271	9241	792
29	1790	2,5	0,142	284	8929	1123
30	1610	2,6	0,145	261	8365	1339
31	1750	2,6	0,154	277	7663	1494
32	1660	2,5	0,136	279	7962	1992
33	1640	2,5	0,145	292	9285	2904
34	1750	2,5	0,146	298	10575	3774
35	1300	2,5	0,146	328	10502	4120
36	1780	2,4	0,142	328	12167	4857
37	1750	2,5	0,139	317	11179	5464
38	1000	2,5	0,143	348	11645	6190
39	1730	2,5	0,138	369	12197	7105
40	1660	2,6	0,146	408	12422	7697
41	1700	2,5	0,134	441	12145	8061
42	1700	2,5	0,140	438	11966	8203
43	1700	2,5	0,135	442	11031	8137
44	1680	2,5	0,139	443	10100	8072
45	1680	2,4	0,163	467	10263	8173
46	1650	2,5	0,130	491	10150	8465
47	1650	2,5	0,140	522	10067	8694
48	1650	2,5	0,132	603	10963	9614
49	1800	2,5	0,131	646	11063	10108
50	1750	2,5	0,132	650	11143	9751
51	1800	2,5	0,118	679	10905	9875
52	1750	2,5	0,122	744	11117	10274