

Kompetitive Sorption, Diffusionsprozesse und Transport von Kationen in
Böden: Experimentelle Erfassung und Modellierung von binären
Stoffsystemen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Grades

Doktor der Agrarwissenschaften

(Dr. agr.)

der

Hohen Landwirtschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Bonn

vorgelegt am

22. Dezember 2004

von

Thomas Kuhl

aus

Kassel

Von der Landwirtschaftlichen Fakultät der Universität Bonn zur Erlangung der
Doktorwürde genehmigte Dissertation

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulserver der ULB Bonn
http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online elektronisch publiziert.

Referent: Prof. Dr. G. W. Brümmer

Korreferent: Prof. Dr. H.-P. Helfrich

Tag der mündlichen Prüfung: 18.03.2005

Erscheinungsjahr: 2005

D 98

Kuhl, Thomas (2004):

Kompetitive Sorption, Diffusionsprozesse und Transport von Kationen in Böden: Experimentelle Erfassung und Modellierung von binären Stoffsystemen.

Institut für Bodenkunde, Landwirtschaftliche Fakultät, Universität Bonn, 264 S.

Das Sorptions- und Transportverhalten der Kationenpaare Zn^{2+} - Ca^{2+} , Zn^{2+} - Mg^{2+} und K^+ - Ca^{2+} wurde in Batchversuchen mit Reaktionszeiten von 7 min bis 512 h sowie in Säulenperkolationsversuchen unter wassergesättigten Bedingungen an Bodenproben aus dem Ap- und Bv- sowie dem AhBt-Horizont zweier Lößböden des Bonner Raumes untersucht. Für die Auswertung der Meßdaten wurde gemeinsam mit dem Mathematischen Seminar der Landwirtschaftlichen Fakultät das objektorientierte Sorptions-, Diffusions- und Transportmodell *OOSDIT* entwickelt, das das Sorptionsverhalten von Stoffen durch eine Kombination von Adsorptions- bzw. Kationenaustauschgleichungen und einem Term für die Festkörperdiffusion beschreibt. Das Sorptionsverhalten von Zn^{2+} in Mg^{2+} - und Ca^{2+} -Hintergrundlösung (Batchversuche) ist von einer spontanen Adsorption und einer darauffolgenden diffusionskontrollierten Belegung zusätzlicher Zn^{2+} -Bindungsplätze an inneren Partikeloberflächen geprägt. Das Modell *OOSDIT* gibt den zeitlichen Verlauf des Sorptionsgeschehens bei Berücksichtigung von Kationenaustausch, spezifischer Sorption und selektiver Diffusion von Zn^{2+} sowohl in Ca^{2+} - als auch Mg^{2+} -Hintergrundlösungen sehr gut wieder. Die anhand der Meßdaten geschätzten scheinbaren und effektiven Diffusionskoeffizienten für Zn^{2+} liegen für die verschiedenen Bodenproben bei 512 h Reaktionszeit im Bereich von 10^{-4} und $10^{-5} d^{-1}$ beziehungsweise 10^{-20} und $10^{-22} cm^2 \cdot s^{-1}$. Die geschätzten Diffusionskoeffizienten nehmen mit zunehmender Reaktionszeit ab. Die Modellergebnisse konnten durch unabhängige Messungen validiert werden. Das Adsorptionsverhalten von K^+ (Batchversuche) ist durch diffusionsgesteuerte Einlagerung von K^+ in die Austauscher geprägt. Im Anschluß an die Adsorption durchgeführte Desorptionsversuche mit Ca^{2+} -Lösung zeigen, daß der mit zunehmender Adsorptionsdauer festgestellte Rückgang der Extrahierbarkeit durch eine Veränderung der K^+ -Bindungsformen bedingt ist, bei der das zunächst spontan an Tonmineraloberflächen sorbierte K^+ nach Diffusion an spezifischen Bindungsstellen in aufgeweiteten Tonmineralzwischenschichten festgelegt wird. Die Modellierung führt nahezu unabhängig von der verwendeten Austauschisotherme zu einer guten Übereinstimmung der errechneten Konzentrationsverläufe mit den Meßdaten. Für die K^+ -Diffusion werden bei 512 h Reaktionszeit scheinbare und effektive Diffusionskoeffizienten im Bereich von 10^{-5} bis $10^{-6} d^{-1}$ bzw. 10^{-19} bis $10^{-20} cm^2 \cdot s^{-1}$ geschätzt. Die wesentlichen Effekte der Sorption von Zn^{2+} , K^+ und Ca^{2+} , wie sie in Batchversuchen auftreten, sind auch bei der Stoffverlagerung in Säulenversuchen zu beobachten. Mit den Sorptions- und Diffusionsparametern, mit denen die Meßwerte aus den Batchversuchen beschrieben werden, können auch die experimentell an Bodensäulen ermittelten Durchbruchkurven von Zn^{2+} , K^+ und Ca^{2+} gut wiedergegeben werden. Die richtige Größenordnung der Modellparameter ergibt sich aber erst bei Rekalibrierung des Austausch- und Diffusionskoeffizienten an den Meßdaten der Säulenversuche. Für das K^+ - Ca^{2+} -System ist zusätzlich für die Desorption eine am Rücktauschverhalten orientierte Kalibrierung der Austausch- und Diffusionsparameter erforderlich, um die Veränderung der Sorbentenstruktur während der vorangehenden Adsorptionsphase zu berücksichtigen. Mit dem Modell *OOSDIT* können die für den Stofftransport relevanten Prozesse der Adsorption und Festkörperdiffusion in Batch- wie in Säulenperkolationsversuchen nachvollzogen und erfolgreich für die Vorhersage des Stofftransportes von Zn^{2+} , K^+ und Ca^{2+} in Bodensäulen verwendet werden.

Kuhl, Thomas (2004):

Competitive sorption, diffusion processes, and transport of cations in soil: Measuring and modelling binary systems.

Institute of Soil Science, Faculty of Agriculture, University of Bonn, 264 p.

Sorption and transport behaviour of cations in binary systems of Zn^{2+} - Ca^{2+} , Zn^{2+} - Mg^{2+} , and K^+ - Ca^{2+} were investigated by batch experiments with reaction times between 7 *min* and 512 *hrs* as well as column experiments under conditions of saturated water flow. Three soil samples from the Ap, Bv, and AhBt horizons of loess soils were collected from two locations near Bonn. For the numerical analysis of the measured data the new deterministic simulation model *OOSDIT* (*Objekt Oriented Sorption, Diffusion and Transport Model*) was developed in cooperation with the Department of Applied Mathematics of the Agricultural Faculty of the University of Bonn. The time-dependent and diffusion controlled sorption behaviour of substances is described by a combination of various adsorption isotherms and cation-exchange equations with a diffusion term for solid-state diffusion.

Referring to the Zn^{2+} - Ca^{2+} system (batch experiments), the observed sorption behaviour of Zn^{2+} is characterised by a rapid and reversible adsorption on outer particle surfaces followed by a diffusional transfer of Zn^{2+} along micropore walls and defects of the mineral structure to internal sorption sites. Experimental data of Zn^{2+} sorption in Mg^{2+} background solution did not show substantial deviations from the Zn^{2+} - Ca^{2+} system in the long-term sorption pattern. Considering cation exchange, specific sorption phenomena, and diffusion of Zn^{2+} into particles, the model *OOSDIT* describes accurately the time-dependend sorption pattern of Zn^{2+} , Ca^{2+} , and Mg^{2+} in the soil material. The estimated apparent and effective diffusion coefficients for the investigated period of time are in the range of 10^{-4} to $10^{-5} d^{-1}$ and 10^{-20} to $10^{-22} cm^2 \cdot s^{-1}$, respectively. Diffusion rates are found to decrease with reaction time. Model results are validated by independent measurements. A sensitivity analysis has shown no improvement of transport description for reactive solutes by using the mobile-immobile approach.

The long-term adsorption behaviour of K^+ in Ca-saturated soil samples (batch experiments) is characterised by increasing adsorption and fixation of K^+ in interlattice positions with time. Subsequent desorption experiments have shown a significant decrease in extractability with increasing adsorption time, indicating a change in K^+ binding forms. At sufficiently high K^+ concentrations, the spontaneously bound K^+ on external surface sites of clay minerals was transferred to the fraction of diffusion controlled interlattice bound K^+ . The experimental data were described adequately with *OOSDIT*. The type of the exchange isotherm did not significantly influence the goodness of fit. The estimated apparent and effective diffusion coefficients for the investigated period of time are in the range of 10^{-5} to $10^{-6} d^{-1}$ and 10^{-19} to $10^{-20} cm^2 \cdot s^{-1}$, respectively.

The main features characterising sorption behaviour of Zn^{2+} , K^+ , and Ca^{2+} , as recognised in the batch experiments, have been observed in column transport studies as well. Based on data of batch experiments, the model is able to predict the transport behaviour qualitatively well. Recalibration of sorption and diffusion parameters with data of column experiments also led to quantitatively satisfying descriptions of breakthrough curves. For K^+ transport, recalibration of parameters was necessary for forward and backward exchange considering structural changes of the interlattice space.

Considering cation exchange and solid state diffusion, complex sorption and transport patterns of Zn^{2+} , K^+ , and Ca^{2+} in batch and column experiments were successfully described.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
1.1	Thematische Einführung	1
1.2	Ziel der Untersuchungen	5
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN UND MODELLBESCHREIBUNG	7
2.1	Kationensorption	7
2.1.1	Nicht-kompetitive Sorption	8
2.1.2	Kompetitive Sorption	10
2.1.3	Diffusionskontrollierte Sorptionskinetik	19
2.1.4	Modellbeschreibung	21
2.2	Stofftransport unter wassergesättigten Bedingungen	25
2.3	Parameterschätzung und Wahl der Eingangsparameter	30
2.3.1	Parameterschätzung	30
2.3.2	Verwendung unabhängig geschätzter Parameter bei der Auswertung von Säulenperkolationsversuchen	32
2.3.3	Auswahl der Modellkomponenten	35
2.4	Modellvalidierung	36
2.4.1	Sensitivitätsanalyse <i>OOSDIT</i> - Sorptionsstudien	38
2.4.1.1	Austauschkoeffizient	39
2.4.1.2	Diffusionskoeffizient	42
2.4.1.3	Partikelgeometrie	42
2.4.2	Sensitivitätsanalyse <i>OOSDIT</i> - Transportstudien	44
2.4.2.1	Austauschkoeffizient	46
2.4.2.2	Spezifische Sorptionsplätze an externen Oberflächen	48
2.4.2.3	Diffusionskoeffizient der Festkörperdiffusion	49
2.4.2.4	Fließgeschwindigkeit	50

2.4.2.5	Dispersionskoeffizient.....	52
2.4.2.6	Diffusionskoeffizient der Diffusion in der Lösungsphase und Gehalt an immobilem Wasser	53
3	MATERIAL UND METHODEN.....	56
3.1	Charakterisierung der verwendeten Bodenproben	56
3.1.1	Analysenmethoden.....	56
3.1.2	Bodenchemische und bodenphysikalische Eigenschaften .	57
3.1.3	Tonmineralbestand.....	61
3.2	Chemische Analyse der Lösungsphase von Batch- und Säulenperkolationsversuchen	63
3.2.1	Bestimmung der Kationen- und Anionenkonzentrationen...	63
3.2.2	Bestimmung von pH, DOC und DIC.....	63
3.3	Methoden zur Identifizierung und Quantifizierung des Sorptions- und Verlagerungsverhaltens reaktiver Stoffe in Böden.....	64
3.3.1	Batchversuche.....	65
3.3.2	Säulenperkolationsversuche unter wassergesättigten Bedingungen	67
3.4	Durchführung der Batchversuche	69
3.5	Durchführung der Säulenperkolationsversuche	72
3.5.1	Experimenteller Aufbau	72
3.5.2	Befüllung der Bodensäulen	74
3.5.3	Versuchsdesign.....	75
3.5.3.1	Äquilibrierung.....	75
3.5.3.2	Standardsäulenperkolationsversuche	75
3.5.3.3	Säulenperkolationsversuche mit Flußunterbrechung .	77
3.5.3.4	Säulenperkolationsversuche mit Dreieckssignal	80

4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	82
4.1	Batchversuche zum Sorptionsverhalten von Kationen in binären Systemen	82
4.1.1	Zink – Calcium.....	82
4.1.1.1	Experimentelle Ergebnisse.....	82
4.1.1.2	Modellierungsergebnisse	89
4.1.2	Zink – Magnesium	110
4.1.2.1	Experimentelle Ergebnisse.....	112
4.1.2.2	Modellierungsergebnisse	114
4.1.3	Kalium – Calcium	117
4.1.3.1	Experimentelle Ergebnisse.....	118
4.1.3.2	Modellierungsergebnisse	127
4.2	Säulenperkolationsversuche zum Sorptions- und Transportverhalten von Ionen in singulären und binären Systemen	142
4.2.1	Transportverhalten von Bromid	145
4.2.2	Sorptions- und Transportverhalten homovalenter Kationen: Zink –Calcium	153
4.2.3	Sorptions- und Transportverhalten heterovalenter Kationen: Kalium – Calcium	181
4.3	Schlußfolgerungen	201
5	ZUSAMMENFASSUNG	205
6	LITERATUR	211
7	ANHANG	231

**Kompetitive Sorption, Diffusionsprozesse und Transport
von Kationen in Böden: Experimentelle Erfassung und
Modellierung von binären Stoffsystemen**

1 Einleitung

1.1 Thematische Einführung

Das Wissen um die Bedeutung der Nährstoffverfügbarkeit in Böden ist seit langem ein zentrales Motiv bodenkundlicher Forschung. Nahrungsmittelknappheit, steigende Weltbevölkerung und der Drang zu höherer Effizienz und technischem Fortschritt in der Landwirtschaft haben der Erforschung der Produktionsgrundlagen und damit auch der Gesetzmäßigkeiten des Nährstoffhaushaltes Auftrieb verschafft. Die zunehmende Kontamination der Biosphäre mit human- und ökotoxikologisch bedenklichen Stoffen im letzten Jahrhundert sowie die Erkenntnis, welche überragende Funktion die Böden bei der Regelung des globalen Stoffhaushaltes ausüben, haben schließlich zu einer verstärkten Hinwendung der Forschung zu umweltrelevanten Fragestellungen etwa bezüglich des Verhaltens organischer und anorganischer Schadstoffe in Böden geführt. Von herausragender Bedeutung sind hierbei Fragen zum Verbleib und zu möglichen Eintragungspfadern kritischer Substanzen in Grund- und Oberflächenwässer. Die Böden als Forschungsgegenstand stellen hierbei ein außerordentlich komplexes, durch mehrskalige strukturelle und funktionelle Heterogenität sowie zeitliche und räumliche Variabilität charakterisiertes Mehrphasensystem dar, in dem biologische, physikalische und chemische Prozesse durch eine Vielzahl von Wechselbeziehungen eng miteinander gekoppelt sind. Dies macht die gleichzeitige Berücksichtigung aller im natürlichen System simultan stattfindenden Prozesse bei der Untersuchung der Stoffverlagerung in Böden überaus schwierig, wenn nicht unmöglich.

Bedeutende Fortschritte bei der Charakterisierung und Quantifizierung des Transportverhaltens von Stoffen in Böden konnten in den vergangenen Jahren durch die Entwicklung mathematischer Modelle und deren Verwendung bei analytischen wie auch praktischen Fragestellungen erzielt werden. Solche Modelle dienen in der bodenkundlichen Forschung zum einen als Instrument bei der Formulierung und anschließenden Überprüfung theoretisch oder aus der Beobachtung hergeleiteter Hypothesen. Diese mathematisch formulierten Hypothesen können *a posteriori* anhand von experimentellen Daten getestet

und gegebenenfalls validiert werden. Hierdurch wird ein verbessertes qualitatives wie quantitatives Verständnis der systembestimmenden Prozesse ermöglicht. Bei diesen *inversen Modellen* sind prädiktive Aussagen zum erwarteten Verlagerungsverhalten von Stoffen in Böden ausnahmslos beschränkt auf die experimentellen Anfangs- und Randbedingungen. Daneben werden aber auch Modelle entwickelt, um *a priori* eine Abschätzung des Transportes, der Nachlieferung oder Immobilisierung von Nähr- oder Schadstoffen vorzunehmen. Solche *Vorwärtsmodelle* sollen ohne aufwendige Messungen zur Modellierung auskommen und lediglich anhand bekannter oder leicht meßbarer Eigenschaften wie z. B. pH-Wert oder Tongehalt verlässliche Aussagen über die Mobilität eines Stoffes in einem System machen können. Die Verfügbarkeit und Anwendbarkeit solcher Modelle ist allerdings sehr beschränkt. Die besondere Schwierigkeit bei der Modellierung des Stofftransport- oder, allgemeiner, des Systemverhaltens liegt grundsätzlich darin, alle relevanten Prozesse mit dem Modell zu erfassen und das Ergebnis durch unabhängige Messungen zu validieren, um so eine tatsächliche Einsicht in das System zu bekommen beziehungsweise die Stoffverlagerung im Boden voraussagen zu können. Je nach der betrachteten Substanz, der Raum- und Zeitskala sowie der spezifischen Konstellation der Randbedingungen können einzelne Prozesse dominieren oder in ihrer Bedeutung zurücktreten, so daß bei der Modellanwendung stets die Gültigkeit des Modellansatzes für das Objekt der Untersuchung überprüft werden muß.

Bei der Vielzahl der Prozesse, die das Verlagerungsverhalten von Ionen hoher Matrixaffinität in Böden bestimmen können, spielen spontane, in Zeiträumen von Millisekunden bis Minuten abgeschlossene Ad- und Desorptionsreaktionen an äußeren Oberflächen der Bodenkolloide auf allen räumlichen Skalen eine herausragende Rolle. Sie kontrollieren im wesentlichen die Festlegung oder Freisetzung von Stoffen im Boden und beruhen auf einer Reihe je nach Stoff und Adsorbenten unterschiedlicher Bindungsmechanismen (STUMM 1992, SCHEIDEGGER und SPARKS 1996, SPARKS 2000a). So sind unspezifische, vollständig reversible Kationenaustauschprozesse an negativ geladenen Oberflächen von Tonmineralen und organischen Substanzen für die Verlagerung der Hauptkationen in Böden (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) wie auch –

unter sauren Bedingungen – von verhältnismäßig mobilen Schwermetallen wie Zn^{2+} , Cd^{2+} und Ni^{2+} von besonderer Bedeutung (BRUEMMER et al. 1986, HORNBURG und BRÜMMER 1993, HINZ und SELIM 1994, WANG et al. 1997, VOEGELIN und KRETZSCHMAR 2001). Daneben können insbesondere Schwermetalle aufgrund ihrer physikochemischen Eigenschaften auch durch kovalente Bindungen an Mineraloberflächen und funktionellen Gruppen der organischen Substanz spezifisch, das heißt nicht oder kaum reversibel, adsorbiert werden (HENDRICKSON und COREY 1981, TILLER et al. 1984, BRUEMMER et al. 1986, SPOSITO 1994, MCBRIDE 2000).

Für verschiedene Stoffe und Adsorbenten konnte in Untersuchungen zudem häufig eine bimodale Sorptionscharakteristik festgestellt werden, bei der neben der spontanen Adsorption zeitverzögerte Sorptionsreaktionen auftraten. So wurden an Eisenoxiden und Bodenproben Adsorptionsreaktionen verschiedener Schwermetalle nachgewiesen, die zum Teil auch nach monatelanger Versuchsdauer nicht abgeschlossen waren (GERTH und BRÜMMER 1981, 1983, GERTH 1985, BRUEMMER et al. 1988, FISCHER und BRÜMMER 1997, FISCHER et al. 1998, KEPPLER 1999, FISCHER 2000, SPANG 2000, KUHLE et al. 2000). Die ubiquitär in Böden vorkommenden Eisenoxide stellen für Schwermetalle den quantitativ bedeutendsten Anteil räumlich nicht unmittelbar zugänglicher Bindungsstellen zur Verfügung. TRIVEDI und AXE (2000) konnten zeigen, daß die diffusionskontrollierte Adsorption von Cadmium und Zink an Eisenoxiden bei pH 7 erst nach fünf bis zehn Jahren abgeschlossen ist und dabei 90 % aller Sorptionsplätze an Mikroporenwandungen lokalisiert sind. Das gleiche konnten die Autoren für die Sorption von Strontium an Eisen-, Aluminium- und Manganoxiden belegen (TRIVEDI und AXE 2000). Zudem konnte ein Einbau von Schwermetallkationen in das Kristallgitter von Eisenoxiden nachgewiesen werden (SCHWERTMANN et al. 1989, GERTH 1990, CORNELL et al. 1992, HILLER und BRÜMMER 1995). Auch für Phosphat, Molybdat, Arsenat und Fluorid wurde in Versuchen eine mit der Zeit zunehmende Immobilisierung in Eisenoxiden und Böden festgestellt (BARROW und SHAW 1975a,b, 1977, FULLER et al. 1993, STRAUSS et al. 1997, SPANG und BRÜMMER 1997). Feld- und Laborexperimente zeigten außerdem, daß die Adsorption und Desorption organischer Chemikalien in Böden und reinen

Tonmineralen ebenfalls lange Zeiträume beanspruchen kann (SIEGEL et al. 1951, GRATHWOHL und REINHARD 1993, BRUSSEAU und RAO 1989, MORRISSEY und GRISMER 1999). Für Kalium und Caesium ist die zeitverzögerte Einlagerung in die Zwischenschichten aufgeweiteter Tonminerale seit langem bekannt (BARSHAD 1951, MORTLAND 1958, SAWHNEY 1966, GEBHARDT und ROSEMANN 1984, ABSALOM et al. 2001), aber auch für Zink, Kobalt, Nickel, Beryllium und Kupfer wird eine kinetisch kontrollierte Festlegung in Zwischenschichten beziehungsweise in das Kristallgitter der Tonminerale diskutiert (TILLER und HODGSON 1962, NYE 1966, CALVET und PROST 1971, MCBRIDE und MORTLAND 1974, GERTH 1985). STIPP et al. (1992, 1998) sowie STIPP (1994) erbrachten zudem den Nachweis der Festkörperdiffusion von Cadmium und Zink sowie Natrium, Kalium und Chlorid in Calcit.

Zahlreiche Studien belegen, daß bei diesen zeitabhängigen Prozessen nicht die Sorptionsreaktion, sondern verschiedene Formen der Diffusion (Film-, Oberflächen-, Festkörperdiffusion) in Mikro- und Nanoporen sowie Strukturdefekte von Oxiden, Tonmineralen und organischer Substanz die wesentlichen ratenlimitierenden Prozesse sind (GERTH und BRÜMMER 1983, BRUEMMER et al. 1988, STRAUSS et al. 1997, STRAWN et al. 1998, FISCHER 2000, TRIVEDI und AXE 2000, SCHEINOST et al. 2001, LIU et al. 2001).

Die erfolgreiche Modellierung der Sorption und Stoffverlagerung in Böden erfordert ein grundlegendes Verständnis der Systemdynamik. Als wesentliche Prozeßgrößen sind, insbesondere bei Substanzen mit diffusionskontrollierter, bimodaler Sorptionscharakteristik, Ad-/Desorption beziehungsweise Kationenaustausch und Diffusion zu berücksichtigen. Zudem ist eine systemgerechte Modellierung des Transportgeschehens erforderlich, wobei die mathematische Konzeptionalisierung des Porenraumes mit der expliziten Berücksichtigung diffusiver Transportprozesse in Zonen stagnierenden Wasserflusses von Bedeutung sein kann (VAN GENUCHTEN und WIERENGA 1976, JURY et al. 1991).

Der Ablauf des Stofftransportes im Modell kann bei Berücksichtigung aller genannten Prozesse und Annahmen folgendermaßen charakterisiert werden:

1. Stofftransport in der mobilen Lösungsphase

2. Diffusion in die immobile Lösungsphase
3. Adsorption/Kationenaustausch an äußeren Oberflächen der festen Phase
4. Diffusion in das Aggregatinnere
5. Adsorption an inneren Oberflächen

Ein solchermaßen konzipiertes Modell zur Beschreibung der Verlagerung von Nährstoffen und organischen wie anorganischen Kontaminanten ist prinzipiell in einem weiten Bereich realistischer Umweltbedingungen einsetzbar. Der Anwendungsbereich wird allerdings eingeschränkt durch die Annahme, daß keine weiteren Prozesse das Sorptions- und Transportverhalten der betrachteten Substanzen entscheidend beeinflussen. Dies kann allerdings, je nach gewählten experimentellen Randbedingungen, der Fall sein. So wird von zahlreichen Autoren berichtet, daß der Transport von gelösten Substanzen in Anwesenheit gelöster oder kolloidal dispergierter mobiler Sorbenten durch Co-Transport, Co-Sorption oder kumulative Sorption beeinflusst wird (MURPHY und ZACHARA 1995, JOHNSON et al. 1996, SETA und KARATHANASIS 1997a,b, MAYES et al. 2000, BROOKS und CARROLL 2002). Unter bestimmten Bedingungen können ebenfalls Ausfällungsreaktionen oder die Auflösung fester Phasen das Transportverhalten beeinflussen (BRUEMMER et al. 1986, MA et al. 1993, SCHEINOST und SPARKS 2000). Die biologische Aktivität kann zudem Auswirkungen auf den Redoxstatus des Systems haben und sowohl die Löslichkeit wie das Transportverhalten verschiedener Stoffe verändern (SCALENGHE et al. 2002). Auch können Organika unter bestimmten Bedingungen einer Biodegradation unterliegen (BRUN und ENGESGAARD 2002, WEIGAND et al. 2002, ZHENG et al. 2002a,b). Ist das System durch solche oder andere (Im-)Mobilisierungs- oder Abbauprozesse charakterisiert, haben die mit dem Modell ermittelten Parameter keinerlei Aussagekraft. Grundsätzlich ist das Systemverhalten daher vor der Modellanwendung zu analysieren und eine Prozeßidentifizierung vorzunehmen.

1.2 Ziel der Untersuchungen

Ziel dieser Arbeit ist die qualitative und quantitative Charakterisierung des Sorptions-, Diffusions- und Transportverhaltens unterschiedlich stark wechsel-

wirkender Kationen am Beispiel von Kalium, Calcium, Magnesium und Zink in binären Stoffsystemen im Boden. Ergänzend wurden Studien zum Transportverhalten des nichtreaktiven Stoffes Bromid durchgeführt. Die quantitative Erfassung der Systemparameter erfolgte dabei durch das Modell *OOSDIT* (Objektorientiertes Sorptions-, Diffusions- und Transportmodell), das in Zusammenarbeit mit dem Mathematischen Seminar der Landwirtschaftlichen Fakultät der Universität Bonn entwickelt wurde (KLENNERT und HELFRICH 1997). Dieses Modell berücksichtigt spontane Adsorption und Kationenaustausch mit daran anschließender zeitabhängiger Diffusion und koppelt sie mit einem Transportcode auf Basis der Konvektions-Dispersions-Gleichung. Wahlweise kann bei der Beschreibung des eindimensionalen Wasserflusses eine Diskretisierung des Porenraumes in eine mobile und eine immobile Zone vorgenommen werden (VAN GENUCHTEN und WIERENGA 1976). Die Arbeit ist als Fortsetzung und Ergänzung der Arbeiten von SPANG (2000), NIEMEYER (2000) und WESSEL-BOTHE (2002) konzipiert, die ebenfalls im Rahmen des DFG-Sonderforschungsbereichs 350 „Wechselwirkungen kontinentaler Stoffsysteme und ihre Modellierung“ entstanden.

Die Laboruntersuchungen umfassen Batchversuche mit drei verschiedenen Bodenproben, unterschiedlichen Stoffzugaben und variierenden Reaktionszeiten. Adsorptions- und Desorptionsbatchversuche dienen dabei der Charakterisierung des spontanen wie des kinetischen Sorptionsverhaltens und der Identifizierung der Teilprozesse. Ergänzend wurden Perkulationsversuche mit geschütteten und homogenisierten Bodensäulen unter wassergesättigten Fließbedingungen durchgeführt. Variationen des Experimentdesigns (Fließgeschwindigkeit, Signalform, Flußunterbrechung, Zugabekonzentrationen) dienen dabei einer Erhöhung der Indikativität der Experimente. Die bei der Auswertung der Batch- und Perkulationsversuche ermittelten Sorptions- und Diffusionsparameter dienen der quantitativen Beschreibung des Systemverhaltens. Abschließend sollte an den Perkulationsversuchen neben der Modellvalidierung eine Untersuchung der Prognosequalität des Modells erfolgen.

2 Theoretische Grundlagen und Modellbeschreibung

Die numerische Auswertung der in Batch- und Säulenperkolationsversuchen gewonnenen Meßdaten erfolgte mit dem von KLENNERT und HELFRICH (1997), NIEMEYER (2000), SPANG (2000) und KUHL et al. (2000, 2001) unter den Namen *esorp* und *estim* vorgestellten und im Rahmen dieser Arbeit gemeinsam mit dem Mathematischen Seminar der Landwirtschaftlichen Fakultät weiterentwickelten Modell *OOSDIT*. Das Modell beschreibt den kinetisch gesteuerten Sorptionsprozeß von Ionen in Böden als eine Kombination von spontaner Sorption der reaktiven Komponenten der Bodenlösung an äußeren Oberflächen der Sorbenten und einer anschließenden selektiven Festkörperdiffusion zu inneren Oberflächen der Aggregate und Partikel. Sorption und Diffusion reaktiver Ionen werden für die Simulation und Vorhersage des Verlagerungsverhaltens mit einem Transportcode auf Basis der Konvektions-Dispersions-Gleichung gekoppelt. Die Konzeption des Modells beruht auf umfangreichen Studien zum kinetisch kontrollierten Sorptionsverhalten von Schwermetallen und Phosphat an Eisenoxiden und Bodenproben (GERTH und BRÜMMER 1981, 1983, BRÜMMER et al. 1983, BRUEMMER et al. 1988, BARROW et al. 1989, STRAUSS et al. 1997, KEPPLER und BRÜMMER 1998, FISCHER et al. 1998).

Das Modell ermöglicht neben der Beschreibung gemessener Sorptionsdaten und des Transportverhaltens unter wassergesättigten Bedingungen in homogenisierten Bodensäulen (Modelleichung) die Vorhersage unabhängig gemessener Systemdaten (Modellvalidierung). Darüberhinaus erlaubt es anhand der Modelleichung für jede beliebige Reaktionszeit eine Prognose des Diffusionsverhaltens sowie der Verteilung der beteiligten Ionen auf die Sorptionsbereiche der äußeren und inneren Oberflächen sowie der Lösungsphase.

2.1 Kationensorption

Im Modell *OOSDIT* sind verschiedene Ansätze zur Beschreibung des Sorptionsgleichgewichts von äußeren Oberflächen und Bodenlösung implementiert. Bei Einzelstoffansätzen wird nur die Bestimmung des Sorptionsverhaltens eines Stoffes der Bodenlösung angestrebt und hierfür in der Regel auch

nur die Lösungskonzentration des betrachteten Stoffes, eventuell auch weiterer Stoffe verwendet. Im Gegensatz dazu werden bei Kompletionsansätzen für Kationen mehrere, im Idealfall alle an Austauschreaktionen beteiligten Kationen zur Bestimmung des Sorptionsgleichgewichtes herangezogen. Damit kann die bestehende Konkurrenz der Kationen in der Bodenlösung um externe Bindungsplätze am Austauscher berücksichtigt und quantifiziert werden.

2.1.1 Nicht-kompetitive Sorption

In der Literatur finden sich zwei Modellgruppen, die die reversible Sorption einzelner Ionen am Austauscher beschreiben. Neben elektrochemischen Oberflächenkomplexierungsmodellen, die den Elektronentransport in einer oder mehreren um den Austauscher angeordneten Ebenen beschreiben (cf. GOLDBERG 1992), sind vor allem solche Ansätze bedeutsam, die die Interaktionen der Ionen mit der Festphase betrachten und sie in Form von Adsorptionsisothermen darstellen. Diese beschreiben die an äußeren Oberflächen sorbierte Konzentration $s_{A,e}$ eines Stoffes A als Funktion seiner Lösungskonzentration c_A ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) beziehungsweise Aktivität a_A ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) sowie eventuell weiterer Spezies.

In das Modell *OOSDIT* wurden Adsorptionsisothermen nach Langmuir, Freundlich und Henry implementiert. Die Betrachtung nur eines einzelnen Stoffes läßt dabei allerdings keine Aussagen über die Funktion der anderen an den Sorptionsreaktionen beteiligten Ionen zu, so daß die Systembeschreibung bei Verwendung von Einzelstoffansätzen stets unvollständig bleibt.

Im einfachsten Fall läßt sich die reversible Wechselwirkung eines einwertigen Stoffes A mit der negativ geladenen Oberfläche einer Festphase X beschreiben durch die Austauschreaktion



Aus dem Massenwirkungsgesetz folgt:

$$K_L = \frac{[AX]}{[A][X]} . \quad (2.2)$$

K_L ($L \cdot mol^{-1}$) ist hierbei die Bindungskonstante. Die Aktivitäten des sorbierten Stoffes ($mol \cdot kg^{-1}$) und des gelösten Stoffes ($mol \cdot L^{-1}$) sind dabei in eckigen Klammern angegeben.

Für die externen Bindungsstellen gilt:

$$K_S = AX + X \quad (2.3)$$

Die Anzahl der für die Sorptionsreaktion zur Verfügung stehenden Bindungsplätze auf äußeren Oberflächen K_S ($mol_c \cdot kg^{-1}$) entspricht bei der Sorption von Kationen der effektiven Kationenaustauschkapazität Q ($mol_c \cdot kg^{-1}$) des Sorbenten und wird als konstant angenommen:

$$K_S = Q = const \quad (2.4)$$

Nach Umbenennung des extern sorbierten Stoffes AX in $s_{A,e}$ ($mol \cdot kg^{-1}$) und des gelösten Stoffes A in c_A ($mol \cdot L^{-1}$) folgt aus Gl. 2.2 und 2.3 unter Berücksichtigung der Ladung z_A die **Langmuir-Isotherme** (LANGMUIR 1918) in der allgemeinen Form:

$$s_{A,e} = \frac{K_S}{z_A} \cdot \frac{K_L \cdot c_A}{1 + K_L \cdot c_A} \quad (2.5)$$

Der Adsorptionsisotherme liegt unter anderem die Annahme zugrunde, daß die Adsorption an einer begrenzten Anzahl von Bindungsplätzen mit gleicher und unveränderlicher Adsorptionsenergie stattfindet und sich lediglich eine monomolekulare Adsorptionsschicht ausbildet (HARTER und SMITH 1981). Dies stellt jedoch auf Grund der heterogenen Zusammensetzung des Bodenmaterials und der deutlich variierenden Eigenschaften der einzelnen Bodenkomponenten hinsichtlich Ladungshöhe und Ladungsdichte eine starke Vereinfachung dar. Von SPOSITO (1982) wurden daher *double-site* oder *multi-site* Langmuir-Isothermen entwickelt, die den Austauscher in zwei oder mehrere diskrete Sorptionsbereiche unterschiedlicher Bindungskapazität und Bindungsstärke unterteilen. SPOSITO (1980,1984) konnte zeigen, daß die Integration über ein Kontinuum von Langmuir-Kurven mit logarithmisch abnehmender Bindungsenergie in der **Freundlich-Isotherme** resultiert:

$$s_{A,e} = K_F \cdot c_A^\alpha \quad (2.6)$$

mit dem Freundlich-Koeffizienten $K_F \left((mol \cdot kg^{-1}) \cdot (L \cdot mol^{-1})^\alpha \right)$ und dem Exponenten α . Sie beschreibt die Sorption an einem Austauscher mit beliebig vielen Sorptionsplätzen unterschiedlicher Bindungsenergie, ohne jedoch ein Sorptionsmaximum vorzugeben. Für $\alpha = 1$ erhält man die lineare **Henry-Isotherme**:

$$s_{A,e} = K_H \cdot c_A. \quad (2.7)$$

In Anlehnung an CHARDON (1984), VAN DER ZEE und VAN RIEMSDIJK (1987) sowie WELP und BRÜMMER (1999) können weitere wesentliche sorptionsbestimmende Faktoren wie die Lösungskonzentrationen konkurrierender Kationen, Protonen oder gelöster organischer Substanz (c_A, c_B, c_C) in eine **erweiterte Freundlich-Isotherme** aufgenommen werden:

$$s_{A,e} = K_F \cdot c_A^{\alpha_1} \cdot c_B^{\alpha_2} \cdot c_C^{\alpha_3}. \quad (2.8)$$

2.1.2 Kompetitive Sorption

Kompetitive Ansätze berücksichtigen bei der Berechnung der sorbierten Konzentrationen alle, im einfachsten Fall zwei, um die Austauscherplätze konkurrierende Ionen. Die daraus resultierenden Adsorptionsisothermen für jeden Stoff sind eine Funktion der Aktivitäten aller beteiligten Stoffe in der Bodenlösung. Im Gegensatz zu den Einzelionenansätzen sind Modelle auf der Basis kompetitiver Ansätze in der Lage, bei Vorgabe der Gesamtstoffkonzentration und des Verhältnisses der Aktivitäten in der Bodenlösung eine vollständige Systembeschreibung zu liefern.

Im Modell *OOSDIT* sind Austauschisothermen für Kationen nach GAINES-THOMAS, VANSELOW und GAPON (cf. VULAVA et al. 2000) implementiert. Sie lassen sich alle aus dem Massenwirkungsgesetz herleiten, unterscheiden sich aber in ihren Annahmen bezüglich der Aktivität der sorbierten Spezies,

die zur Berechnung des Gleichgewichtskoeffizienten zwar gefordert, experimentell jedoch nicht zugänglich ist. Solche Adsorptionsisothermen berücksichtigen den vollständig reversiblen Austausch unspezifisch, das heißt physikalisch mit Coulombschen oder elektrostatischen Kräften gebundener Kationen an negativ geladenen Oberflächen von Bodenkomponenten. Für die Erfassung der spezifischen (chemischen) Adsorption von Metallkationen an reaktiven Oberflächen von Eisenoxiden, Tonmineralen und Huminstoffen, zum Beispiel über Ligandentausch oder kovalente Bindungen, haben sich Erweiterungen der klassischen Gaines-Thomas-Austauschisotherme um eine kompetitive Langmuir-Isotherme als sinnvoll erwiesen (VOEGELIN et al. 2001a). Auch mit der im Modell implementierten Rothmund-Kornfeld-Isotherme (cf. BOND 1995) wurden spezifische Sorptionsphänomene, die besonders bei niedrigen Lösungskonzentrationen von Bedeutung sein können, bereits erfolgreich beschrieben (HARMSEN 1979, BOND und PHILLIPS 1990a, MANSELL et al. 1993, BOND 1995, BOND und VERBURG 1997).

Bei der Formulierung der Austauschgleichungen nach dem Massenwirkungsgesetz werden die Aktivitäten der gelösten Kationen verwendet. Die Aktivitäten a_i der Kationen i in der Lösung werden dabei anhand der dimensionslosen Aktivitätskoeffizienten γ_i und der Lösungskonzentrationen c_i berechnet:

$$a_i = \gamma_i \cdot c_i \quad (2.9)$$

Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten γ_i kann wahlweise nach Davies (Gl. 2.10, DAVIES 1962) oder Debye-Hückel (Gl. 2.11, STUMM und MORGAN 1981) durchgeführt werden:

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0.3\mu \right), \quad (2.10)$$

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + Bb_i\sqrt{\mu}}, \quad (2.11)$$

mit
$$\mu = 0.5 \sum_j \frac{c_j}{c_f} z_j^2. \quad (2.12)$$

Es sind dabei z_i die Wertigkeit der Ionen i in der Lösung, μ die gewichtete mittlere Ionenstärke und c_f ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) ein Umrechnungsfaktor, um dimensionslose Größen zu erhalten. A und B sind Temperaturkonstanten ($A = 0.511$ und $B = 0.33$ bei 298 K (25° C)) und b_i ein tabellierter Wert entsprechend dem Durchmesser der beteiligten Ionen (SPARKS 2002). Die dimensionslose Darstellung der Ionenstärke ist notwendig für die mathematisch korrekte Berechnung der Aktivitätskoeffizienten.

Den Berechnungen der Austauschisothermen liegen Annahmen über die Anzahl der besetzten Bindungsplätze K_S ($\text{mol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$) und die Formulierung der Aktivitäten der sorbierten Kationen zugrunde. Wegen der durch Adsorption einer äquivalenten Ladungsmenge stets ausgeglichenen negativen Ladung der Austauscheroberfläche mit der Kationenaustauschkapazität Q ($\text{mol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$) gilt bei vollständiger Belegung mit den Kationen A und B in einem binären System

$$K_S = Q = \text{const}. \quad (2.13)$$

Die an externen Oberflächen sorbierten Gehalte werden wie folgt zusammengefaßt:

$$K_S = z_A \cdot s_{A,e} + z_B \cdot s_{B,e}. \quad (2.14)$$

Bei der Formulierung des Massenwirkungsgesetzes für den Kationenaustausch wird ein ideales Austauschverhalten der Kationen angenommen. Die Aktivitäten der gelösten Kationen werden mittels Gl. 2.9, 2.10 bzw. 2.11 und 2.12 erhalten. Die Aktivitäten der sorbierten Kationen können hingegen nicht berechnet werden. Es werden stattdessen Äquivalentfraktionen (Ansatz nach GAINES und THOMAS 1953) oder Molfraktionen (Ansatz nach VANSELOW 1932) in die Austauschgleichungen eingesetzt.

Die Äquivalentfraktionen sind nach dem Gaines-Thomas-Ansatz definiert durch:

$$y_A = \frac{z_A \cdot s_{A,e}}{z_A \cdot s_{A,e} + z_B \cdot s_{B,e}},$$

$$y_B = \frac{z_B \cdot s_{B,e}}{z_A \cdot s_{A,e} + z_B \cdot s_{B,e}} \quad (\text{Gl. 2.15})$$

mit $y_A + y_B = 1$.

Die Molfraktionen werden nach dem Vanselow-Ansatz durch

$$x_A = \frac{s_{A,e}}{s_{A,e} + s_{B,e}},$$

$$x_B = \frac{s_{B,e}}{s_{A,e} + s_{B,e}}, \quad (\text{Gl. 2.16})$$

mit $x_A + x_B = 1$ erklärt.

Homovalenter Austausch

Für den Austausch der homovalenten Kationen A^{z_i} und B^{z_i} am Austauscher X gilt die Austauschreaktion



Bei Verwendung der Gaines-Thomas-Konvention (Gl. 2.15) folgt in Analogie zum Massenwirkungsgesetz die Austauschgleichung

$$\frac{y_A}{y_B} = K_{AB} \cdot \frac{a_A}{a_B}, \quad (2.18)$$

wobei y_A, y_B die Äquivalentfraktionen der sorbierten Stoffe AX und BX bezeichnen und K_{AB} ein dimensionsloser Austauschkoeffizient ist. Wegen $z_A = z_B = z_i$ ergibt sich aus Gl. 2.15:

$$\frac{y_A}{y_B} = \frac{s_{A,e}}{s_{B,e}}. \quad (2.19)$$

Unterschiedliche Annahmen über das Aktivitätenverhältnis der sorbierten Kationen am Austauscher, wie sie z. B. mit der Vanselow-Konvention (Gl. 2.28, S. 16) getroffen werden, beeinflussen nicht den Austauschkoefizienten K_{AB} , so daß die Gaines-Thomas-Isothermen für den homovalenten Austausch auch als einfache Austauschisothermen bezeichnet werden können.

Die aus Gl. 2.14, 2.18 und 2.19 resultierenden **Gaines-Thomas-Isothermen** lauten:

$$s_{A,e} = \frac{K_S}{z_i} \cdot \frac{K_{AB} \cdot a_A}{K_{AB} \cdot a_A + a_B},$$

$$s_{B,e} = \frac{K_S}{z_i} \cdot \frac{a_B}{K_{AB} \cdot a_A + a_B}. \quad (2.20)$$

In der **Rothmund-Kornfeld**-Formulierung der Austauschisotherme (cf. BOND 1995) wird die Aktivität der Lösungsphase mit dem empirisch zu ermittelnden dimensionslosen Exponenten α potenziert:

$$s_{A,e} = \frac{K_S}{z_i} \cdot \frac{K_{AB} \cdot a_A^\alpha}{K_{AB} \cdot a_A^\alpha + a_B^\alpha},$$

$$s_{B,e} = \frac{K_S}{z_i} \cdot \frac{a_B^\alpha}{K_{AB} \cdot a_A^\alpha + a_B^\alpha}. \quad (2.21)$$

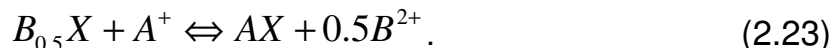
Rothmund-Kornfeld-Austauschisothermen (Gl. 2.21) sind in der Lage, vor allem bei kleinen Konzentrationen spezifisch adsorbierender Stoffe (z. B. Schwermetalle oder z. T. Kalium) gute Anpassungen experimenteller Daten zu liefern (HARMSSEN 1979, BOND 1995).

Heterovalenter Austausch

Für den Austausch monovalenter (A^+) und divalenter (B^{2+}) Kationen lauten die Reaktionsgleichungen nach Gaines-Thomas und Vanselow:



sowie nach Gapon:



Die Reaktionsgleichungen nach Gaines-Thomas, Vanselow und Gapon führen beim heterovalenten Austausch zu abweichenden Formulierungen des Massenwirkungsgesetzes, da ihnen unterschiedliche Annahmen über die Aktivität der sorbierten Kationen zugrunde liegen.

Für den Austausch der heterovalenten Kationen A^{z_A}, B^{z_B} mit $z_A = 1$ und $z_B = 2$ wird die Austauschgleichung nach **Gaines-Thomas** mit Hilfe von Gl. 2.15 (S. 13) und analog zum homovalenten Austausch aus dem Massenwirkungsgesetz hergeleitet:

$$\frac{y_A^2}{y_B} = K_{AB}^{GT} \cdot \frac{a_A^2}{a_B}. \quad (2.24)$$

Dabei ist K_{AB}^{GT} ($L \cdot mol^{-1}$) der Austauschkoeffizient. Unter Einbeziehung von Gl. 2.14 (S. 12) folgen die Austauschisothermen

$$s_{A,e} = K_S \cdot \left[-\frac{K_{AB}^{GT} a_A^2}{2 a_B} + \sqrt{\left(1 + \frac{K_{AB}^{GT} a_A^2}{2 a_B}\right)^2 - 1} \right],$$

$$s_{B,e} = \frac{K_S}{2} \cdot \left[1 + \frac{K_{AB}^{GT} a_A^2}{2 a_B} - \sqrt{\left(1 + \frac{K_{AB}^{GT} a_A^2}{2 a_B}\right)^2 - 1} \right]. \quad (2.25)$$

Die Austauschgleichung nach **Gapon** lautet unter Verwendung von Gl. 2.15 (S. 13) für $z_A = 1$ und $z_B = 2$:

$$\frac{y_A}{y_B} = K_{AB}^{Gap} \cdot \frac{a_A}{a_B^{0.5}} \quad (2.26)$$

mit dem Austauschkoefizienten $K_{AB}^{Gap} (L \cdot mol^{-1})^{0.5}$. Durch Einsetzen von Gl. 2.14 (S. 12) folgen die Austauschisothermen

$$s_{A,e} = K_S \cdot \frac{K_{AB}^{Gap} \cdot a_A}{K_{AB}^{Gap} \cdot a_A + 2 \cdot \sqrt{a_B}},$$

$$s_{B,e} = K_S \cdot \frac{\sqrt{a_B}}{K_{AB}^{Gap} \cdot a_A + 2 \cdot \sqrt{a_B}}. \quad (2.27)$$

Bei Verwendung der **Vanselow**-Konvention (Gl. 2.16, S. 13) lautet die Austauschgleichung für $z_A = 1$ und $z_B = 2$:

$$\frac{x_A^2}{x_B} = K_{AB}^V \cdot \frac{a_A^2}{a_B} \quad (2.28)$$

$K_{AB}^V (L \cdot mol^{-1})$ ist dabei der Austauschkoefizient. Es folgen unter Berücksichtigung von Gl. 2.14 (S. 12) die Austauschisothermen

$$s_{A,e} = K_S \cdot \sqrt{\frac{a_A^2}{a_A^2 + \frac{4}{K_{AB}^V} \cdot a_B}},$$

$$s_{B,e} = \frac{K_S}{2} \cdot \left[1 - \sqrt{\frac{a_A^2}{a_A^2 + \frac{4}{K_{AB}^V} \cdot a_B}} \right]. \quad (2.29)$$

Den Austauschisothermen liegen verschiedene einschränkende Annahmen zugrunde. So entspricht die in der Vanselow-Konvention verwendete Molfraktion der sorbierten Spezies nur dann der Aktivität am Austauscher, wenn die Ionen am Austauscher homogen an gleichen Bindungsplätzen verteilt vorliegen. Nur unter dieser Bedingung kann der Austauschkoefizient als thermodynamisch korrekte Konstante angesehen werden (SPARKS 2001). Der Gaines-Thomas-Ansatz, die Aktivität am Austauscher mit Hilfe von

Äquivalentfraktionen zu beschreiben, wird von SPOSITO (1981) hingegen als thermodynamisch nicht korrekt betrachtet.

Keine der Austauschgleichungen trifft Annahmen bezüglich einer molekularen Heterogenität der reaktiven Oberflächen, das heißt, alle Ansätze gehen von der Konformität der Austauscherplätze bezüglich ihrer sorptiven Eigenschaften aus (*one-site models*). Dies hat zur Folge, daß in der Regel keine der aufgeführten Isothermen allein in der Lage ist, bei Sorptionsstudien an Bodenmaterial das gesamte Spektrum der Austauscherbelegung durch einen einzigen Austauschkoeffizienten sehr gut zu beschreiben. In der Literatur wird daher bei der Darstellung heterovalenter Austauschprozesse häufig der Gapon-Koeffizient verwendet, da dieser im Vergleich zu anderen Austausch- koeffizienten bei stark variierender Austauscherbelegung die geringsten Änderungen zeigt (HARMSEN 1979, POONIA und NIEDERBUDDE 1986, MOOG 1997, SPARKS 2002). Es bleibt darauf hinzuweisen, daß der Austausch einwertiger Kationen gegen zweiwertige nicht immer äquinormal, sondern ebenso äquimolar verlaufen kann, wenn etwa die freiliegenden Valenzen auf einem niedrig geladenen Austauscher so weit voneinander entfernt liegen, daß sie nicht mehr von einem zweiwertigen Ion abgesättigt werden können (JASMUND und LAGALY 1993).

Die Annahme einer Homogenität der Bindungsplätze hinsichtlich ihrer reaktiven Eigenschaften stellt für das Multikomponentensystem Boden eine starke Vereinfachung dar, die den Variationen von Ladungshöhe und Ladungsdichte sowie räumlicher Zugänglichkeit der Bindungsplätze am Austauscher nicht gerecht wird. Die hieraus resultierende unterschiedliche Stärke der Ionenbindung kann unter der Annahme der Existenz verschiedener Bindungspositionen und damit auch Austausch- koeffizienten näherungsweise durch die lineare Kombination mehrerer unabhängiger Austausch- isothermen erfaßt werden. Hierzu zählen die Kombination zweier (*double-site model*; z. B. HOLFORD et al. 1974, APAK et al. 1998) oder mehrerer kompetitiver Lang- muir- oder Kationenaustauschisothermen (*multi-site model*), die die Menge der sorbierten Kationen an einem Typ von Bindungsplatz als Funktion von dessen

Bindungskonstanten beschreiben (ČERNÍK et al. 1995, 1996, HABER-POHLMEIER und POHLMEIER 1997, VULAVA 1998, VULAVA et al. 2000). In das Programm *OOSDIT* wurde eine von VOEGELIN et al. (2001a) zur Modellierung der Sorption von Schwermetallen an Bodenproben angewendete Kombination von Gaines-Thomas-Austauschgleichung (Gl. 2.24, S. 15) und kompetitiver Langmuir-Isotherme implementiert. Dieses Gleichungssystem berücksichtigt neben unspezifischen Kationenaustauschprozessen auch die spezifische Sorption durch kovalente Bindungen oder Ligandentausch an zusätzlichen Bindungsplätzen.

Für die spezifische Sorption ein- oder zweiwertiger Kationen A^{z_i}, B^{z_i} (mit $z_i = 1; 2$) an einfach negativ geladenen Oberflächen von Bodenkomponenten ergeben sich **kompetitive Langmuir-Isothermen** (VOEGELIN et al. 2001a) aus den Reaktionsgleichungen:



Die Austauschgleichungen lauten nach Umformung

$$K_A = \frac{s_{A,L}}{L_X \cdot a_A} \quad \text{und} \quad K_B = \frac{s_{B,L}}{L_X \cdot a_B} \quad (2.31)$$

Hierbei bezeichnen K_A und K_B die Sorptionskoeffizienten ($L \cdot mol^{-1}$) für die Stoffe A und B . Die an spezifischen Bindungspositionen gebundenen Ionen A und B werden durch $s_{A,L}$ und $s_{B,L}$ ($mol_c \cdot kg^{-1}$) gekennzeichnet, L_X ($mol_c \cdot kg^{-1}$) kennzeichnet unbesetzte, das heißt protonierte spezifische Bindungsplätze. Für die Gesamtheit der spezifischen Bindungsplätze L_T ($mol_c \cdot kg^{-1}$) ergibt sich

$$L_T = s_{A,L} + s_{B,L} + L_X. \quad (2.32)$$

Als Isothermen ergeben sich aus Gl. 2.31 und 2.32

$$s_{A,L} = L_T \frac{K_A a_A}{1 + K_A a_A + K_B a_B},$$

$$s_{B,L} = L_T \frac{K_B a_B}{1 + K_A a_A + K_B a_B} \quad (2.33)$$

Die um kompetitive Langmuir-Isothermen **erweiterten Gaines-Thomas-Isothermen** für den **homovalenten Austausch** lauten dann:

$$\begin{aligned} s_{A,e} &= \frac{K_S}{z_A} \cdot \frac{K_{AB} a_A}{K_{AB} a_A + a_B} + L_T \frac{K_A a_A}{1 + K_A a_A + K_B a_B} , \\ s_{B,e} &= \frac{K_S}{z_B} \cdot \frac{a_B}{K_{AB} a_A + a_B} + L_T \frac{K_B a_B}{1 + K_A a_A + K_B a_B} , \end{aligned} \quad (2.34)$$

beziehungsweise für den **heterovalenten Austausch** mono- und divalenter Kationen (mit $z_A = 1$ und $z_B = 2$)

$$\begin{aligned} s_{A,e} &= K_S \cdot \left[-\frac{K_{AB}^{GT} a_A^2}{2 a_B} + \sqrt{\left(1 + \frac{K_{AB}^{GT} a_A^2}{2 a_B}\right)^2 - 1} \right] + L_T \frac{K_A a_A}{1 + K_A a_A + K_B a_B} , \\ s_{B,e} &= \frac{K_S}{2} \cdot \left[1 + \frac{K_{AB}^{GT} a_A^2}{2 a_B} - \sqrt{\left(1 + \frac{K_{AB}^{GT} a_A^2}{2 a_B}\right)^2 - 1} \right] + L_T \frac{K_B a_B}{1 + K_A a_A + K_B a_B} . \end{aligned} \quad (2.35)$$

Die Gesamtgehalte der extern sorbierten Kationen ergeben sich somit aus der Summe der unspezifisch und spezifisch sorbierten Kationen A und B .

2.1.3 Diffusionskontrollierte Sorptionskinetik

Zahlreiche kinetische Prozesse in Böden laufen unter diffusionskontrollierten Bedingungen ab. Dies ist zum Beispiel dann der Fall, wenn nach der Adsorption reaktiver Stoffe an äußeren Oberflächen von Bodenkolloiden ein Konzentrationsgradient zu inneren Oberflächen entsteht. Dieser kann aufgrund der physikochemischen Eigenschaften der Stoffe sowie der porösen Eigenschaften des Sorbenten durch diffusiven Stofftransport in die Matrix verringert beziehungsweise ausgeglichen werden. Die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion wird dabei stets vom langsamsten Reaktionsschritt bestimmt. Da sich der Adsorptionsprozeß an äußeren Oberflächen nahezu spontan

vollzieht, ist dies für die Adsorption an inneren Oberflächen in der Regel der diffusive Transport zu den Adsorptionsplätzen, wobei aber eine Reihe verschiedener Diffusionsprozesse mit Diffusionskoeffizienten unterschiedlicher Größenordnung durchlaufen werden wie zum Beispiel Filmdiffusion, Oberflächendiffusion, Inter- und Intraaggregatdiffusion sowie Intrapartikeldiffusion in Zonen unterschiedlicher Mikroporosität.

Die Konzeptionalisierung solcher Prozesse in Sorptions- und Stofftransportmodellen führt zu sogenannten *physikalischen Ungleichgewichtsmodellen* (cf. BRUSSEAU und RAO 1989). Die Beschreibung des diffusiven Transportvorgangs erfolgt dabei meist explizit durch eine empirische Kinetik erster Ordnung (JARDINE und SPARKS 1984, GOLTZ und ROBERTS 1986, PEDIT und MILLER 1994, MOOG 1997) oder durch Diffusionsgleichungen auf Grundlage der Fick'schen Gesetze (BARROW et al. 1989, FULLER et al. 1993, KOOKANA et al. 1994, STRAUSS et al. 1997). Bei der Beschreibung des konvektiv-dispersiven Transportes werden hierfür auch effektive, das heißt unterschiedliche Prozesse subsumierende Dispersionskoeffizienten verwendet (DE SMEDT und WIERENGA 1984, HUTZLER et al. 1986, LEE et al. 1988, KOOKANA und NAIDU 1994). In Vergleichen von Diffusionsmodellen und Modellen auf Basis einer Kinetik erster Ordnung ließen sich jedoch mit Diffusionsmodellen die besten Resultate erzielen (PIGNATELLO et al. 1993, PEDIT und MILLER 1994). COREY (1981) und SPOSITO (1986) weisen zudem darauf hin, daß die Anpassung kinetischer Daten mit einem empirisch hergeleiteten Modell keinerlei Aussagen über den zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus oder die Bindungsformen ermöglicht. Die explizite deterministische Beschreibung des Diffusionsprozesses durch Diffusionsgleichungen in Sorptions- und Stofftransportmodellen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit vorgenommen wird, bietet daher gegenüber empirischen Modellansätzen deutliche Vorteile hinsichtlich der Interpretierbarkeit ihrer Parameter.

In der Literatur wurden verschiedene diffusionskinetische Modellansätze beschrieben (cf. BRUSSEAU und RAO 1989). Diese Modelle basieren auf einer Diskretisierung des Sorptionsraumes in zwei oder mehrere Bereiche. Zwischen diesen Bereichen besteht ein Konzentrationsgradient, der durch verschiedene diffusive Transportmechanismen, aufgrund der charakteristischen

Porosität und Tortuosität in Böden hauptsächlich durch Porendiffusion, ausgeglichen werden kann. In den meisten Modellen wird die Annahme getroffen, daß die (lineare) Sorption an der Grenzschicht von Lösung und Matrix zwar spontan verläuft, der Zugang zu allen Sorptionsplätzen jedoch diffusionslimitiert ist (z. B. CRITTENDEN et al. 1986, WU und GSCHWEND 1986, TRIVEDI und AXE 2000, WERTH et al. 2000). Ob die Diffusion dabei in wassergefüllten Mittel- und Feinporen des Bodenkörpers, als Festkörperdiffusion in mikroporöse Eisenoxide oder in hochkomplexe organische Kolloide hinein stattfindet, ist wegen der identischen mathematischen Formulierung unerheblich.

Andere Autoren haben zusätzliche Gleichgewichtsbindungsplätze eingeführt, die eine spontane, nicht ratenlimitierte Adsorption an äußeren Oberflächen der Aggregate und Partikel berücksichtigen, der sich eine Diffusion in Mikroporen anschließt (BARROW et al. 1989, FULLER et al. 1993, FISCHER 2000, SPANG 2000). Diese Kombination von spontaner Adsorption gelöster Stoffe und Diffusion kommt den natürlichen Verhältnissen in Böden sehr viel näher, ist aber für Kationen erst mit der Einführung von Austauschgleichungen für die spontane und reversible Sorption in Sorptions- und Transportmodellen konsequent prozeßorientiert. Die Modellgleichungen zur Diffusionskinetik werden im folgenden Kapitel vorgestellt.

2.1.4 Modellbeschreibung

Die *spontane Ad- und Desorption* von Stoffen wird im Modell mit den in Kap. 2.1.1. aufgeführten Sorptionsisothermen (Gl. 2.5 bis 2.8, S. 9, 10)

$$\begin{aligned} s_{A,e} &= f_1(c_A), \\ s_{B,e} &= f_2(c_B) \end{aligned} \quad (2.36)$$

oder mit den in Kap. 2.1.2. dargestellten Austauschisothermen (Gl. 2.20, 2.21, 2.25, 2.27, 2.29, 2.34 oder 2.35, S. 14 - 19) beschrieben:

$$\begin{aligned} s_{A,e} &= f_1(a_A, a_B), \\ s_{B,e} &= f_1(a_A, a_B). \end{aligned} \quad (2.37)$$

Der *Übergang von der äußeren Oberfläche in die Diffusionsgrenzschicht* wird durch eine direkte Transformation beschrieben:

$$s_{A,g} = \gamma_s s_{A,e} - s_{A,diff} \quad (2.38)$$

Dabei ist $s_{A,g}$ ($mol \cdot kg^{-1}$) die Konzentration des Stoffes A in der Grenzschicht und γ_s der Proportionalitätsfaktor für die Umrechnung des Gehaltes an sorbier-ten Kationen pro Gesamtmasse der Bodenfeststoffe auf den geschätzten Gehalt der an äußeren Oberflächen der Bodenkolloide sorbierten Kationen. Der Gehalt der initial an inneren Oberflächen sorbierten und homogen verteil-ten Kationen wird mit $s_{A,diff}$ ($mol \cdot kg^{-1}$) bezeichnet. Alternativ kann der Übergang durch eine Kinetik erster Ordnung mit dem Ratenkoeffizienten β_s (d^{-1}) ausge-drückt werden:

$$\frac{\partial s_{A,g}}{\partial t} = \beta_s (\gamma_s s_{A,e} - s_{A,g} - s_{A,diff}) \quad (2.39)$$

Die *Massenerhaltung* für die Gesamtkonzentration der Stoffe A und B wird durch

$$\begin{aligned} C_A &= c_A + \rho_r \cdot (s_{A,e} + s_{A,d}) , \\ C_B &= c_B + \rho_r \cdot s_{B,e} \end{aligned} \quad (2.40)$$

gewährleistet, wobei für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten binären Systeme Zn^{2+} - Ca^{2+} und K^+ - Ca^{2+} eine Festkörperdiffusion nur für Kation A (Zn^{2+} bzw. K^+) angenommen wird. C_A und C_B ($mol \cdot L^{-1}$) sind die Gesamtkonzentrationen der Kationen A und B im System, $s_{A,d}$ ($mol \cdot kg^{-1}$) bezeichnet die mittlere Konzentration des diffundierten Stoffes A und ρ_r das Boden-Lösungsverhältnis.

Die Erfassung der Diffusionsprozesse erfordert zunächst die Lösung einer partiellen Differentialgleichung für jedes Partikel auf der Mikroskala. Unter Annahme räumlich periodischer Strukturen kann der Übergang von der Mikro-zur Makroskala durch Homogenisierung realisiert werden (HORNUNG und SHOWALTER 1990, HORNUNG 1997). Die Konzentration $s_{A,d}$ ($mol \cdot kg^{-1}$) kann dann durch einen Gedächtnisterm (Gl. 2.41) beschrieben werden:

$$s_{A,d}(t) = \int_0^t k(D_s \cdot (t - \tau)) \cdot \frac{\partial s_{A,g}}{\partial t}(\tau) d\tau. \quad (2.41)$$

Dabei ist $k(t)$ der Diffusionskern und D_s (d^{-1}) der scheinbare Diffusionskoeffizient der Festkörperdiffusion. Gleichung (2.41) folgt durch Lösung des Anfangs-Randwert-Problems der Diffusionsgleichung:

$$\frac{\partial s_{A,d}}{\partial t} = D_s \Delta s_{A,d} \quad \text{in } \Omega, \quad (2.42)$$

$$s_{A,d}(x, t) = s_{A,g}(t) \quad \text{auf } \Omega, \quad (2.43)$$

$$s_{A,d}(0, x) = 0 \quad \text{in } \Omega. \quad (2.44)$$

Dieses Problem kann in einem Gebiet Ω mit Rand $\delta\Omega$ in drei oder weniger Dimensionen unter der Annahme gelöst werden, daß die Oberflächenkonzentration von der Zeit, nicht aber von den räumlichen Variablen $x = (x_1, x_2, x_3)$ abhängig ist, somit also eine homogene Verteilung an der Partikeloberfläche vorliegt. Der Funktionskern $k(t)$ kann mit Hilfe der Eigenwerte und der Eigenfunktionen des Laplace-Operators Δ dargestellt werden.

Die Funktion $k(t)$ ist abhängig von der Form der Partikel, in die hinein die Diffusion stattfindet. Im Modell wurden die Kerne $k(t)$ für die Diffusion in einen unendlichen Stab (Gl. 2.45) sowie in eine Kugel (Gl. 2.46) und einen unendlichen Zylinder (2.47) implementiert:

$$k(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{t}, \quad (2.45)$$

$$k(t) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 \pi^2 t), \quad (2.46)$$

$$k(t) = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\lambda_n^2} \exp(-\lambda_n^2 t). \quad (2.47)$$

Dabei bezeichnet λ_n die n -te Nullstelle der Besselfunktion erster Art und nullter Ordnung.

Der scheinbare Diffusionskoeffizient D_S (d^{-1}) ist durch

$$D_S \approx D_{eff} \cdot a^{-2} / 86400 \quad (2.48)$$

mit dem effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} ($cm^2 \cdot s^{-1}$) verknüpft, wobei a (cm) den Partikelradius darstellt. Die Interpretation des Diffusionskoeffizienten D_{eff} und ein Vergleich mit anderen in der Literatur veröffentlichten Werten kann nur unter Berücksichtigung der verschiedenen Annahmen vorgenommen werden, die bei seiner Berechnung getroffen wurden. Das ist neben der Form und der Größe des Diffusionsraumes der Übergangskoeffizient γ_s (vgl. Gl. 2.38, 2.39, S. 22), der als konstanter Faktor die absolute Höhe der diffundierten Menge beeinflusst.

Um die Diffusionsgleichung (Gl. 2.41) mit angemessenem Rechenaufwand lösen zu können, wird der Diffusionskern $k(t)$ durch eine vorher berechnete Splinefunktion approximiert. Die Kombination dieses Integralterms für die Mikrostruktur mit Übergangs-, Sorptions- und gegebenenfalls Transporttermen führt zu einem Integro-Differentialgleichungssystem, welches das Gesamtsystem beschreibt.

Die Verwendung von nicht-kompetitiven Adsorptionsisothermen (Kap. 2.1.1) führt zu einem unvollständigen Modell, da bei gegebenen Anfangsbedingungen die Lösungskonzentrationen nur eines Stoffes bestimmt werden können. Bei der erweiterten Freundlich-Isotherme (Gl. 2.8) werden zudem für den gesamten Zeitraum der Simulation die Konzentrationen aller für die Sorption maßgeblichen Stoffe benötigt. Die Austauschisothermen der kompetitiven Ansätze (Kap. 2.1.2) ergeben hingegen ein vollständiges Modell, mit dem das System einzig durch die Parameter K_S , K_{AB} , α , L_T , β , γ_s , D_S und die Anfangskonzentrationen der beteiligten Stoffe beschrieben wird. Dabei gilt zum Zeitpunkt $t=0$ für die diffundierende Spezies $s_{A,diff} = m$, wobei für m ($mol \cdot kg^{-1}$) ein plausibler geschätzter Wert vorgegeben wird. Das numerische Modell, bestehend aus dem genannten Integro-Differentialgleichungssystem und verschiedenen numerischen Verfahren, wird ausführlich von NIEMEYER (2000) beschrieben.

Das Modell *OOSDIT* beschreibt die bimodale Sorptionscharakteristik von Stoffen in Böden durch gekoppelte Sorptions- und Diffusionsgleichungen. Dabei entscheidet die Güte der Gesamtanpassung der experimentellen Daten über alle Zeitschritte über die Wahl der geeigneten Adsorptions- oder Austauschisothermen für die spontane Adsorption. Dabei ist zu berücksichtigen, daß Austauschisothermen allein aufgrund ihres höheren Informationsgehaltes zu den Sorptionseigenschaften aller an den Reaktionen beteiligten Kationen den einfachen Adsorptionsisothermen der Einzelionenansätze überlegen sind. Die Anzahl der zu schätzenden Parameter kann in beiden Modelltypen durch das Einbringen von chemisch-analytischen Ergebnissen, unabhängig ermittelten Sorptionsparametern mit zusätzlichen statistischen Informationen oder durch plausible *a priori*-Annahmen reduziert werden.

2.2 Stofftransport unter wassergesättigten Bedingungen

Der Transport von wasserlöslichen Stoffen in der gesättigten Zone wird durch die Prozesse der Konvektion sowie der Dispersion und Diffusion gesteuert.

Der konvektive Massenfluß j_k stellt dabei die Bewegung des gelösten Stoffes c ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) mit der Porenwassergeschwindigkeit v ($\text{cm}\cdot\text{d}^{-1}$) dar. Er kann bei Vernachlässigung von Interaktionen des Stoffes mit der Bodenmatrix und dem Vorliegen laminarer Strömung ausgedrückt werden durch

$$j_k = v \cdot c \cdot \theta = q \cdot c \quad . \quad (2.49)$$

Dabei bezeichnen q ($\text{cm}\cdot\text{d}^{-1}$) die Filtergeschwindigkeit (Darcy-Fluß) und θ die effektive Porosität.

Die Veränderung der Lösungskonzentration durch dispersiven Wasserfluß j_d läßt sich unter der Annahme einer eindimensionalen Stoffausbreitung in Anlehnung an das erste Fick'sche Gesetz beschreiben:

$$j_d = -D_l \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad . \quad (2.50)$$

Hierbei ist D_l ($\text{cm}^2\cdot\text{d}^{-1}$) der Dispersionskoeffizient und x (cm) die Weglänge. Man versteht unter der Dispersion die Ausbreitung, nicht jedoch die

Vermischung der gelösten Stoffe in der wäßrigen Phase des Bodenkörpers. Sie wird durch die heterogenen Fließgeschwindigkeiten des Wassers sowohl innerhalb einer Pore als auch zwischen unterschiedlichen Porengrößen verursacht. In eindimensionalen Laborversuchen wurde empirisch ermittelt, daß der Dispersionskoeffizient D_l über die Dispersivität λ (cm) mit der Porenwassergeschwindigkeit v verbunden ist:

$$D_l = \lambda \cdot v . \quad (2.51)$$

Die Dispersivität kann dabei als charakteristische Materialeigenschaft betrachtet werden (JURY et al. 1991).

Der diffusive Massenfluß j_{diff} , durch den infolge der molekularen Wärmebewegung entlang eines Konzentrationsgradienten eine Vermischung in der Lösung stattfindet, läßt sich mit dem scheinbaren Diffusionskoeffizienten in der Bodenlösung $D_{L,S}$ ($cm^2 \cdot d^{-1}$) formal wie die Dispersion beschreiben:

$$j_{diff} = -D_{L,S} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} . \quad (2.52)$$

Die Diffusion in der Bodenlösung unterscheidet sich nicht prinzipiell von der Diffusion im freien Wasser. Sie wird jedoch durch eine Reihe von Faktoren behindert, so daß die Diffusionskoeffizienten in der Bodenlösung stets kleiner sind. So verlängert etwa die Tortuosität der Poren die Diffusionswege, und Exklusion von Anionen kann den freien Zugang zum gesamten Porenvolumen verhindern. Zudem verändert sich aufgrund der permanent geladenen Oberflächen der Tonminerale die Viskosität des Wassers an den Porenwänden (GRATHWOHL 1998).

Die Diffusion ist im Gegensatz zur Dispersion vollständig von der Wasserbewegung unabhängig, so daß auch in Zonen stagnierenden Wasserflusses diffusionsbedingte Konzentrationsveränderungen auftreten können. Beide werden jedoch aufgrund ihrer formalen Gleichheit zur hydrodynamischen Dispersion zusammengefaßt:

$$D = D_{L,S} + D_l . \quad (2.53)$$

Bilanziert man den Massenfluß j mit

$$j = j_k + j_d + j_{diff} \quad (2.54)$$

unter Berücksichtigung der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial j}{\partial x} = 0, \quad (2.55)$$

so erhält man die allgemeine Formulierung der Konvektions-Dispersionsgleichung:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta \cdot D \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right) - q \frac{\partial c(x,t)}{\partial x}. \quad (2.56)$$

VAN GENUCHTEN und WIERENGA (1976) modifizierten diese Gleichung, indem sie den Porenraum θ in einen mobilen und einen immobilen Anteil unterteilen (θ_m und θ_{im}). Dies berücksichtigt den Umstand, daß Bereiche des komplexen Porenraumes vom konvektiven Transport ganz oder teilweise ausgeschlossen sind, zum Beispiel Intraaggregatporen, blind endende Poren oder der Wasserfilm an Oberflächen der Sorbenten (Adhäsionswasser).

Der Stoffaustausch zwischen beiden Bereichen erfolgt diffusiv und kann entsprechend Gl. 2.41 (S. 23) durch eine Diffusionsgleichung beschrieben werden:

$$c_{i,im}(x,t) = \int_0^t k(D_{im,s}(t-\tau)) \cdot \frac{\partial c_{i,m}}{\partial t}(x,\tau) d\tau. \quad (2.57)$$

Dabei sind $c_{i,m}$ und $c_{i,im}$ ($mol \cdot L^{-1}$) die Konzentrationen der gelösten Stoffe i ($i = A, B$) in der mobilen beziehungsweise immobilen Wasserphase; die Diffusionskerne $k(t)$ sind analog Gl. 2.45 bis 2.47 (S. 23) formuliert. Die Übergangsbedingung wird entsprechend Gl. 2.38 und 2.39 (S. 22) durch direkten Übergang oder eine Kinetik erster Ordnung beschrieben.

Für die reaktiven Stoffe i in einem binären System, bei denen die Interaktion mit der Matrix zu einer Retardation im Vergleich zum Transport von Wasser beziehungsweise dem inerten Tracer führt, gilt die folgende Massenbilanz:

$$C_i(x,t) = \theta_m \cdot c_{i,m}(x,t) + f \cdot \rho \cdot (s_{i,m,e}(x,t) + s_{i,m,d}(x,t)) + \theta_{im} \cdot c_{i,im}(x,t) + (1-f) \cdot \rho \cdot (s_{i,im,e}(x,t) + s_{i,im,d}(x,t)). \quad (2.58)$$

Die Gesamtkonzentration des Stoffes i im System bezeichnet C_i ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), ρ ist die Lagerungsdichte und f der Anteil der Sorptionsplätze, der mit dem mobilen Wasser in Verbindung steht. Die Sorption an externen Bindungsplätzen kann für die mobile wie für die immobile Phase durch die Adsorptionsisothermen nach Gl. 2.5 bis 2.8 (S. 9, 10) beschrieben werden. Es gilt daher für singuläre Systeme:

$$\begin{aligned} s_{A,m,e} &= f(c_{A,m}) \\ s_{A,im,e} &= f(c_{A,im}), \end{aligned} \quad (2.59)$$

Soll die Sorption von Kationen in binären Systemen durch Austauschgleichungen (Gl. 2.20, 2.21, 2.25, 2.27, 2.29, 2.34 und 2.35; S. 14 bis 19) beschrieben werden, ist die Unterteilung des Porenraumes in eine mobile und eine immobile Phase im Modell zur Zeit noch nicht möglich, so daß hier $\theta_{ges} = \theta_m$ und $\theta_{im} = 0$ ist. Für binäre Systeme gilt:

$$\begin{aligned} s_{A,m,e} &= f_1(a_{A,m}, a_{B,m}) \\ s_{B,m,e} &= f_2(a_{A,m}, a_{B,m}) \end{aligned} \quad (2.60)$$

In Gl. 2.56 wird die mittlere Konzentration des im Anschluß an die Sorption in die Aggregate und Partikel diffundierten Stoffes mit $s_{i,m,d}$ und $s_{i,im,d}$ ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) bezeichnet, wobei eine Diffusion nur für den ersten Stoff ($i = A$) angenommen wird. Der Vorgang der Festkörperdiffusion wird für den Transportteil des Modells analog dem Sorptionsteil beschrieben (vgl. Kap. 2.1.4, Gl. 2.38, 2.39, 2.41, 2.45 bis 2.47; S. 22, 23). Durch den Partitionsfaktor f (Gl. 2.56) wird der Anteil der mit dem mobilen beziehungsweise immobilen Wasser in Verbindung stehenden Sorptionsstellen auch für die Festkörperdiffusion berücksichtigt.

Für den Transport wasserlöslicher reaktiver Stoffe in der mobilen Phase nimmt die Konvektions-Dispersionsgleichung folgende Form an:

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta_m D \frac{\partial c_{i,m}(x,t)}{\partial x} \right) - q \frac{\partial c_{i,m}(x,t)}{\partial x} . \quad (2.61)$$

Für die eindeutige Lösung dieser partiellen Differentialgleichung werden folgende Anfangs- und Randbedingungen festgelegt (NIEMEYER 2000):

- zum Anfangszeitpunkt $t = 0$

$$c_{A,m}(x,0) = c_{A,initial}$$

$$c_{B,m}(x,0) = c_{B,initial} \quad (2.62)$$

- am oberen Rand $x = 0$

$$c_{A,0,m}(t) = c_{A,m}(0,t) + \frac{\rho}{\theta} \cdot s_{A,m,e}$$

$$c_{B,0,m}(t) = c_{B,m}(0,t) + \frac{\rho}{\theta} \cdot s_{B,m,e} \quad (2.63)$$

- am unteren Rand $x = X$

$$\frac{\partial c_{A,m}(X,t)}{\partial t} + v \frac{\partial c_{A,m}(X,t)}{\partial x} = 0$$

$$\frac{\partial c_{B,m}(X,t)}{\partial t} + v \frac{\partial c_{B,m}(X,t)}{\partial x} = 0 . \quad (2.64)$$

Die Zeitdiskretisierung erfolgt mit der Finite-Differenzen-Methode unter Verwendung des impliziten Euler-Verfahrens. Das bei jedem Zeitschritt entstehende Randwertproblem wird mittels der Finite-Elemente-Methode gelöst. Eine detaillierte Beschreibung der numerischen Modelle findet sich in NIEMEYER (2000).

Üblicherweise werden kinetische Prozesse, zum Beispiel die verzögerte Sorption durch Diffusion der Stoffe von der mobilen in die immobile Wasserphase sowie durch Filmdiffusion und Diffusion in Aggregate und Partikel,

durch *einen* Ratenparameter ausgedrückt, da nur einer dieser Schritte ratenlimitierend ist (BRUSSEAU und RAO 1989). Man kann jedoch einwenden, daß

1. experimentell durch die Verwendung von nichtreaktiven und reaktiven Stoffen zwischen der Diffusion von der mobilen in die immobile Wasserphase und der anschließenden Intrapartikeldiffusion getrennt werden kann,
2. i. d. R. die Intrapartikeldiffusion bei vielen Stoffen wie z. B. Schwermetallen der langsamste Schritt ist und somit bei langen Reaktionszeiten die Diffusion der Stoffe von der mobilen zur immobil Wasserphase bei der Verwendung nur eines Ratenparameters gar nicht quantifiziert wird; das hat zur Konsequenz, daß
3. die durch die Diffusion in die immobile Phase verzögerte Adsorption an äußeren Oberflächen der mit der immobil Wasserphase in Kontakt stehenden Bodenpartikel nicht prozeßbezogen konzeptionalisiert und quantifiziert wird.

Die Konzeption des Modells mit bis zu zwei Ratenparametern ist daher plausibel. Es muß jedoch im Einzelfall geprüft werden, ob sich die Zunahme der Anzahl freier Parameter in einer Verbesserung der Modellergebnisse äußert.

2.3 Parameterschätzung und Wahl der Eingangsparameter

2.3.1 Parameterschätzung

Die numerische Simulation von Sorptions- und Transportvorgängen reaktiver Stoffe im Boden erfordert neben der Auswahl eines geeigneten mathematischen Modells häufig zunächst auch eine Schätzung von Modellparametern aus vorliegenden Meßreihen und Versuchsergebnissen (Modellkalibrierung).

Während die Vorhersage des Systemverhaltens mit Hilfe von Systemgleichungen und -parametern sowie Eingangsdaten als sogenanntes *Vorwärtsproblem* bezeichnet wird, stellt die Parameterschätzung ein *inverses Problem* dar. Im Modell *OOSDIT* sind hierfür die nichtlinearen Gleichungssysteme (siehe Kap. 2.1.4) sowie Eingangs- und Ausgangsdaten gegeben; gesucht wird der entsprechende Parametersatz, der die optimale Transforma-

tion von Input in Output erzeugt. Jedes inverse Problem besteht zunächst in der Lösung des aus den Systemgleichungen, Anfangs- und Randbedingungen bestehenden Vorwärtsproblems (Anfangs-Randwert-Problem). Es wird dabei vorausgesetzt, daß dieses überhaupt lösbar ist, daß die Lösung eindeutig ist und daß sie stetig von den Randbedingungen abhängt. Beim vorliegenden Modell ist der nächste Schritt die iterative Optimierung der numerischen Lösung des Integro-Differentialgleichungssystems nach bestimmten Kriterien. Die Parameterschätzung erfolgt mit der Least-Squares-Methode. Im Fall der vollständigen Modelle werden bei der Minimierung die Residuen nach dem Verhältnis der Standardabweichungen der Meßgenauigkeit gewichtet:

$$w_A \sum_{j=1}^n (c_A(t_j) - c_{A,j})^2 + w_B \sum_{j=1}^n (c_B(t_j) - c_{B,j})^2. \quad (2.65)$$

Die nichtlineare Optimierungsaufgabe wird mit einem Trust-Region-Verfahren gelöst (HELFRICH und ZWICK 1993, HELFRICH und ZWICK 1996), das als Weiterentwicklung der Levenberg-Marquardt-Methode (MARQUARD 1963) mit einer verbesserten Schrittweitenkontrolle angesehen werden kann.

In der Regel sind diejenigen Modellparameter von der Schätzung ausgenommen, die entweder experimentell zugänglich sind und hinreichend genau bestimmt werden können oder aber solche, die als experimentell nicht überprüfbar in das Modell eingehen, dabei aber mit anderen Parametern hochkorreliert sind und somit zu unsicheren, beliebig variablen Ergebnissen bei der Parameterschätzung führen würden. Letzteres betrifft den Proportionalitätsfaktor der Übergangsbedingung γ_s (Gl. 2.38, 2.39; S. 22) sowie die kompetitiven Langmuir-Koeffizienten K_A und K_B (Gl. 2.33; S. 19). Für diese Parameter wurde innerhalb eines plausiblen Rahmens ein konstanter Wert vorgegeben, der bei der folgenden Parameterschätzung die besten Ergebnisse erzielte. Dieser Wert wurde als Materialkonstante betrachtet und im folgenden bei allen weiteren Schätzungen beibehalten.

Experimentell zugängliche Parameter sind die Kationenaustauschkapazität Q sowie die durch das Experimentdesign vorgegebenen Größen (z. B. Reaktionszeit t , Boden-Lösungsverhältnis ρ_r , Stoffeigenschaften). Bei Perkulations-

experimenten kommen die Darcy-Flußdichte q , der Wassergehalt θ , die Lagerungsdichte ρ und weitere experimentspezifische Größen (z. B. Säulendimension) hinzu. Zudem existieren verschiedene, in dieser Arbeit nicht weiter verfolgte Ansätze, weitere Parameter aus Versuchen oder über Korrelationen zu erfassen. So führten Versuche von SNOW (1999), den immobilen Wassergehalt θ_{im} sowie den Massentransferkoeffizienten α für die Stoffdiffusion in der Lösungsphase direkt zu messen, zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis. Eine experimentelle Methode zur Abschätzung des Massentransferkoeffizienten α der Filmdiffusion sowie der Sorptionskoeffizienten fanden WEBER und LIU (1980). CRITTENDEN und WEBER (1978) entwickelten eine Methode zur Bestimmung des Koeffizienten der Intraaggregatdiffusion. Weitere Möglichkeiten zur experimentellen Herleitung und Schätzung von Sorptions- und Transportparametern sind von KOOL et al. (1987) und BRUSSEAU und RAO (1989) aufgeführt.

Auch für die oben genannten und üblicherweise vom Schätzverfahren ausgenommenen versuchsspezifischen Parameter ist eine Schätzung möglich. Dies kann dann sinnvoll sein, wenn im Verlauf des Experimentes Veränderungen zum Beispiel der Bodentextur und -struktur z. B. durch Verschlammung, Kompression und Quellung aufgetreten sind. Durch eine Schätzung können dann korrigierte Parameter ermittelt werden, die für den gesamten Verlauf des Experimentes gemittelte Zustandsgrößen darstellen.

2.3.2 Verwendung unabhängig geschätzter Parameter bei der Auswertung von Säulenperkolationsversuchen

Da sich die Experimente an Bodensäulen im Vergleich zu Batchversuchen durch eine deutlich höhere Komplexität auszeichnen, ist die Interpretation der Ergebnisse auch ungleich schwieriger, insbesondere, wenn das inverse Problem zu keiner eindeutigen Lösung führt. So hängt zum Beispiel das Durchbruchverhalten der Stoffe im Perkolationsversuch sowohl von physikochemischen als auch hydrodynamischen Einflußgrößen ab. Gerade bei kinetisch kontrollierten Sorptionsreaktionen sind aber beide Größen anhand einer einzelnen Perkolationskurve, auch bei modifiziertem Experimentdesign, nicht

sicher voneinander zu trennen, so daß eine Simultanschätzung aller nicht meßbaren Parameter letztlich große Unsicherheiten hinsichtlich ihrer Eindeutigkeit in sich birgt (KOOL et al. 1989, TOTSCHE 2001). Die Verwendung von *a priori*-Informationen aus Batchversuchen in Form von unabhängig geschätzten Parametern ist daher bei der Auswertung von Perkolationsversuchen ein Mittel, die Aussagekraft der geschätzten Parameter über eine Minimierung der Anzahl kritischer Parameter zu erhöhen (NIEMEYER 2000).

Die grundsätzliche Übertragbarkeit von Parametern aus Batchversuchen in Säulenversuche ist in der Literatur jedoch nicht unumstritten. Zahlreiche Autoren erzielten hierdurch keine befriedigende Vorhersage des Sorptionsverhaltens in Säulen- beziehungsweise Feldversuchen (z. B. JARDINE et al. 1988, HINZ und SELIM 1994, KOOKANA et al. 1994, BAJRACHARYA et al. 1996), andere Autoren hingegen berichten über eine gute Annäherung von Modellvorhersage und Versuchsdaten bei Verwendung von Sorptionsparametern aus Batchversuchen (z. B. THEIS et al. 1988, SCHNABEL et al. 1991, BOEKHOLD und VAN DER ZEE 1992, ALLEN et al. 1995). Vorüberlegungen lassen bei vergleichbaren experimentellen Randbedingungen (z. B. Zusammensetzung der Austauschlösung) eine Übertragbarkeit der Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungsmethoden zu. Voraussetzung ist allerdings, daß

1. die Wechselwirkungen eines Stoffes mit der Matrix als konstant aufgefaßt und im Modellparameter ausgedrückt werden können und
2. die verwendeten Modelle alle retardationsbeeinflussenden Prozesse in der richtigen Form berücksichtigen.

Können Verlagerungsvorgänge mit Hilfe der *a priori*-Informationen nicht zufriedenstellend simuliert werden, müssen die Ursachen in der Nichterfüllung einer der beiden Bedingungen gesehen werden. So ist die erste Bedingung nicht erfüllt, wenn unterschiedliche Boden-Lösungsverhältnisse, wie sie zwischen Batch- und Perkolationsversuchen in der Regel bestehen, zu unterschiedlichen Sorptionsparametern führen (TAN und TEO 1987), diese also nicht unabhängig von der verwendeten Bestimmungsmethode und somit keine Konstanten sind, sondern effektive Parameter. SCHWEICH et al. (1983) vermuten, daß der Überschuß an Wasser in geschlossenen Batchsystemen

im Vergleich zu Perkolationsversuchen möglicherweise zu physikochemischen Veränderungen des Austauschmaterials führen könne. Zerschlagung der Aggregate und Partikel durch den Schüttelprozeß kann durch eine Erhöhung der reaktiven Oberfläche ebenfalls zu einer Umbildung der Austauscher führen (OGWADA und SPARKS 1986b), insbesondere, wenn die Partikel kolloidale Eigenschaften besitzen (BARROW und SHAW 1979). Zudem kann die partielle Zerstörung der Aggregatstruktur zu einer Verkürzung der diffusiven Wegstrecke gelöster beziehungsweise sorbierter Substanzen und einer entsprechend schnelleren Gleichgewichtseinstellung führen (GRATHWOHL et al. 1995).

OGWADA und SPARKS (1986a,b,c) konnten nachweisen, daß bei einer diffusionskontrollierten K^+ -Sorption die Gleichgewichtseinstellung im Batchversuch mit zunehmend stärkerer Durchmischung des Bodenmaterials sehr viel schneller vonstatten geht und somit die Reaktions- beziehungsweise Diffusionsrate methodenabhängig ist. CHOU und WOLLAST (1984) berichten von sekundären Ausfällungen während der Auflösung von Bodenmineralen als weiteren Artefakten in Batchversuchen. THEIS et al. (1988) stellten unterschiedliche Sorptionsmaxima bei der Ferricyanidsorption durch Goethit in Batch- und Perkolationsversuchen fest und führten das auf die Koagulation einzelner Partikel in der Versuchssäule infolge der negativen Ladung der Ferricyanidlösung zurück, wodurch eine räumliche Neuordnung der Teilchen und Reduzierung der Ladungsdichte entsteht. Als weiteres Argument gegen die prinzipielle Vergleichbarkeit von Sorptionsparametern aus Batch- und Perkolationsversuchen werden von TOTSCHE (2001) zeitliche und räumliche Heterogenitäten genannt, die beim Transport durch eine Bodensäule auftreten. Das ungleichmäßige Durchströmen der Bodensäule und die verringerte Kontaktzeit mit der Matrix können das Sorptionsverhalten nachhaltig beeinflussen und im Vergleich zu Batchexperimenten zu veränderten Sorptions- und Ratenparametern führen. Tritt dieser Fall ein, so handelt es sich allerdings nicht um experimentelle Artefakte. Vielmehr liefert das Transportmodell bei der numerischen Auswertung der Versuchsdaten keine den Wasserfluß adäquat beschreibende Lösung, so daß die Sorptions- und Ratenparameter nur als effektive, vom Wasserfluß abhängige Parameter aufzufassen sind. Dagegen

kann das häufig angeführte Argument, die desorbierten Spezies würden nicht aus dem System entfernt und die weitere Freisetzung adsorbierter Spezies behindern (AKRATANAKUL et al. 1983, SPARKS 1987), nicht überzeugen. Zwar stellt sich beim Perkulationsversuch, wenn ein vollständiger Durchbruch der reaktiven Substanz angestrebt wird, bei gleicher Zugabekonzentration ein anderes Gleichgewicht ein als im Batchversuch, da bei letzterem die Zugabemengen deutlich größer sind, doch wird das durch Adsorptions- beziehungsweise Austauschisothermen, die einen funktionalen Zusammenhang zwischen gelösten und sorbierten Spezies aufstellen, hinreichend berücksichtigt. Sofern in Batch- und Perkulationsversuchen ein stöchiometrischer Austausch von Ionen aus Lösungs- und Festphase stattfindet, die Festphase durch vorherige Konditionierung mit einer definierten Hintergrundlösung monoionar belegt ist und die Normalität der Lösungen sich bei beiden Methoden nicht unterscheidet, müßten die in den Versuchen entstandenen unterschiedlichen Gleichgewichte durch denselben Selektivitäts- oder Sorptionskoeffizienten beschrieben werden können. Hingegen kann unzureichend konditioniertes Austauschermaterial Artefakte produzieren und so das Versuchsergebnis nachhaltig beeinflussen (GROLIMUND et al. 1995). Schließlich werden auch Bedenken hinsichtlich der generellen Relevanz der betroffenen Parameter bei räumlichen Skalenübergängen geäußert (MOOG 1997).

Prinzipiell ist die Verwendung von unabhängig geschätzten Parametern aus Batchexperimenten bei der Auswertung von Perkulationsversuchen ein geeignetes Mittel zur Identifikation der retardationsbestimmenden Parameter. Ob der Einsatz von Vorinformationen zu einer guten Anpassung führt, hängt allerdings entscheidend vom Experimentdesign sowie dem für die Auswertung verwendeten Modell ab und muß in jedem Einzelfall geprüft werden.

2.3.3 Auswahl der Modellkomponenten

Bei der numerischen Auswertung von Versuchsdaten mit dem in Kap. 2.1 und 2.2 vorgestellten Modell *OOSDIT* stellt sich die Frage nach der Konfiguration des Modells, das heißt nach der Auswahl der Modellkomponenten für die Adsorption, Diffusion und gegebenenfalls den Stofftransport. Diese Auswahl hängt vor allem von dem betrachteten System und den beteiligten Prozessen

ab; es sind jedoch noch weitere Forderungen an ein Modell zu stellen, welches die Dynamik im System korrekt wiedergibt und dem im gegebenen experimentellen Rahmen eine Prognosefunktion zugewiesen wird:

1. Das Modell soll mit **möglichst wenigen Freiheitsgraden** zufriedenstellende Ergebnisse hoher Aussagekraft liefern. Mit steigender Parameterzahl und hohen Interkorrelationen sensitiver Parameter schwindet das Vertrauen in die Modellaussagen. Sind die Interkorrelationen hingegen gering, können die Parameter als eindeutig identifiziert gelten.
2. Die **Güte der Anpassung**, die mit einer bestimmten Modellkonfiguration erreicht wird, soll sicherstellen, daß das Modell mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt. Abweichungen müssen auf ihre Ursachen hin untersucht werden (Modellannahmen unzureichend oder fehlerhaft, experimentelle Artefakte usw.).
3. Die **Güte der Modellvalidierung** mit unabhängigen Meßdaten (Outputvergleich) soll das Vertrauen in das Modell festigen.

Die für die Versuchsauswertung bestimmte Modellkonfiguration soll allen oben genannten Anforderungen entsprechen.

2.4 Modellvalidierung

Die Gültigkeit des mathematischen Modells in Bezug auf eine bestimmte Fragestellung beziehungsweise auf ein System mit definierten Randbedingungen kann nicht bewiesen, sondern lediglich anhand einer Reihe von Prüfungen glaubhaft dargelegt werden. Mit solchen Validitätsprüfungen soll nicht nur geklärt werden, ob ein Modell die Realität des gewählten Systems im Einzelfall angemessen abbilden oder prognostizieren kann, sondern auch, ob systematische Fehler die generelle Gültigkeit des Modells in Bezug auf bestimmte Fragestellungen ganz oder teilweise einschränken.

Da jedes Modell durch Abstraktion, Idealisierung und Komplexitätsreduzierung gekennzeichnet ist, stellen die zur Systemcharakterisierung verwendeten Algorithmen grundsätzlich bereits eine Fehlerquelle dar, die umso bedeutender wird, je komplexer die Realität beziehungsweise je abstrakter das Modell

wird. Neben dem möglicherweise fehlerhaft bestimmten Systemverhalten bilden auch falsche Annahmen bezüglich der Parameterwahl, hohe Interkorrelationen sensibler Parameter bei der Modellkalibrierung oder eine inkorrekte Implementierung der Systemgleichungen in das Programm wichtige Fehlerquellen, die es mit einer Validierung aufzudecken gilt. Eine erfolgreiche Validierung kann daher das Vertrauen in die Gültigkeit des mathematischen Modells für bestimmte Problemstellungen nicht nur erhöhen, sie ist die entscheidende Grundlage für die Beurteilung und praktische Anwendung eines Modells.

Eine vollständige Modellvalidierung umfaßt nach PAGE (1991) drei Analyseebenen, in denen zunächst die **Abbildung des Realsystems durch das Modell** überprüft wird, also die Gültigkeit der vereinfachenden Annahmen, die Strukturähnlichkeit zwischen Modell und Wirklichkeit und die Konsistenz der erhobenen Daten. Die Gültigkeit der Annahmen über die Mechanismen der Schwermetallbindung in Bodenproben wurde anhand zahlreicher Untersuchungen festgestellt (vgl. Kap. 1.1); sie wird im Ergebnisteil (Kap. 4) ebenso wie die Konsistenz der Daten für die vorliegenden Untersuchungsergebnisse überprüft. Auf der nächsten Ebene wird die korrekte **Implementierung der Modellgleichungen** in das Programm kontrolliert. Dies wurde im Modell *OOSDIT* durch eine schrittweise Programmentwicklung und Modularisierung gewährleistet. Auf der dritten Ebene schließlich wird durch eine **operationale Modellvalidierung** die Gültigkeit des Modellverhaltens im Hinblick auf das untersuchte System überprüft. Ein geeignetes Werkzeug stellt hierbei die Sensitivitätsanalyse dar, mit der eventuelle Strukturfehler aufgedeckt und kritische Parameter erkannt werden, die bei der Modellierung, insbesondere aber bei der Kalibrierung des Modells, mit großer Vorsicht behandelt werden müssen. Über die Interkorrelationen der Parameter können zudem Aussagen über die Prognosequalität des Modells gemacht werden. Eine Sensitivitätsanalyse für das Modell *OOSDIT* wird in den folgenden Abschnitten durchgeführt. Eine weitere, ganz wesentliche Form der Validierung besteht in einem Vergleich prognostizierter und unabhängig gemessener Werte. Dieser Vergleich wird im Ergebnisteil (Kap. 4.1.1) durchgeführt. Eine hinreichend genaue Übereinstimmung gemessener und prognostizierter Werte über den

gesamten experimentell erfaßten Bereich ist dabei für die positive Beurteilung des Modells wesentlich.

2.4.1 Sensitivitätsanalyse *OOSDIT* - Sorptionsstudien

Durch eine Sensitivitätsanalyse soll untersucht werden, wie das vorgestellte mathematische Modell *OOSDIT* bei den gewählten experimentellen Bedingungen eines geschlossenen Systems (Batchversuch) auf die Variation einzelner Parameter reagiert, während die übrigen Parameter konstant gehalten werden. Die Annahme realistischer Bedingungen ist hierbei wichtig, da ein Parameter je nach Wahl der Ausgangssituation einen sehr großen oder kaum einen Einfluß auf das berechnete Ergebnis besitzen kann. Der gewählte Simulationszeitraum richtet sich danach, ob im System zum Zeitpunkt t ein Gleichgewichtszustand bereits erreicht oder erkennbar ist. Dieser Zeitraum beträgt bei der Sensitivitätsanalyse des Selektivitäts- und des Diffusionskoeffizienten 30 Jahre, bei der Partikelgeometrie 100 Jahre. Der Basis-Parametersatz für die folgende Analyse des Sorptionsverhaltens von Kationen stammt aus der Parameterschätzung eines Versuches zur Zn^{2+} - Ca^{2+} -Kinetik im Ap-Horizont der Auenbraunerde, Eendenich (Tab. 6, S. 94, erweiterte Gaines-Thomas-Isotherme, Diffusion in Zylinder, direkter Übergang in die Diffusionsgrenzschicht).

Als Ausgangskonzentrationen der beteiligten Kationen werden $0.27 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} A^{2+}$ und $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} B^{2+}$ gewählt. In der Sensitivitätsanalyse werden die zeitlichen Auswirkungen veränderter Parameter nur auf das diffundierende Kation A^{2+} untersucht, da für das nicht in die Matrix diffundierende Hintergrundkation B^{2+} nur sehr geringe zeitliche Veränderungen durch eine Verschiebung der Lösungszusammensetzung zu erwarten sind. Eine initiale Adsorption von A^{2+} an inneren Oberflächen wurde nicht berücksichtigt. Gleichwohl kann der Konzentrationsgradient prinzipiell von der Lösungs- in die Festphase als auch umgekehrt gerichtet sein, so daß Mobilisierungs- wie Immobilisierungsprozesse auftreten können und mit dem Modell zu erfassen sind.

Als sensible Parameter werden der Austauschkoeffizient K_{AB} (Gl. 2.18; S. 13) und der Diffusionskoeffizient D_S (Gl. 2.41; S. 23) sowie die Partikelgeometrie

(Gl. 2.45 bis 2.47; S. 23) untersucht. Der Übergangskoeffizient γ_s beeinflusst als konstanter Faktor die absolute Höhe der diffundierten Menge in der gleichen Weise wie eine erhöhte Adsorption von A^{2+} an externen Oberflächen, ohne jedoch direkten Einfluß auf die Lösungskonzentration zu haben. Der geschätzte Diffusionskoeffizient D_S sinkt mit steigendem γ_s , da zwischen beiden Parametern eine vollständige negative Korrelation besteht. Auch die Koeffizienten K_A und K_B der kompetitiven Langmuir-Isotherme (Gl. 2.34; S. 19) beeinflussen die Diffusion von A^{2+} in die Matrix über die Höhe der zusätzlichen spezifischen Adsorption von A^{2+} an äußeren Oberflächen. Da die Effekte der Koeffizienten aus der kompetitiven Langmuir-Isotherme und der Übergangsbedingung in die gleiche Richtung zielen wie der Austausch-koeffizient, werden sie in der Sensitivitätsanalyse nicht gesondert aufgeführt.

2.4.1.1 Austauschkoefizient

Eine Erhöhung des Austauschkoefizienten K_{AB} äußert sich grundsätzlich in einer Verschiebung der Austauschisothermen für den spontanen Kationenaustausch hin zu einem höheren Anteil von sorbiertem A^{2+} (vgl. Gl. 2.18; S. 13). Abb. 1a zeigt die Veränderung der extern sorbierten Menge unter dem Einfluß der zeitgesteuerten Diffusion in die Matrix. Es wird deutlich, daß nach etwa 200 Tagen bei allen Varianten nahezu die gleiche Menge A^{2+} an äußeren Oberflächen gebunden ist. Die austauschbar gebundene Fraktion wird damit nach langer Äquilibrierungszeit sehr klein, so daß das extern sorbierte A^{2+} vorwiegend an spezifischen Bindungspositionen vorliegen muß.

Die Abhängigkeit der diffundierten Menge vom Konzentrationsgradienten zwischen äußeren und inneren Oberflächen zeigen Abb. 1a,b und Abb. 2a. Hohe Austauschkoefizienten mit einem hohen Anteil von spontan adsorbiertem A^{2+} (Abb. 1a) führen wegen des großen Gradienten zu einem schnellen Anstieg der diffundierten Spezies (Abb. 1b). Dies geht einher mit einem Rückgang der Lösungskonzentration (Abb. 2a) und damit auch einer abnehmenden Oberflächenbelegung (Abb. 1a), so daß der Gradient von äußeren zu inneren Oberflächen verringert und mit zunehmender Reaktionszeit ein Gleichgewicht von

Lösungskonzentration sowie dem an äußeren und inneren Oberflächen sorbiertem A^{2+} angestrebt wird. Bei niedrigen Austauschkoeffizienten besteht hingegen ein kleinerer Gradient zu inneren Oberflächen, der erst nach längerer Zeit – auf gleicher Höhe – nivelliert wird (Abb. 1a,b und Abb. 2a).

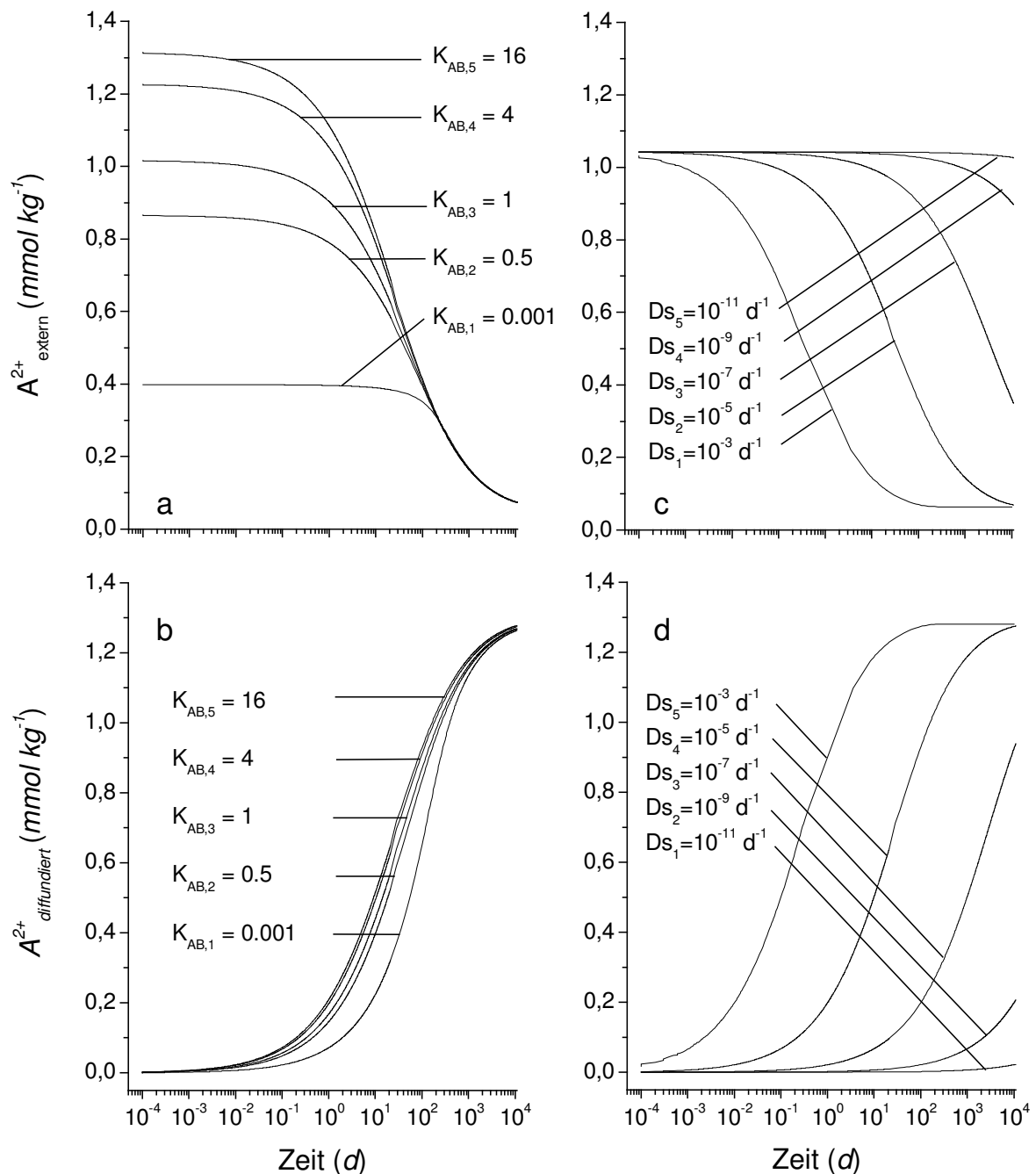


Abb. 1: Einfluß des Austauschkoeffizienten K_{AB} (a,b) und des Diffusionskoeffizienten D_S (c,d) auf den zeitlichen Verlauf der an äußeren Oberflächen sorbierten sowie der zu inneren Oberflächen diffundierten Kationen A^{2+} ; Parametersatz für die Sensitivitätsanalyse siehe Tab. 6, S. 94

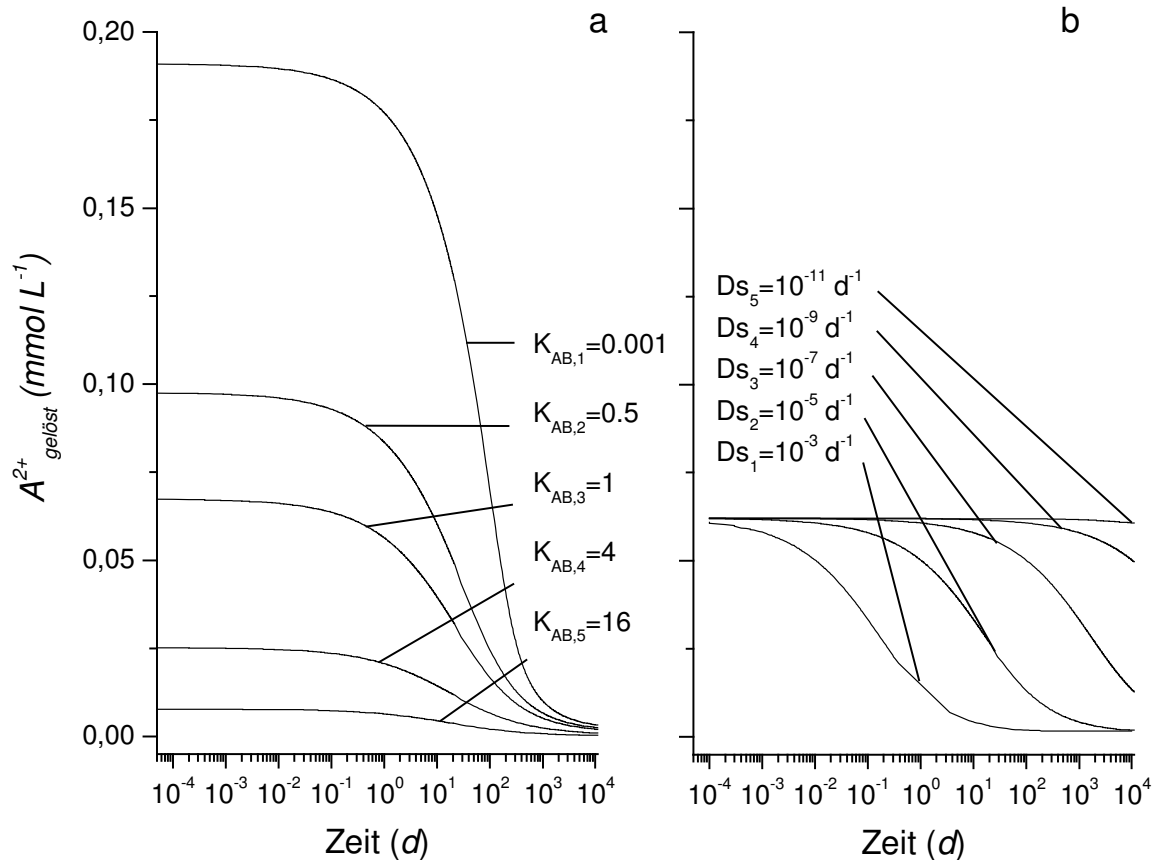


Abb. 2: Einfluß des Austauschkoeffizienten K_{AB} (a) und des Diffusionskoeffizienten D_s (b) auf den zeitlichen Verlauf der Lösungskonzentration der in die Festphase diffundierenden Kationen A^{2+} ; Parametersatz für die Sensitivitätsanalyse siehe Tab. 6, S. 94

Das Prozeßgeschehen wird also entscheidend durch Umverteilungsvorgänge zwischen flüssiger und fester Phase sowie zwischen verschiedenen Bindungspositionen der festen Phase charakterisiert. Nach zehn Jahren liegt der Anteil des an inneren Oberflächen gebundenen A^{2+} in allen Varianten bei 92% des gesamten sorbierten A^{2+} . Die Unterschiede im Sorptionsverhalten, die sich aus den verschiedenen Austauschkoeffizienten ergeben, sind demnach nur kurz- bis mittelfristig wirksam. Das Niveau der maximal diffundierten Menge ist ausschließlich abhängig von der initial in der Lösung und am Austauscher vorhandenen Gesamtkonzentration von A^{2+} , nicht von der spontanen Verteilung auf Lösungs- und Festphase. Im Endstadium des Diffusionsprozesses besteht eine Gleichverteilung im Zweiphasensystem. Der Zeitpunkt, an dem das Niveau annähernd erreicht wird, hängt neben dem Diffusionskoeffizienten

und der Übergangsbedingung von den Koeffizienten der Oberflächenadsorption ab. Die Modellrechnungen ergeben auch nach 30 Jahren für keinen der verwendeten Parametersätze einen Abschluß des Diffusionsprozesses.

2.4.1.2 Diffusionskoeffizient

Wie anhand der Abb. 1c,d (S. 40) und Abb. 2b deutlich wird, hat der Diffusionskoeffizient zu Beginn und am Ende der Äquilibrationsperiode keinen Einfluß auf die Höhe der Lösungskonzentration (Abb. 2b) sowie der an äußeren (Abb. 1c) und inneren Oberflächen (Abb. 1d) adsorbierten Menge A^{2+} . Dies ergibt sich bereits daraus, daß in einem geschlossenen System der Diffusionskoeffizient D_S als Ratenparameter zum Zeitpunkt $t=0$ nicht wirksam ist und er auch das thermodynamische Gleichgewicht bei $t=\infty$ nicht verändert, da das chemische Potential der Gesamtreaktion durch den Transportvorgang der Diffusion selbst nicht verändert wird. Dennoch ist der Einfluß des Diffusionskoeffizienten auf die Verteilung der Spezies im Nichtgleichgewichtszustand, der sich je nach Höhe des Koeffizienten über mehrere Jahrzehnte erstrecken kann und unter realistischen Bedingungen der Regelfall ist, erheblich. Je kleiner der Diffusionskoeffizient ist, umso langsamer vollziehen sich die Systemänderungen und umso länger dauert die Gleichgewichtseinstellung. Die Kurvenverläufe haben dabei stets die gleiche charakteristische Form. Die Aufnahmekapazität der inneren Oberflächen wird durch das Adsorptionsmaximum an äußeren Oberflächen und die Übergangsbedingung festgelegt (Gl. 2.38, 2.39; S. 22). Sie hängt dadurch direkt von der an äußeren Oberflächen sorbierten Menge ab.

2.4.1.3 Partikelgeometrie

Die Anwendung diffusionskinetischer Ansätze bei der Modellierung von Sorptions- und Stofftransportprozessen verlangt die Festlegung definierter, gleichmäßiger Partikelgeometrien für den Diffusionsraum. Diese Forderung stellt für das strukturell außerordentlich heterogene Bodenmaterial eine starke Vereinfachung dar und ist daher kritisch zu betrachten (RAO et al. 1982,

SPRINGOB 1990, SPARKS 2000a). Abb. 3 zeigt den Einfluß der Partikelgeometrie auf den diffusiven Massenfluß.

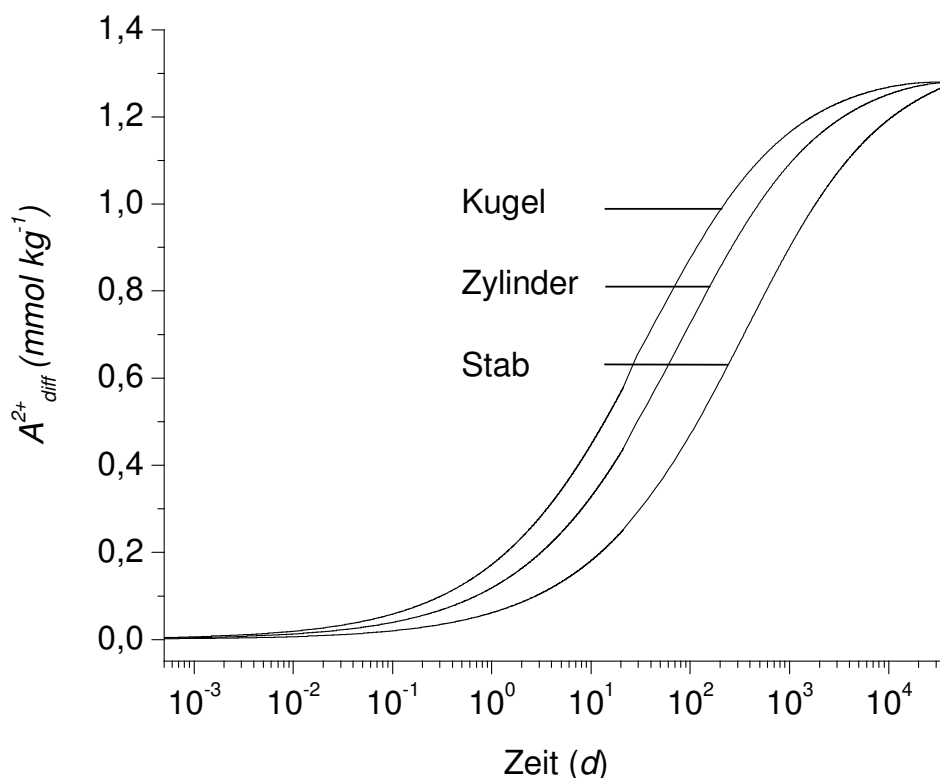


Abb. 3: Einfluß der Partikelgeometrie auf den diffusiven Massenfluß; Parametersatz für die Sensitivitätsanalyse siehe Tab. 6, S. 94

Bei kurzen und sehr langen Reaktionszeiten ist die Aufnahme unabhängig von der Partikelform annähernd gleich. Sie hängt hier ausschließlich vom Verhältnis der Grenzschicht zum Volumen des Körpers ab (vgl. RASMUSON 1986, GRATHWOHL 1998). Bei mittlerer Diffusionsdauer zeigen sich hingegen sehr deutliche Unterschiede zwischen Kugel-, Zylinder- und Stabdiffusion, die auf der unterschiedlichen Modellierung der Diffusion in die Partikel beruhen. Während die Diffusion in kugelförmige Partikel dreidimensional und bei zylinderförmigen Partikeln zweidimensional modelliert wird, erfolgt die Berechnung bei stabförmigen Partikeln eindimensional. Dies hat Konsequenzen für die Modellierung, wenn der Diffusionskoeffizient geschätzt wird. Die Modellkalibration muß dann einen Zeitraum umfassen, in dem die Einflüsse der unterschiedlichen Partikelgeometrien auf den diffusiven Massenfluß deutlich voneinander unterscheidbar sind. Die Anpassung der gleichen Meßdaten wird dann für jede Partikelform unterschiedlich große Diffusionskoeffizienten in der

Reihenfolge Stab > Zylinder > Kugel ergeben. Da die selektive Diffusion (Festkörperdiffusion) von Stoffen in die Matrix in der Regel an einzelne Bodenkomponenten gebunden ist (z. B. Eisenoxidpartikel, Tonmineralzwischen-schichten), kann näherungsweise die Partikelform gewählt werden, die der Geometrie der diffusiven Quelle/Senke am ehesten entspricht. So sind etwa die in Böden häufig vorkommenden nadel- oder leistenförmigen Goethitpartikel aus einzelnen Kristalliten (Domänen) unterschiedlicher Länge zusammengesetzt (SCHWERTMANN und CORNELL 2000). Das von den Domänengrenzen ausgehende Porensystem konnte anhand von Kraftmikroskopuntersuchungen näher charakterisiert werden (FISCHER et al. 1996). Demnach sind die Poren eines für Böden charakteristischen Goethitpartikels mittlerer Kristallinität ($75 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) keilförmig ausgeprägt und an der Oberfläche etwa 100 nm lang sowie 20 bis 30 nm breit. Bis zu einer Tiefe von 4 bis 6 nm verjüngen sich Poren auf etwa 2 bis 3 nm . FISCHER et al. (1996) gehen aufgrund der Porenform und der Kristalldimensionen davon aus, daß sich die Poren zum Partikelinneren weiter verengen. GERTH und BRÜMMER (1983) haben nachgewiesen, daß nach entsprechend langer Versuchsdauer eine Diffusion von Schwermetallen (Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}) bis in das Partikelinnere stattfindet, wobei die Diffusionswege (Mikro- und Nanoporen, Defekte im Kristallgitter) im Einzelnen unklar bleiben. Bezogen auf die nachweisbare Porenform an den Domänengrenzen von Goethiten eignet sich für die Modellierung der Schwermetall-diffusion in Böden am besten ein Ansatz mit lateraler Diffusion in zylinderförmige Partikel. Für das in Tonmineralzwischen-schichten diffundierende K^+ können ebenso zylinderförmige Partikel als Diffusionsraum angenommen werden.

2.4.2 Sensitivitätsanalyse OOSDIT - Transportstudien

Wie für die Batchversuche wird eine Sensitivitätsanalyse auch für Säulenperkolationsversuche unter realistischen Bedingungen durchgeführt. Ausgehend von einem Basisparametersatz wird nur jeweils ein Parameter verändert und sein Einfluß auf das Durchbruchverhalten des in die Festphase diffundierenden Kations A^{2+} dokumentiert. Es werden dabei sowohl der Ad- wie auch der Desorptionsast der Durchbruchkurve berücksichtigt. Das Verhalten des komplementären Kations B^{2+} ergibt sich aus dem Verlauf der Kurve und wird

daher nicht explizit dargestellt. Die Sensitivitätsanalyse soll zu einem besseren Modellverständnis führen und es erlauben, frühzeitig den möglicherweise gleichgerichteten Einfluß unterschiedlicher Parameter zu erkennen. Der zugrundeliegende Parametersatz (Tab. 1, S. 46) für die Sorption und Festkörperdiffusion wurde der numerischen Auswertung der Zn^{2+} - Ca^{2+} -Batchversuche entnommen (Kap. 4.1.1.2) und entspricht dem aus der Sensitivitätsanalyse des Batchmodells (erweiterte Gaines-Thomas-Isotherme und Diffusion in Zylinder). Die hydrodynamischen Parameter wurden durch Modellanpassung an eine Tracer-Durchbruchskurve bei mittlerer Fließgeschwindigkeit ermittelt. Die gewählten Eingangskonzentrationen entsprechen der experimentellen Situation bei den durchgeführten Zn^{2+} - Ca^{2+} -Versuchen (Kap. 4.2.2.1) und betragen $0.275 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (A^{2+}) und $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (B^{2+} , Hintergrundlösung). Der Wasserfluß wird mit einem Eine-Region-Modell berechnet.

Für die Beschreibung singulärer Systeme beziehungsweise nur eines Stoffes in Mehr-Ionen-Systemen besteht zudem die Möglichkeit, das Verlagerungsverhalten mit einem Zwei-Regionen-Modell zu beschreiben. Die Sensitivität des Modells auf Veränderungen des scheinbaren Diffusionskoeffizienten $D_{im,S}$ für den Austausch zwischen mobiler und immobil Wasserphase wurde mit einer Freundlich-Isotherme modelliert. Für die Berechnungen wurde, ebenso wie für die Festkörperdiffusion, eine Diffusion in Zylinder zugrundegelegt.

Tab. 1 Basisparametersätze für die Sensitivitätsanalyse des Modells OOSDIT (Perkulationsversuche,; q , D , θ ; Gl. 2.54, S. 46): Erweiterte Gaines-Thomas-Isotherme (K_S , K_{AB} , L_T , K_A , K_B ; Gl. 2.34, S. 19) und Festkörperdiffusion in Zylinder (D_S ; Gl. 2.41, S. 23; Eine-Region-Modell) sowie Freundlich-Isotherme (K_F , α ; Gl. 2.6, S. 10), Festkörperdiffusion (D_S ; Gl. 2.41, S. 23) und diffusiver Austausch zwischen mobiler und immobilisierter Phase ($D_{im,S}$, θ_{im} ; Gl. 2.55, 2.56, S. 27, 28) in Zylinder (Zwei-Regionen-Modell)

<i>Eine-Region-Modell</i>		
$q = 35.16 \text{ cm}\cdot\text{d}^{-1}$	$D = 14.38 \text{ cm}\cdot\text{d}^{-1}$	$\theta = 0.476$
$K_S = 45.91 \text{ mmol}_c\cdot\text{kg}^{-1}$	$K_{AB} = 1.10$	$L_T = 0.62 \text{ mmol}_c\cdot\text{kg}^{-1}$
$K_A = 200$	$K_B = 1$	$D_S = 8.4\cdot 10^{-5} \text{ d}^{-1}$
<i>Zwei-Regionen-Modell</i>		
$q = 35.16 \text{ cm}\cdot\text{d}^{-1}$	$D = 14.38 \text{ cm}\cdot\text{d}^{-1}$	$\theta = 0.476$
$K_F = 3.48$	$\alpha = 0.89$	$\theta_{im} = 0.021$
$f = 0.96$	$D_S = 9.9\cdot 10^{-7} \text{ d}^{-1}$	$D_{im,S} = 0.217 \text{ d}^{-1}$

2.4.2.1 Austauschkoefizient

Der Einfluß des Austauschkoefizienten K_{AB} auf das Verlagerungsverhalten ist in Abb. 4 dargestellt. Auf eine Erweiterung der Austauschisotherme durch eine kompetitive Langmuir-Isotherme zur expliziten Berücksichtigung der spezifischen Sorption wird hier verzichtet. Bei einem Wert für K_{AB} von 0 wird der Durchbruch wie bei einem konservativen Tracer einzig vom Porenvolumen und dem Dispersionskoefizienten D bestimmt. Eine Erhöhung des Austauschkoefizienten wirkt sich aufgrund der Zunahme der Bindungspräferenz in einer Verschiebung des Adsorptionsastes der Perkulationskurve zu längeren Durchbruchzeiten hin aus. Beim höchsten gewählten Austauschkoefizienten wird in der gewählten Perkulationsdauer bereits kein vollständiger Durchbruch der zugegebenen reaktiven Substanz mehr erzielt. Die Änderung in der Steigung des Adsorptionsastes ist durch den mit dem Sorptionskoefizienten gekoppelten Diffusionskoefizienten bedingt; eine verstärkte Sorption an äußeren Oberflächen bewirkt eine zunehmende diffuse Verlage-

nung in das Partikelinnere. BÜRGISSER et al. (1993) zeigen, daß konvexe Isothermen, wie sie für die Sorption von Schwermetallen in Böden typisch sind, bei Vernachlässigung von dispersiven und diffusiven Effekten tatsächlich nur den Zeitpunkt des Durchbruches und den Verlauf der Desorption bestimmen, nicht jedoch die Steigung des Adsorptionsastes (vgl. Abb. 12, S. 77).

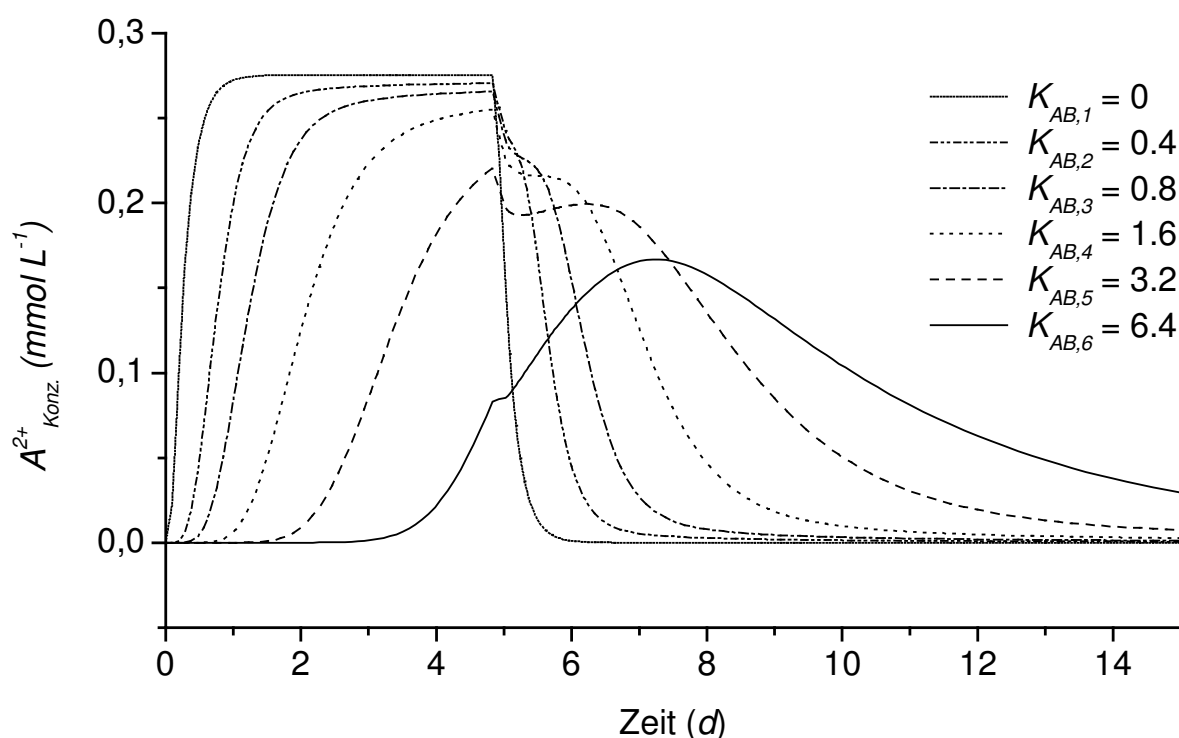


Abb. 4 Einfluß des Austauschkoeffizienten K_{AB} auf das Durchbruchverhalten der in die Festphase diffundierenden Kationen A^{2+} (Isotherme für homovalenten Austausch, Diffusion in Zylinder, Eine-Region-Modell); Parametersatz für Sensitivitätsanalyse siehe Tab. 1, S. 46

Wie Abb. 4 weiterhin zeigt, kommt es nach dem Austausch der Lösungen nach circa dreieinhalb Tagen – die Ladungssumme der Kationen in der Lösung verringert sich dabei von $4.55 \text{ mmol}_c \cdot \text{L}^{-1}$ auf $4.0 \text{ mmol}_c \cdot \text{L}^{-1}$ – zu einem Normalitätssprung und einem mit zunehmender Sorptionsstärke verzögerten Abfall der Lösungskonzentration sowie der Ausbildung einer typischen Schulter. Ist der Durchbruch nicht vollständig erfolgt, kann es – bedingt durch die Nichtlinearität der Adsorptionsisotherme – auch zu einem Anstieg der Lösungskonzentration während der Desorptionsphase kommen (Abb. 4, $K_{AB,6}$). Steigende Sorptionskoeffizienten verursachen ein zunehmendes Tailing der Durchbruchkurven, da bei Verwendung konvexer Isothermen für die

Beschreibung der Adsorption mit fortgeschrittener Desorption die weitere Auswaschung der sorbierten Kationen infolge stärkerer Bindung erschwert wird. Das macht deutlich, daß bei Verwendung von konvexen Adsorptionsisothermen in Transportmodellen ein Verzicht auf den Desorptionsast bei der Auswertung einen großen Informationsverlust und Unsicherheiten bei der Parameterbestimmung zur Folge hat.

2.4.2.2 Spezifische Sorptionsplätze an externen Oberflächen

Der Einfluß der kompetitiven Langmuir-Isotherme auf das Verlagerungsverhalten einer zugegebenen reaktiven Substanz ist in Abb. 5 dargestellt. Eine Sorption an unspezifischen Bindungsplätzen wurde nicht berücksichtigt, so daß ausschließlich der durch die Langmuir-Isotherme bewirkte Effekt auf die Retardation beschrieben wird.

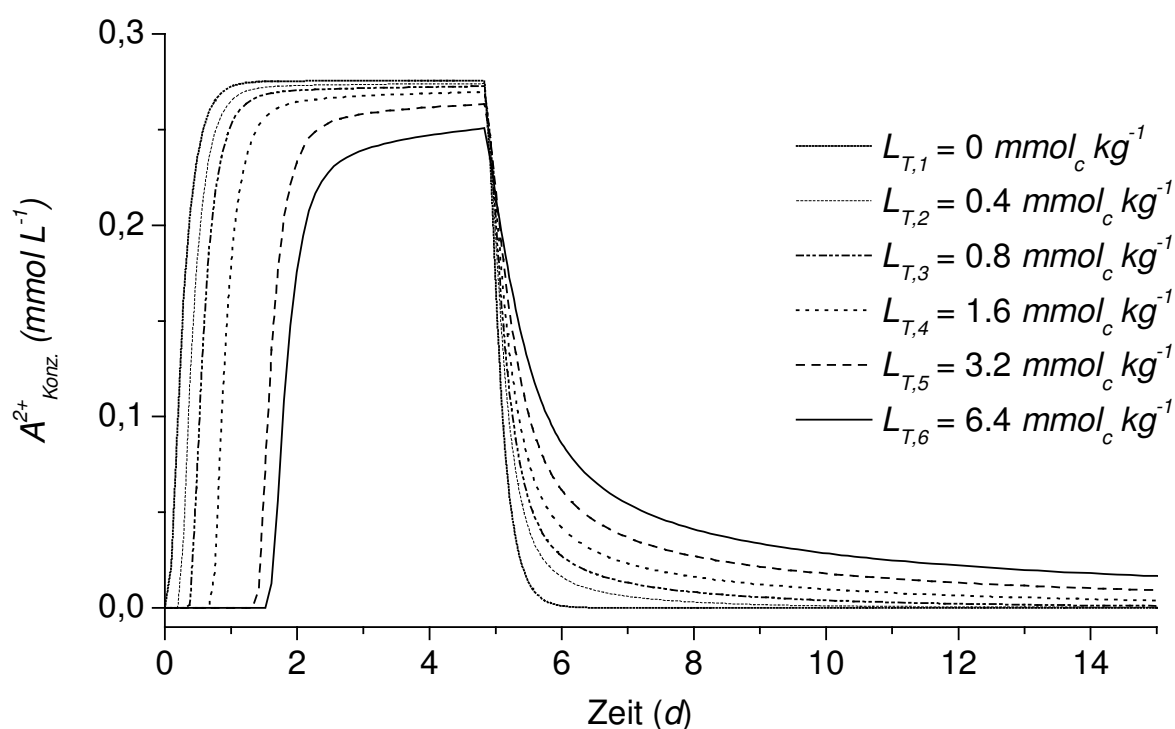


Abb. 5 Einfluß der Sorptionskapazität spezifischer Bindungsplätze L_T auf das Durchbruchverhalten der in die Festphase diffundierenden Kationen A^{2+} (kompetitive Langmuir-Isotherme, homovalenter Austausch, Diffusion in Zylinder, Eine-Region-Modell); Parametersatz für Sensitivitätsanalyse siehe Tab. 1, S. 46

Mit steigender Sorptionskapazität an spezifischen Bindungsplätzen L_T zeigt sich eine Verlagerung der Durchbruchkurve zu längeren Perkolationszeiten. Die Steigung des Adsorptionsastes erscheint nahezu unabhängig von L_T , wohingegen das Tailing mit steigendem L_T ausgeprägter wird. Diese sogenannte selbstschärfende Front ist für konvexe Isothermen typisch. Da im Gegensatz zu Kationenaustauschisothermen die Gesamtkonzentration der beiden beteiligten Kationen keine Berücksichtigung in der Langmuir-Isotherme findet, kann ein Normalitätssprung nicht in der Durchbruchkurve abgebildet werden.

2.4.2.3 Diffusionskoeffizient der Festkörperdiffusion

In Kap. 2.4.1 konnte mit einer Sensitivitätsanalyse gezeigt werden, daß bei realistischen Sorptionsparametern in einem geschlossenen System die selektive Diffusion eines Stoffes in die Festphase hinein einen großen Einfluß auf das Langzeitsorptionsverhalten besitzen kann. Es bleibt die Frage, ob dieser Einfluß auch unter Fließbedingungen in einem offenen System nachvollziehbar ist. Zunächst ist das eine Frage der Fließgeschwindigkeit, da mit wachsender Geschwindigkeit der Unterschied zu den statischen Bedingungen des geschlossenen Systems größer wird und eine sehr große Fließgeschwindigkeit die Bedeutung des Diffusionskoeffizienten gegen Null tendieren läßt.

In Abb. 6 sind fünf berechnete Durchbruchkurven bei mittlerer Fließgeschwindigkeit ($q = 35.16 \text{ cm}\cdot\text{d}^{-1}$) und Variation des Diffusionskoeffizienten D_S dargestellt. Es zeigt sich, daß erst ab einer Größenordnung von 10^{-5} d^{-1} ein nennenswerter Einfluß des Diffusionskoeffizienten auf das Durchbruchverhalten zu verzeichnen ist. Bei kleineren Koeffizienten sind die Unterschiede zwischen den Kurven bei der gewählten Fließgeschwindigkeit nicht mehr sicher auszumachen, so daß die geschätzten Parameter in diesem Bereich mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet sind. Es ist daher stets zu prüfen, ob eine Durchbruchkurve – vor allem bei höheren Fließgeschwindigkeiten und sehr kleinen Werten für D_S – nicht auch durch einen Gleichgewichtsansatz treffend wiedergegeben werden kann. Der Einfluß des Diffusionskoeffizienten zeigt sich prinzipiell in einer Erniedrigung des Adsorptionsastes bedingt durch eine Erhöhung der Anzahl an Sorptionsstellen, die von internen, diffusiv zugänglichen Oberflächen zur Verfügung gestellt werden. Dement-

sprechend stärker ist durch den Prozeß der Rückdiffusion auch das Tailing des Desorptionsastes ausgeprägt.

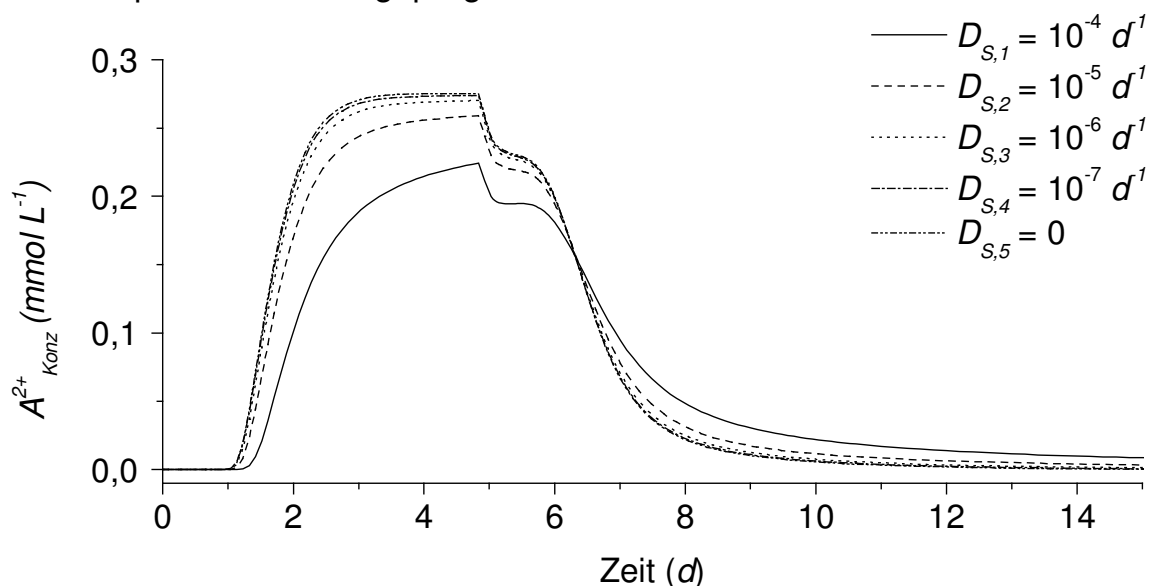


Abb. 6 Einfluß des Diffusionskoeffizienten der Festkörperdiffusion D_S auf das Durchbruchverhalten der in die Festphase diffundierenden Kationen A^{2+} (erweiterte Gaines-Thomas-Isotherme, homovalenter Austausch, Diffusion in Zylinder, Eine-Region-Modell); Parametersatz für Sensitivitätsanalyse siehe Tab. 1, S. 46

2.4.2.4 Fließgeschwindigkeit

Unter Gleichgewichtsbedingungen ($D_S = 0$) und unveränderter Dispersivität λ beschränkt sich der Einfluß steigender Fließgeschwindigkeit nur auf die Auswirkungen des steigenden Anteils der Konvektion am Transportgeschehen. Die Folge ist eine steiler werdende Durchbruchkurve. Unterstellen wir jedoch zeitabhängige Ungleichgewichtsbedingungen, das heißt in diesem Fall einen wirksamen Diffusionsgradienten von äußeren zu inneren Oberflächen, so gewinnt die Fließgeschwindigkeit für das Durchbruchverhalten weiter an Bedeutung. Abb. 7 zeigt den Einfluß unterschiedlicher Fließgeschwindigkeiten und Diffusionskoeffizienten der Festkörperdiffusion auf das Verlagerungsverhalten eines reaktiven und in die Festphase diffundierenden Stoffes. Weder bei der niedrigsten noch bei der höchsten gewählten Geschwindigkeit lassen sich zwischen der Gleichgewichtsvariante und einem Diffusionskoeffizienten von $D_S = 10^{-7} \text{ d}^{-1}$ deutliche Unterschiede ausmachen. Die in Kap. 2.4.2.3

gemachte Aussage, wonach Diffusionskoeffizienten kleiner als $10^{-5} d^{-1}$ bei den gewählten Sorptionsparametern keine deutlichen Veränderungen des Durchbruchverhaltens bei mittleren Fließgeschwindigkeiten erzeugen, gilt demnach auch bei geringeren Geschwindigkeiten bis $5 cm \cdot d^{-1}$. Bei hohen Geschwindigkeiten von $160 cm \cdot d^{-1}$ hat auch ein größerer Diffusionskoeffizienten von $10^{-5} d^{-1}$ keinen bedeutenden Einfluß mehr auf die Verlagerung.

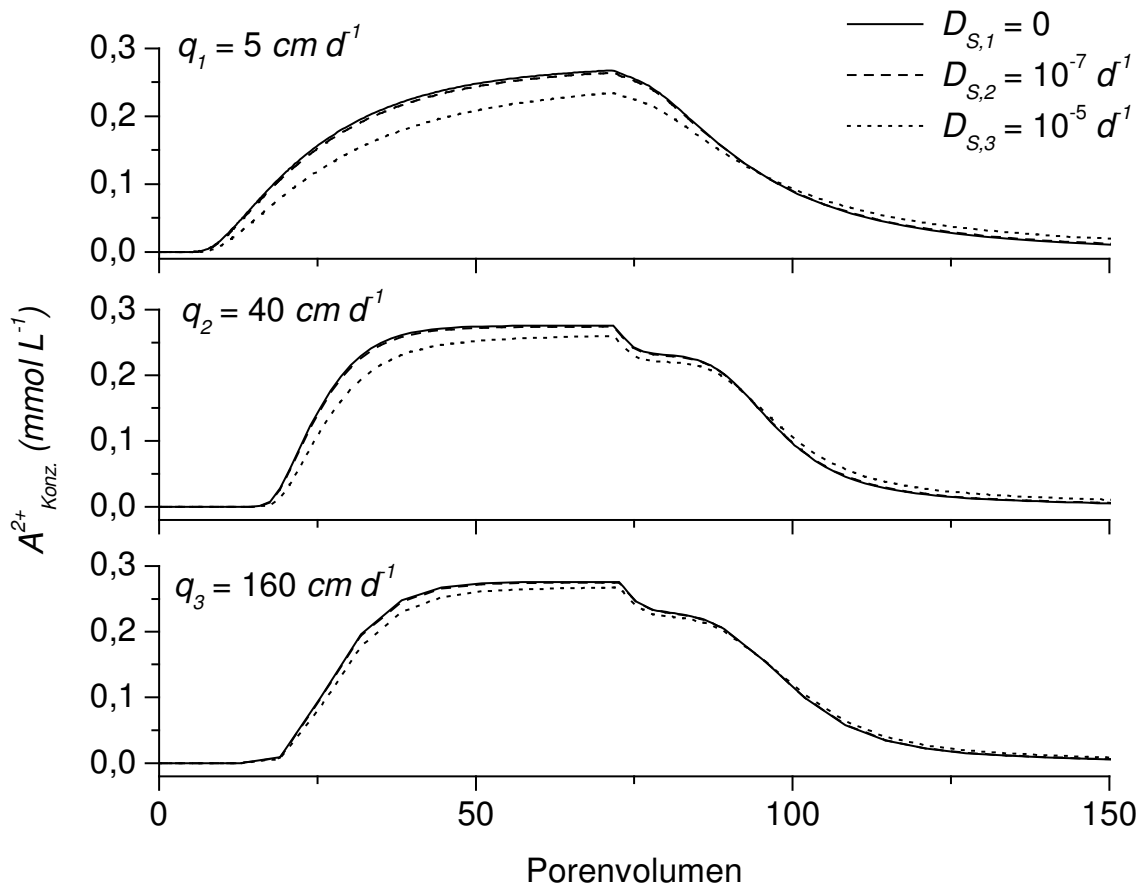


Abb. 7 Einfluß der Fließgeschwindigkeit q und des Diffusionskoeffizienten der Festkörperdiffusion D_S auf das Durchbruchverhalten der in die Festphase diffundierenden Kationen A^{2+} (erweiterte Gaines-Thomas-Isotherme, homovalenter Austausch, Diffusion in Zylinder, Eine-Region-Modell); Parametersatz für Sensitivitätsanalyse siehe Tab. 1, S. 46

Bei sehr langsamen Fließgeschwindigkeiten ($\leq 5 cm \cdot d^{-1}$) wird aufgrund des in diesem Beispiel großen Einflusses der Dispersion der Normalitätssprung nach dem Austausch der Lösungen bei etwa 70 Porenvolumen maskiert. Es ist allerdings zu beachten, daß der Dispersionskoeffizient im allgemeinen mit sinkender Fließgeschwindigkeit kleiner wird. Dies ergibt sich aus dem empirisch

ermittelten Zusammenhang von Dispersionskoeffizient D und Porenwassergeschwindigkeit v nach $D=v \cdot \lambda$ wobei die Dispersivität λ eine Versuchskonstante aus Säulenlänge und Materialeigenschaften darstellt.

2.4.2.5 Dispersionskoeffizient

Eine Variation des Dispersionskoeffizienten, der allein das Fließverhalten in der mobilen wäßrigen Phase betrifft, hat großen Einfluß auf das Verlagerungsverhalten der reaktiven Substanz. Wie in Abb. 8 zu erkennen ist, führt die Zunahme des Koeffizienten zu einem früheren Zeitpunkt des ersten Auftretens des reaktiven Stoffes im Effluenten und zu einer Verlängerung der Durchbruchdauer.

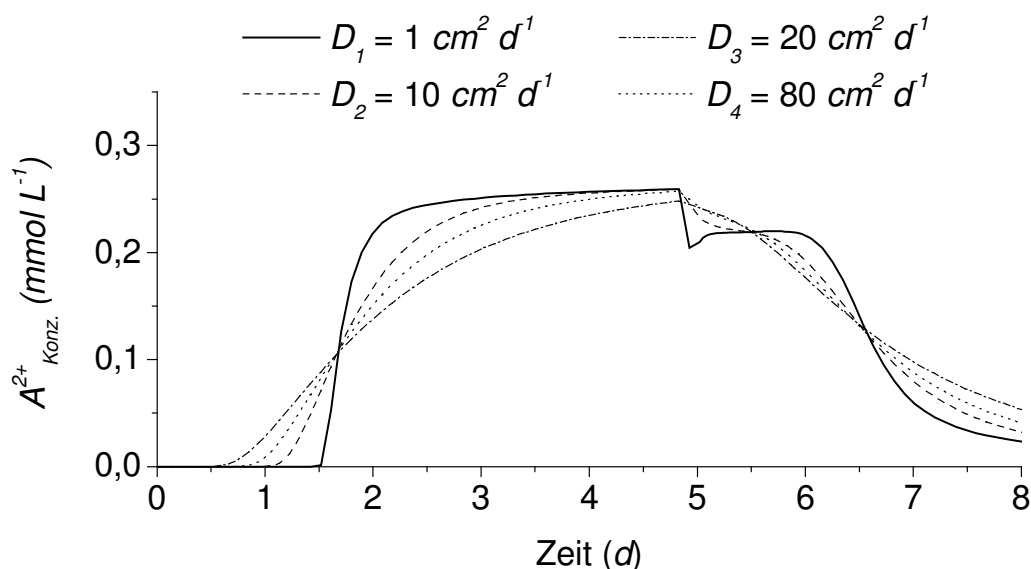


Abb. 8 Einfluß des Dispersionskoeffizienten D auf das Durchbruchverhalten der in die Festphase diffundierenden Kationen A^{2+} (erweiterte Gaines-Thomas-Isotherme, homovalenter Austausch, Diffusion in Zylinder, Eine-Region-Modell); Parametersatz für Sensitivitätsanalyse siehe Tab. 1, S. 46

Das gleiche gilt für den Desorptionsast. Zudem wird der Normalitätssprung beim Austausch der Lösungen, der sich bei fehlender Dispersion als scharfer Konzentrationsabfall darstellen würde, durch zunehmende Dispersion unkenntlich gemacht. Allerdings hat der Dispersionskoeffizient keinen Einfluß auf die mittlere Retardation eines Stoffes (JURY et al. 1991).

2.4.2.6 Diffusionskoeffizient der Diffusion in der Lösungsphase und Gehalt an immobilem Wasser

In Abb. 9 läßt sich für niedrige und für hohe Gehalte immobilen Wassers der Einfluß des scheinbaren Diffusionskoeffizienten $D_{im,S}$ auf das Verlagerungsverhalten eines stark reaktiven Stoffes wie Zn^{2+} beobachten. Der Anteil der mit der mobilen Phase in Verbindung stehenden Sorptionsplätze f wurde mit dem mobilen Wasseranteil gleichgesetzt (NKEDI-KIZZA et al. 1984, SELIM et al. 1987).

Bei sehr geringen Gehalten immobilen Wassers von 5 % ($\theta_{im} = 0.024$) erfolgt der Durchbruch der reaktiven Substanz nahezu unabhängig von der Größe des Diffusionskoeffizienten. Eine Bestimmung des Diffusionskoeffizienten mit Schätzverfahren ist daher hier aufgrund der geringen Indikativität des Kurvenverlaufes nicht eindeutig möglich.

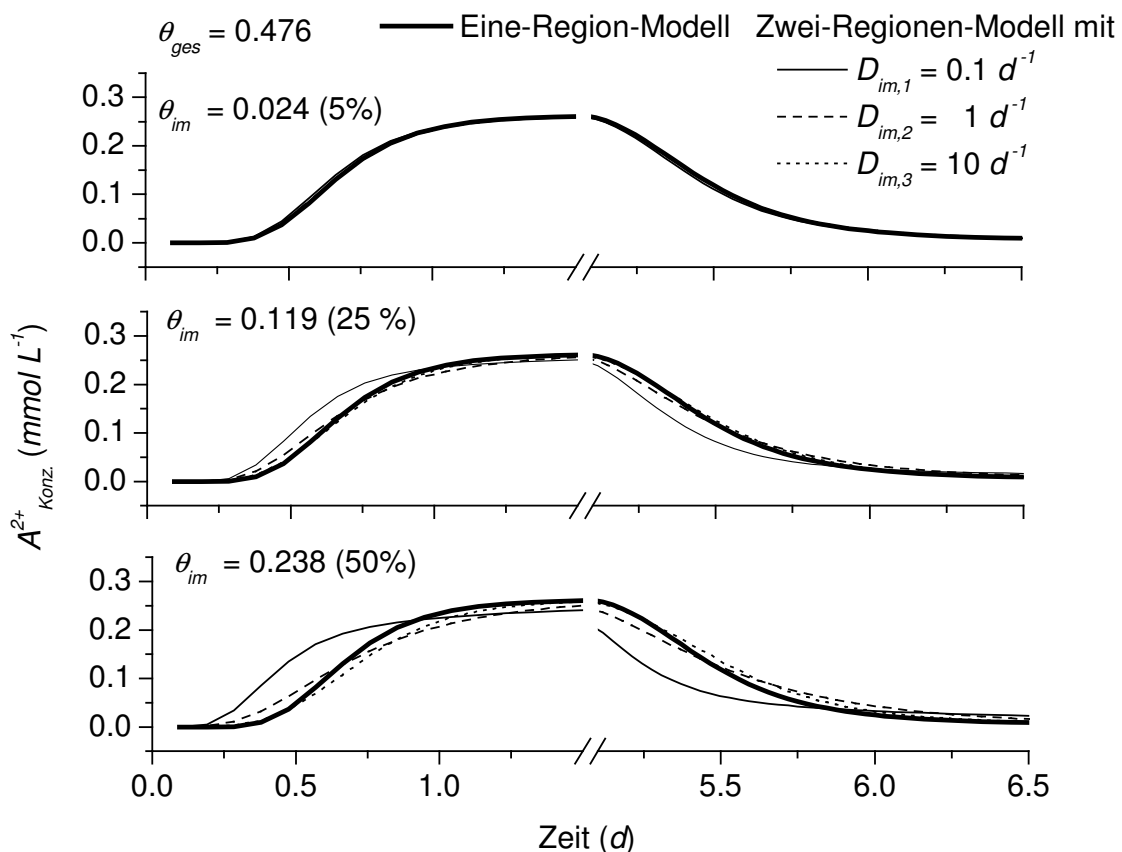


Abb. 9 Einfluß des Diffusionskoeffizienten der Lösungsphase $D_{im,S}$ auf das Durchbruchverhalten der in die Festphase diffundierenden Kationen A^{2+} (Freundlich-Isotherme, Diffusion in Zylinder, Eine-Region-/Zwei-Regionen-Modell); Parametersatz für Sensitivitätsanalyse siehe Tab. 1, S. 46

Auch können bei solch niedrig geschätzten Gehalten immobilen Wassers die Kalkulationen des Zwei-Regionen-Modells nicht sicher von denen des Eine-Region-Modells abgegrenzt werden, so daß eine Aufteilung der wäßrigen Phase im Transportmodell erst bei höheren immobil Wassergehalten erfolgen sollte. Hier können dann durch $D_{im,S}$ deutlich unterscheidbare Effekte auf den Kurvenverlauf entstehen. Bei einem immobil Wasseranteil von 25 % ($\theta_{im} = 0.119$) resultiert ein kleiner Diffusionskoeffizient von $0.1 d^{-1}$ in einem verfrühten Durchbruch und späteren Erreichen der Ausgangskonzentration sowohl beim Hin- wie beim Rücktausch. Größere Koeffizienten beeinflussen dagegen das Ergebnis nur geringfügig. Deutliche Effekte für alle getesteten Diffusionskoeffizienten ergeben sich bei hohen immobil Wassergehalten von 50 % ($\theta_{im} = 0.238$). Der unterschiedliche Verlauf der Durchbruchkurven liegt darin begründet, daß bei einem geringeren Anteil mobilen Wassers die gleiche Transportleistung erbracht wird, die Porenwassergeschwindigkeit v also steigt. Je kleiner der Diffusionskoeffizient, das heißt, je geringer der diffusive Austausch zwischen mobiler und mobiler Wasserphase ist, umso früher beginnt dann zwar der Durchbruch, umso länger dauert es aber, bis er vollständig erreicht ist. Der Desorptionsast weist entsprechende Unterschiede auf. Die simultane Schätzung von Diffusionskoeffizient und immobil Wasseranteil ermöglicht eine variable Anpassung an den experimentellen Kurvenverlauf, doch sind damit in weiten Bereichen Unsicherheiten bezüglich der Robustheit der Parameter verbunden. Eine Simultanschätzung beider Parameter scheint nicht grundsätzlich problematisch zu sein, da beide Parameter unterschiedliche Effekte bei den Durchbruchkurven hervorrufen: Ein zunehmender Diffusionskoeffizient $D_{im,S}$ bewirkt tendenziell eine Angleichung der Kurve an das Eine-Region-Modell (wenn diffusiver Fluß und konvektiv-dispersive Strömungsgeschwindigkeit gleich sind, liefern beide Modelle identische Ergebnisse) und verkürzt das Tailing, während ein hoher immobil Wasseranteil einen verfrühten unvollständigen Durchbruch zur Folge hat und das Tailing verzögert.

Es sind demnach Wertebereiche für θ_{im} und $D_{im,S}$ vorzugeben, innerhalb derer eine sinnvolle Verwendung dieser Parameter überhaupt möglich ist. Dieser Bereich ist abhängig von der Sorptionsstärke der reaktiven Substanzen, die

die hydrodynamischen Aspekte des Stofftransportes überlagert. Außerhalb dieses Bereiches ist das Eine-Region-Modell vorzuziehen. Das bei vielen Stoffen beobachtete zeitabhängige Sorptionsverhalten wird in diesem Fall nur durch den Koeffizienten der Festkörperdiffusion D_S modelliert.

Manche Autoren setzen im Zwei-Regionen-Modell unveränderbare effektive Diffusionskoeffizienten unter der Annahme ein, diese seien allein für den Stoffaustausch zwischen mobiler und immobilisierter Phase verantwortlich und über Porenlänge und -tortuosität mit dem molekularen Diffusionskoeffizienten verbunden (RAO et al. 1980, KOCH und FLÜHLER 1993, BRUSSEAU et al. 1994). Diese Vorgehensweise erscheint zumindest fraglich, da eine Auswertung zahlreicher Arbeiten ergeben hat, daß der Massentransfer zwischen beiden Phasen in nahezu allen Fällen von der Fließgeschwindigkeit abhängig ist (GRIFFIOEN et al. 1998). Die Ursachen für die Variabilität des Diffusionskoeffizienten könnte dadurch bedingt sein, daß die Grenzfläche beider Phasen durch Turbulenzen bei höheren Fließgeschwindigkeiten Veränderungen unterworfen ist und dadurch die Diffusionsgeschwindigkeit beeinflusst wird. Unzweifelhaft stellt der ermittelte Diffusionskoeffizient einen effektiven Parameter dar, der mehrere Phänomene in sich vereinigt. Die Modellierung des Austauschs von mobiler und immobilisierter Wasserphase mit einem solchen Diffusionskoeffizienten hat jedoch gegenüber einer Modellierung mit einem empirischen Massentransferkoeffizienten den Vorteil, daß sie prozeßorientiert ist und größenordnungsmäßig *a priori* abgeschätzt werden kann. Außerdem erlaubt ein Diffusionsmodell unter Umständen auch bei kinetisch gesteuerten Sorptionsprozessen die Vorhersage des Transportverhaltens ohne Parameterschätzung (KLEINEIDAM et al. 1999, RÜGNER et al. 1999).

3 Material und Methoden

3.1 Charakterisierung der verwendeten Bodenproben

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Laboruntersuchungen zum Transport-, Sorptions- und Diffusionsverhalten von Ionen unterschiedlicher Matrixaffinität mit Proben zweier Bodenprofile des Bonner Raumes durchgeführt. Vom Standort **Feldlabor** in Bonn-**Endenich** wurde Material des Ap- und des Bv-Horizontes einer Auenbraunerde aus umgelagertem Löß der Rhein-Niederterrasse für die Untersuchungen verwendet. Mit dem gleichen Material wurden bereits in der Arbeit von SPANG (2000) Säulenperkolations- und Batchversuche zum Transport-, Sorptions- und Diffusionsverhalten verschiedener Stoffe durchgeführt. Am selben Standort konnten in einer parallelen Untersuchung ebenso Stofftransportprozesse unter ungestörten Bedingungen im Freiland quantifiziert werden (WESSEL-BOTHE 2002). Eine weitere für die Versuche verwendete Bodenprobe entstammt dem AhBt-Horizont einer geköpften Parabraunerde aus Löß des Standortes **Frankenforst** bei Bonn.

3.1.1 Analysenmethoden

Die lufttrockenen und $< 2 \text{ mm}$ gesiebten Proben wurden in Anlehnung an Standardmethoden (SCHLICHTING et al. 1995) auf relevante bodenchemische und -physikalische Eigenschaften untersucht.

Die Ermittlung der Korngrößenverteilung der Bodenproben erfolgte nach Zerstörung der organischen Substanz durch H_2O_2 -Behandlung und nach Dispergierung ($(\text{NaPO}_3)_6$ -Zusatz) mittels Sieb- und Pipettanalyse nach KÖHN.

Die pH-Werte der Bodenproben wurden in 0.01 M CaCl_2 -Lösung bei einem Boden-Lösungsverhältnis von 1:2.5 potentiometrisch mittels Glaselektrode bestimmt.

CaCO_3 -Gehalte wurden gasvolumetrisch nach SCHEIBLER ermittelt.

Die Bestimmung der Gehalte an C_{org} erfolgte durch Elementaranalyse mittels C/N/S-Analyser.

Die effektive Kationenaustauschkapazität KAK_{eff} sowie die Gehalte austauschbarer Kationen (Ca, Mg, K, Na, Mn, Fe, Al und H) wurden nach TRÜBY und ALDINGER ermittelt, indem 2.5 g Feinboden mit 100 ml 0.5 M NH_4Cl -Lösung versetzt und 2 h geschüttelt wurden. Die Messung der Kationen in der Lösung erfolgte mittels ICP-AES.

Die Gesamtgehalte der pedogenen Fe-Oxide (Fe_d) und Mn-Oxide wurden durch Extraktion mit Dithionit-Citrat-Bicarbonat bei pH 7.3 nach MEHRA und JACKSON ermittelt. Zur Bestimmung schlecht kristalliner Fe-Oxide (Fe_o) wurde das Probenmaterial nach TAMM und SCHWERTMANN mit oxalsaurer NH_4 -Oxalat-Lösung (pH 3.25) extrahiert.

Die Porengrößenverteilung der in den Säulenperkolationsversuchen verwendeten Boden-Quarzsandgemische wurde durch stufenweises Entwässern von wassergesättigten Stechzylinderproben im Drucktopf ermittelt. Dabei wurde den auf keramischen Platten stehenden Proben ein definierter, den Porengrößenklassen entsprechender Überdruck angelegt.

Die Bestimmung des Koeffizienten der gesättigten Wasserleitfähigkeit nach DARCY (k_f) wurde mit einem IWC Labor-Permeameter (Firma Eijkelkamp) bei stationärem Gradienten durchgeführt.

3.1.2 Bodenchemische und bodenphysikalische Eigenschaften

Die charakteristischen chemischen und physikalischen Kennwerte der verwendeten Bodenproben sind in Tab. 2 (S. 58) zusammengefaßt.

Die Textur des Bodenmaterials beider Standorte wird von der Schlufffraktion dominiert. Ap- und Bv-Horizont der Auenbraunerde (Endenich) stimmen in ihrer Korngrößenzusammensetzung weitgehend überein, wohingegen der AhBt - Horizont (Frankenforst) einen erhöhten Tongehalt aufweist. Die pH-Werte des verwendeten Bodenmaterials liegen in einem Spektrum von stark saurer (pH 4.2; AhBt, Frankenforst) bis schwach saurer Bodenreaktion (pH 5.8; Bv Endenich). Die effektive Kationenaustauschkapazität (KAK_{eff}) reicht von $91.8 \text{ mmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$ (Ap, Endenich) bis $124.3 \text{ mmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$ (AhBt, Frankenforst). Die Basensättigung als Anteil basisch wirkender Kationen an der Summe austauschbarer Kationen bezogen auf KAK_{eff} beträgt zwischen 76.4 % (AhBt,

Frankenforst) und 99 % (Bv, Eendenich). Die Gesamtgehalte an pedogenen Fe-Oxiden sind stark vom Substrat Löß geprägt und liegen dementsprechend bei allen Proben in einem relativ engen Bereich von $9.01 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Bv, Eendenich) bis $14.84 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (AhBt, Frankenforst). Der Anteil der oxalatlöslichen Fe-Oxide (Fe_o) an den gesamten pedogenen Fe-Oxiden (Fe_d) beträgt zwischen 32.7 % (Bv, Eendenich) und 43 (AhBt, Frankenforst) und ist durch die kristallisationshemmende Wirkung der organischen Substanz in den Oberbodenhorizonten entsprechend größer. Die Gehalte pedogener Mn-Oxide liegen zwischen $370.7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Bv, Eendenich) und $694.7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (AhBt, Frankenforst).

Tab. 2 Chemische und physikalische Analysendaten der verwendeten Bodenproben

Standort	Eendenich		Frankenforst
Bodentyp	Auenbraunerde		Parabraunerde
Horizont	Ap	Bv	AhBt
Tiefe (cm)	10 - 30	30 - 50	10 - 30
Sand (%)	12.5	10.8	8.2
Schluff (%)	72.5	74.1	64.6
Ton (%)	15.0	15.1	27.2
C_{org} (%)	1.7	0.4	1.3
CaCO_3 (%)	<0.1	<0.1	<0.1
pH (0.01 M CaCl_2)	5.0	5.8	4.2
KAK_{eff} ($\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	91.8	92.4	124.3
BS (% KAK_{eff})	97.0	99.0	76.4
Fe_o (g kg^{-1})	4.17	2.95	6.39
Fe_d (g kg^{-1})	10.42	9.01	14.84
$\text{Fe}_o \text{ Fe}_d^{-1}$ (%)	40.1	32.7	43.0
Mn_d (mg kg^{-1})	440	371	695

Für alle Untersuchungen wurden dem Bodensubstrat 50 Gew.-% feinkörniger, säuregespülter Quarzsand (0.1 bis 0.3 mm Durchmesser) beigemischt. Dadurch konnte die Verschlammungsneigung des schluffreichen Bodenmaterials in Transportexperimenten mit geschütteten Säulen deutlich reduziert werden. Da jedoch nach Voruntersuchungen mit Schüttelzeiten bis 512 h ein reaktives Verhalten des Quarzsandes gegenüber den zugegebenen Stoffen nicht ausgeschlossen werden konnte, wurde, um die Vergleichbarkeit von Säulen-

und Batchexperimenten zu gewährleisten, das gleiche Boden-Quarzsand-Gemisch auch für die Batchversuche verwendet.

Die Reproduzierbarkeit der Säulenperkolationsversuche ist sowohl hinsichtlich des Fließverhaltens des Eluenten als auch hinsichtlich der Retardation seiner reaktiven Komponenten eng an die homogene Befüllung der Bodensäulen gebunden. Die strukturelle Homogenität, die sich in der Porengrößenverteilung und gesättigten Wasserleitfähigkeit der Matrix widerspiegelt, ist durch bodenphysikalische Analysen erschließbar. Zur Untersuchung der Wasserleitfähigkeit und Porengrößenverteilung der in den Perkolationsexperimenten verwendeten geschütteten Bodensäulen wurden Stechzylinder (100 cm^3) in achtfacher Wiederholung mit den Boden-Sand-Gemischen nach der gleichen Methode wie die Bodensäulen befüllt (Kap. 3.5.2) und pF-Kurven ermittelt (Abb.10). Die aus dieser Untersuchung abgeleiteten bodenphysikalischen Kennwerte sind in Tab. 3 aufgeführt.

Tab. 3 *Bodenphysikalische Kennwerte der in den Säulenperkolationsversuchen verwendeten Boden-Sand-Gemische (50 Gew.-% Quarzsand) aus Untersuchungen mit homogen geschütteten Stechzylindern (100 cm^3); Standardabweichungen der Meßwerte in Klammern ($n = 8$)*

Standort	Endenich		Frankenforst
	Ap	Bv	AhBt
Horizont			
Lagerungsdichte ρ (g cm^{-3})	1.40 (0.00)	1.42 (0.01)	1.40 (0.01)
gesättigte Wasserleitfähigkeit k_f (cm d^{-1})	97.7 (81.9)	41.4 (42.3)	184.8 (179.4)
Porengrößenverteilung (Vol.-%)			
weite Grobporen ($\phi > 50 \mu\text{m}$)	9.9 (1.6)	9.1 (1.0)	8.7 (1.5)
enge Grobporen ($\phi 10 - 50 \mu\text{m}$)	8.7 (0.7)	8.4 (0.8)	7.9 (1.5)
Mittelporen ($\phi 0.2 - 10 \mu\text{m}$)	20.6 (1.3)	21.6 (1.1)	23.6 (1.5)
Feinporen ($\phi < 0.2 \mu\text{m}$)	8.0 (1.1)	8.5 (0.8)	9.6 (0.8)
Gesamt-Porenvolumen	47.3 (1.2)	47.6 (2.9)	49.7 (2.6)

Die Lagerungsdichte der verwendeten Bodengemische zeigt sehr geringe Standardabweichungen und kann damit als in hohem Maße reproduzierbar angesehen werden. Die k_f -Werte, die nach KUTILEK und NIELSEN (1994) mit Werten zwischen 41.4 und $184.8 \text{ cm}\cdot\text{d}^{-1}$ im Bereich mittlerer gesättigter Was-

serleitfähigkeit liegen, können nur im Fall einer homogenen Mischung des Bodenmaterials als Materialeigenschaft angesehen werden. Dies wird durch die vergleichsweise niedrigen Standardabweichungen der gesättigten Wasserleitfähigkeit belegt. Demgegenüber konnte WESSEL-BOTHE (2002) die strukturelle Heterogenität des natürlich gelagerten Endericher Bodens anhand von hohen Standardabweichungen der gesättigten Wasserleitfähigkeit in Stechzylinderuntersuchungen nachweisen.

Die Porengrößenverteilung ist bei allen verwendeten Boden-Sandgemischen sehr ähnlich und zeigt mit 20.6 % (Ap, Enderich), 21.6 % (Bv, Enderich) und 23.6 % (AhBt, Frankenforst) ein Maximum im Bereich der Mittelporen. Der Anteil schnelldränender beziehungsweise langsamdränender Grobporen liegt zwischen 8.7% (AhBt, Frankenforst) und 9.9% (Ap, Enderich) sowie zwischen 7.9% (AhBt, Frankenforst) und 8.7% (Ap, Enderich). Der Feinporenanteil beträgt zwischen 8.0 % (Ap, Enderich) und 9.6 % für das tonreichere AhBt-Material (Frankenforst).

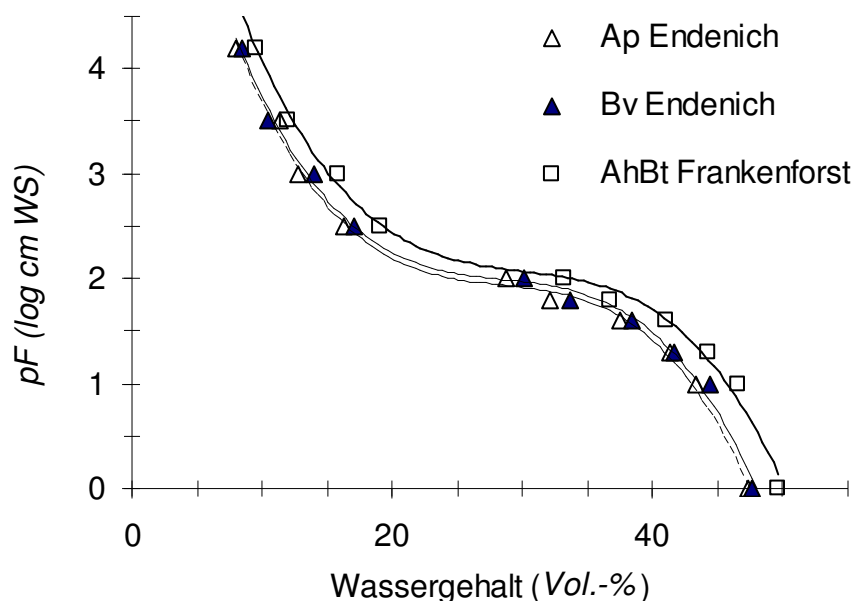


Abb.10 pF-Kurve der in den Säulenperkolationsversuchen verwendeten Boden-Sand-Gemische (50 Gew.-% Quarzsand mit 0.1 bis 0.3 mm Durchmesser)

3.1.3 Tonmineralbestand

Zur qualitativen und semiquantitativen Bestimmung der Tonminerale in den verwendeten Bodenproben wurden Röntgenbeugungsanalysen von Texturpräparaten durchgeführt. Die Abtrennung der Tonfraktion erfolgte dabei ohne Vorbehandlung des Probenmaterials nach den bei VEERHOFF (1992) beschriebenen Methoden. Für die Aufnahmen wurden Mg- und glycerin-gesättigte, Mg-gesättigte sowie K-gesättigte Texturpräparate verwendet. Die qualitative Zusammensetzung der Tonfraktion ergibt sich aus der charakteristischen Peaklage der einzelnen Tonminerale im Röntgendiffraktogramm. Zur Quantifizierung der Tonminerale in der Tonfraktion wurden die nach mineralspezifischen Faktoren gewichteten Peakflächenverhältnisse der untergrundkorrigierten Hauptröntgenreflexe herangezogen (VEERHOFF 1992).

Abb. 11 (S. 62) zeigt die Diffraktogramme der Tonfraktion der verwendeten Bodenproben aus dem Ah- und Bv-Horizont der Auenbraunerde (Endenich) aus Hochflutlehm (umgelagerter Löß) sowie aus dem AhBt-Horizont der Parabraunerde aus Löß (Frankenforst).

Die Tonfraktionen vom Ah- und Bv-Horizont der Braunerde (Endenich) werden von Illit dominiert, wobei der Anteil von circa 60% Illit am Mineralbestand im Ap auf circa 52 % im Bv sinkt. Demgegenüber sind Illite im AhBt-Horizont (Frankenforst) nur zu etwa 37 % vorhanden.

Quellfähige 17.7 \AA – Minerale sind nur im AhBt (Frankenforst) eindeutig zu identifizieren und bilden hier die quantitativ bedeutendste Fraktion (ca. 38 %). Im Ap und Bv (Endenich) kommen Illit/Smectit-Wechselagerungsminerale mit variablem Schichtabstand zwischen 14.0 und 18.0 \AA (ca. 14 % bzw. 15 %) vor.

Die Anteile der 14 \AA – Minerale liegen beim Profil Endenich ungefähr zwischen 8 % (Ap) und 13 % (Bv), für den AhBt (Frankenforst) wurden etwa 15 % errechnet. Aus den Ergebnissen für die Texturpräparate mit Glycerin- sowie mit K-Behandlung folgt, daß es sich beim Endenicher Profil vorwiegend um hochgeladene Vermiculite handelt, während beim AhBt (Frankenforst) neben Vermiculiten auch Chlorite vorkommen.

Die Kaolinitanteile liegen im Endenicher Profil mit 18 % (Ah) bzw. 20 % (Bv) deutlich höher als im AhBt des Frankenforster Profils (10 %).

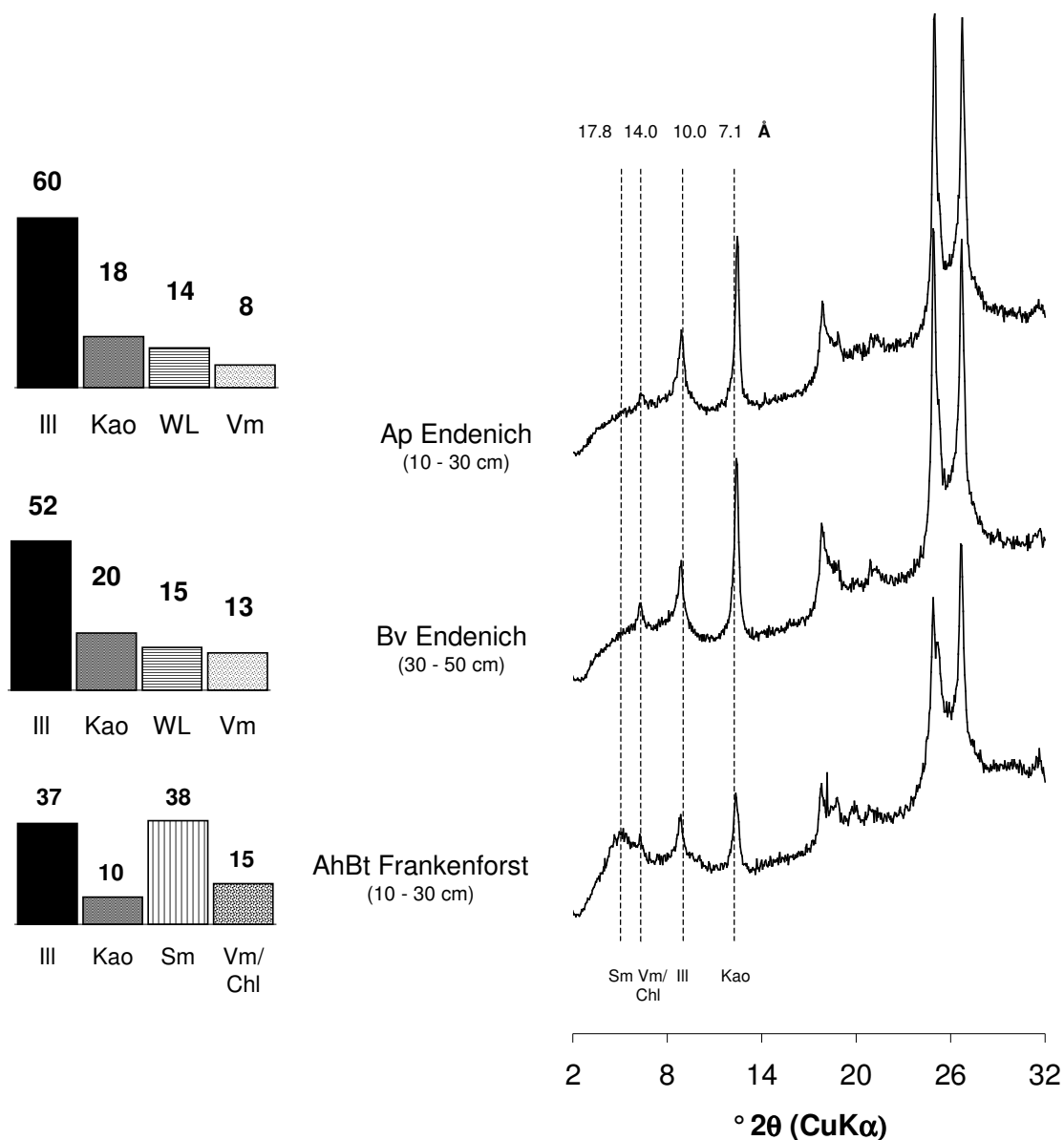


Abb. 11 Röntgendiffraktogramme der Mg^{2+} - und glyceringesättigten Gesamtonfraktion ($<2 \mu m$) der verwendeten Bodenproben (Texturpräparate) sowie daraus errechnete Anteile der Tonminerale am Mineralbestand; Mineralbezeichnung sowie Peaklagen der Hauptröntgenreflexe (in $^{\circ} 2\theta$ und in \AA): Sm: Smectit bzw. niedrig geladener Vermiculit ($5.0^{\circ} 2\theta / 17.7 \text{\AA}$); WL: Illit/Smectit-Wechselagerungen ($4.9 - 6.2^{\circ} 2\theta / 18.0 - 14.0 \text{\AA}$); Vm/Chl: Chlorit bzw. hoch geladener Vermiculit ($6.25^{\circ} 2\theta / 14.0 \text{\AA}$); Ill: Illit ($8.9^{\circ} 2\theta / 10.0 \text{\AA}$); Kao: Kaolinit ($12.4^{\circ} 2\theta / 7.10 \text{\AA}$)

3.2 Chemische Analyse der Lösungsphase von Batch- und Säulenperkolationsversuchen

3.2.1 Bestimmung der Kationen- und Anionenkonzentrationen

Die Analyse der Kationenkonzentrationen in den Reaktionslösungen erfolgte aufgrund der teilweise langen Versuchsdauer von Batch- und Perkolationsversuchen nur in wenigen Fällen direkt nach der Probenahme. Um nachträgliche Veränderungen der Lösungszusammensetzung durch Mikroorganismenaktivität zu vermeiden, wurden die Lösungen mit 0.5 M HCl angesäuert und bei 4 °C dunkel gelagert.

Die quantitative Bestimmung der Elemente Zn, Ca und K erfolgte mit einem Flammen-Atomabsorptionsspektrometer; die Elemente Mg, Fe und Mn wurden mit einem Atomemissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) gemessen.

Die Konzentration der Anionen Br⁻ und Cl⁻ in den Perkolationslösungen wurde nach vorheriger Filtration (Nylon-Membranfilter mit 0.2 µm Porengröße) durch Ionenaustausch-Chromatographie unter Verwendung eines Mikromembran-Suppressors ermittelt. Als Eluent wurde dabei ein Lösungsgemisch von 1.8 mM Na₂CO₃ und 1.7 mM NaHCO₃ verwendet.

3.2.2 Bestimmung von pH, DOC und DIC

Die Messung der pH-Werte in ausgewählten Probenlösungen erfolgte mit einer Einstabglaselektrode.

Die Gehalte an gelöstem organisch gebundenen Kohlenstoff (*dissolved organic carbon*, DOC) sowie an gelöstem anorganisch gebundenen Kohlenstoff (*dissolved inorganic carbon*, DIC) wurden mit einem Total Organic Carbon-Analyzer bestimmt.

3.3 Methoden zur Identifizierung und Quantifizierung des Sorptions- und Verlagerungsverhaltens reaktiver Stoffe in Böden

Das Sorptions- und Verlagerungsverhalten reaktiver Stoffe in Böden wird von einer Vielzahl chemischer, physikalischer und biologischer Prozesse beeinflusst, deren Eigenschaften meist durch Nichtlinearität und das Vorherrschen von Nichtgleichgewichtsbeziehungen charakterisiert sind (z. B. BRUSSEAU und RAO 1989, WEBER et al. 1991, BRUSSEAU 1998, TOTSCHKE 2001). Konkurrierende oder sich verstärkende Prozesse finden häufig zeitgleich statt und lassen sich experimentell nur schwer voneinander trennen. Zudem erschweren die physikalische, das heißt strukturelle, wie auch die chemische Heterogenität des natürlichen Bodenmaterials eine eindeutige Prozeßidentifikation. Weiterhin bestehen in Böden Variationen auf der Zeitskala für chemische Reaktionen, das heißt in der chemischen Reaktionskinetik, die von Mikrosekunden für einige Kationenaustausch- und Sorptionsreaktionen bis hin zu Jahren für Mineralauflösungen und Kristallisationsphänomene reicht (HARTER und LEHMANN 1983, SPARKS 1998). Neben der chemischen Reaktionskinetik sind in Böden häufig physikalische Prozesse wie Film-, Inter- oder Intraaggregat- beziehungsweise -partikeldiffusion ratenlimitierend. Da die meisten Reaktionen im Boden unter diffusionskontrollierten Bedingungen ablaufen, bildet sich in der Regel bei den vorgelagerten schnelleren chemischen Reaktionen nur ein temporäres Gleichgewicht aus (SCHAUMANN 1998).

In vielen experimentellen Ansätzen kann aufgrund der geringen Indikativität der Ergebnisse nicht zwischen den Effekten der zahlreichen parallel ablaufenden Prozesse getrennt werden. In der Konsequenz ist daher die numerische Auswertung der Versuchsergebnisse nicht zu einer Quantifizierung der einzelnen Prozesse geeignet, sondern vermag nur effektive, das heißt aus einer unbekanntem Anzahl von Prozessen resultierende Parameter auszugeben.

Ziel der experimentellen Untersuchungen des kinetisch gesteuerten Sorptions- und Verlagerungsverhaltens reaktiver Stoffe muß daher die sichere Identifikation der einzelnen Prozesse und des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes sein.

Die Identifikation spezifischer Prozesse und ihre anschließende Quantifizierung durch mathematische Modelle erfordert neben einer theoretisch fundierten Prozeßvorstellung zunächst ein auf die Fragestellung abgestimmtes Versuchsdesign, das durch den apparativen Aufbau, die Wahl der Anfangs- und Randbedingungen sowie die strukturellen und funktionellen Eigenschaften des verwendeten Bodenmaterials bestimmt wird. Für die in der vorliegenden Arbeit zu untersuchenden Prozesse der Ad- und Desorption an äußeren Oberflächen von Bodenkolloiden und der Festkörperdiffusion von Kationen zu inneren Oberflächen der Austauscher sowie der Mobilität der Kationen in Böden ist somit ein geeigneter experimenteller Aufbau zu entwickeln. Mit dessen Hilfe sollen die postulierten Prozesse bei einem weitgehenden Ausschluß zeitgleich stattfindender konkurrierender Prozesse eindeutig identifiziert und anschließend mittels mathematischer Simulationsmodelle quantifiziert werden. Hierbei kann es notwendig sein, *a priori*-Kenntnisse in die Versuchsplanung mit einzubeziehen.

Vom experimentellen Aufbau nicht zu trennen ist die mathematische Modellentwicklung; beide beruhen auf den gleichen konzeptionellen Vorstellungen. Die Richtigkeit einer Hypothese und ihrer mathematischen Formulierung kann jedoch nur dann aus der Übereinstimmung von Modellvorhersage und experimentell ermittelten Werten abgeleitet werden, wenn Eindeutigkeit in Bezug auf die im Experiment realisierten Prozesse besteht.

Für die Untersuchung der Sorptions- und Transportvorgänge in Böden wurden in Laborversuchen Batch- (Kap. 3.3.1) und Durchflußtechniken (Kap. 3.3.2) angewandt. Sie ermöglichen die Charakterisierung spontaner wie auch kinetisch gesteuerter Reaktionen, wobei die Nachteile der einzelnen Versuchstechniken bezüglich der Indikativität und Repräsentativität der Ergebnisse unter Umständen erst in der Kombination beider Methoden sowie durch Variationen des Standardexperimentdesigns behoben werden können.

3.3.1 Batchversuche

In Standardbatchversuchen wird zu einer Bodenprobe eine Lösung definierter Zusammensetzung gegeben. Das Versuchsgefäß wird über eine festgelegte

Zeitdauer geschüttelt oder gerührt und anschließend zentrifugiert und/oder filtriert. Die Konzentrationsbestimmung erfolgt im Filtrat oder Zentrifugat. Diese Versuche eignen sich sowohl für Sorptionsstudien unter Gleichgewichtsbedingungen als auch für Untersuchungen, bei denen die Zeitabhängigkeit einer Reaktion im Vordergrund steht. Ist die Reaktionskinetik von untergeordnetem Interesse, werden Batchversuche meist nach der OECD-Richtlinie 106 (OECD 1993) durchgeführt, wobei von der Einstellung eines Reaktionsgleichgewichtes nach 24 h Schüttelzeit ausgegangen wird. Neben solchen Standardbatchversuchen sind in der Literatur eine Reihe modifizierter Versuchsaufbauten insbesondere zur Untersuchung der Reaktionskinetik beschrieben worden (z. B. BARROW und SHAW 1975a,b, ZASOSKI und BURAU 1978, VAN RIEMSDIJK und DE HAAN 1981, PHELAN und MATTIGOD 1987, BRUEMMER et al. 1988).

Alle Batchtechniken sind durch folgende experimentelle Eigenschaften gekennzeichnet:

- Geschlossenes System
- Kontinuierlicher Schüttel- bzw. Durchmischungsvorgang
- Weitgehend konstantes, kleines Boden-Lösungsverhältnis (häufig 1:5) für vollständige und gleichmäßige Durchmischung
- Filtration oder Zentrifugation zur Phasentrennung.

Der Durchmischungsvorgang ermöglicht eine Betrachtung des Sorptionsgeschehens unter Vernachlässigung konvektiver Transportprozesse sowie von Diffusionsphänomenen aufgrund von Konzentrationsgradienten innerhalb der Lösung. Ebenso kann die Filmdiffusion, der diffusive Transport gelöster Stoffe durch einen Grenzfilm am äußeren Rand des Sorbenten, durch Batchtechniken weitgehend als Prozeß ausgeschlossen werden, während Intrapartikeldiffusion und andere diffusive Massentransferphänomene innerhalb der Bodenpartikel stattfinden können (OGWADA und SPARKS 1986a, SPARKS 1989). Ein weiterer Vorteil besteht in der guten Kontrolle der Reaktionsbedingungen, etwa bezüglich möglicher Veränderungen des pH-Wertes, des O₂- oder CO₂-Partialdrucks und anderer Parameter (AMACHER 1991).

Den Vorzügen der Batchversuche stehen verschiedene Nachteile gegenüber. So kann die intensive Durchmischung im Batchgefäß die Oberflächenstruktur der Bodenaggregate und -partikel durch mechanische Belastung zerstören und damit zu einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche des Sorbenten wie auch der Reaktionsgeschwindigkeit führen (OGWADA und SPARKS 1986b,c). Dies trifft insbesondere dann zu, wenn die Bodenpartikel kolloidale Eigenschaften besitzen (BARROW und SHAW 1979). Zudem kann die mit zunehmender Durchmischungsintensität auftretende Zerschlagung von Tonmineralen neben einer Veränderung der reaktiven Oberfläche auch eine Freisetzung des in Tonmineralzwischenräumen gebundenen Kaliums bewirken (OGWADA und SPARKS 1986c, SPARKS 1998). Als Nachteil geschlossener Systeme kann sich auch die Akkumulation desorbierter Spezies in der Lösungsphase erweisen, wenn es bei ungenügender Äquilibrierung zu einer Verschiebung des Sorptionsgleichgewichtes kommt (SPARKS 1985, 1998, TRAN et al. 1998). Effekte auf die Reaktionskinetik können dabei nicht ausgeschlossen werden (SCHAUMANN 1998).

Vor allem wegen der sehr guten Kontrolle der chemischen und chemisch-physikalischen Bedingungen im Reaktionsgefäß eignen sich Batchexperimente aber zur Untersuchung des Sorptionsverhaltens von Stoffen in Bodenproben. Gerade das Langzeitsorptionsverhalten kann mit Batchexperimenten unabhängig von den parallel durchgeführten Säulenperkolationsversuchen charakterisiert werden. Sie ermöglichen damit auch die Validierung der Ergebnisse von Säulenperkolationsversuchen durch das Einbringen unabhängig ermittelter Daten als Vorinformation in mathematische Auswertungsmodelle.

3.3.2 Säulenperkolationsversuche unter wassergesättigten Bedingungen

Während das Sorptionsverhalten eines Stoffes im Batchexperiment direkt gemessen werden kann, gibt es für solche Untersuchungen in einem geschlossenen Bodenkörper oder in einem repräsentativen Ausschnitt davon nur indirekte Bestimmungsverfahren, wie es Säulenperkolationsversuche unter gesättigten Bedingungen mit homogen geschütteten Bodensäulen darstellen. Dabei wird auf eine mit dem Probenmaterial gleichmäßig befüllte

wassergesättigte Säule ein kontinuierliches Signal oder ein kurzer Impuls des gelösten Stoffes gegeben und am Säulenausgang das Konzentrations-Zeit-Profil, die Durchbruchskurve, aufgezeichnet. Bei Verwendung numerischer Analysemethoden für die Auswertung der Durchbruchkurven können die Mobilitätsparameter dann durch inverse Modellierung ermittelt werden (vgl. PARKER und VAN GENUCHTEN 1984).

Das Standarddesign von Säulenperkolationsversuchen ist durch folgende Eigenschaften charakterisiert:

- Offenes (Durchfluß-)System
- Gesättigtes, stationäres Fließregime
- Zugabe des zu untersuchenden Stoffes als einmaliger Impuls oder als kontinuierliches Signal konstanter Lösungskonzentration
- Flußgemittelte Analyse der Effluentkonzentration
- Auswertung der Durchbruchskurve durch inverse Modellierung.

Die Informationen über das Transportverhalten eines Stoffes sind im charakteristischen Verlauf der Durchbruchskurve enthalten, das heißt im Zeitpunkt des Durchbruchs sowie in der Krümmung und den Symmetrieeigenschaften der Kurve. Das Transportverhalten des inerten Tracers wird für die gesonderte Bestimmung des Fließregimes herangezogen. Die Abweichungen der Durchbruchskurve eines reaktiven Stoffes von der an der gleichen Säule erstellten Durchbruchskurve des Tracers lassen sich unter der Annahme, daß sich das Fließregime in der Säule durch Zugabe des reaktiven Stoffes nicht ändert, auf Interaktionen des Stoffes mit der Festphase zurückführen, zum Beispiel Sorption, Intrapartikeldiffusion oder Fällung. Die numerische Analyse der verschiedenen Durchbruchkurven resultiert schließlich in der Identifikation der Eigenschaften beziehungsweise der Parameter des Wasser- und Stofftransportes.

Verschiedene Autoren (z. B. SKOPP 1986, BRUSSEAU et al. 1989, KOOKANA et al. 1992, TOTSCHE 2001) weisen auf die nur geringe Indikativität solcher (Standard-) Säulenperkolationsversuche hin. TOTSCHE (2001) betont, daß angesichts der Vielzahl parallel ablaufender, meist nichtlinearer Ungleichgewichtsprozesse die verwertbare Information für die Analyse und Interpretation des zugrundeliegenden Transportprozesses beschränkt sei auf

eine mögliche Retardation der Substanz im Vergleich zum inerten Tracer sowie auf Änderungen der Krümmungseigenschaften der Durchbruchkurve. Der Einfluß einzelner Prozesse ist wegen der räumlichen und zeitlichen Überlagerungen der einzelnen Prozeßeigenschaften kaum zu diagnostizieren. Die numerische Analyse der Durchbruchkurven aus Standardsäulenexperimenten resultiert daher meist in nicht eindeutig identifizierbaren und interpretierbaren Ergebnissen (TOTSCHÉ 1995).

Die sichere Identifizierung der dem Stofftransport zugrundeliegenden Prozesse erfordert zum einen Modifikationen des Standardexperimentdesigns (BRUSSEAU et al. 1989, KOOKANA et al. 1992, GROLIMUND et al. 1995, TOTSCHÉ 2001), zum anderen sind Untersuchungen parallel an mehreren unabhängigen Objekten durchzuführen (TOTSCHÉ 2001, WEHRER und TOTSCHÉ 2003). So können die aus Batchversuchen oder parallel durchgeführten, prozeßoptimierten Perkolationsversuchen erhaltenen Vorinformationen im Modell *OOSDIT* in Form von geschätzten Parametern in die numerische Auswertung der Durchbruchkurven eingebaut werden (NIEMEYER 2000). Die Kombination von optimiertem Experimentdesign für Säulenperkolationsversuche und Verwendung von *a priori*-Informationen bei ihrer Auswertung ermöglicht es schließlich, eindeutige und hinreichend genaue Aussagen über den Stofftransport in Bodensäulen zu treffen und eine gesicherte Quantifizierung der spezifischen Prozeßeigenschaften vorzunehmen.

3.4 Durchführung der Batchversuche

Um das Ad- und Desorptionsverhalten der Kationen in den binären Stoffsystemen Zn^{2+} - Ca^{2+} , Zn^{2+} - Mg^{2+} und K^{+} - Ca^{2+} von ausgewählten Bodenproben zu untersuchen, wurden in einfacher Wiederholung Batchversuche in Anlehnung an die OECD-Guideline 106 (OECD 1993) durchgeführt. Da hierbei neben den Gleichgewichtsreaktionen der Stoffe mit der Bodenmatrix die diffusionskontrollierte Sorptionskinetik im Mittelpunkt der Untersuchungen stand, wurden die Batchversuche über einen variablen Reaktionszeitraum bis zu 512 h durchgeführt.

In 100 ml Polyethylen-Zentrifugenbechern wurden jeweils 10 g Boden-Quarzsand-Gemisch (1:1) eingewogen und im Fall der Zn^{2+} - Ca^{2+} - und K^{+} - Ca^{2+} -

Systeme mit Ca-Hintergrundlösung konditioniert. Dazu wurde das Probematerial in einem ersten Schritt mit 50 ml 0.2 M CaCl₂-Lösung versetzt, 5 min im Überkopfschüttler bei 20 °C geschüttelt und anschließend 15 min bei 2500 U·min⁻¹ zentrifugiert. Der klare Überstand wurde dekantiert und durch 50 ml destillierten Wassers ersetzt. Dem Probenmaterial wurden nach erneutem Schütteln, Zentrifugieren und Dekantieren 50 ml des Hintergrundelektrolyten Ca²⁺ in der gewünschten Konzentration (2, 10 und 50 mmol·L⁻¹) zugesetzt. Nach wiederholtem fünfmaligen Spülen mit dem Hintergrundelektrolyten kann von einer weitgehenden Belegung der Austauschplätze mit Ca²⁺ und einem Reaktionsgleichgewicht von Matrix und Lösungsphase ausgegangen werden. Infolge der Konditionierung mit CaCl₂ stiegen die pH-Werte (CaCl₂) der AhBt-Bodenprobe (Frankenforst) von 4.2 auf 4.5 und der Ap-Probe (Endenich) von 5.0 auf 5.1. Der pH-Wert der Bv-Probe (Endenich) von 5.8 änderte sich nicht.

Zum konditionierten Probenmaterial wurden dann steigende Konzentrationen des zweiten reaktiven Stoffes Zn²⁺ (ZnCl₂) beziehungsweise K⁺ (KCl) in jeweils definiertem Ca²⁺-Hintergrundelektrolyten zugegeben. Dabei wurde ein Boden-Lösungsverhältnis von 1:5 eingestellt. Bei Untersuchungen zum Zn²⁺-Sorptionsverhalten in 2 mM Mg²⁺-Hintergrundlösung wurde auf eine vorherige Konditionierung des Probenmaterials verzichtet und die Reaktionslösung ebenfalls in einem Boden-Lösungsverhältnis von 1:5 zum unbehandelten Probenmaterial gegeben. Zur Verhinderung von experimentellen Artefakten infolge mikrobieller Tätigkeit (Reduktion von organischer Substanz, Fe- und Mn-Oxiden, Freisetzung von ko-sorbiertem Zn²⁺, pH-Anstieg) wurden den Lösungen während der Schüttelzeit alle 72 h drei Tropfen 35% H₂O₂ p.a. zupipettiert. Voruntersuchungen hatten ergeben, daß dies keinen nennenswerten Einfluß auf den Gehalt an gelöstem organischen Kohlenstoff hat.

Versuchsdesign der Zink-Calcium-Batchversuche

Dem konditionierten Bodenmaterial des Ap- (Endenich) und AhBt-Horizontes (Frankenforst) wurden fünf Zugabekonzentrationen von 0.07, 0.15, 0.30, 0.60 und 0.75 mmol·L⁻¹ (5, 10, 19, 39 und 49 mg·L⁻¹) Zn²⁺ als ZnCl₂ in jeweils 2 mM, 10 mM und 50 mM Ca²⁺-Hintergrundkonzentration (CaCl₂) zugesetzt. Zur Charakterisierung der Sorptionskinetik von Zn²⁺ und Ca²⁺ wurden sieben

Reaktionszeiten von 7 *min* bis 512 *h* festgelegt (7 *min*, 30 *min*, 2 *h*, 8 *h*, 32 *h*, 96 *h*, 128 *h*, 512 *h*), nach denen die Proben zentrifugiert (15 *min* bei 2500 $U \cdot \text{min}^{-1}$) und die überstehende klare Lösung filtriert wurde.

Zur Ermittlung der an äußeren Oberflächen adsorbierten Mengen des zugesetzten Zn^{2+} und Ca^{2+} wurden im Anschluß an die Adsorptionsexperimente bei fünf Reaktionszeiten (7 *min*, 2 *h*, 32 *h*, 128 *h*, 512 *h*) dreimalige Extraktionen mit 1 *M* NH_4OAc (pH 6) bei einem Boden-Lösungsverhältnis von 1:5 durchgeführt. Die nach Adsorptionsversuch, Zentrifugation und Dekantierung im Probenbehältnis verbliebende Lösung wurde gravimetrisch bestimmt und bei der Berechnung der in jedem Schritt extrahierten Stoffmengen berücksichtigt.

Versuchsdesign der Zink-Magnesium-Batchexperimente

Bei der Untersuchung des Sorptions- und Diffusionsverhaltens von Zn^{2+} in Mg^{2+} -Hintergrundlösung wurde auf eine vorherige Konditionierung des verwendeten Bv-Bodenmaterials (Endenich) verzichtet. Die Zn^{2+} -Zugabekonzentrationen betragen 0.08 ($5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) und $0.31 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) in 2 *mM* MgBr_2 -Lösung. In parallelen Ansätzen wurde die Adsorption nach elf Reaktionszeiten (7 *min*, 15 *min*, 30 *min*, 1 *h*, 2 *h*, 8 *h*, 16 *h*, 64 *h*, 256 *h*, 512 *h*) untersucht. Dazu wurden die Proben nach der jeweiligen Reaktionszeit zentrifugiert; aus der überstehenden klaren Lösung wurde ein Aliquot von 40 *ml* entnommen und filtriert. Im Anschluß an die Adsorptionsphase wurden für sechs Zeiten (7 *min*, 30 *min*, 2 *h*, 16 *h*, 64 *h*, 512 *h*) jeweils drei Desorptionen mit 30-minütiger und 72-stündiger Extraktionsdauer vorgenommen. Hierzu wurden die nach der Adsorption entnommenen 40 *ml* Lösung durch 40 *ml* Zn^{2+} -freie MgBr_2 -Lösung gleicher Konzentration ersetzt und über die festgelegte Dauer geschüttelt. Bei der Berechnung des extrahierten Zn^{2+} wurde die zu Beginn der Extraktion in der Feststoff- und Lösungsphase des jeweiligen Zentrifugenbechers verbliebene Zn^{2+} -Menge berücksichtigt.

Versuchsdesign der Kalium-Calcium-Batchexperimente

Konditioniertes (Ca^{2+} -belegtes) Probenmaterial des Ap- und Bv-Horizontes (Endenich) wurde mit K^+ -Lösung in sieben Konzentrationsstufen von 0, 0.01, 0.03, 0.10, 0.20, 0.41 und $0.82 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (0, 0.2, 1, 4, 8, 16 und $32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) versetzt. Die Ca^{2+} -Hintergrundkonzentrationen betragen 2, 10 und

50 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Zur Kennzeichnung der diffusionskontrollierten Sorptionskinetik wurden bis zu zehn Reaktionszeiten gewählt (7 *min*, 30 *min*, 1 *h*, 2 *h*, 8 *h*, 24 *h*, 72 *h*, 168 *h*, 240 *h*, 336 *h*, 504 *h*), nach denen die Proben zentrifugiert (15 *min* bei 2500 $\text{U}\cdot\text{min}^{-1}$) und jeweils 40 *ml* der überstehenden klaren Lösungen abpipettiert und filtriert wurden.

Im Anschluß an die K^+ -Adsorptionsversuchsreihe wurden von ausgewählten Reaktionszeiten (7 *min*, 72 *h* und 504 *h*) für alle K^+ - und Ca^{2+} -Zugabekonzentrationen K^+ -Desorptionsuntersuchungen durchgeführt, bei denen die abpipettierten Lösungen (40 *ml*) durch K^+ -freien Hintergrundelektrolyten (2, 10 und 50 *mM* Ca^{2+}) ersetzt und erneut bei 20°C im Überkopfschüttler geschüttelt wurden. Nach 30 *min*, 48 *h*, 168 *h*, 336 *h* sowie 504 *h* Äquilibrierungszeit wurden die Proben zentrifugiert (15 *min* bei 2500 $\text{U}\cdot\text{min}^{-1}$) und aus den klaren Überständen ein Aliquot von 0.2 *ml* zur Elementanalyse entnommen.

3.5 Durchführung der Säulenperkolationsversuche

3.5.1 Experimenteller Aufbau

Neben den Adsorptionsstudien im Batchversuch wurden zur Untersuchung des Transportes von Zn^{2+} , Ca^{2+} und K^+ für die binären Stoffsysteme Zn^{2+} - Ca^{2+} und K^+ - Ca^{2+} Säulenperkolationsexperimente unter wassergesättigten Bedingungen durchgeführt. Zur Verwendung kamen dabei Plexiglassäulen mit einem Innendurchmesser von 4 *cm* und einer Länge von 5 *cm*. Als Stützkörper für das Bodenmaterial diente beidseitig eine gelochte Teflonscheibe, die mit einer Nylonfiltermembran (0.45 μm Porendurchmesser) belegt war. Unter jeder Stützplatte befand sich ein konisch zulaufender Hohlraum, wodurch ein gleichmäßiges Einströmen des Perkolats in den Bodenkörper gewährleistet wurde. Zur Vermeidung von Lufteinschlüssen in der Bodensäule wurde die Perkolationslösung von unten nach oben durch den Bodenkörper gepumpt. Die Förderung der Lösung übernahm entweder eine 12-Kanal-Schlauchpumpe mit PVC-Schlauch (ID 0.84 *mm*) oder eine quaternäre HPLC-Pumpe mit teflonbeschichteten PEEK-Kapillaren (ID 0.25 *mm*).

Bestimmt durch die Bauweise der Säule und die Art der verwendeten Pumpe und Verbindungsschläuche treten grundsätzlich bei solchen Experimenten vor

und hinter dem Bodenkörper unvermeidbare Totvolumina auf, die je nach Länge der Pumpenschläuche zwischen 6 ml und 12 ml betragen. Liegen laminare Strömungsverhältnisse in den verschiedenen Streckenabschnitten der Perkolationsapparatur vor, das heißt, bildet sich hier ein parabolisches Strömungsprofil mit langsamerer Strömungsgeschwindigkeit an den Porenwänden und höherer Fließgeschwindigkeit im Strömungsmittelpunkt aus, führt dies zu einer Verzerrung des Konzentrationssignals am Säuleneingang und der Ausbildung eines charakteristischen Tailings des Ausgangssignals. Da jedoch bei der numerischen Auswertung der Durchbruchkurve – bei Vernachlässigung von Sorptionseffekten – sämtliche Abweichungen der Signalform vom unveränderten Eingangssignal (*Kolbenfluß* bei Viereckssignal) auf Dispersion und Diffusion in der Säule zurückgeführt werden, liegen hier mögliche Quellen für Artefakte. Laminare Strömungen kommen überwiegend bei gerader Fließrichtung und niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten zustande, während bei einer Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit Turbulenzen auftreten und das Strömungsprofil in den Zuleitungsschläuchen durch eine Minimierung der Randzonen verändern können. Das durch die Schlauchleitungen und Säulenden induzierte Tailing der Durchbruchkurven wird somit bei turbulenter Strömung auf ein Minimum reduziert. Auch durch Veränderungen der Gefäßdurchmesser etwa an den Übergangsstellen von Säule und Schlauch oder durch Kurven in den Schläuchen werden Turbulenzen erzeugt. Es wurde beim Versuchsaufbau daher auf eine Minimierung der experimentell unvermeidbaren Totvolumina wie auch ihrer Effekte auf die Signalform geachtet. Für den Säulenkörper wird aufgrund seiner Dimensionierung hingegen von dem Vorliegen einer laminaren Strömung ausgegangen.

Schlauch- und HPLC-Pumpe unterscheiden sich hinsichtlich der Genauigkeit und Konstanz der Durchflußraten. Die Schlauchpumpe fördert den Eluenten mit konstantem Druck zur Säule. Dies führt bei den im Laufe des Versuches sich ändernden Lagerungseigenschaften und der zunehmenden Dichte des Bodenmaterials in der Säule zu einem erhöhten apparativen Totvolumen und einer geringfügigen Abnahme der Durchflußrate aufgrund der Kompression des Bodenkörpers. Die Konstanz der Durchflußrate wird weiterhin von der Lebensdauer des Schlauchmaterials bestimmt, die wiederum abhängig von den

auftretenden Drücken ist. Während die PEEK-Kapillaren der HPLC-Pumpe druckstabil sind, ermüden die für die Peristaltikpumpe verwendeten Schlauchmaterialien in Abhängigkeit von der eingestellten Strömungsgeschwindigkeit nach einigen Tagen. Die Reproduzierbarkeit der Perkulationsversuche wird somit bei Verwendung der Schlauchpumpe und langen Versuchszeiten beeinträchtigt. Im Gegensatz dazu arbeitet die HPLC-Pumpe mit exakten Flußraten (Pulsation $< 0.5\%$), die unabhängig von eventuell sich aufbauenden Drücken eingehalten werden und somit eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Perkulationsversuche auch bei langer Versuchsdauer gewährleisten.

3.5.2 Befüllung der Bodensäulen

Wie in den Batchexperimenten wurde in allen Transportversuchen gestörtes und mit 50 Gew.-% Quarzsand (0.1 bis 0.3 *mm* Durchmesser) gemischtes Bodenmaterial verwendet. Diese Beimischung wurde gewählt, um die Wasserdurchlässigkeit der schluffreichen Ausgangssubstrate zu erhöhen und Verstopfungen der Säulen durch Umlagerung von Bodenpartikeln zu vermeiden, wie sie SCHRÖDER et al. (1983) und SPANG (2000) bei Transportversuchen mit schluffreichem Substrat beobachteten. Bei Befüllung der Bodensäulen mit lufttrockenem Probenmaterial kommt es stets zu einer Entmischung und Sortierung der Partikel nach ihrem spezifischen Gewicht. Um das zu umgehen, wurde eine feuchte Befüllung der Bodensäulen vorgenommen. Hierbei wurden Bodenmaterial und Quarzsand im Verhältnis 1:1 gemischt, in Plastiktüten mit 8 Gew.-% destilliertem Wasser versetzt, luftdicht verschlossen und geknetet, bis das Gemisch vollständig durchfeuchtet war. Nach dreitägiger Lagerung bei 4°C wurde der Wassergehalt gravimetrisch bestimmt, das Material erneut durchmischt und portionsweise in die Bodensäule gefüllt. Die zugesetzten Teilmengen wurden mit einem Holzstab leicht angedrückt und oberflächlich wieder aufgerauht, um eine einheitliche Lagerung des Probenmaterials ohne horizontale Substratschichtung zu erhalten.

3.5.3 Versuchsdesign

3.5.3.1 Äquilibration

Alle Bodensäulen wurden vor Beginn der Transportexperimente mit circa 50 Porenvolumen des CaCl_2 -Hintergrundelektrolyten gespült. Nach einer anfänglichen Perkolations mit 0.2 M CaCl_2 -Lösung wurde das Probenmaterial mit der Hintergrundkonzentration des jeweiligen Versuches (2, 10 oder 50 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) äquilibriert, so daß zu Beginn der Transportexperimente von einer weitgehenden Ca^{2+} -Belegung der Austauscherplätze sowie der Einstellung eines Sorptionsgleichgewichtes von fester und flüssiger Phase ausgegangen werden kann. Bei Perkolations mit 0.2 M CaCl_2 -Lösung konnte ein Absinken des pH-Wertes im Effluenten, hervorgerufen durch elektrostatische Interaktionen infolge von Änderungen der Ionenstärke, beobachtet werden (vgl. MEUSSEN et al. 1996). Nach vollständiger Äquilibration hatten sich pH-Werte (CaCl_2) von 5.2 (Ap, Eendenich), 6.0 (Bv, Eendenich) und 4.5 (AhBt Frankenforst) eingestellt.

3.5.3.2 Standardsäulenperkolationsversuche

Bei allen Standardsäulenperkolationsversuchen wurde die Aufnahme vollständiger Durchbruchkurven angestrebt. Der Influent wurde als durchgehendes Signal gleicher Konzentration (*Viereckssignal*) appliziert, bis Ein- und Ausgangslösung dieselbe Konzentration der beteiligten Ionen aufwies. Als Hintergrundelektrolyt der Säulenperkolationsversuche wurde für die Untersuchung des Transportverhaltens von Zn^{2+} und K^+ gleichermaßen CaCl_2 -Lösung in unterschiedlichen Konzentrationen (2, 10 oder 50 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) verwendet. Die anschließende Desorption erfolgte mit dem unveränderten Hintergrundelektrolyten, so daß die Ionenstärke der Lösung um den Anteil des zuvor zusätzlich applizierten Zn^{2+} beziehungsweise K^+ abnahm.

Um begründete Aussagen über die Sorptionskinetik von Zn^{2+} und K^+ auch unter Fließbedingungen treffen zu können, waren Versuche mit **variierenden Fließgeschwindigkeiten** erforderlich. Einander überlagernde Effekte von chemischen und physikalischen Ungleichgewichten in der Bodensäule lassen sich so eindeutig voneinander trennen (AKRATANAKUL et al. 1983, HU und

BRUSSEAU 1994, 1995, O'BRIEN und JARDINE 1994, REEDY et al. 1996). Hierzu zählen zeitabhängige chemische Reaktionen sowie Massentransfer der reaktiven Kationen in der Lösungsphase, Inter- und Intraaggregat- sowie Intrapartikeldiffusion.

Die Indikativität einzelner Säulenperkolationsversuche ist unter den beschriebenen Versuchsbedingungen allerdings nur gering: Läßt man dispersive und diffusive sowie zeitabhängige Sorptionseffekte außer acht, so ist der Einfluß der Sorptionsisotherme auf den Verlauf der Durchbruchskurve beschränkt auf den Zeitpunkt des ersten Auftretens im Effluenten sowie die Form des Ad- oder Desorptionsastes (BÜRGISSER et al. 1993). Eine konvexe Isotherme vom Langmuir- oder Freundlich-Typ (Abb. 12a, oben), wie sie zum Beispiel für die Retention von Schwermetallen und zahlreichen anderen Substanzen in Böden typisch ist, führt mit dem Beginn des Durchbruchs zu einem sprunghaftigen Anstieg der Lösungskonzentration im Effluenten und im Desorptionsast zur Ausbildung einer diffusen Front (a, unten). BÜRGISSER et al. (1993) zeigen, daß der Durchbruchmoment dabei von der Eingangskonzentration abhängt, während der diffuse Desorptionsast eine Funktion der aktuellen Lösungskonzentration und bei gleichen Sorptionsparametern folglich identisch ist. Eine Variation der Eingangskonzentration führt daher nicht zu einem nennenswerten Gewinn an Information aus der Durchbruchskurve. Folgt die Sorption einer konkaven Isotherme (Abb. 12c, oben), ist das Durchbruchverhalten dem der konvexen Isotherme entgegengesetzt. Im Fall einer linearen Sorption des reaktiven Stoffes unterscheidet sich die Form der Durchbruchskurve nicht vom inerten Tracer, sie ist jedoch um den Sorptionskoeffizienten verzögert (Abb. 12b, unten).

Die Identifikation und Quantifizierung der beim Stofftransport auftretenden ratenlimitierenden Prozesse ist im einzelnen Standardsäulenexperiment mit reaktiven wie inerten Substanzen daher nicht zweifelsfrei möglich. Die Verwendung von Vorinformationen aus Batchversuchen, modifizierte Versuchsaufbauten (siehe Kap. 3.5.3.3 und 3.5.3.4) sowie die Überprüfung der Ergebnisse an Perkolationsexperimenten mit variierenden Versuchsbedingungen stellen eine Möglichkeit dar, die Güte der erhaltenen Informationen zu erhöhen.

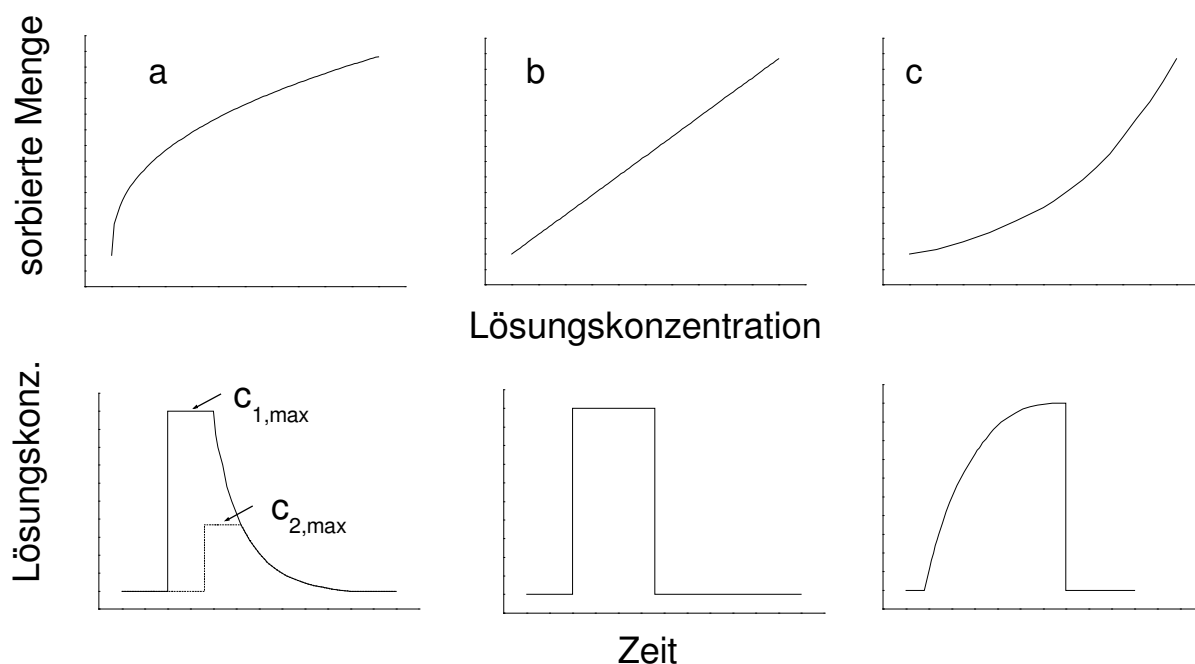


Abb. 12 Schematische Darstellung von konvexer, linearer und konkaver Adsorptionsisotherme (Abb. a, b, c; oben) und deren Einfluß auf den Durchbruch eines reaktiven Stoffes bei Standardexperimentdesign mit konstanter Eingangskonzentration (Abb. a, b, c; unten). In Abb. a (unten) resultieren die durchgezogene und die gepunktete Durchbruchkurve aus unterschiedlichen Zugabekonzentrationen in Höhe von $c_{1,max}$ bzw. $c_{2,max}$ bei gleichen Isothermenparametern. Abnahme der Lösungskonzentration in den unteren Abbildungen nach Beendigung der Stoffzufuhr und weiterer Elution mit dem Hintergrundelektrolyten (nach BÜRGISSER et al. 1993)

3.5.3.3 Säulenperkolationsversuche mit Flußunterbrechung

Eine weitere Möglichkeit der Feststellung, ob physikalisch-chemische Ungleichgewichte beim Transportvorgang durch die Bodensäule vorliegen, bietet die Methode der Flußunterbrechung. Sie basiert auf dem *interruption test*, mit dem KUNIN und MYERS (1947) sowie KRESSMANN und KITCHENER (1949) eine Differenzierung von Filmdiffusion und Intrapartikeldiffusion bei der Untersuchung von Ionenaustauschreaktionen an synthetischen Austauschharzen vorgenommen haben. In Zusammenhang mit kinetisch gesteuerten Sorptionsphänomenen in Böden zuerst von MURALI und AYLMOORE (1980) genannt, führten BRUSSEAU et al. (1989) die Methode in die bodenkundliche Forschung ein.

Bei der Identifikation physikalisch-chemischer Ungleichgewichte während des Stofftransports in der Bodensäule und der Quantifizierung der Koeffizienten des Massentransfers liefert diese Methode Ergebnisse hoher Indikativität. So kann mit dieser Methode ein *Konzentrationsgradient innerhalb der Lösungsphase* diagnostiziert und eine Aufteilung in Bereiche mobilen und immobilen Wassers vorgenommen werden. Der Sorbent wird dafür mit einer inerten Tracerlösung perkoliert, der Fluß für eine bestimmte Zeit unterbrochen und anschließend erneut gestartet. Da mit der Flußunterbrechung lediglich konvektive Transportprozesse in der mobilen Wasserphase gestoppt werden, Diffusion bei bestehendem Konzentrationsgradienten zwischen mobiler und immobil Phase jedoch weiterhin stattfindet, bewirkt die Flußunterbrechung bei Vorliegen eines solchen Gradienten eine Abnahme der Tracerkonzentration in der mobilen Phase und damit ein Absinken der Effluentkonzentration beim Neustart der Perkolation. Ratenlimitierende Diffusionsprozesse können so eindeutig diagnostiziert werden. Die Abnahme der Lösungskonzentration in der mobilen Phase ermöglicht hierbei die Berechnung des diffusiven Massentransfers in die immobile Phase.

Auch die Untersuchung physikalisch-chemischer Ungleichgewichte aufgrund von *Diffusion reaktiver Kationen in die Festsubstanz* der Bodenmatrix ist mit dieser Methode möglich, erfordert allerdings genaue Kenntnisse des Wasserflusses in der Bodensäule; Tracerexperimente, eventuell mit Flußunterbrechung, sind daher vor der eigentlichen Untersuchung des Sorptionsverhaltens reaktiver Kationen an der gleichen Säule durchzuführen.

Ratenlimitierende Diffusionsprozesse können mit dieser Methode sehr viel sicherer als mit Standardsäulenexperimenten diagnostiziert werden. Darüber hinaus kann im Rahmen der Modellvalidierung mit dem Transportmodell *OOSDIT* die Güte der aus den Batchversuchen ermittelten Sorptions- und Diffusionsparameter besser als im Standardsäulenversuch beurteilt werden.

Die Untersuchung kinetisch gesteuerter Sorptions- und Verlagerungsprozesse mit der Methode der Flußunterbrechung erfordert bei flußgemittelter Detektion der Lösungskonzentration bestimmte Vorgaben bezüglich des geeigneten Unterbrechungszeitpunktes. Gesucht ist der Zeitpunkt, an dem der diffusive Konzentrationsausgleich in der Säule während der Flußunterbrechung den

maximalen Effekt auf die Konzentration im Effluenten bewirkt. Zu Beginn der Perkolation wird in der Bodensäule ein *transversaler Gradient* zwischen mobiler und immobilter Phase beziehungsweise äußeren und inneren Oberflächen des Sorbenten aufgebaut. Eine zunehmende Perkulationsdauer verringert diesen Gradienten wieder, da aus der stets gleich konzentrierten mobilen Phase am Säuleneingang Tracer beziehungsweise reaktive Substanzen in immobile Bereiche, letztere auch in Intrapartikelporenräume diffundieren. Der transversale Gradient ist zu einem frühen Zeitpunkt der Perkolation allerdings nur im Bereich nahe des Säuleneingangs groß. Am Säulenausgang ist dagegen die Konzentration sowohl in der Lösung als auch am Austauscher gering, so daß entlang der Säule ein weiterer, *longitudinaler Gradient* wirksam ist. Eine Flußunterbrechung zu einem frühen Zeitpunkt der Perkolation führt daher zu einer diffusiven Stoffverlagerung auch in Bereiche der mobilen wie immobilten Wasserphase am Säulende. Dies bewirkt einen Anstieg der Effluentkonzentration, so daß die Identifizierung und Quantifizierung von diffusivem Massentransfer nicht mehr möglich ist. Der optimale Zeitpunkt ist daher erreicht, wenn

1. der transversale Konzentrationsgradient von mobiler und immobilter Wasserphase bzw. äußeren und inneren Oberflächen des Sorbenten möglichst groß und
2. der longitudinale Konzentrationsgradient in der mobilen Lösungsphase vom Säuleneingang zum Säulenausgang möglichst gering ist.

Beide Anforderungen sind nur bei hohen Fließgeschwindigkeiten und/oder sehr kleinen Diffusionsraten voll zu erfüllen. In den durchgeführten Versuchen wurde daher die Flußunterbrechung im Adsorptionsast der Durchbruchskurve kurz vor Erreichen des vollständigen Durchbruchs bei einer relativen Effluentkonzentration von 0.8 bis 0.9 angestrebt. Dies entspricht den häufig in der Literatur genannten Empfehlungen (BRUSSEAU et al. 1989, KOOKANA et al. 1994, AYLMORE und KOOKANA 1994, REEDY et al. 1996, BRUSSEAU et al. 1997, WEHRER und TOTSCHKE 2003); andere Autoren befürworteten eine Flußunterbrechung bei niedrigeren (MURALI und AYLMORE 1980, SELIM et al. 1995) oder höheren Effluentkonzentrationen (TRAN et al. 1998).

3.5.3.4 Säulenperkolationsversuche mit Dreieckssignal

Die Indikativität von Säulenversuchen kann durch eine Modifikation der Signalform erhöht werden. Wird der zu untersuchende Stoff am Säuleneingang in Form eines Dreieckssignals appliziert, findet sich – im Gegensatz zum Viereckssignal – auswertbare Information sowohl im Ad- wie auch im Desorptionsast der Durchbruchkurve (vgl. Abb. 12, S. 77). Abb. 13 zeigt den Verlauf von Durchbruchkurven nach Applikation eines reaktiven Stoffes als Dreieckssignal. Die Sorption folgt einer konvexen Isotherme (Langmuir-Typ). Eine Absenkung der Eingangskonzentration $c_{input,i}$ verändert die Steigung der beiden Äste der Durchbruchkurve, während der Moment des ersten Auftretens im Effluenten nur wenig verzögert wird (Abb. 13a). Eine Veränderung des Sorptionskoeffizienten (Abb. 13b) bewirkt eine Verschiebung der Durchbruchskurve und zusätzlich eine Veränderung der Steigung beider Äste.

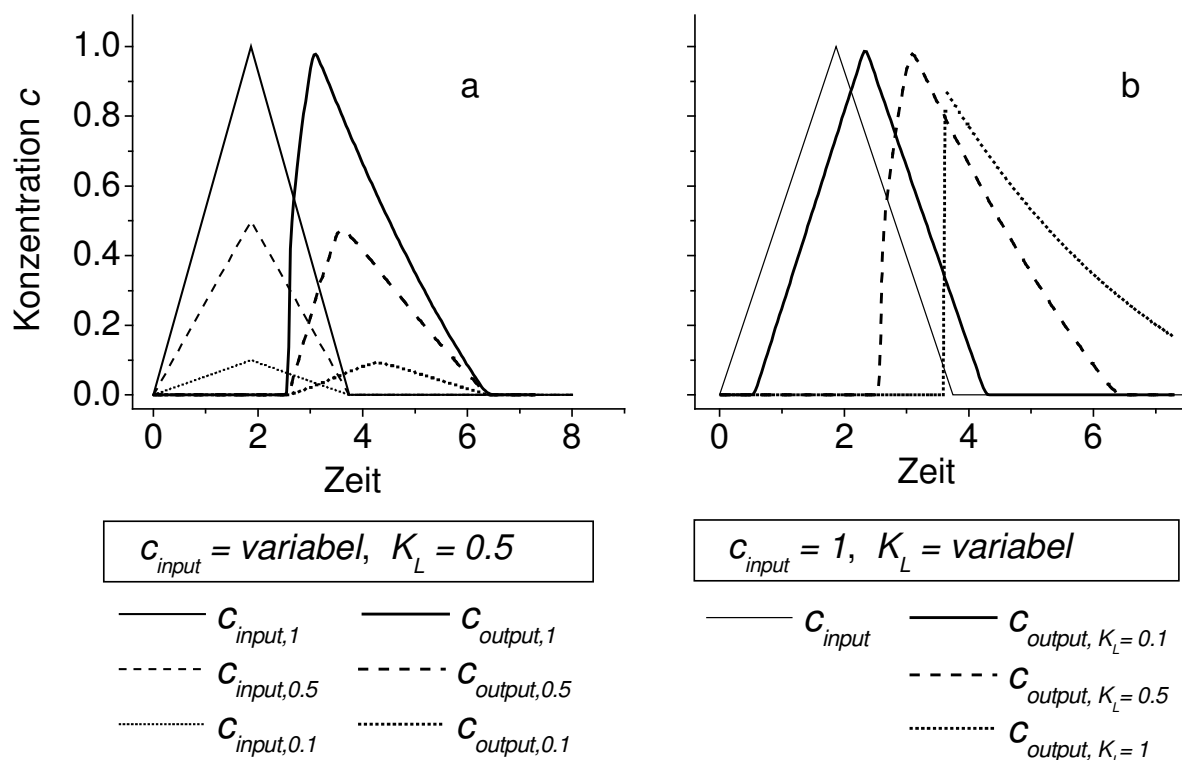


Abb. 13 Schematischer Verlauf von Durchbruchkurven eines reaktiven Stoffes (konvexe Adsorptionsisotherme, Langmuir-Typ) nach Applikation eines dreieckigen Eingangssignals unter Vernachlässigung dispersiver und diffusiver Effekte. Variation der maximalen Eingangskonzentration $c_{input,i}$ bei konstantem Langmuir-Koeffizienten K_L (a) und Variation von K_L bei konstanter maximaler Eingangskonzentration $c_{input,i}$ (b)

Die erhöhte Indikativität der Durchbruchskurve bei Applikation eines Dreieckssignals führt zu einer weiteren Absicherung der geschätzten Parameter, gerade auch in Verbindung mit der numerischen Auswertung weiterer Experimente am gleichen Bodenmaterial (Batch-Sorptionsexperimente, Transportexperimente, Flußunterbrechungstests).

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Batchversuche zum Sorptionsverhalten von Kationen in binären Systemen

Für die Kationen Zn^{2+} und K^+ wurden in binären Stoffsystemen Batchversuche mit den Hintergrundelektrolyten Ca^{2+} (CaCl_2) und Mg^{2+} (MgBr_2) durchgeführt. Die Versuche dienten der Charakterisierung des zeitabhängigen Bindungsverhaltens dieser Kationen in Bodenproben, das heißt der Identifizierung der für die Sorption relevanten Prozesse und der Bestimmung des Ausmaßes der Sorption. Darüber hinaus dienten die Meßergebnisse als Eingangsdaten für die mathematische Auswertung mit dem Modell OOSDIT, mit der das Systemverhalten analysiert, parametrisiert und reproduziert werden sollte. In einem weiteren Schritt wurden die aus Batchversuchen ermittelten Sorptions- und Diffusionsparameter als Startwerte bei der Modellierung der Säulenperkolationsversuche herangezogen beziehungsweise als Vergleichswerte verwendet.

4.1.1 Zink – Calcium

4.1.1.1 Experimentelle Ergebnisse

Zur Untersuchung des Langzeitsorptionsverhaltens von Zn^{2+} in Lösungen unterschiedlicher Ca^{2+} -Hintergrundkonzentration wurden Batchversuche mit Bodenmaterial aus dem Ap-Horizont einer Auenbraunerde (pH 5.1) und dem AhBt-Horizont einer Parabraunerde (pH 4.5) unter Variation der Zn- und Ca-Konzentration (0.07 bis $0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$; 2 bis $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$) sowie der Reaktionszeit (7 min bis 512 h) durchgeführt (Meßdaten in Tab. 30 und 31, S. 238f.).

Austauschverhalten von Zink und Calcium

In Abb. 14 ist das Austauschverhalten von Zn^{2+} gegen Ca^{2+} für beide Bodenproben und unterschiedliche Adsorptionszeiten dargestellt. Alle Austauschisothermen zeichnen sich im dargestellten Konzentrationsbereich durch einen

konvexen Kurvenverlauf aus. Die 7 min-Austauschisotherme der Endericher Probe (Ap) verläuft oberhalb der 1:1-Linie und zeigt somit im gesamten experimentellen Bereich eine bevorzugte Zn^{2+} -Adsorption am Austauscher. Die 7 min-Austauschisotherme der Frankenforster Probe (AhBt) verläuft im Bereich niedriger Zn^{2+} -Lösungskonzentrationen zunächst nahezu linear auf der 1:1-Linie; der Austausch ist in diesem Konzentrationsbereich durch gleiche Anteile von Zn^{2+} und Ca^{2+} am Austauscher und in der Lösungsphase charakterisiert. Bei höheren Zn^{2+} -Lösungskonzentrationen verläuft die Austauschisotherme dagegen unterhalb der 1:1-Linie; es wird bevorzugt Ca^{2+} am Austauscher gebunden.

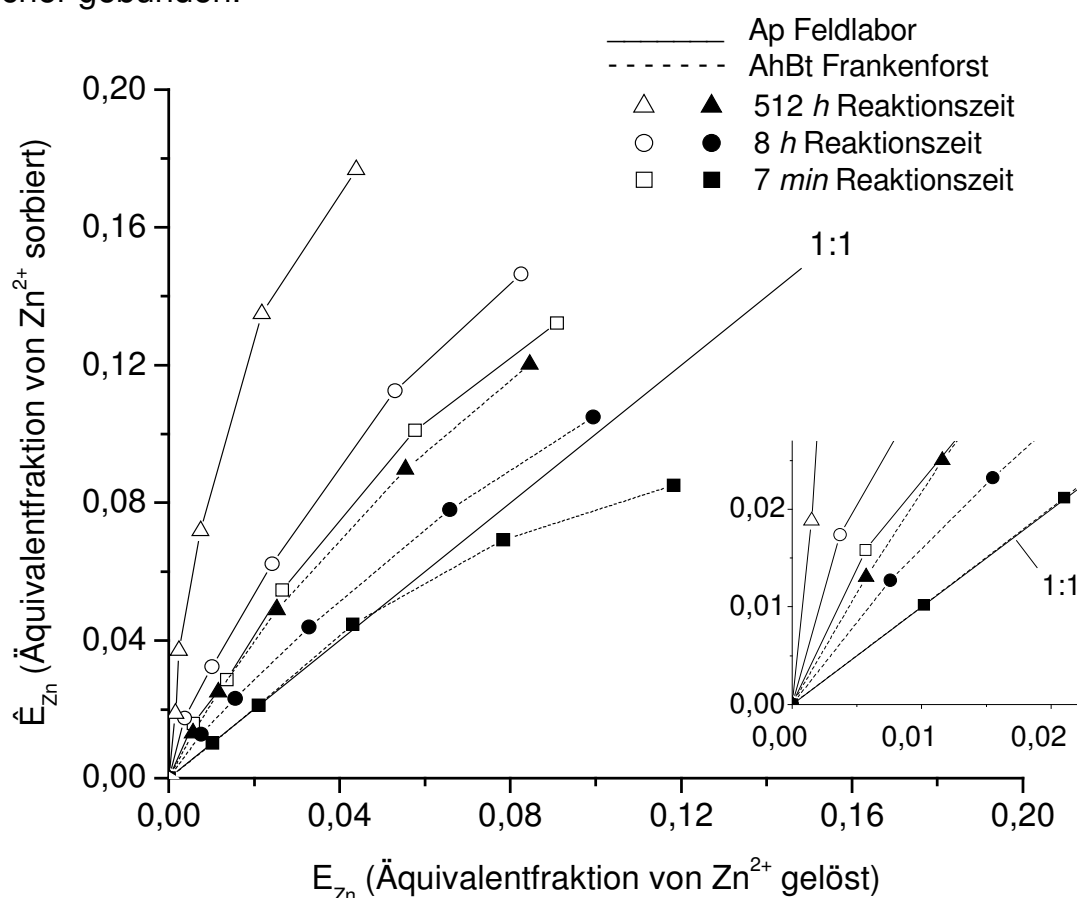


Abb. 14 Zn^{2+} - Ca^{2+} -Austauschisothermen für zwei Bodenproben (Ap, Enderich, pH 5.1 und AhBt, Frankenforst, pH 4.5) und unterschiedliche Adsorptionszeiten (7 min, 8 h, 512 h). Die Austauschisothermen wurden im Batchversuch in 2 mM Ca^{2+} -Hintergrundlösung ermittelt. Die 1:1-Linie stellt die Austauschisotherme mit gleicher Affinität des Sorbenten für Zn^{2+} und Ca^{2+} dar

Die Tatsache, daß bei der AhBt-Probe (Frankenforst) bei höheren Zn-Äquivalentfraktionen in der Lösung verstärkt Ca^{2+} sorbiert wird und bei niedrigeren Äquivalentfraktionen Zn^{2+} und Ca^{2+} gleich stark sorbiert werden, ist ein Beleg für die spezifische Sorption von Zn^{2+} , wie sie auch für andere Schwermetalle in Böden vielfach nachgewiesen worden ist (z. B. TILLER et al. 1984, NAIDU et al. 1997). Eine graphische Analyse der 7 min-Austauschisotherme (AhBt, Frankenforst) dient als weiterer Beleg für die spezifische Zn^{2+} -Sorption in diesem binären Zn^{2+} - Ca^{2+} -System: Würde die Zn-Äquivalentfraktion in der Lösung oberhalb des experimentellen Bereichs kontinuierlich ansteigen, so würde die Austauschisotherme bei $E_{\text{Zn}} = 1$, wenn ausschließlich Zn^{2+} in der Lösung und damit auch am Austauscher vorliegt, die 1:1-Linie berühren. Die Kurve muß daher im weiteren Verlauf zunächst einen Wendepunkt erreichen und die vollständige Kurve einen sigmoidalen Verlauf annehmen. Solche Austauschisothermen weichen von den durchgehend konvexen oder konkaven Austauschisothermen rein unspezifisch wechselwirkender Kationenpaare ab, für die eine weitgehend konstante Selektivität des Austauschers besteht. Sigmoidale Austauschisothermen sind in der Literatur für den Austausch von Metallen mehrfach belegt (ESCUDEY und GALINDO 1988, RHUE und MANSELL 1988, DUFEY und DELVAUX 1989). DUFEY und DELVAUX (1989) erklären einen solchen Verlauf ebenfalls mit der Existenz von Bindungsstellen unterschiedlicher Selektivität. Diese Überlegungen werden gestützt durch Berechnungen von BARRER und KLINOWSKI (1971), die für den Austausch von Kationen an Sorbenten mit Bindungsstellen unterschiedlicher Selektivitäten sigmoidale Kurvenverläufe erhalten.

Für beide Bodenproben läßt sich mit steigender Adsorptionsdauer (8 h, 512 h) eine deutliche Zunahme der Äquivalentfraktion des adsorbierten Zn^{2+} bei konstanter Zn-Äquivalentfraktion in der Lösung feststellen, wobei die Zunahme für die Bodenprobe mit dem höheren pH-Wert (Ap, Eendenich) stärker ausfällt. Offensichtlich wird für die Sorption von Zn^{2+} mit steigender Reaktionszeit eine größere Anzahl spezifischer Zn^{2+} -Sorptionsplätze zur Verfügung gestellt. Die Verlagerung der Austauschisothermen in den Bereich präferentieller Zn^{2+} -Adsorption kann dabei als Folge einer selektiven und diffusionskontrollierten Belegung zusätzlicher Zn^{2+} -Bindungsplätze an inneren Partikeloberflächen

interpretiert werden. Diese Ansicht wird durch die experimentellen Ergebnisse zum Ad- und Desorptionsverhalten von Zn^{2+} und Ca^{2+} sowie umfangreiche Studien anderer Autoren zum Sorptionsverhalten von Schwermetallen unterstützt (GERTH und BRÜMMER 1983, BRUEMMER et al 1986, 1988, FISCHER und BRÜMMER 1997, FISCHER et al. 1998, STRAWN et al. 1998, FISCHER 2000, TRIVEDI und AXE 2000, LIU et al. 2001, SCHEINOST et al. 2001).

Zeitlicher Verlauf der Zink-Adsorption

Nach CRANK (1979) besteht für den Fall der Stoffdiffusion in Partikel mit stabförmiger Geometrie bei konstanter Lösungskonzentration eine lineare Beziehung zwischen der adsorbierten Menge und der Quadratwurzel der Reaktionszeit. Dieser Zusammenhang wurde für die zeitgesteuerte Adsorption von Schwermetallen in Bodenproben und synthetischen Oxiden oft beobachtet und für die graphische Auswertung verwendet (BRUEMMER et al. 1988, KOOKANA et al. 1994, KEPPLER 1999, SPANG 2000, TRIVEDI und AXE 2000). Dabei können allerdings die kontinuierlich abnehmenden Lösungskonzentrationen im geschlossenen Batchexperiment Abweichungen vom idealen Kurvenverlauf herbeiführen und eine Unterteilung in lineare Abschnitte notwendig machen. Hierin kommt jedoch auch zum Ausdruck, daß ein ideales lineares Sorptionsverhalten für heterogene Substanzen wie Bodenmaterial aufgrund der variablen Porenraumstruktur nicht zu erwarten ist. Eine graphische Auswertung solcher Versuchsergebnisse kann daher nur unter Berücksichtigung der spezifischen Randbedingungen vorgenommen werden.

In Abb. 15 (S. 86) ist der zeitliche Verlauf der relativen Zn^{2+} -Sorptions bei Zugabe von zwei Zn^{2+} -Konzentrationen (0.07 und $0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) in 2 mM beziehungsweise 50 mM Ca^{2+} -Hintergrundlösung dargestellt. Dabei wird der Einfluß der Ca^{2+} -Hintergrundkonzentration auf die spontane Zn^{2+} -Adsorption deutlich. Während in 2 mM Ca^{2+} -Hintergrundlösung nach 7 min bereits 84% (Ap, Eendenich) beziehungsweise 68% (AhBt, Frankenforst) einer Zn^{2+} -Gabe von $0.07 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ adsorbiert werden, sind davon in 50 mM Ca^{2+} -Lösung zum gleichen Zeitpunkt lediglich 20% bzw. 13% gebunden. Bei höheren Zn^{2+} -Zugabemengen ($0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) sinkt der Anteil des spontan sorbierten Zn^{2+} von

66 % bzw. 55 % in 2 mM Ca^{2+} -Lösung auf 9 % bzw. 4 % in 50 mM Ca^{2+} -Lösung. Der große Einfluß der Ca^{2+} -Konzentration auf die Zn^{2+} -Adsorption beruht auf der Konkurrenz beider Kationen um spontan zugängliche, unspezifische Austauschplätze an äußeren Oberflächen (vgl. Abb. 14, S. 83).

Sowohl bei geringer (2 mM Ca^{2+}) als auch bei hoher (50 mM Ca^{2+}) Hintergrundkonzentration kommt es im Anschluß an die spontane Reaktion zu einer zeitgesteuerten Zunahme der Zn^{2+} -Sorptions. Diese findet bei kleinen sorbierten Fraktionen von Zn^{2+} in stärkerem Ausmaß statt als bei großen; zudem zeigt die Ap-Probe (Endenich) mit dem höheren pH-Wert bei niedriger und hoher Ca^{2+} -Hintergrundkonzentration eine stärkere Zunahme der sorbierten Zn^{2+} -Fraktion als die AhBt-Probe (Frankenforst).

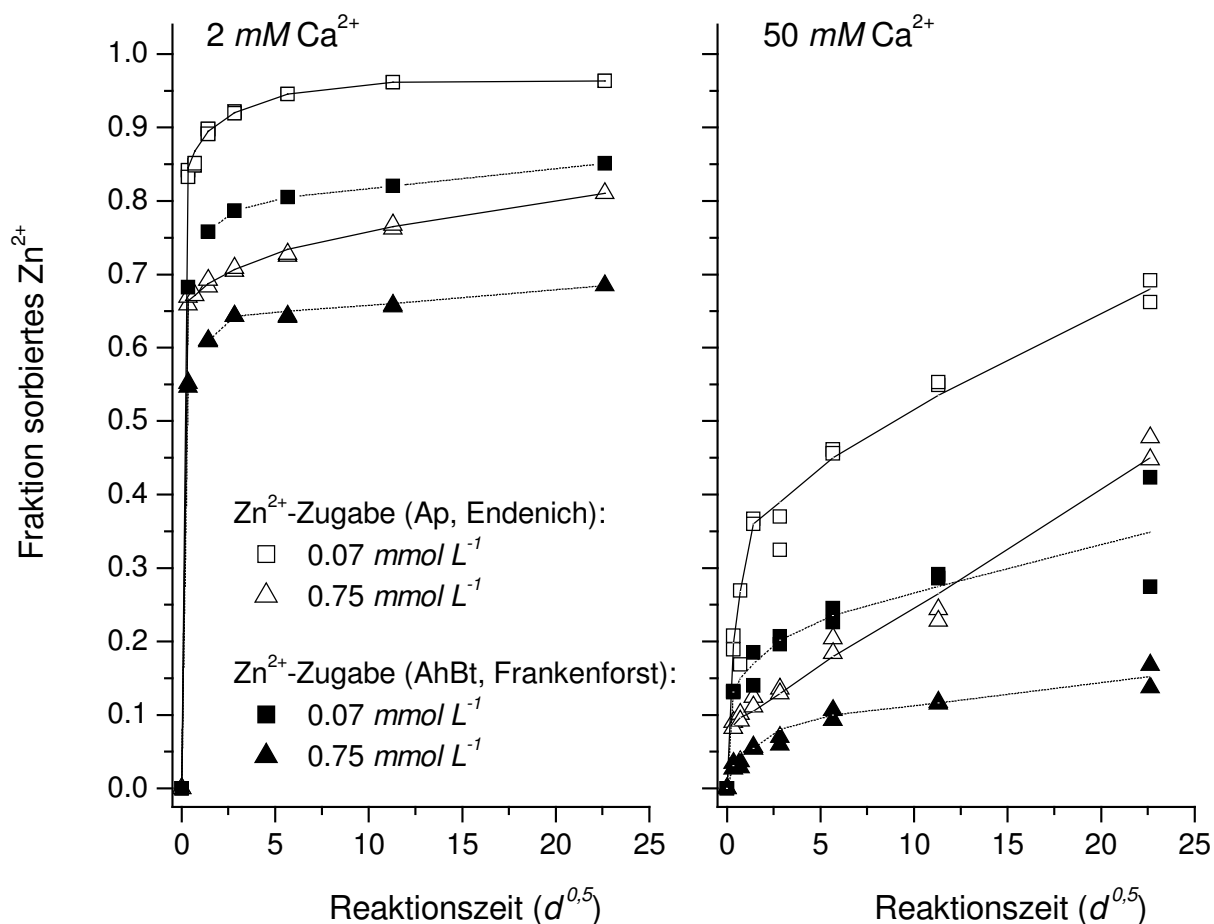


Abb. 15 Zeitlicher Verlauf der relativen Zn^{2+} -Sorptions bei Zugabe von zwei Zn^{2+} -Konzentrationen (0.07 und 0.75 mmol·L⁻¹) in 2 mM bzw. 50 mM Ca^{2+} -Hintergrundlösung (Ap, Endenich, pH 5.1 und AhBt, Frankenforst, pH 4.5), angegeben als Fraktion des sorbierten am maximal sorbierbaren Zn^{2+}

Nach der kürzesten Adsorptionszeit von sieben Minuten sind sowohl bei der niedrigsten ($0.07 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) als auch der höchsten verwendeten Zn^{2+} -Zugabekonzentration ($0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) die desorbierbaren Gehalte am größten; es verbleibt jedoch auch nach sieben Minuten Adsorptionszeit trotz mehrmaliger Extraktion stets adsorbiertes Zn^{2+} am Austauscher. In Tab. 4 sind die im Versuch nach sieben Minuten Adsorptionszeit und dreimaliger Extraktion mit 1 M NH_4OAc (pH 6) nicht desorbierbaren Zn^{2+} -Gehalte für alle verwendeten Ca^{2+} -Hintergrundlösungen und beide Bodenproben aufgeführt.

Weiterhin zeigt Abb. 16, daß mit zunehmender Reaktionszeit trotz der höheren Gesamtadsorption beziehungsweise der sinkenden Lösungskonzentration von Zn^{2+} (Abb. 16, kleine Abb.) der an äußeren Oberflächen gebundenen Anteil abnimmt. Während nach 7 min Adsorptionszeit und einer Zugabe von $0.07 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Zn^{2+} etwa 80 % der adsorbierten Menge durch dreimalige Extraktion mit NH_4OAc desorbiert werden können, sind es nach 512 h Adsorption weniger als 40 %. Die Abnahme der Extrahierbarkeit von Zn^{2+} deutet auf eine zunehmend festere Bindung beziehungsweise auf Diffusion von Zn^{2+} in das Partikelinnere hin. Der Anteil des an äußeren Oberflächen adsorbierten Ca^{2+} bleibt hingegen ebenso wie die gesamte adsorbierte Ca-Menge über die Zeit annähernd konstant und kann durch drei Extraktionen mit NH_4OAc nahezu vollständig desorbiert werden. Weitere zwei Extraktionen lieferten keine weiteren nennenswerten Ca^{2+} -Mengen.

Tab. 4 Im Batchversuch nach sieben Minuten Adsorptionszeit (Zn^{2+} -Zugabekonzentrationen von 0.07 bis $0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) und dreimaliger Desorption mit 1 M NH_4OAc (pH 6) nicht desorbierbare Zn^{2+} -Gehalte; Minima und Maxima sowie prozentuale Anteile der desorbierten Mengen von den nach sieben Minuten sorbierten Gesamtgehalten; Ergebnisse von zwei Parallelen pro Zn^{2+} -Konzentration

	Ap, Endenich (pH 5.1)		AhBt, Frankenforst (pH 4.5)	
	Min. - Max. ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	%	Min. - Max. ($\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	%
2 mM Ca^{2+}	0.041 - 0.214	78.4 - 98.4	0.002 - 0.052	78.9 - 99.9
10 mM Ca^{2+}	0.060 - 0.326	76.5 - 88.1	0.050 - 0.164	66.9 - 90.6
50 mM Ca^{2+}	0.002 - 0.043	73.5 - 99.3	0.002 - 0.029	49.2 - 100.9

Diese Ergebnisse stimmen mit Literaturangaben überein. KEPPLER und BRÜMMER (1998) sowie MA und UREN (1998) untersuchten nach einer Zugabe von Zn^{2+} dessen Bindungsformen in Böden. Sie fanden dabei ebenfalls eine mit der Zeit abnehmende Extrahierbarkeit der austauschbaren sowie der an externen Oberflächen spezifisch sorbierten Fraktion, während die in amorphen und kristallinen Fe-Oxiden gebundenen Zn-Anteile zunahmen. Die Autoren interpretierten die Ergebnisse mit Diffusionsvorgängen von Zn^{2+} in das Partikelinnere hinein. Das Extraktionsverfahren ist damit offensichtlich geeignet, um die an äußeren Oberflächen adsorbierten Kationen zum größten Teil zu erfassen, auch wenn geringe Mengen Zn^{2+} sogar bei einer Adsorptionszeit von nur sieben Minuten (Tab. 4) nicht extrahierbar sind. Dies ist bei der im folgenden Kapitel vorgenommenen Validierung der Sorptionsmodellierung mit Hilfe dieser Extraktionsergebnisse zu berücksichtigen.

Die Ergebnisse der Desorptionsexperimente stützen die Annahme, daß im Falle von Zn^{2+} langsam ablaufende Diffusionsprozesse von den äußeren Oberflächen in Aggregate und Partikel hinein stattfinden, die für die zunehmende Sorptionshysterese verantwortlich sind. Die Ca-Adsorption wird durch Diffusionsprozesse hingegen nicht nachweislich beeinflusst.

4.1.1.2 Modellierungsergebnisse

Die experimentellen Ergebnisse zur Ad- und Desorption von Zn^{2+} lassen die quantitative Bedeutung diffusionsgesteuerter Sorptionsprozesse in Böden erkennen. Für die folgende numerische Auswertung der Versuchsdaten aus den Batchversuchen stehen die in Kap. 2.1 genannten Modellansätze zur Verfügung, wobei sich die kompletten Modelle erst aus der Kombination von Gleichungen zur Beschreibung spontaner Sorption und zeitgesteuerter Diffusion ergeben.

Im betrachteten Zn^{2+} - Ca^{2+} -System konnten experimentell ein spontaner Kationenaustausch und eine spezifische Zn^{2+} -Sorption sowie eine langsame Festkörperdiffusion diagnostiziert werden. Für die Auswertung stehen unvollständige und vollständige Modelle (Tab. 5, S. 90; siehe Kap. 2.1.4) zur Verfügung. Für das untersuchte System scheinen unvollständige Modelle aus

mehreren Gründen jedoch nicht geeignet. Die Beschreibung des Systemverhaltens nur eines einzelnen Elementes mit Langmuir-, Freundlich- oder Henry-Isotherme läßt keine Aussagen über die Funktion der anderen an den Sorptionsreaktionen beteiligten Kationen zu und bleibt so im Informationsgehalt hinter den Kationenaustauschgleichungen zurück. Bei der erweiterten Freundlich-Isotherme werden für die Modellierung der Zn^{2+} -Lösungskonzentration und der Verteilung auf die verschiedenen Sorptionsräume zudem Informationen über die Konzentration weiterer Stoffe während des gesamten Versuchs- beziehungsweise Prognosezeitraumes benötigt. Die Verwendung unvollständiger Modelle ist auch nicht wegen einer eventuell geringeren Anzahl an Parametern gerechtfertigt: Nur die Henry-Isotherme kommt mit einem Schätzparameter aus, Langmuir- und Freundlich-Isotherme benötigen zwei, die erweiterte Freundlich, je nach Anzahl der berücksichtigten Spezies, drei, vier oder fünf Parameter. Würde das Modell mit der erweiterten Freundlich-Isotherme um eine Isotherme zur Bestimmung der Ca^{2+} -Sorptions ergänzt werden, würde sich auch die Zahl der zu schätzenden Parameter verdoppeln. Das Problem, daß alle Lösungskonzentrationen zu jedem Zeitpunkt bekannt sein müssen, bliebe dennoch bestehen. Demgegenüber beschreiben Modelle mit Kationenaustauschgleichungen die extern sorbierten Mengen von Zn^{2+} und Ca^{2+} in dem untersuchten binären Zn^{2+} - Ca^{2+} -System mit einem (Gaines-Thomas) oder zwei freien Parametern (Rothmund-Kornfeld, erweiterte Gaines-Thomas) anhand der Startwerte für jeden beliebigen Zeitpunkt nach Versuchsbeginn. Im folgenden werden daher nur die vollständigen Modelle zur Auswertung der experimentellen Daten aus dem untersuchten binären Zn^{2+} - Ca^{2+} -System herangezogen.

Tab. 5 Übersicht über die zur Modellierung der spontanen Sorption verfügbaren Sorptions- und Austauschisothermen

Unvollständige Modelle	Vollständige Modelle
<i>Langmuir</i> (Gl. 2.5; S. 9)	<i>Gaines-Thomas</i> (Gl. 2.20; S. 14)
<i>Freundlich</i> (Gl. 2.6; S. 10)	<i>Rothmund-Kornfeld</i> (Gl. 2.21; S. 14)
<i>Henry</i> (Gl. 2.7; S. 10)	<i>Erweiterte Gaines-Thomas</i> (Gl. 2.34; S. 19)
<i>Erweiterte Freundl.</i> (Gl. 2.8; S. 10)	

Kationenaustausch und spezifische Sorption (Vollständige Modelle)

In Abb. 17 sind die modellierten Austauschisothermen für die spontane Sorption von Zn^{2+} in Abhängigkeit von den Ca^{2+} -Hintergrundkonzentrationen für zwei Bodenproben (Eendenich, Frankenforst) dargestellt. Die in der Abbildung aufgeführten Meßwerte entstanden nach 7-minütiger Reaktionszeit und entsprechen somit näherungsweise den Werten für die spontane Sorption an äußeren Oberflächen. Die Ermittlung der Gaines-Thomas-, der Rothmund-Kornfeld- und der erweiterten Gaines-Thomas-Austauschisotherme erfolgte jedoch durch Anpassung des jeweiligen Modells (Kationenaustausch mit nachfolgender Diffusion in Zylinder) an die *vollständigen* Datensätze mit fünf Zn^{2+} - und drei Ca^{2+} -Zugabekonzentrationen sowie sieben Reaktionszeiten. Da die Meßwerte selbst in die Anpassungsprozedur eingegangen sind, können sie nicht zur Validierung verwendet werden; sie ermöglichen jedoch eine Plausibilitätskontrolle der Simulationsergebnisse.

Konzeptionell sind alle Modelle in der Lage, neben der Diffusion in Zylinder den spontanen Kationenaustausch zu beschreiben. Die Rothmund-Kornfeld und die erweiterte Gaines-Thomas-Isotherme berücksichtigen daneben noch die spezifische Sorption an äußeren Oberflächen, ein Prozeß, der zwar experimentell erkannt, in seinem Umfang anhand der vorliegenden Versuchsergebnisse jedoch nicht ohne weiteres abgeschätzt werden kann. Zunächst werden daher Anpassungen der Daten mit allen drei Modellen vorgenommen. Die Anpassungsgüte kann dann Informationen darüber geben, ob auf eine Berücksichtigung der spezifischen Adsorption im Modell verzichtet werden kann oder ob dadurch eine deutliche Verbesserung der Modellanpassung möglich ist.

Wie anhand von Abb. 17 und Tab. 6 (S. 94) zu erkennen ist, sind trotz bestehender Unterschiede in der Güte der Anpassung alle drei verwendeten Modellansätze prinzipiell in der Lage, die Sorption von Zn^{2+} für den gesamten Konzentrationsbereich von Zn^{2+} und Ca^{2+} in beiden Bodenmaterialien gut zu beschreiben. Die geschätzten Standardabweichungen der Zn-Lösungskonzentrationen liegen bei Verwendung des vollständigen Datensatzes je nach Austauschisotherme zwischen 0.0274 und 0.0367 $mmol \cdot L^{-1}$ (Ap, Eendenich) sowie 0.0217 und 0.0279 $mmol \cdot L^{-1}$ (AhBt, Frankenforst).

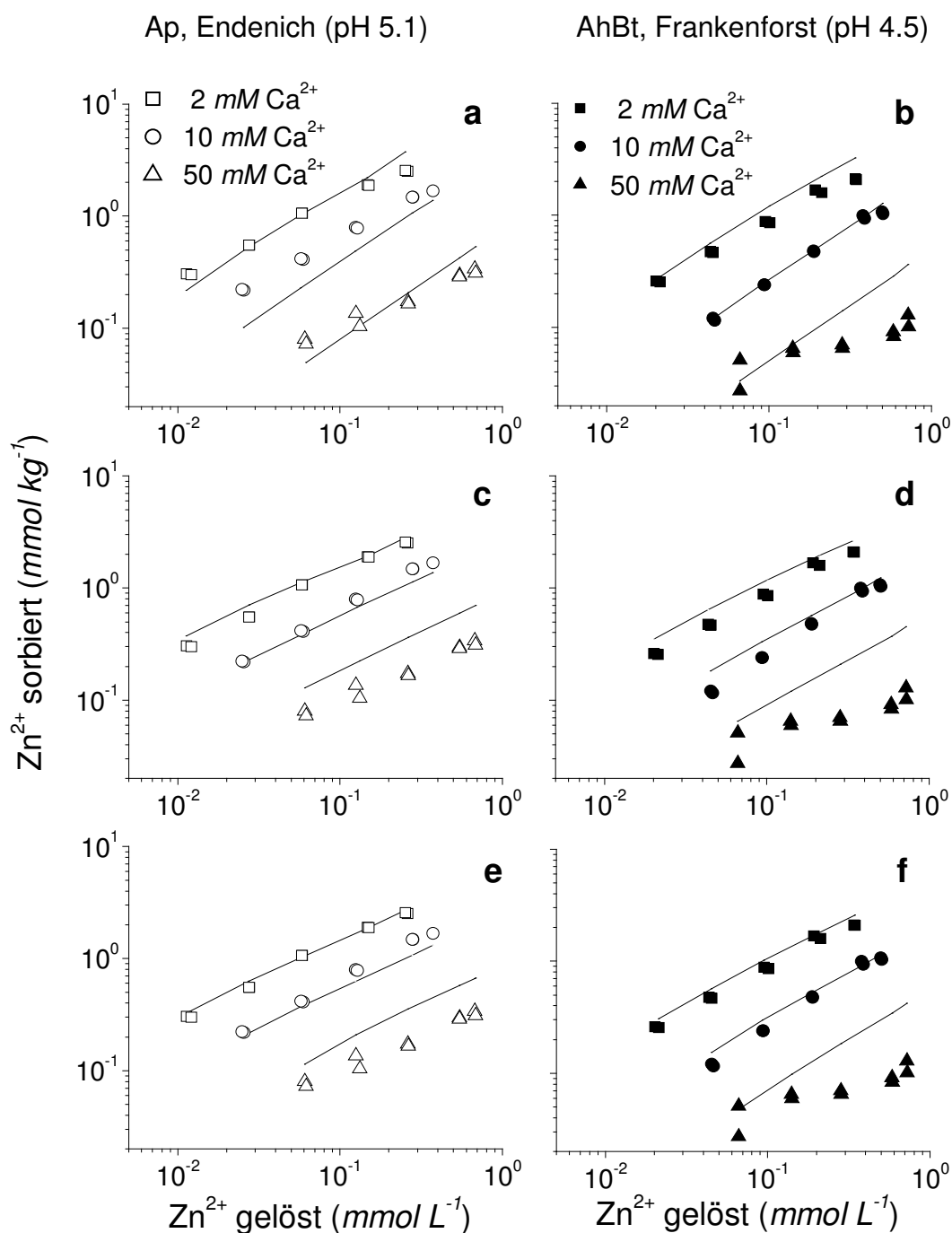


Abb. 17 Austauschisothermen für die spontane Sorption von Zn^{2+} in 2 mM, 10 mM und 50 mM Ca^{2+} -Hintergrundlösung an zwei Bodenproben (Ap, Eendenich: Abb. a,c,e; AhBt, Frankenforst: Abb. b,d,f). Die Meßwerte entstanden nach 7-minütiger Reaktionszeit. Die Austauschisothermen wurden durch Anpassung des Modells an die vollständigen Datensätze erstellt (fünf Zn^{2+} - und drei Ca^{2+} -Zugabekonzentrationen, sieben Reaktionszeiten) unter Verwendung der Gaines-Thomas- (Abb. a,b), der Rothmund-Kornfeld- (Abb. c,d) und der erweiterten Gaines-Thomas-Isotherme (Abb. e,f) mit nachfolgender Diffusion in Zylinder (siehe Tab. 6, S. 94)

Die geschätzten Standardabweichungen sind trotz der in Abb. 17 erkennbaren Abweichungen von Meßwerten und Modellergebnis als niedrig einzuschätzen, insbesondere, da die Eingangsdatensätze einen weiten Bereich der Zn^{2+} - und Ca^{2+} -Konzentration sowie der Reaktionszeiten abdecken und dem Modell nur zwei beziehungsweise drei frei schätzbare Parameter für die Anpassung zur Verfügung stehen – K_{ZnCa} und D_S für alle Austauschisothermen sowie α nur für die Rothmund-Kornfeld- und L_T nur für die erweiterte Gaines-Thomas-Isotherme (Tab. 6). Während die Gaines-Thomas-Isotherme dabei eine etwas schlechtere Anpassung als die Rothmund-Kornfeld und die erweiterte Gaines-Thomas-Isotherme liefert, die explizite Berücksichtigung der spezifischen Sorption im vorliegenden Fall also angezeigt scheint, sind die Unterschiede zwischen den beiden anderen Austauschisothermen nicht so groß, als daß eine von ihnen sich allein auf Grund des Kriteriums der Anpassungsgüte vor der anderen auszeichnet.

Auch ein Vergleich der Validierungsergebnisse in Tab. 8 (S. 107) hilft hier nicht weiter: Wie bei der Anpassung der Meßdaten (Abb. 17 und Tab. 6) scheidet die Gaines-Thomas-Isotherme vorzeitig aus der Betrachtung aus. Die Rothmund-Kornfeld-Isotherme liefert die besten Ergebnisse; nur wenig schlechter sind die der erweiterten Gaines-Thomas-Isotherme. Da die letzten beiden Modellansätze mit der gleichen Anzahl an Freiheitsgraden auskommen, ist die Entscheidung über die Eignung der Modelle zur Beschreibung und Prognose des Sorptionsverhaltens von Zn^{2+} und Ca^{2+} anhand der Gleichungen 2.21 (S. 14) beziehungsweise 2.34 (S. 19) zu treffen. Die erweiterte Gaines-Thomas- bietet gegenüber der Rothmund-Kornfeld-Isotherme den zweifachen Vorteil, daß sie die spezifische Sorption explizit mit einer kompetitiven Langmuir-Isotherme erfaßt und sich in beiden Termen, sowohl für den Kationenaustausch als auch für die spezifische Sorption, aus dem Massenwirkungsgesetz herleiten läßt. Die Rothmund-Kornfeld-Isotherme beinhaltet dagegen keine separate Formulierung für die spezifische Sorption; vielmehr wird sie gemeinsam mit dem unspezifischen Kationenaustausch durch empirische Austauschparameter beschrieben. Die erweiterte Gaines-Thomas-Isotherme kann daher vor allem für ein auf physikalisch-chemischen Grundlagen basierendes Modell als die zur Beschreibung des Zn^{2+} - Ca^{2+} -Austauschs geeig-

netzte der zur Verfügung stehenden Isothermengleichungen angesehen werden. Bevor im folgenden näher auf die Modellierungsergebnisse speziell bei Verwendung der erweiterten Gaines-Thomas-Isotherme eingegangen wird, sollen zunächst die geschätzten Austauschkoefizienten aller drei Isothermen kritisch betrachtet werden.

Tab. 6 Ergebnisse und geschätzte Standardabweichungen σ_{Zn} der Parameterschätzung zur kompetitiven Sorption und Diffusion von Zn^{2+} in zwei Bodenproben (Ap, Eendenich und AhBt, Frankenforst, pH 5.1 und 4.5). Gaines-Thomas-, Rothmund-Kornfeld- und erweiterte Gaines-Thomas-Isotherme beschreiben alternativ den spontanen Kationenaustausch von Zn^{2+} und Ca^{2+} . Für die Modellierung der Diffusion wird eine zylinderförmige Porenraumgeometrie angenommen. Die verwendeten Datensätze umfassen fünf Zn^{2+} - und drei Ca^{2+} -Konzentrationen (0.07 bis 0.75 mmol·L⁻¹ Zn^{2+} ; 2 bis 50 mM Ca^{2+} -Hintergrundlösung) sowie sieben Reaktionszeiten (7 min bis 512 h)

Isotherme für homovalenten Kationenaustausch	K_{ZnCa}^a (-)	L_J^b (mmol _c ·kg ⁻¹)	α^c (-)	D_S^d (d ⁻¹)	D_{eff}^e (cm ² ·s ⁻¹)	σ_{Zn}^f (mmol·L ⁻¹)
<i>Ap, Eendenich (pH 5.1)</i>						
Gaines-Thomas	2.12	-	1	2.2·10 ⁻⁴	6.6·10 ⁻²¹	0.037
Rothmund-Kornfeld	0.59	-	0.65	7.9·10 ⁻⁵	2.3·10 ⁻²¹	0.027
Erweiterte Gaines-Thomas	1.10	0.62	-	8.4·10 ⁻⁵	2.5·10 ⁻²¹	0.029
<i>AhBt, Frankenforst (pH 4.5)</i>						
Gaines-Thomas	1.01	-	1	9.9·10 ⁻⁶	2.9·10 ⁻²²	0.028
Rothmund-Kornfeld	0.44	-	0.75	7.5·10 ⁻⁶	2.2·10 ⁻²²	0.022
Erweiterte Gaines-Thomas	0.46	0.94	-	7.6·10 ⁻⁶	2.2·10 ⁻²²	0.022

^a Zn^{2+} - Ca^{2+} -Austauschkoefizient; ^b geschätzte Anzahl spezifischer Sorptionsplätze; dimensionslose spezifische Sorptionskoefizienten K_{Zn} und K_{Ca} der erweiterten Gaines-Thomas-Isotherme (Gl. 2.34, S. 19) wurden vor der Parameterschätzung auf $K_{Zn} = 200$, $K_{Ca} = 1$ (Ap, Eendenich) und $K_{Zn} = 50$, $K_{Ca} = 1$ (AhBt, Frankenforst) festgesetzt; ^c empirischer Sorptionskoefizient; für die einfache Gaines-Thomas-Isotherme wurde $\alpha = 1$ festgesetzt; ^d scheinbarer Diffusionskoefizient; ^e effektiver Diffusionskoefizient: $D_{eff} \sim (D_S \cdot a^2) / 86400$, wobei a der charakteristische Radius 1.6·10⁻⁶ cm eines bodentypischen Goethitpartikels ist (STRAUSS et al. 1997); ^f geschätzte Standardabweichung der Zn^{2+} -Meßwerte

WADA und ABD-ELFATTAH (1979) und ABD-ELFATTAH und WADA (1981) haben die Adsorption von Zn^{2+} und anderen Schwermetallen (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+}) an unbehandeltem und Ca^{2+} -konditioniertem Bodenmaterial unterschiedlichen Stoffbestandes untersucht und Austauschkoefizienten aufgestellt. Sie fanden dabei heraus, daß der Koeffizient K_{MeCa} nicht über alle Schwermetallkonzentrationen konstant ist, sondern in hohem Maße vom Grad der Sättigung der Austauschplätze abhängt. Dabei nimmt der Zn^{2+} - Ca^{2+} -Austauschkoefizient K_{ZnCa} für unbehandeltes wie auch behandeltes Probenmaterial mit zunehmender Zn-Austauscherbelegung um teilweise mehrere Zehnerpotenzen ab. Die Ursache dafür wird in der Existenz von Bindungsstellen unterschiedlicher Selektivität für Zn^{2+} gesehen. Bei niedrigen Lösungskonzentrationen werden zunächst hochselektive Bindungsplätze abgesättigt, während bei steigender Konzentration vermehrt geringer selektive Bindungsstellen am Kationenaustausch teilnehmen. Dies berichten auch TILLER et al. (1984). HINZ und SELIM (1994) stellen ebenfalls fest, daß ein Anstieg der Oberflächenbelegung mit Zn^{2+} zu einer Abnahme der Austauschkoefizienten führt. Eine variable Gestaltung dieser Koeffizienten wird daher häufig vorgenommen (z. B. HARMSEN 1977, MANSELL et al. 1988). Weiterhin haben Zusammensetzung und pH-Wert des Austauschermaterials im Boden großen Einfluß auf die Höhe des Austauschkoefizienten (WADA und ABD-ELFATTAH 1979, ABD-ELFATTAH und WADA 1981, TILLER et al. 1984; Tab. 6). NAIDU et al. (1994, 1997) stellen den Einfluß der Ionenstärke auf die Oberflächenladung des Austauschers heraus und betonen deren Bedeutung für die Sorption von Schwermetallen. Die Vielzahl der experimentellen Einflußmöglichkeiten auf den Austauschkoefizienten und dessen große Variabilität zeigt, daß ein Vergleich von Austauschkoefizienten, die unter unterschiedlichen experimentellen Bedingungen (Probenmaterial, pH, Konzentrationsbereich, Hintergrundelektrolyt, etc.) gewonnen wurden, nur sehr eingeschränkt möglich ist. Dennoch ergibt ein Vergleich der errechneten Zn-Ca-Austauschkoefizienten (Tab. 6) mit Werten verschiedener Autoren (Tab. 7) eine weitgehende Übereinstimmung. Lediglich ABD ELFATTAH und WADA (1979) fanden zum Teil deutlich höhere Werte.

Aufgrund der besonderen Eignung der erweiterten Gaines-Thomas-Isotherme für die Modellierung der diffusionsgesteuerten Sorption von Zn^{2+} wird im folgenden auf die unter Verwendung dieser Austauschisotherme erhaltenen Modellierungsergebnisse näher eingegangen.

Tab. 7 Austauschkoeffizienten für den Zn^{2+} - Ca^{2+} -Austausch in Bodenmaterial unterschiedlichen Stoffbestandes (Literaturangaben)

I. Zn^{2+} - Ca^{2+} -Austauschkoeffizient (Gaines-Thomas)

<i>Probenmaterial</i>	<i>pH</i>	<i>K_{ZnCa}</i>	<i>Autor</i>
Andosol	7.0	100-1200	ABD ELFATTAH und WADA (1979)
“	5.8	2 - 18	“
Oxisol ^{1,2}	7.6 (6.5)	460 (6.5)	“
Gray Lowland Soil ^{1,2}	6.6 (4.6)	9 (k.A.)	“
Chernozem ^{1,2}	6.3 (6.3)	k.A. (2.1)	“
Udalf (Parabraunerde), < 2 μm , 0 - 30 cm^3	5	11 (3.7)	TILLER et al. (1984)
“	6	81 (17)	“
“	7	1600 (510)	“
Udalf (Parabraunerde), < 2 μm , 30 - 50 cm^3	5	7.4 (2.4)	“
“	6	38 (8.0)	“
“	7	1200 (600)	“
Aquod (Podsol), < 2 μm , 50-60 cm^3	5	16 (6.2)	“
“	6	640 (65)	“
“	7	5600 (1200)	“
Thermic Aquic Fragiudalf	6.6	1.418	HINZ und SELIM (1994)
Mesic Typ. Udipsamment	5.3	0.968	“
Winsum clay soil	6.3	1 - >2	BRUGGENWERT und KAMPHORST (1979)

II. Zn^{2+} - Ca^{2+} -Austauschkoeffizient (Erweiterte Gaines-Thomas)

<i>Probenmaterial</i>	<i>pH</i>	<i>K_{ZnCa}¹</i>	<i>L_T (mol_c·kg⁻¹)</i>	<i>Autor</i>
Aquic Dystric Eutrochrept	4.6	0.5	2.0	VOEGELIN et al. (2001a)

Tab. 7 Fortsetzung

III. Zn²⁺-Ca²⁺-Austauschkoeffizient (Rothmund-Kornfeld)

<i>Probenmaterial</i>	<i>pH</i>	<i>K_{ZnCa}</i>	<i>α</i>	<i>Autor</i>
Thermic Aquic Fragiudalf	6.6	1.484	0.717	HINZ und SELIM (1994)
Mesic Typ. Udipsamment	5.3	0.929	0.569	“

¹ Werte für Ca²⁺-konditioniertes (in Klammern: unkonditioniertes) Bodenmaterial

² Austauschkoefizienten für 20 % Zn²⁺-Austauscherbelegung

³ Austauschkoefizienten für 2 % Zn²⁺-Austauscherbelegung (in Klammern: 20 %)

In Abb. 18 ist die mit der erweiterten Gaines-Thomas-Isotherme geschätzte Belegung der spezifischen Sorptionsplätze an äußeren Oberflächen von Bodenmaterial aus dem Ap-Horizont (Endenich) in Abhängigkeit von den Zn- und Ca-Lösungskonzentrationen dargestellt (Parameter in Tab. 6, S. 94). Das Sorptionsmaximum wurde auf $0.62 \text{ mmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$ geschätzt. Der Grad der Spezifität für Zn²⁺ beziehungsweise Ca²⁺ hängt dabei von den Parametern K_{Zn} und K_{Ca} ab (Gl. 2.34, S. 19). Es wird zunächst deutlich, daß mit steigender Zn-Lösungskonzentration die Menge des spezifisch sorbierten Zn²⁺ zunimmt, diese Zunahme allerdings immer geringer ausfällt, bis das Sorptionsmaximum an spezifischen Sorptionsplätzen erreicht ist und alle Plätze mit Zn²⁺ belegt sind. Die mit Ca²⁺ besetzten sowie die protonierten Sorptionsplätze nehmen dementsprechend ab. Eine Zunahme der Ca²⁺-Hintergrundkonzentration bewirkt durch eine stärkere Konkurrenz um die Sorptionsplätze höhere sorbierte Ca²⁺-Anteile an den spezifischen Bindungsplätzen; gleichzeitig nimmt die Anzahl protonierter Sorptionsplätze ab. Eine nahezu vollständige Belegung der spezifischen Sorptionsplätze mit Zn²⁺ ist bei einer 2 mM Ca²⁺-Hintergrundlösung für eine Zn²⁺-Lösungskonzentration von $>1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ gegeben, bei 50 mM Ca²⁺-Konzentration erst bei $>10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Für die Probe aus dem AhBt-Horizont (Frankenforst) wurden als Kapazität der spezifischen Sorptionsplätze $0.94 \text{ mmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$ geschätzt (Tab. 6, 94). Die angegebenen Werte für L_T entsprechen 1.4 (Endenich) bzw. 1.5 % der effektiven Kationenaustauschkapazität (Frankenforst). VOEGELIN et al. (2001a) errechnen mit der gleichen Austauschisotherme für Bodenmaterial (Aquic Dystric Eutrochrept, pH 4.6) eine spezifische Sorptionskapazität von $2 \text{ mmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$ (3 % der effektiven KAK). In Untersuchungen zur spezifischen Sorption von Schwerme-

tallen an der Tonfraktion verschiedener Bodenproben fanden TILLER et al. (1984) bei einer Zn^{2+} -Belegung der Austauschere (Parabraunerde, pH 5) von 2 % einen spezifisch sorbierten Anteil von 38 % des sorbierten Zn^{2+} , was einer Ladungssumme von $4 \text{ mmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$ (0.76 % der KAK) entspricht. MA und UREN (1998) untersuchten die Bindungsformen von zugesetztem Zn^{2+} in Böden und fanden bei Zugabe einer 0.6 mM Zn^{2+} -Lösung (Kalkee soil, pH 8.5) 53 % des adsorbierten Zn^{2+} in spezifischer Bindung vor ($0.4 \text{ mmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$). Die mit OOSDIT geschätzten Werte stimmen somit gut mit Literaturangaben überein.

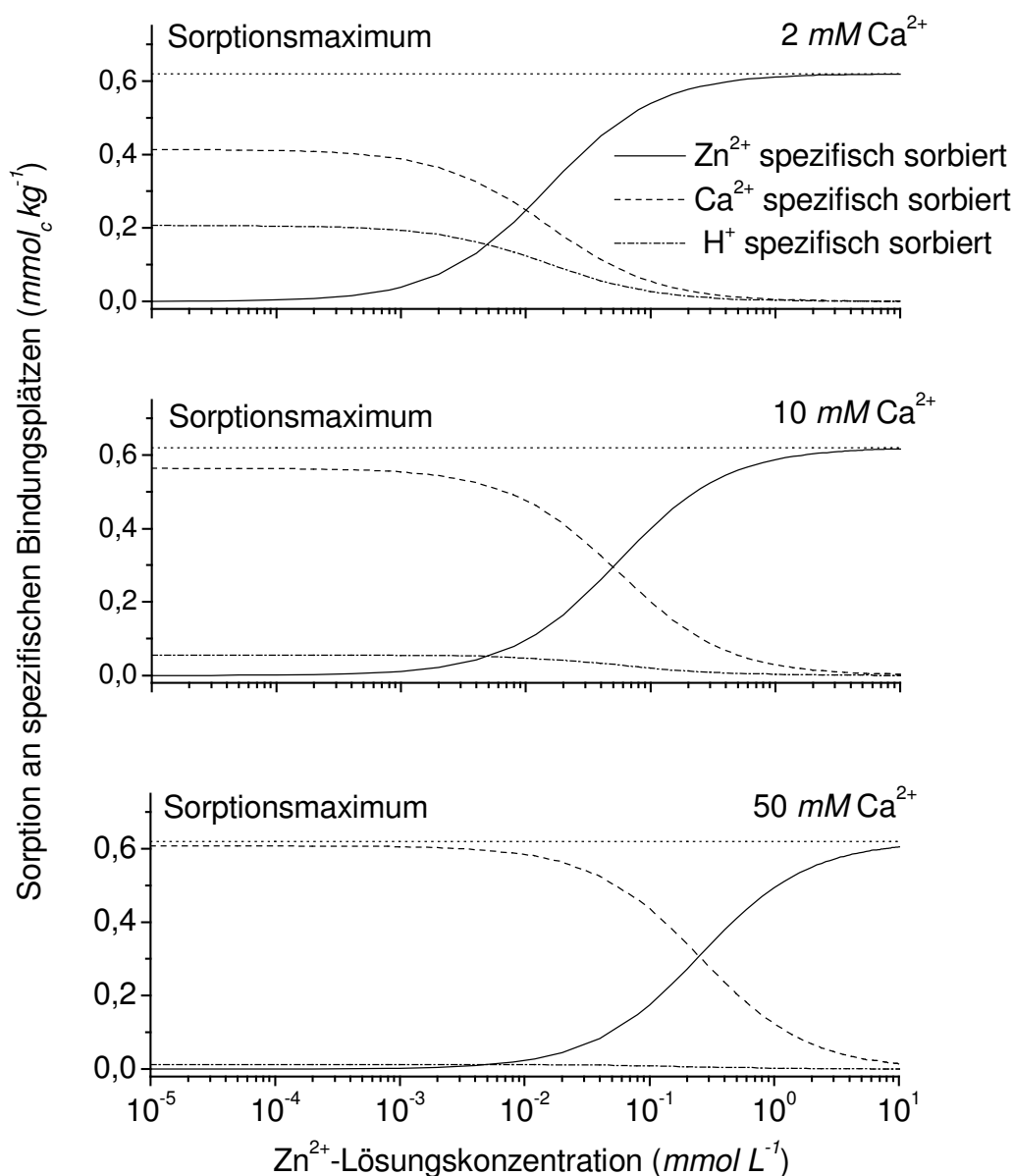


Abb. 18 Mit der erweiterten Gaines-Thomas-Isotherme geschätzte Belegung der spezifischen Sorptionsplätze mit Zn^{2+} , Ca^{2+} und H^+ an äußeren Oberflächen einer Bodenprobe in Abhängigkeit von den Zn^{2+} - und Ca^{2+} -Lösungskonzentrationen (Parameter siehe Tab. 6, S. 94; Ap, Enderich, pH 5.1)

Modellierter Zeitverlauf der Zink-Lösungskonzentration

In Abb. 19 (S. 100) sind für die Bodenproben aus dem Ap- (Endenich) und AhBt-Horizont (Frankenforst) der gemessene und mit der erweiterten Gaines-Thomas-Isotherme modellierte Zeitverlauf der Zn^{2+} -Lösungskonzentration bei einer Zugabe von $0.3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$ bei verschiedenen Ca-Hintergrundkonzentrationen dargestellt (Parameter siehe Tab. 6, S. 94). Das Modell prognostiziert zudem die zeitabhängige Verteilung des sorbierten Zn^{2+} auf äußere und – nach Diffusion – auf innere Partikeloberflächen, die daraus resultierende Gesamtadsorption sowie die Konzentration in der (hypothetischen) Grenzschicht (nicht dargestellt). Als unabhängige Meßwerte zur operationalen Validierung der Modellrechnung sind außerdem die durch Extraktion mit NH_4OAc ermittelten Mengen des an äußeren Oberflächen gebundenen Zn^{2+} aufgetragen (s. Kap. 2.4).

Der Kurvenverlauf berücksichtigt bereits zum Zeitpunkt $t = 0$ die spontane Adsorption von Zn^{2+} an äußeren Oberflächen der Bodenkolloide. Diese ist beim Ap-Material (Endenich, pH 5.1) für alle Ca^{2+} -Hintergrundkonzentrationen trotz der niedrigeren Kationenaustauschkapazität und der um circa 24 % niedrigeren spezifischen Sorptionskapazität infolge des höheren pH-Wertes stärker ausgeprägt als beim AhBt-Material (Frankenforst, pH 4.5). Das gilt gleichermaßen für alle anderen verwendeten Zn-Konzentrationen (vgl. Abb. 17, S. 92). Erst ab einer Gleichgewichtskonzentration von $3.34 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$ in 2 mM Ca^{2+} -Hintergrundlösung beziehungsweise $16.67 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$ (10 mM Ca^{2+}) und $83.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$ (50 mM Ca) ergibt sich rechnerisch anhand der in Tab. 6 (S. 94) aufgeführten Parameter die gleiche sorbierte Zn^{2+} -Menge für beide Bodenproben. Die Zn^{2+} -Lösungskonzentrationen und die mit ihr im Gleichgewicht stehenden an externen Oberflächen sorbierten Zn^{2+} -Mengen sinken im weiteren Verlauf, während die diffundierten Mengen und die Gesamtadsorption ansteigen. Nach vier Tagen (Ap, Endenich) beziehungsweise zwanzig Tagen (AhBt, Frankenforst) liegen bei allen verwendeten Hintergrundkonzentrationen 50 % des sorbierten Zn^{2+} bereits an inneren Oberflächen sorbiert vor. Das Langzeitsorptionsverhalten wurde bereits in Kap. 2.4.1 diskutiert (vgl. Abb. 1, S. 40).

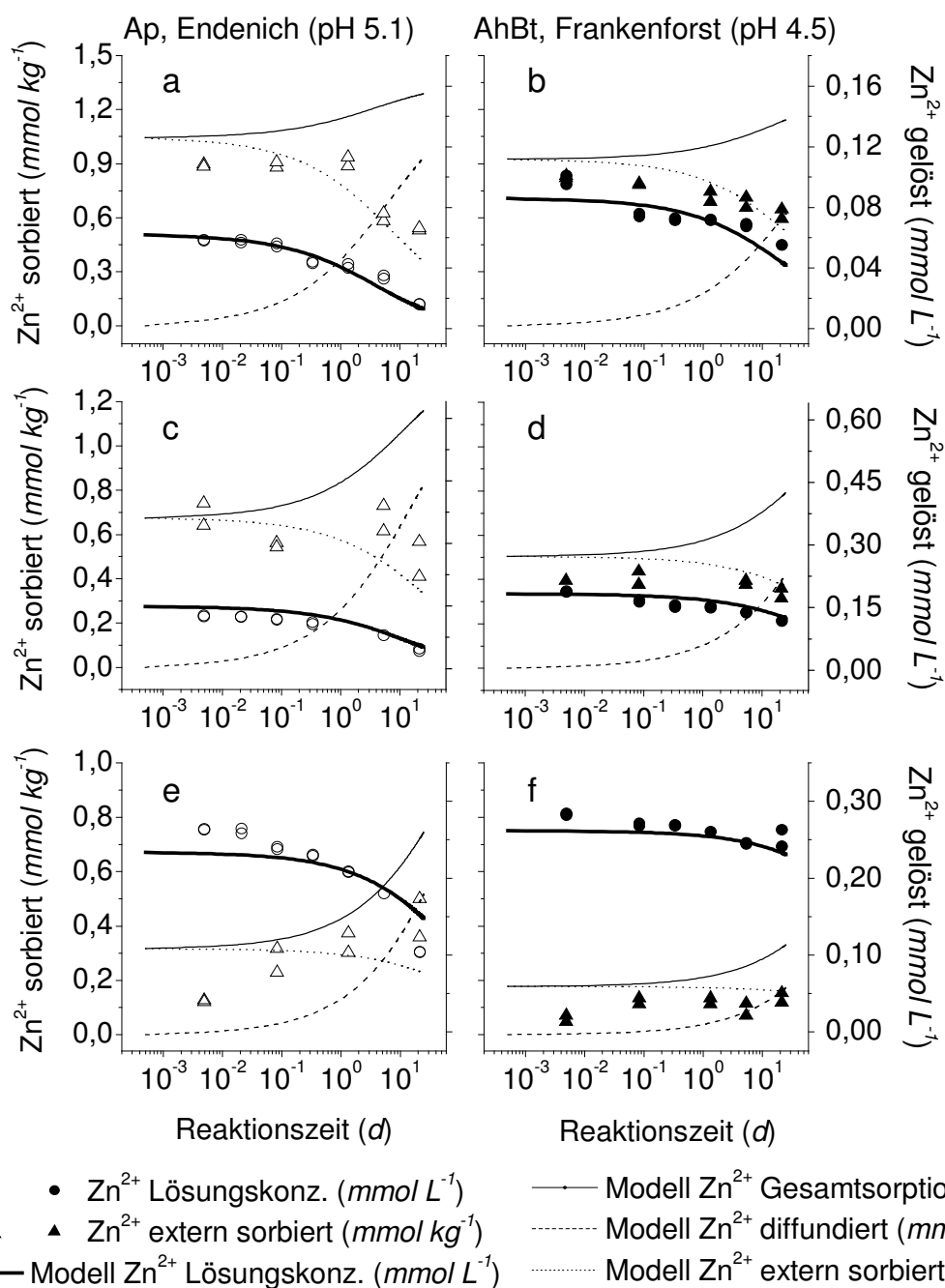


Abb. 19 Gemessener und modellierter zeitlicher Verlauf der Zn^{2+} -Lösungskonzentration bei Zugabe von $0.3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Zn^{2+} in 2 mM (a,b), 10 mM (c,d) und 50 mM Ca^{2+} -Hintergrundkonzentration. Prognostizierte Verteilung des sorbierten Zn^{2+} auf externe und -nach Diffusion- innere Partikeloberflächen zweier Bodenproben (Ap, Eendenich: a,c,e; AhBt, Frankenforst: b,d,f). Extern sorbierte Zn^{2+} -Gehalte wurden durch dreimalige Extraktion mit 1 M NH_4OAc im Anschluß an die Adsorption erhalten und gingen nicht in die Schätzung ein. Ausschnitt aus der Anpassung von fünf Zn^{2+} - und drei Ca^{2+} -Zugabekonzentrationen (0.07 bis $0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Zn^{2+} ; 2 bis $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ca^{2+}), erweiterte Gaines-Thomas-Isotherme, Diffusion in Zylinder

Wie Abb. 19 und Tab. 6 (S. 94) zeigen, ist das gewählte Modell mit erweiterter Gaines-Thomas-Isotherme zur Beschreibung der Sorption an äußeren Oberflächen der Partikel und Gleichungen für die Diffusion in Zylinder in der Lage, die experimentellen Daten nicht nur für die spontane Sorption, sondern auch über den gesamten betrachteten Zeitraum gut zu beschreiben. In Abb. 19b,e,f ist zu erkennen, daß der erste Meßwert der Zn^{2+} -Lösungskonzentration (7 min Reaktionszeit) vom Modell unterschätzt wird; das gilt ebenso für einige weitere hier nicht dargestellte Zugabekonzentrationen. Bereits die Meßwerte nach einer halben Stunde Reaktionszeit werden aber, außer bei 50 mM Ca^{2+} -Hintergrundlösung (Ap, Eendenich; Abb. 19e), sehr gut angepaßt. Der Grund liegt möglicherweise in der nach sieben Minuten noch nicht vollständig abgelaufenen Kationenaustauschreaktion, was sich in einer im Vergleich zur Gleichgewichtskonzentration erhöhten Zn^{2+} -Lösungskonzentration widerspiegelt. Diese Annahme wird gestützt durch die zur Modellvalidierung verfügbaren Werte der extern sorbierten Zn^{2+} -Gehalte, die bei kurzen Reaktionszeiten zum Teil unter den geschätzten Gehalten liegen (Abb. b,d,e,f). Die vereinfachende Modellannahme der spontanen Sorption kann offenbar dann zu schlechteren Modellanpassungen führen, wenn die kürzeste gewählte Reaktionszeit kleiner ist, als es zur Einstellung eines lokalen Gleichgewichtes zwischen Lösungsphase und äußeren Oberflächen der Austauscher notwendig wäre. Die auf Basis der Lösungskonzentrationen aller sieben Reaktionszeiten ermittelten Prognosewerte für die ersten Minuten der Adsorptionsreaktion können demnach systematisch von dem Prozeßgeschehen abweichen. SPARKS (1987) stellt in diesem Zusammenhang unter Berufung auf Literaturangaben fest, daß die eigentliche Austauschreaktion von Kationen zwar in der Regel spontan verläuft, der gesamte Prozeß des Kationenaustauschs jedoch einer diffusionskontrollierten Kinetik unterliegt. Das Gleichgewicht wird dabei meist sehr schnell erreicht (SPARKS 2002). Die Nichtberücksichtigung der Kinetik des Kationenaustausches an äußeren Oberflächen stellt die Güte des Modellansatzes allerdings nicht grundsätzlich in Frage, sondern kann lediglich, abhängig vom ersten Probenahmezeitpunkt, dem verwendeten Austauschermaterial, den Reaktanden und der experimentellen Methode, zu geringen Einschränkungen im initialen Prognosebereich führen.

Die Güte der Modellanpassung an die gemessenen Zn^{2+} - und Ca^{2+} -Lösungskonzentrationen sowie die weitgehende Übereinstimmung der prognostizierten und unabhängig durch Extraktion ermittelten Werte der Zn^{2+} -Oberflächenadsorption lassen die Richtigkeit des Modells für das untersuchte Zn^{2+} - Ca^{2+} -System erkennen.

Diffusionskoeffizienten der Festkörperdiffusion für Zink

In Abb. 20 sind die scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_S dargestellt, die sich aus der Modellierung der Zn^{2+} - Ca^{2+} -Sorptionsdaten für unterschiedliche Reaktionszeiten ergeben.

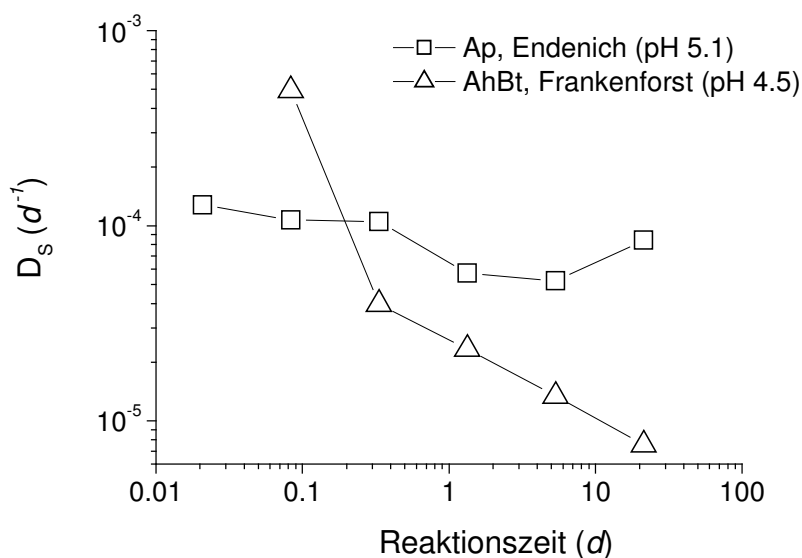


Abb. 20 Mit dem Modell OOSDIT errechnete Diffusionskoeffizienten des Zn^{2+} - Ca^{2+} -Sorptionsversuchs für zwei Bodenproben und unterschiedliche Reaktionszeiten (erweiterte Gaines-Thomas-Isotherme, Diffusion in Zylinder; Parameterwerte siehe Tab. 6, S. 94)

Es wird deutlich, daß der zugrundeliegende Zeitraum, das heißt der zurückgelegte Diffusionsweg, und die Größe des Koeffizienten vor allem für das AhBt-Material (Frankenforst) negativ korreliert sind. In den mit der Zeit sinkenden Diffusionskoeffizienten spiegeln sich die zunehmenden Diffusionswiderstände vor allem durch die zum Partikelinneren häufig enger werdenden Poren mit Durchmessern bis hin zu molekularen Größenbereichen (FISCHER et al. 1996) und die damit einhergehenden steigenden chemischen Wechselwirkungen von Zn^{2+} mit den reaktiven Porenoberflächen. Um verlässliche Prognosen für das Langzeitsorptionsverhalten erstellen zu können, muß daher die Kali-

brationszeit für das Modell ausreichend lang gewählt werden. Eine Überschätzung des wirksamen Diffusionskoeffizienten kann so vermieden werden. Aus Abb. 20 ist erkennbar, daß der Sorptionsverlauf während der gesamten Reaktionszeit nicht von einem, sondern mehreren Diffusionskoeffizienten gesteuert wird, wobei für jede gewählte Reaktionszeit der kleinste Koeffizient der die Diffusionsrate bestimmende Parameter ist. Das Absinken des Diffusionskoeffizienten mit der Zeit ist aufgrund der charakteristischen Porenraumgeometrie von Bodenmaterial, insbesondere der für die Immobilisierung von Schwermetallen bedeutsamen Eisenoxide, verständlich (siehe Kap. 2.4.1.3). BRUEMMER et al. (1988), FROMMENT und BISCHOFF (1990), KÄRGER und RUTHVEN (1992), STRAUSS (1992), FISCHER und BRÜMMER (1993) sowie FISCHER (2000) betonen, daß der Diffusionsmechanismus der Intrapartikel-diffusion wesentlich vom Ionenradius sowie der Porengröße bestimmt wird. Mit zunehmender Verengung der Poren kann die Diffusivität der Schwermetalle durch die Nähe zu den Porenwandungen stark erniedrigt werden (CUSSLER 1997). Hinzu kommt, daß in Mikroporen sterische Widerstände den Diffusionskoeffizienten erniedrigen können (DEEN 1987, BRUSSEAU und RAO 1989, PIGNATELLO und XING 1996). Auch Anzahl und Bindungsstärke der auf den Porenoberflächen befindlichen Sorptionsplätze beeinflussen vermutlich das Ausmaß der Diffusion. Wie Untersuchungen von FISCHER et al. (1996) zeigen, verengen sich die an den Domänengrenzen als Diffusionsraum zugänglichen Mikroporen mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche und setzen sich in Nano- und Subnanoporen fort. STIERS und SCHWERTMANN (1985), LIM-NUNEZ und GILKES (1987), CORNELL und GIOVANOLI (1989), GERTH (1990) und CORNELL et al. (1992) haben zudem den Nachweis erbracht, daß verschiedene Schwermetalle durch isomorphen Ersatz in das Kristallgitter der Eisenoxide eingebaut werden können. FISCHER (2000) geht allerdings davon aus, daß die Metalle aufgrund niedrigerer Energiebarrieren wesentlich schneller in die Interdomänenräume diffundieren als in die Gitterdefekte hinein. WERTH et al. (2000) betonen, daß vermutlich für jede Pore in einem natürlichen Sorbenten nicht nur unterschiedliche Diffusionskoeffizienten bestehen, sondern auch die Verteilung der diffundierenden Stoffe heterogen ist. STRAUSS (1992) fand in Untersuchungen zur Phosphatadsorp-

tion durch Fe-Oxide ein diffusionskontrolliertes Langzeitsorptionsverhalten. Der mit einem Diffusionsmodell unter expliziter Berücksichtigung der spontanen Sorption an äußeren Oberflächen geschätzte Diffusionskoeffizient nahm dabei exponentiell mit der Zeit ab. STRAUSS (1992) führt dies auf die in Abhängigkeit vom mittleren Porendurchmesser variablen Diffusionsgeschwindigkeiten zurück. Er nimmt an, daß mit zunehmender Reaktionszeit zuerst die Oberflächen der größeren, dann der mittleren und schließlich der kleineren Poren der untersuchten Fe-Oxide mit Phosphat abgesättigt werden und nicht mehr zur Retention beitragen, so daß der den Diffusionskoeffizienten bestimmende mittlere Porendurchmesser mit steigender Reaktionszeit sinkt. Der Diffusionskoeffizient wird damit zunehmend von der geringeren Diffusionsgeschwindigkeit in kleineren Poren bestimmt.

Aus den Untersuchungen folgt, daß ein räumlich und deshalb auch zeitlich variabler Diffusionskoeffizient das Sorptions- und Diffusionsgeschehen steuert. Da eine physikalische Validierung mit den gegenwärtigen Untersuchungsmethoden nicht möglich ist, bleibt die Vorhersagegenauigkeit von linearen Diffusionsmodellen wie OOSDIT bezüglich diffundierender Stoffe beschränkt. Mit zunehmender Entfernung des Prognosezeitpunktes vom Kalibrationsbereich nimmt demnach die Sicherheit der Modellvorhersage ab. Ein nicht-lineares Diffusionsmodell könnte dagegen die experimentell hergeleitete Variabilität der scheinbaren Diffusionskoeffizienten besser abbilden.

Die für die maximale Reaktionszeit von 512 *h* ermittelten scheinbaren Diffusionskoeffizienten betragen $8.4 \cdot 10^{-5} d^{-1}$ (Ap, Eendenich) beziehungsweise $7.6 \cdot 10^{-6} d^{-1}$ (AhBt, Frankenforst). Für Zn^{2+} wird eine Diffusion hauptsächlich in Fe-Oxide angenommen. Als Referenzgröße für den Partikelradius (Gl. 48, S. 24) wird der von STRAUSS et al. (1997) durch transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen bestimmte Radius eines bodentypischen Goethitpartikels von $1.6 \cdot 10^{-6} cm$ angenommen. Daraus resultieren effektive Diffusionskoeffizienten von $2.5 \cdot 10^{-21} cm^2 \cdot s^{-1}$ (Ap, Eendenich) beziehungsweise $2.2 \cdot 10^{-22} cm^2 \cdot s^{-1}$ (AhBt, Frankenforst).

Die Interpretation des Diffusionskoeffizienten und ein Vergleich mit anderen in der Literatur veröffentlichten Werten kann nur unter Berücksichtigung der verschiedenen Annahmen vorgenommen werden, die bei der Berechnung

getroffen wurden. Mit dem Modell *esorp* errechnete SPANG (2000) nach Studien mit dem auch in dieser Arbeit verwendeten Bodenmaterial (Ap, Eendenich) Diffusionskoeffizienten von Zn^{2+} in Höhe von $1.6 \cdot 10^{-1} d^{-1}$. Eine Neuberechnung der Werte mit den in dieser Arbeit verwendeten Kennwerten für den Übergang in die Grenzschicht, verbunden mit einer Verringerung der Anzahl geschätzter Parameter von fünf auf drei (zwei Freundlich-Isothermenparameter, Koeffizient für Diffusion in Zylinder), ergibt hingegen einen um mehrere Größenordnungen kleineren Diffusionskoeffizienten von $6.2 \cdot 10^{-5} d^{-1}$. Dies entspricht bei dem oben angegebenen Partikelradius einem effektiven Diffusionskoeffizienten von $1.8 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. BARROW (1986) fand einen Zn^{2+} -Diffusionskoeffizienten für Bodenmaterial von $0.694 d^{-1}$ ($2.1 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), MA und UREN (1998) ermittelten ebenfalls für Bodenmaterial einen Diffusionskoeffizienten von $4.4 \cdot 10^{-6} d^{-1}$, der den in dieser Arbeit gefundenen Koeffizienten sehr nahe kommt. Für Goethit errechneten BARROW et al. (1989) Diffusionskoeffizienten von $0.558 d^{-1}$ ($1.7 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), BRUEMMER et al. (1988) fanden für Goethit Werte von $2 \cdot 10^{-19}$ bis $3 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, FISCHER et al. (1998) $5.28 d^{-1}$ ($1.6 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). In Versuchen zur Diffusion von Zn^{2+} in Fe-, Mn- und Al-Hydroxide fanden TRIVEDI und AXE (2000) Diffusionskoeffizienten von $8.5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Fe-Hydroxid), $9.5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Mn-Hydroxid) und $5.4 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Al-Hydroxid). Die Diffusionskoeffizienten für die verschiedenen Sorbenten liegen alle in Größenordnungen, die auf Festkörperdiffusion als ratenlimitierenden Prozeß verweisen. Die quantitative und qualitative Bedeutung der Oxide und Hydroxide für die diffusionskontrollierte Immobilisierung von Zn^{2+} und anderen Schwermetallen kommt auch in den im Gegensatz zu den Bodenproben deutlich größeren Diffusionskoeffizienten zum Ausdruck.

Modellierter Zeitverlauf der Calcium-Lösungskonzentration

Der gemessene und modellierte Verlauf der Ca^{2+} -Lösungskonzentration ist in Abb. 21 für das Ap- (Eendenich) und das AhBt-Material (Frankenforst) dargestellt. Das Modell beschreibt dabei die experimentellen Daten sehr gut. Die geringe Abnahme der Ca^{2+} -Lösungskonzentration mit steigender Reaktionszeit wird richtig wiedergegeben.

Aufgrund der Konditionierung der Bodensäulen mit CaCl_2 sind zu Beginn des

Versuchs die meisten Austauschplätze mit Ca^{2+} besetzt. Wie anhand des modellierten Konzentrationsverlaufes der geringsten Ca^{2+} -Hintergrundkonzentration (2 mM) deutlich wird, kommt es nach Zugabe von $0.3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$ zu Versuchsbeginn zu einer Verdrängung der sorbierten Ca^{2+} -Ionen durch Zn^{2+} : Die Ca^{2+} -Lösungskonzentration steigt auf etwa 2.2 mM an. Infolge des fortlaufenden Entzugs von Zn^{2+} aus dem System „Lösung-externe Austauscheroberfläche“ durch Intrapartikeldiffusion ändert sich das Gleichgewicht zugunsten einer wieder höheren sorbierten Ca^{2+} -Menge sowie einer dementsprechend niedrigeren Ca^{2+} -Lösungskonzentration und nähert sich der Ca^{2+} -Ausgangskonzentration von 2 mM , ohne sie freilich zu erreichen. Bei höheren Ca^{2+} -Konzentrationen (10 mM , 50 mM) ist der Effekt der Verdrängung und Readsorption von Ca^{2+} wegen des sehr geringen Anteils von Zn^{2+} in der Bodenlösung nur sehr schwach ausgeprägt.

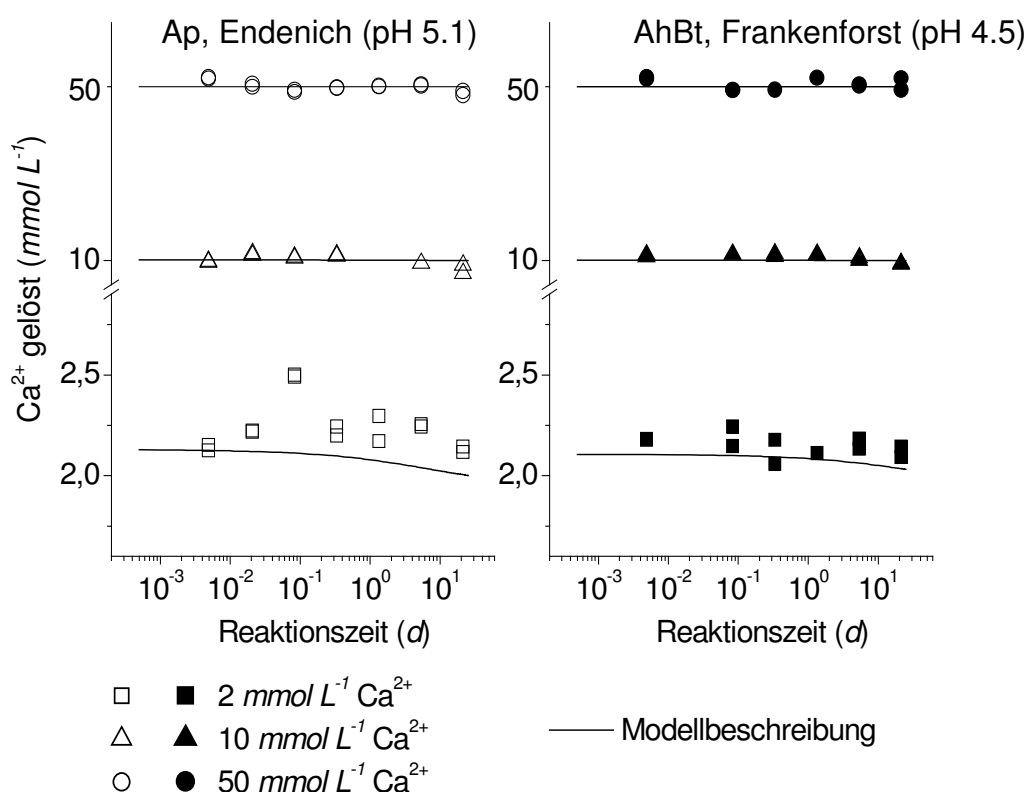


Abb. 21 Gemessener und modellierter Verlauf der Ca^{2+} -Lösungskonzentrationen bei einer Zugabe von $0.30 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$ zu drei Ca^{2+} -Hintergrundkonzentrationen. Ausschnitt aus der Simultananpassung von fünf Zn^{2+} -Zugabekonzentrationen (0.07 bis $0.75 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$) und drei Ca^{2+} -Hintergrundkonzentrationen (2 , 10 und 50 mM Ca^{2+} ; erweiterte Gaines-Thomas-Isotherme, Diffusion in Zylinder)

Operationale Modellvalidierung

Im Rahmen der *operationalen Modellvalidierung* wird ein Vergleich prognostizierter und unabhängig gemessener Werte über den gesamten experimentell erfaßten Bereich vorgenommen, um das Modell im Hinblick auf die Zuverlässigkeit seiner Modellaussage beurteilen zu können. Hierzu standen neben den auf Basis der Lösungskonzentrationen von Zn^{2+} und Ca^{2+} geschätzten Werten der extern sorbierten Zn^{2+} -Mengen die entsprechenden experimentell ermittelten Zn^{2+} -Werte zur Verfügung. Eine weitgehende Übereinstimmung von modellierten und unabhängig gemessenen Werten kann die Modellaussage nachhaltig stützen, doch muß berücksichtigt werden, daß die Informationen zum Sorptionsverhalten von Zn^{2+} an externen Oberflächen in beiden Fällen nur auf indirektem Wege gewonnen werden und so die Fehleranfälligkeit höher ist als bei direkten Meßverfahren. Dennoch zeigt ein Vergleich von Meß- und Modellwerten für beide Proben eine gute Übereinstimmung (siehe Abb. 19, S. 100), was sich in den geringen Abweichungen von gemessener und modellierter Zn^{2+} -Sorption an externen Austauscheroberflächen für alle drei Austauschisothermen (Gaines-Thomas, Rothmund-Kornfeld, erweiterte Gaines-Thomas) widerspiegelt (Tab. 8). Bezogen auf eine Zn^{2+} -Zugabekonzentration, alle Ca^{2+} -Konzentrationen und alle Reaktionszeiten sind bei jeder der verwendeten Austauschisothermen die Standardabweichungen der prognostizierten Werte für die Zn^{2+} -Sorption an externen Oberflächen (σ_{GT} , σ_{RK} , σ_{EGT}) geringer als die aus den Meßwerten geschätzten Standardabweichungen (σ_{ext}) für eine Zn^{2+} -Zugabekonzentration.

Eine weitere Möglichkeit zur Beurteilung der Modellgüte besteht in einem Vergleich der gemessenen und modellierten Lösungskonzentrationen, für die ein weitaus größeres Datenkollektiv zur Verfügung steht. Im Unterschied zu den unabhängig gemessenen Werten der extern sorbierten Zn^{2+} -Mengen sind die Lösungskonzentrationen von Zn^{2+} jedoch in die Modellkalibrierung eingeflossen. Im Idealfall sollten die Werte daher übereinstimmen. Für beide verwendete Bodenproben sind in

Abb. 22 (S. 109) die mit der erweiterten Gaines-Thomas-Isotherme und Gleichungen für die Diffusion in Zylinder modellierten Lösungskonzentrationen von Zn^{2+} den gemessenen Werten gegenübergestellt. Die Meßwerte und die geschätzten Werte sind hochkorreliert. Eine exakte Übereinstimmung von Modell und Versuchsdaten ist schon aufgrund der nicht vermeidbaren experimentellen Fehler sowie der notwendigen Vereinfachungen des Modells gegenüber dem Realsystem und der geringen Zahl frei wählbarer Parameter nicht zu erwarten.

Tab. 8 Validierungsergebnis der Modellierung der Zn^{2+} -Sorption an externen Austauscheroberflächen mit Gaines-Thomas- (GT), Rothmund-Kornfeld (RK) und erweiterter Gaines-Thomas- (EGT) Austauschisotherme kombiniert mit Diffusion in einen Zylinder: Arithmetisches Mittel der gemessenen Zn^{2+} -Oberflächensorption (Zn_{ext}) für jeweils eine Zn^{2+} -, alle Ca^{2+} -Konzentrationen und alle Reaktionszeiten sowie Standardabweichung des arithmetischen Mittels σ_{ext} . Für die geschätzten Standardabweichungen σ_{GT} , σ_{RK} und σ_{EGT} sind Median, 10%- und 90%-Quantile angegeben

Ap, Eendenich (pH 5.1)

Zn Zugabe- Konz. ($mmol L^{-1}$)	Zn_{ext} ($mmol kg^{-1}$)		σ_{GT} ($mmol kg^{-1}$)			σ_{RK} ($mmol kg^{-1}$)			σ_{EGT} ($mmol kg^{-1}$)		
	Mittel	σ_{ext}	Median	10%- Quantil	90%- Quantil	Median	10%- Quantil	90%- Quantil	Median	10%- Quantil	90%- Quantil
0.07	0.15	0.06	0.03	0.01	0.06	0.02	0.00	0.05	0.02	0.00	0.05
0.15	0.29	0.11	0.05	0.01	0.10	0.04	0.01	0.08	0.04	0.01	0.07
0.30	0.57	0.24	0.10	0.02	0.21	0.08	0.02	0.14	0.08	0.01	0.15
0.60	1.05	0.47	0.21	0.05	0.40	0.14	0.05	0.29	0.16	0.05	0.30
0.75	1.40	0.74	0.18	0.06	0.54	0.18	0.04	0.41	0.18	0.06	0.42

AhBt, Frankenforst (pH 4.5)

Zn Zugabe- Konz. ($mmol L^{-1}$)	Zn_{ext} ($mmol kg^{-1}$)		σ_{GT} ($mmol kg^{-1}$)			σ_{RK} ($mmol kg^{-1}$)			σ_{EGT} ($mmol kg^{-1}$)		
	Mittel	σ_{ext}	Median	10%- Quantil	90%- Quantil	Median	10%- Quantil	90%- Quantil	Median	10%- Quantil	90%- Quantil
0.07	0.11	0.06	0.01	0.01	0.04	0.02	0.01	0.06	0.02	0.01	0.05
0.15	0.21	0.13	0.02	0.00	0.06	0.05	0.01	0.08	0.04	0.01	0.07
0.30	0.41	0.27	0.04	0.01	0.09	0.08	0.04	0.10	0.07	0.04	0.10
0.60	0.83	0.52	0.06	0.02	0.15	0.07	0.01	0.15	0.07	0.01	0.15
0.75	1.13	0.79	0.06	0.01	0.17	0.08	0.01	0.17	0.09	0.01	0.18

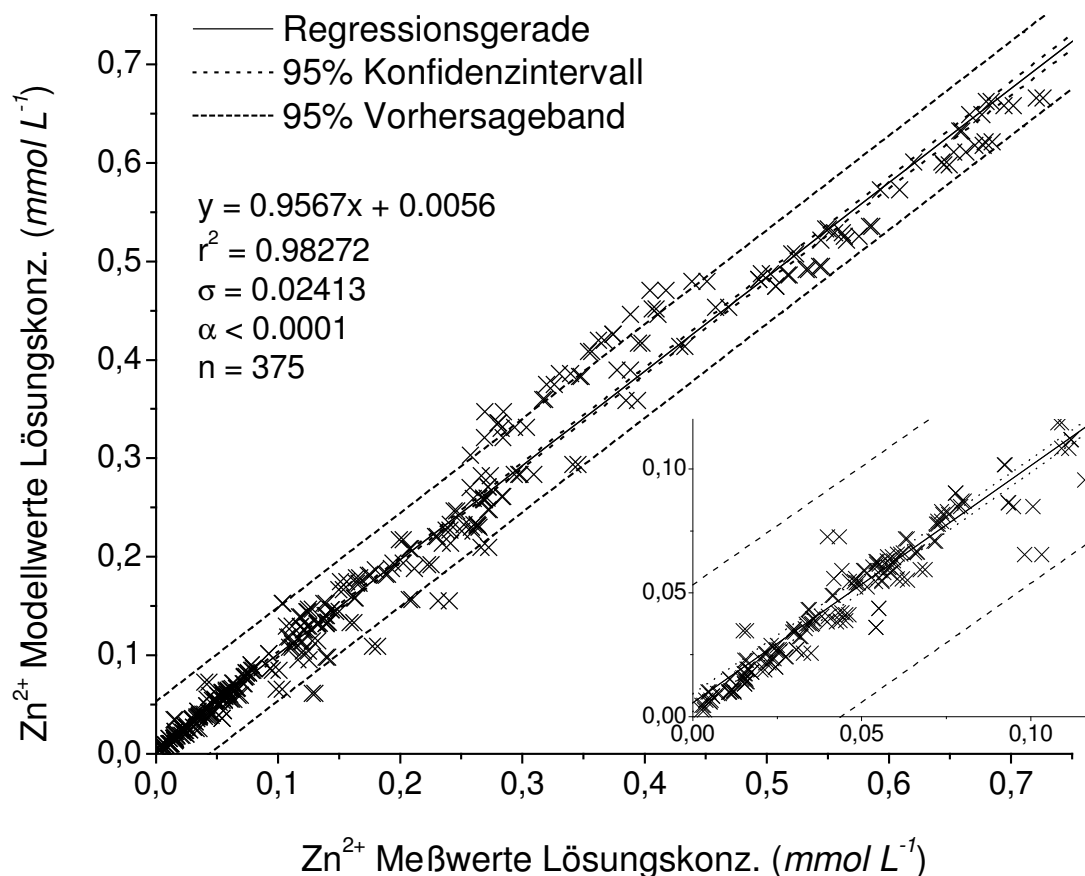


Abb. 22 Beziehung zwischen modellierten und gemessenen Werten der Zn^{2+} -Lösungskonzentration aus Batchversuchen zum Sorptions- und Diffusionsverhalten von Zn^{2+} in zwei Bodenproben (Ap, Eendenich; AhBt, Frankendorf, pH 5.1 und 4.5) mit Regressionsgerade sowie 95%-Konfidenzintervall und -Vorhersageband. Die Modellierung der experimentellen Daten (fünf Zn^{2+} -Lösungskonzentrationen von 0.07 bis 0.75 $mmol \cdot L^{-1}$, drei Ca^{2+} -Konzentrationen von 2, 10 und 50 $mmol \cdot L^{-1}$, sieben Reaktionszeiten von 7 min bis 512 h) erfolgte mit der erweiterten Gaines-Thomas-Isotherme und Gleichungen für die Diffusion in Zylinder

Die Prognosequalität des Modells zeigt sich nicht zuletzt in den Korrelationen der verwendeten Schätzparameter. Wie Tab. 9 zu entnehmen ist, sind für den verwendeten Modellansatz (erweiterte Gaines-Thomas, Diffusion in Zylinder) die Interkorrelationen von geschätzten Austausch- und Diffusionskoeffizienten ($K_{ZnCa} - D_S$) mit 0.068 beziehungsweise -0.081 so gering, daß von einer Unabhängigkeit beider Parameter ausgegangen werden kann. Auch zwischen den Koeffizienten für spezifische Adsorption (L_T) und Diffusion (D_S) besteht nur ein mäßiger bis sehr geringer Zusammenhang (-0.627; -0.036). Die Parameter für Kationenaustausch und spezifische Sorption sind dagegen mäßig bis hoch

interkorreliert (-0.692; -0.826). Das ist insofern nicht verwunderlich, als auch in experimentellen Untersuchungen zwischen beiden nicht eindeutig getrennt werden kann, da die Sorptionsstellen auf den externen Austauscheroberflächen nicht nur in spezifische und unspezifische Bindungspositionen aufgeteilt sind, sondern realistischerweise von einem Kontinuum von Bindungsplätzen mit sehr unterschiedlicher Bindungsstärke ausgegangen werden muß. Die Unterteilung in zwei diskrete Sorptionsbereiche stellt somit eine Vereinfachung dar, die sich auch in den (mäßig) hohen Interkorrelationen widerspiegelt. Die geringe Korrelation zwischen Sorptions- und Diffusionsparametern zeigt jedoch, daß diese eindeutig bestimmt und beide Prozesse unabhängig voneinander beschrieben werden können. Dadurch wird die Vertrauenswürdigkeit des Modells entscheidend erhöht.

Tab. 9 Korrelationsmatrizes der Auswertung der Zn^{2+} - Ca^{2+} -Batchversuche mit zwei Bodenproben: Modellierung mit erweiterter Gaines-Thomas-Isotherme und Gleichungen für die Diffusion in Zylinder (K_{ZnCa} : Zn^{2+} - Ca^{2+} -Austauschkoeffizient; L_T : Anzahl spezifischer Sorptionsplätze; D_S : scheinbarer Diffusionskoeffizient)

Ap, Eendenich (pH 5.1)

	K_{ZnCa}	L_T	D_S
K_{ZnCa}	1	-0.692	0.068
L_T	-0.692	1	-0.627
D_S	0.068	-0.627	1

AhBt, Frankenforst (pH 4.5)

	K_{ZnCa}	L_T	D_S
K_{ZnCa}	1	-0.826	-0.081
L_T	-0.826	1	-0.036
D_S	-0.081	-0.036	1

4.1.2 Zink – Magnesium

Untersuchungen zur kinetisch kontrollierten Zn^{2+} -Adsorption fanden sowohl mit Ca^{2+} - wie mit Mg^{2+} -Hintergrundelektrolyten statt (Meßdaten zum Zn^{2+} - Mg^{2+} -Austausch siehe Tab. 32, S. 241). Die Studien zum Zn^{2+} - Mg^{2+} -Austausch unterscheiden sich jedoch von den in Kap. 4.1.1 erläuterten Zn^{2+} - Ca^{2+} -Untersuchungen durch folgende Veränderungen:

- a) Das nicht mit Quarzsand vermischte Probenmaterial stammt aus dem Bv-Horizont der Auenbraunerde, Eendenich (pH 5.8; weitere Bodendaten in Tab. 2; S. 58).

- b) Die Versuche wurden mit 2 mM Mg^{2+} -Hintergrundlösung ($MgBr_2$) durchgeführt. Eine vorherige Konditionierung des Probenmaterials fand nicht statt. Da die Austauscherbelegung am Versuchsbeginn zu 83 % aus Ca^{2+} und nur 9 % aus Mg^{2+} bestand, finden sich in der Gleichgewichtslösung am Versuchsende große Anteile von Ca^{2+} wieder. Die Berechnung der Kationenaustauschgleichungen beruhte auf der Annahme gleicher Eintauschstärken für Ca^{2+} und Mg^{2+} ($K_{MgCa} = 1$), so daß die Molmenge beider Kationen addiert und der Kationenaustausch $K_{Zn(MgCa)}$ berechnet werden konnte. Dies stellt eine nicht ganz unproblematische Vereinfachung dar, da in der Literatur häufig Werte für K_{MgCa} beschrieben werden, die zum Teil bedeutend von 1 abweichen: KRISHNAMOORTHY und OVERSTREET (1950) fanden für K_{MgCa} Werte von 1.2, LEVY et al. (1972) errechneten in Abhängigkeit von den Austauschereigenschaften und der Größe der sorbierten Mg^{2+} -Fraktion Werte von 0.6 bis 2.3. JENSEN und BABCOCK (1973) fanden für K_{MgCa} einen Wert von 0.6, GHEYI und VAN BLADEL (1975) Werte zwischen 0.3 und 0.7, PAPRITZ et al. (1987) 0.5 und 0.8, MANSELL et al. (1988) zwischen 0.4 und 2.0, LUDWIG et al. (1998) von 0.5 bis 2.0, VOEGELIN et al. (2000) von 0.7 und LUDWIG et al. (2001) sowie LUDWIG und KÖLBL (2002) von 0.4 und 1 bzw. 0.6.

Die Verwendung des Austauschkoefizienten $K_{MgCa} = 1$ ist insofern zulässig, als die mögliche Prognosequalität des Modells zum Sorptions- und Diffusionsverhalten von Zn^{2+} dadurch nicht substantiell verringert wird. In der Literatur zum Kationenaustausch werden vereinzelt Mg^{2+} und Ca^{2+} als Hintergrundelektrolyte mit gleicher Eintauschstärke zusammengefaßt (USSLS 1969, DUFEY und MAROT 1987, UTERMANN 1988, PARFITT 1992). Der Austauschkoefizient $K_{Zn(MgCa)}$ gibt jedoch keinen Hinweis auf die Verteilung von Mg^{2+} und Ca^{2+} am Austauscher bzw. in der Lösungsphase, auch wenn der Austausch von Zn^{2+} gegen $(Mg+Ca)^{2+}$ korrekt wiedergegeben wird. Zudem können Änderungen sowohl des Zn^{2+} - $(Mg+Ca)^{2+}$ -Verhältnisses als auch allein des Mg^{2+} - Ca^{2+} -Verhältnisses eine Revision des Austauschkoefizienten erforderlich machen; insofern ist die Beschreibung des Kationenaustauschs auf die experimentell bedingten Zn^{2+} - $(Mg+Ca)^{2+}$ - und Mg^{2+} - Ca^{2+} -Verhältnisse beschränkt.

- c) Im Anschluß an die Adsorptionsexperimente erfolgten keine Extraktionen mit 1 M NH_4OAc ; stattdessen wurden nach 7 *min*, 30 *min*, 2 *h*, 16 *h*, 64 *h* und 512 *h* Adsorptionszeit dreimalig Desorptionen mit dem bereits vorher verwendeten Hintergrundelektrolyten (2 *mM* Mg^{2+} -Lösung) bei Variation der Desorptionszeit (3 x 30 *min* bzw. 3 x 72 *h*) durchgeführt, wobei aus versuchstechnischen Gründen bei jedem Desorptionsschritt 20 % der vorherigen Lösungskonzentration im Reaktionsgefäß verblieben. Ziel der Untersuchungen war es, die Bedeutung sowohl der Adsorptions- als auch der Desorptionszeit auf die Desorption der sorbierten Zn^{2+} -Fraktion zu erfassen und dadurch Hinweise auf die der Adsorption zugrundeliegenden Prozesse zu erhalten.

Laboruntersuchungen mit identischem Experimentdesign sowie Modellrechnungen zur Zn^{2+} -Adsorption und Diffusion in Mg^{2+} -Hintergrundlösung mit dem Ap-Material des gleichen Bodenprofils finden sich in SPANG (2000).

4.1.2.1 Experimentelle Ergebnisse

Das Sorptionsverhalten von Zn^{2+} in 2 *mM* Mg^{2+} -Hintergrundlösung ist für den betrachteten Zeitraum von 5 *min* bis zu 512 *h* ebenso durch eine Zunahme der adsorbierten Zn^{2+} -Fraktion mit steigender Reaktionszeit charakterisiert (Abb. 23), wie es bereits für das Zn^{2+} - Ca^{2+} -System beschrieben wurde (Abb. 14, S. 83). Auch hier wird eine spezifische und diffusionskontrollierte Sorption von Zn^{2+} an zusätzlichen Zn^{2+} -Bindungsplätzen von inneren Partikeloberflächen als Ursache für diesen Prozeß gesehen. Die im Anschluß an die Adsorptionsphase durchgeführte dreimalige Desorption mit unterschiedlicher Versuchsdauer (30 *min* bzw. 72 *h*) belegt die Bedeutung der vorangegangenen Adsorptionszeit auch für die Freisetzung von Zn^{2+} . Es zeigt sich zunächst, daß mit zunehmender Adsorptionszeit die bei gleicher Zn^{2+} -Zugabe adsorbierte Zn^{2+} -Menge deutlich ansteigt. Gleichzeitig nimmt die Desorbierbarkeit des gebundenen Zn^{2+} ab. Zudem sind bei kleinen Adsorptionszeiten die Unterschiede zwischen den beiden Desorptionsvarianten am größten; mit zunehmender Adsorptionsdauer nehmen die Unterschiede kontinuierlich ab. Dabei ist es stets die 30 *min*-Variante, die im Vergleich mit der 72 *h*-Variante zu einer stärkeren Desorption des adsorbierten Zn^{2+} führt.

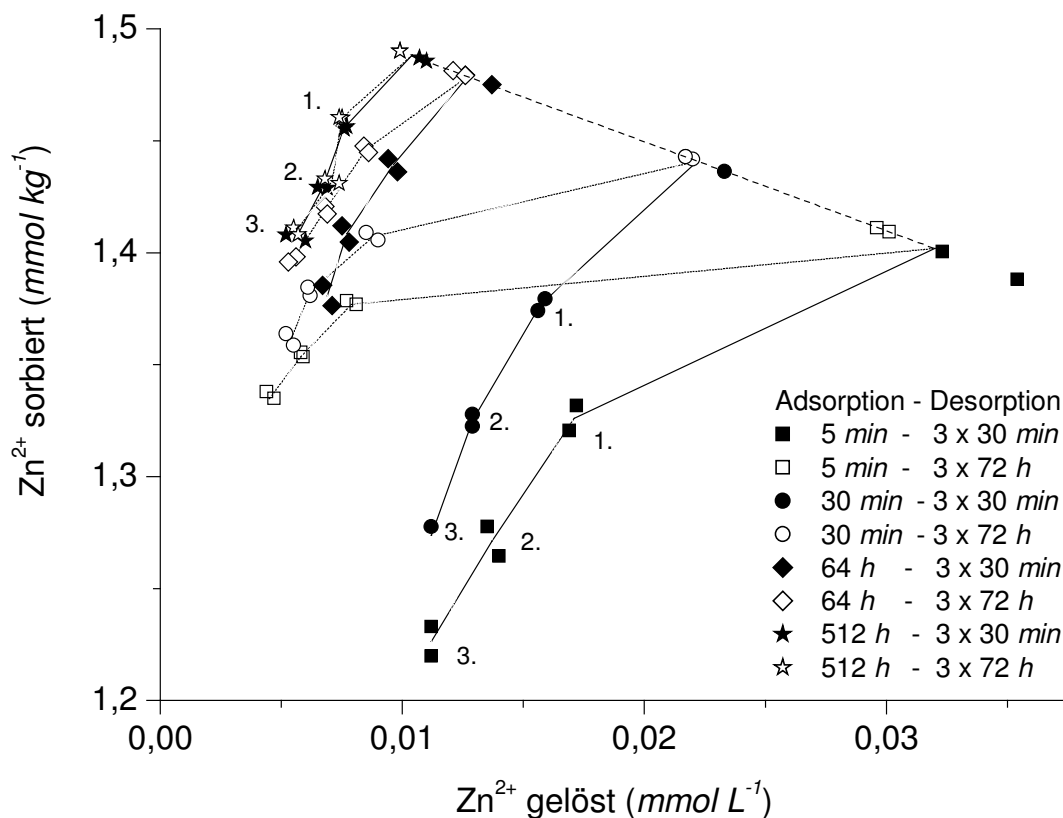


Abb. 23 Adsorption von Zn^{2+} bei Zugabe von $0.31 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Zn^{2+} in 2 mM Mg^{2+} -Hintergrundlösung bei unterschiedlichen Adsorptionszeiten (5 min bis 512 h) und anschließender dreimaliger Desorption (30 min bzw. 72 h) mit 2 mM Mg^{2+} -Lösung. Startwert der Desorptionskurven ist jeweils der Mittelwert der bei einer bestimmten Adsorptionszeit sorbierten Zn^{2+} -Menge (nicht-konditioniertes Bv-Material, Eendenich, pH 5.8; 1., 2. und 3. kennzeichnen jeweils die 1. bis 3. Desorption)

Die Ursache ist darin begründet, daß nach dem unvollständigen Lösungswechsel (s. S. 112, Punkt (c)) und der dadurch bedingten spontanen Desorption von Zn^{2+} durch Mg^{2+} weiterhin Adsorptionsvorgänge des mit der Restlösung im System verbliebenen Zn^{2+} stattfinden, die nach 72-stündiger Reaktionsphase wieder zu einem relativen Anstieg der sorbierten Fraktion führen. Hierzu tragen Diffusionsvorgänge von äußeren zu inneren Austauscheroberflächen in Verbindung mit einer Readsorption aus der Lösungsphase in einem quantitativ bedeutsamen Maße bei. Die mit zunehmender Adsorptionsdauer geringer werdenden Unterschiede der beiden Desorptionsvarianten können darauf zurückgeführt werden, daß ein steigender Anteil des Zn^{2+} bereits in stabiler, nicht mit 2 mM Mg^{2+} -Lösung extrahierbarer Form an inneren Oberflächen vorliegt.

4.1.2.2 Modellierungsergebnisse

In Tab. 10 (S. 115) sind die Modellierungsergebnisse des Zn^{2+} - $(\text{Mg}+\text{Ca})^{2+}$ -Batchversuchs aufgelistet. Die Wahl der geeigneten Isotherme folgt dabei der gleichen Argumentation wie im vorangegangenen Kapitel zum Zn^{2+} - Ca^{2+} -Austausch. Als Kriterium steht neben der Kenntnis der beteiligten Prozesse und der Forderung nach möglichst wenig freien Parametern bei gleichzeitig hoher Aussagekraft des Modells die Güte der Anpassung zur Verfügung. Nachdem bereits physikalisch-chemische Aspekte für eine Bevorzugung der erweiterten Gaines-Thomas-Isotherme gegenüber den Adsorptionsisothermen (Langmuir, Freundlich) sowie den anderen Kationenaustauschisothermen sprechen, spricht auch die im Vergleich zu den anderen Austauschisothermen deutlich bessere Anpassung der Meßdaten für die Wahl dieser Austauschisotherme.

Abb. 24 (S. 116) zeigt den Verlauf der gemessenen und modellierten Lösungskonzentration von Zn^{2+} und $(\text{Mg}+\text{Ca})^{2+}$, die Zn^{2+} -Gesamtsorption sowie die prognostizierte Verteilung von Zn^{2+} auf die extern sorbierte und die in die Matrix diffundierte Fraktion. Wie bereits beim Zn^{2+} - Ca^{2+} -Austausch (Kap. 4.1.1.2) scheint auch hier der im Modell als spontan angenommene Kationenaustausch an äußeren Oberflächen experimentell nach sieben Minuten noch nicht völlig abgeschlossen zu sein. Die Zn^{2+} -Lösungskonzentration liegt für diese Reaktionszeit deutlich oberhalb der modellierten Konzentration. Alle weiteren Meßwerte werden vom Modell dagegen sehr gut angepaßt. Der vom Modell prognostizierte Rückgang der $(\text{Mg}+\text{Ca})^{2+}$ -Lösungskonzentration wird dabei verursacht durch den fortlaufenden Entzug von Zn^{2+} aus der Lösungsphase. Hierdurch ändert sich das Gleichgewicht der Kationen in der Lösung und an der Austauschoberfläche zugunsten einer höheren sorbierten $(\text{Mg}+\text{Ca})^{2+}$ -Menge sowie einer dementsprechend niedrigeren $(\text{Mg}+\text{Ca})^{2+}$ -Lösungskonzentration. Die $(\text{Mg}+\text{Ca})^{2+}$ -Meßwerte streuen im Vergleich zu den Zn^{2+} -Meßwerten in einem viel größeren Bereich, doch liegt die $(\text{Mg}+\text{Ca})^{2+}$ -Lösungskonzentration auch um etwa den Faktor 100 oberhalb der von Zn^{2+} .

Die mit der erweiterten Gaines-Thomas-Isotherme berechneten Austauschkoefizienten (Tab. 10) zeigen sowohl eine im Vergleich mit dem Zn^{2+} - Ca^{2+} -Versuch stärkere Bevorzugung von Zn^{2+} an Kationenaustauschplätzen als

auch eine größere Anzahl spezifischer Sorptionsplätze (vgl. Tab. 6, S. 94). Dies erscheint aufgrund der höheren Kationenaustauschkapazität und des höheren pH-Wertes verständlich. Die Koeffizienten bewegen sich im Rahmen der in der Literatur für den Zn^{2+} - Ca^{2+} -Austausch angegebenen Werte (vgl. Tab. 7, S. 96). Die geschätzte Anzahl spezifischer Sorptionsplätze beträgt $1.62 \text{ mmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$ entsprechend 1.8 % der effektiven Kationenaustauschkapazität.

Tab. 10 Ergebnisse und geschätzte Standardabweichungen σ_{Zn} der Parameterschätzung zur kompetitiven Sorption und Diffusion von Zn^{2+} in einer Bodenprobe aus dem Bv-Horizont der Auenbraunerde (Endenich, pH 5.8). Gaines-Thomas-, Rothmund-Kornfeld- und erweiterte Gaines-Thomas-Isotherme beschreiben alternativ die kompetitive Sorption von Zn^{2+} und $(Mg+Ca)^{2+}$ an äußeren Oberflächen. Für die Modellierung der Diffusion wird eine zylinderförmige Porenraumgeometrie angenommen. Die verwendeten Datensätze umfassen zwei Zn^{2+} -Konzentrationen (0.08 und $0.31 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Zn^{2+} in 2 mM Mg^{2+} -Lösung) sowie elf Reaktionszeiten von 7 min bis 512 h

Isotherme für homovalenten Kationenaustausch	$K_{Zn(MgCa)}^a$ (-)	L_J^b ($\text{mmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$)	α^c (-)	D_S^d (d^{-1})	D_{eff}^e ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	σ_{Zn}^f ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)
<i>Bv, Endenich (pH 5.8)</i>						
Gaines-Thomas	4.87	-	1	$6.2 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-20}$	0.006
Rothmund-Kornfeld	5.10	-	0.98	$3.2 \cdot 10^{-4}$	$9.5 \cdot 10^{-21}$	0.006
Erweiterte Gaines-Thomas	1.96	1.62	-	$3.5 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-21}$	0.005

^a Zn^{2+} - $(Mg+Ca)^{2+}$ -Austauschkoeffizient; ^b geschätzte Anzahl spezifischer Sorptionsplätze; dimensionslose spezifische Sorptionskoeffizienten K_{Zn} und $K_{(MgCa)}$ der erweiterten Gaines-Thomas-Isotherme wurden vor der Parameterschätzung auf $K_{Zn} = 200$, $K_{(MgCa)} = 1$ festgesetzt; ^c empirischer Sorptionskoeffizient; für die einfache Gaines-Thomas-Isotherme wurde $\alpha = 1$ festgesetzt; ^d scheinbarer Diffusionskoeffizient; ^e effektiver Diffusionskoeffizient: $D_{eff} \sim (D_S \cdot a^2) / 86400$, wobei a der charakteristische Radius $1.6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ eines bodentypischen Goethitpartikels ist (STRAUSS et al. 1997); ^f geschätzte Standardabweichung der Zn^{2+} -Lösungskonzentrationen

Die Koeffizienten der Austauschisothermen müssen jedoch vorsichtig interpretiert werden. Zwar steht für deren Berechnung ein ausreichend großes Probenkollektiv zur Verfügung ($n_{Zn(MgCa)} = 56$), doch ist der betrachtete Konzentrationsrahmen sowohl für Zn^{2+} als auch für Mg^{2+} und Ca^{2+} gering: Lediglich

zwei Zn^{2+} -Konzentrationen (0.08 und $0.31 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) und eine $(Mg+Ca)^{2+}$ -Hintergrundkonzentration ($2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) wurden zur Berechnung der Austauschkoeffizienten herangezogen. Neben den oben erwähnten Restriktionen bezüglich des Mg^{2+} - Ca^{2+} -Verhältnisses bestehen daher auch Beschränkungen hinsichtlich der Prognosequalität außerhalb dieses relativ engen Konzentrationsbereichs. Der unter Verwendung der erweiterten Gaines-Thomas-Isotherme berechnete Diffusionskoeffizient beträgt $3.5\cdot 10^{-6} \text{ d}^{-1}$ ($1.1\cdot 10^{-21} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) und liegt damit im Bereich des für das Ap-Material geschätzten Koeffizienten (vgl. Tab. 6, S. 94).

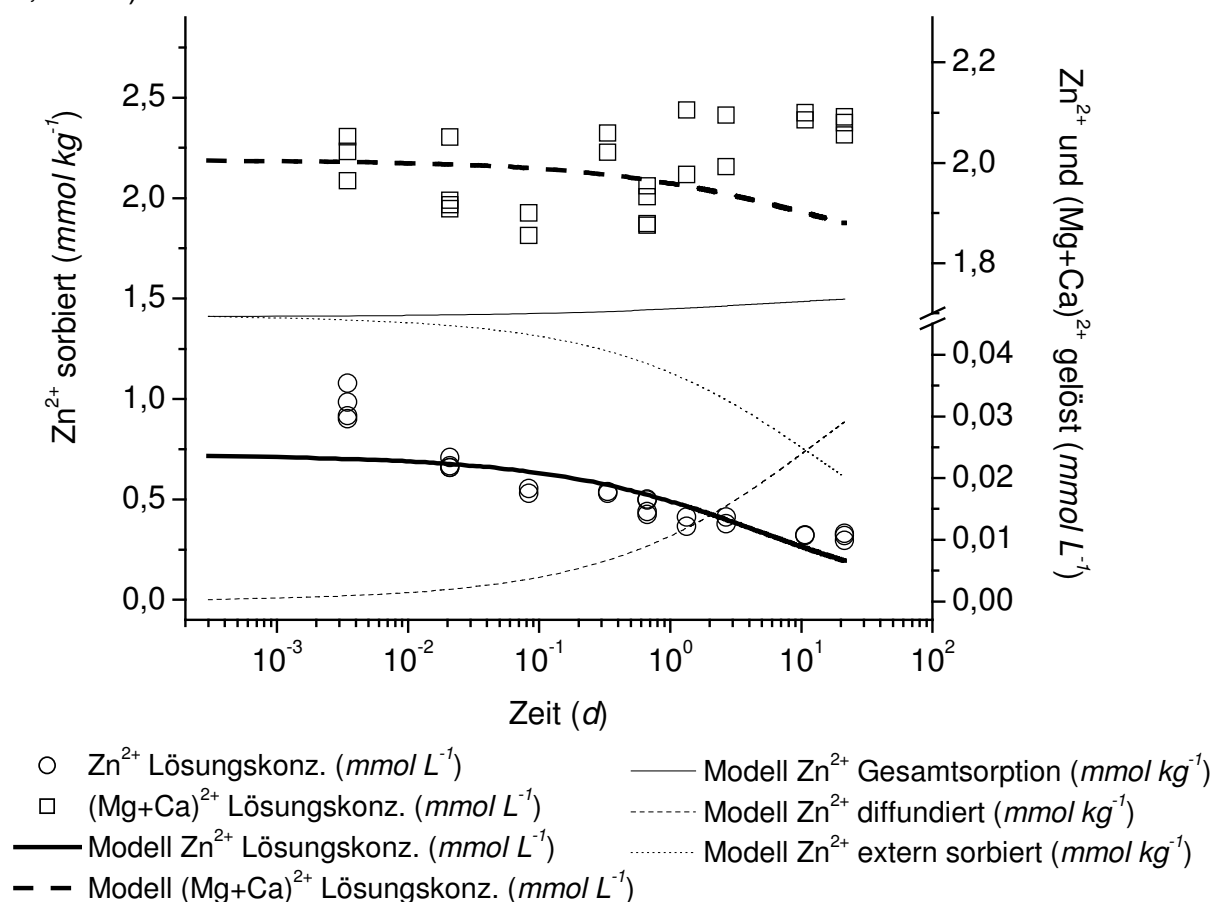


Abb. 24 Gemessener und modellierter Verlauf der Zn^{2+} - und $(Mg+Ca)^{2+}$ -Lösungskonzentrationen bei einer Zugabe von $0.31 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Zn^{2+} in 2 mM Mg^{2+} -Lösung sowie prognostizierte Verteilung des sorbierten Zn^{2+} auf externe und – nach Diffusion – innere Partikeloberflächen. Ausschnitt aus der Anpassung von zwei Zn^{2+} -Zugabekonzentrationen (0.08 und $0.31 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$); erweiterte Gaines-Thomas-Isotherme, Diffusion in Zylinder; Bv-Material, Eendenich (pH 5.8)

Die Korrelationsmatrix (Tab. 11) weist für die Sorptionsparameter ($K_{Zn(MgCa)}$, L_T) hohe Interkorrelationen auf (-0.980), nicht jedoch zwischen diesen und dem Diffusionskoeffizienten D_S (0.267 bzw. -0.384); die Schätzparameter können daher wie beim Zn^{2+} - Ca^{2+} -Batchversuch (Kap. 4.1.1) bei Zusammenfassung der Sorptionsparameter als eindeutig identifiziert gelten. Da beide Sorptionsparameter auch experimentell nicht eindeutig voneinander getrennt werden können, beeinträchtigt deren Interkorrelation nicht die Eignung der Austauschisotherme zur Schätzung des Sorptions- und Diffusionsverhaltens von Zn^{2+} .

Tab. 11 Korrelationsmatrix der Auswertung der Zn^{2+} - $(Mg+Ca)^{2+}$ -Batchversuche: Modellierung mit erweiterter Gaines-Thomas-Isotherme und Gleichungen für die Diffusion in Zylinder ($K_{Zn(MgCa)}$: Zn^{2+} - $(Mg+Ca)^{2+}$ -Austauschkoeffizient; L_T : Anzahl spezifischer Sorptionsplätze; D_S : scheinbarer Diffusionskoeffizient)

Bv, Eendenich (pH 5.8)

	$K_{Zn(MgCa)}$	L_T	D_S
$K_{Zn(MgCa)}$	1	-0.980	0.267
L_T	-0.980	1	-0.384
D_S	0.267	-0.384	1

4.1.3 Kalium – Calcium

Kalium liegt in Mineralböden zum Teil in bedeutenden Quantitäten vor. Die durchschnittlichen Gesamtgehalte betragen zwischen 0.04 und 3 % (z. B. SPARKS 2000b, SCHEFFER und SCHACHTSCHABL 2002), wovon der weitestgehend größte Teil in mineralisch gebundener Form und nur circa 2 % in austauschbarer Form vorliegt. Das Sorptionsverhalten von K^+ in Böden ist dabei vor allem durch dessen unterschiedliche Bindungsformen komplex und weitgehend von der Zusammensetzung der Bodenmatrix, insbesondere der Tonminerale, sowie der Bodenlösung abhängig (SPARKS 2000b, SCHEFFER und SCHACHTSCHABL 2002). Elektrostatisch und vollständig reversibel gebundenes K^+ liegt an planaren Oberflächen von Tonmineralen, an Huminstoffen sowie verschiedenen Sesquioxiden sorbiert vor. Spezifische Bindungsplät-

ze für K^+ - sowie NH_4^+ -Ionen kommen an Zwischenschichträndern oder in keilförmig ausgebuchteten Bereichen von Illiten und Vermiculiten vor. Daneben existiert eine Form hochspezifisch gebundenen K^+ in den Zwischenschichten von Dreischichttonmineralen, vor allem von Illiten, Vermiculiten und wechsellagernden Tonmineralen. Das hierin zwar ebenfalls elektrostatisch gebundene, jedoch aufgrund seines genau den napfförmigen Vertiefungen der Zwischenschichten entsprechenden Ionendurchmessers fixierte K^+ ist über langsame, diffusionskontrollierte Freisetzung mit der Bodenlösung und der austauschbaren Fraktion verbunden (OGWADA und SPARKS 1986b,c, SPARKS 1987, SCHEFFER und SCHACHTSCHABL 2002). Dieser Prozeß ist größtenteils reversibel. Eine Freisetzung oder Fixierung erfolgt, sobald die kritische K^+ -Konzentration in der Lösung unter- oder überschritten wird, bei der ein Gleichgewicht von Adsorption und Desorption herrscht. Die Erhaltung der Elektroneutralität der Tonminerale ist bei der K^+ -Freisetzung durch den äquivalenten Tausch von Kationen, meist hydratisierten Ca^{2+} -, Mg^{2+} - oder H_3O^+ -Ionen gewährleistet, die unspezifisch und austauschbar gebunden werden. Durch den erheblich größeren Ionendurchmesser der eingetauschten hydratisierten Kationen und deren geringe Bindungsintensität weiten die Tonminerale zunächst randlich auf, ein Prozeß, der sich bis zur vollständigen Aufweitung fortsetzen oder aber durch Einlagerung von dehydratisiertem K^+ in die Zwischenschichten rückgängig gemacht werden kann. Bei der Untersuchung der Diffusionsraten von K^+ in Bodenmaterial fanden SPARKS und JARDINE (1981) größere Raten für die Fixierung von K^+ als für dessen Freisetzung. Die Autoren erklären dies mit der erschwerten K^+ -Desorption aus kollabierten Zwischenschichten vermiculitischer Tonminerale im Vergleich zur Diffusion in aufgeweitete Tonminerale. Eine Beschleunigung der K^+ -Freisetzung wird unter anderem durch Protonenzufuhr und protolytische Auflösung der Minerale erreicht (SPARKS und HUANG 1985).

4.1.3.1 Experimentelle Ergebnisse

In Batchversuchen wurde das Adsorptionsverhalten von K^+ für zwei Bodenproben (Ah und Bv, Eendenich) bei zehn Reaktionszeiten von fünf Minuten bis

504 h untersucht¹. Die Zugabekonzentrationen betragen dabei 0, 0.005, 0.03, 0.10, 0.20, 0.41 und 0.82 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ K^+ , jeweils in 2, 10 und 50 mM Ca^{2+} -Lösung. Der Adsorptionsphase schlossen sich Desorptionsversuche an. Die Meßdaten finden sich in Tab. 33, S. 242, Tab. 34, S. 244, und Tab. 36, S. 246.

Austauschverhalten von Kalium und Calcium

In Abb. 25 sind für beide Bodenproben die K^+ - Ca^{2+} -Austauschisothermen dargestellt, die sich für unterschiedliche Reaktionszeiten ergeben. Dabei ist die Veränderung der sorbierten K^+ -Menge (ΔK) gegen das K^+ - Ca^{2+} -Aktivitätenverhältnis $[(a_{\text{K}})(a_{\text{Ca}})^{-0.5}]$ aufgetragen. Die bei dieser Darstellungsform nach BECKETT (1964) üblicherweise verwendete Gapon-Isotherme wurde durch ein Polynom zweiten Grades ersetzt, das zwar keine thermodynamisch begründeten Aussagen zur Sorptionsstärke zuläßt, jedoch die Probleme vermeidet, die sich aus einer nicht validierten Vorauswahl eines bestimmten Modells ergeben. Die Möglichkeiten der graphischen Analyse bleiben zudem unbenommen.

Mit zunehmenden Anteilen von K^+ in der Bodenlösung steigt der am Austauscher sorbierte K^+ -Anteil. Die im Vergleich zum Ap-Material (Abb. 25a) stets größere Steigung der Kurven für das Bv-Material (Abb. 25b) zeigt die stärkere K^+ -Selektivität der Bodenprobe aus dem Bv-Horizont der Auenbraunerde. Unterhalb des kritischen K^+ -Anteils (AR_0), bei dem ein Gleichgewicht von K^+ -Ein- und Austausch besteht, kommt es dabei zu einer Desorption von nativem K^+ , oberhalb dieses Wertes zu einer Adsorption. Die spontane Adsorption vollzieht sich dabei in erster Linie an äußeren Bindungsplätzen der Tonminerale, nicht jedoch an inneren Bindungsstellen der Zwischenschichten. Eine quantitativ bedeutsame diffusionskontrollierte (Im-)Mobilisierung nach sieben Minuten Reaktionszeit kann wegen der zu erwartenden niedrigen Diffusionsraten ausgeschlossen werden.

¹ Im folgenden wird für die Reaktionsphase nach der Zugabe der K^+ -haltigen Lösung der Begriff „Adsorptionszeit“ verwendet, auch wenn es netto bei einigen Versuchsreihen zu einer Desorption von nativem K^+ kommt. Für die Reaktionszeit nach dem Austausch K^+ -haltiger durch K^+ -freie Lösung wird analog dazu von „Desorptionszeit“ gesprochen.

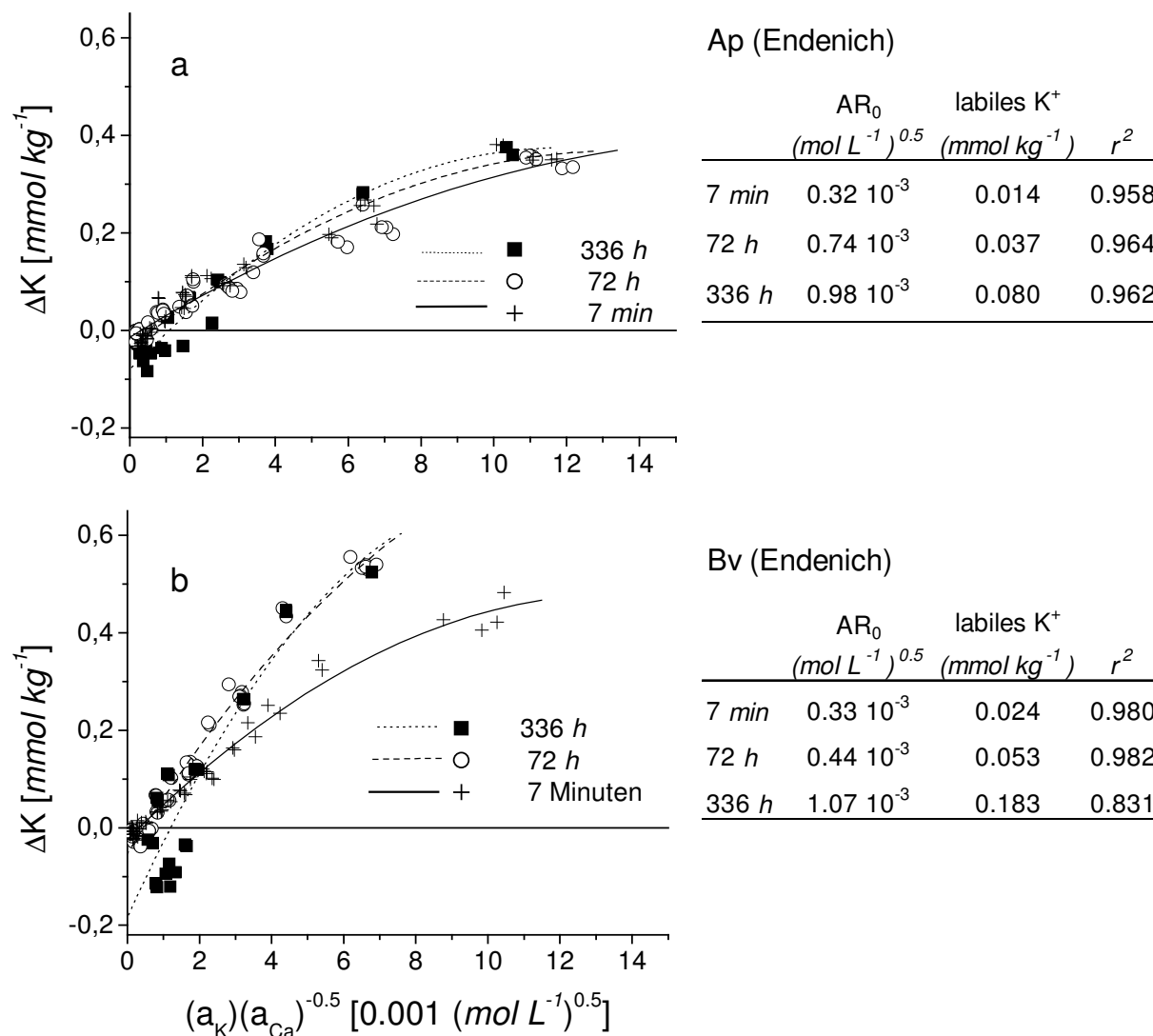


Abb. 25 K^+ - Ca^{2+} -Austauschisothermen für zwei Bodenproben (a: Ap, Eendenich, pH 5.1; b: Bv, Eendenich, pH 5.8) für drei Reaktionszeiten bei Verwendung von sechs K^+ - und drei Ca^{2+} -Konzentrationen (Anpassung der Daten durch Polynome zweiten Grades). In den Tabellen sind Näherungswerte für das Aktivitätenverhältnis $(a_K)(a_{Ca})^{-0.5}$ von K^+ und Ca^{2+} in der Bodenlösung bei gleichem Ein- und Austausch von K^+ (kritischer K-Anteil bei AR_0 : Schnittpunkt der Polynome mit der x-Achse) angegeben sowie Werte für das austauschbare labile K^+ (ΔK ; Schnittpunkt der Polynome mit der y-Achse)

Die Austauschisothermen lassen keine Schlüsse zu, ob und in welchem Ausmaß eine spezifische Sorption zum Beispiel an Rändern der Tonmineralzweischichten stattfindet. Bereits BOLT et al. (1963) konnten mittels Extraktionsstudien zeigen, daß solche spezifischen und einer Kurzzeitkinetik unterliegenden Bindungsplätze bedeutende Anteile des sorbierten K^+ einnehmen können. Für eine illitdominierte Bodentonfraktion ermittelten sie, daß 4 % des

austauschbaren K^+ hochselektiv an den Zwischenschichträndern gebunden ist. EHLERS et al. (1967) fanden für verschiedene Mineralböden einen Anteil zwischen 4.5 und 15.1 % spezifisch an randlichen Bindungsplätzen lokalisierten K^+ sowie von 1.2 bis 6.3 % für K^+ der Zwischenschichtpositionen. Da es sich bei der Lokalisation K^+ -spezifischer Bindungsplätze jedoch um ein Kontinuum von den Rändern zu inneren Bereichen der Zwischenschichten handelt, können diese Plätze konzeptionell vollständig den Zwischenschichtbindungsplätzen zugeordnet werden. Diese werden kontinuierlich durch Diffusion von K^+ aus der Bodenlösung abgesättigt beziehungsweise tauschen bei diffusiv gesteuerter Desorption K^+ -Ionen gegen andere Kationen aus der Lösung aus.

Neben der Intensität der K^+ -Adsorption unterscheiden sich die verwendeten Bodenproben hinsichtlich des graphisch ermittelten labilen K^+ -Gehaltes bei allen drei Adsorptionszeiten (Tabellen in Abb. 25). Die Mengen des mit Ca^{2+} -Hintergrundlösung potentiell austauschbaren labilen K^+ werden beim Bv-Material für alle Reaktionszeiten höher eingeschätzt als beim Ap-Material, obwohl die NH_4^+ -extrahierbaren K^+ -Gehalte dort höher liegen (Ap: $2.511 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$, Bv: $1.611 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$) und nur geringe Unterschiede im Tongehalt und im Tonmineralbestand bestehen (siehe Tab. 2, S. 58 und Abb. 11, S. 62). Die ermittelten Werte sowohl für den kritischen K^+ -Anteil AR_0 als auch für das labile K^+ sind im Vergleich zu Ackerböden sehr niedrig (vgl. VOGL und NIEDERBUDDE 1983), was zum einen auf die über viele Jahre ausgebliebene K^+ -Düngung als auch die Ca^{2+} -Konditionierung des Bodenmaterials zurückzuführen ist.

Mit zunehmender Reaktionszeit nimmt die Steigung der Austauschisothermen für beide Bodenproben zu: AR_0 steigt dadurch ebenso wie das labile K^+ . Ursache hierfür ist die mit der Reaktionszeit zunehmende Bedeutung der in der Tonmineralzwischenschicht sorbierten K^+ -Fraktion, die aufgrund von Diffusionsprozessen nur zeitverzögert am K^+ - Ca^{2+} -Austausch teilnimmt. Die Steigung der Austauschisothermen wird häufig als Maß für die potentielle Pufferkapazität der Bodenproben auf Änderungen des K^+ - Ca^{2+} -Aktivitätenverhältnisses aufgefaßt (z. B. LUMBANRAJA und EVANGELOU 1994). Eine große Steigung der Austauschisothermen und somit eine große Pufferkapazität bedeutet dabei, daß eine Änderung des K^+ - Ca^{2+} -Aktivitätenverhältnisses erst

bei einer starken Änderung der sorbierten K^+ -Gehalte erfolgt, wohingegen bei schwacher Pufferkapazität, das heißt geringer Steigung der Austauschisothermen, eine Änderung des K^+ - Ca^{2+} -Aktivitätenverhältnisses schon bei einer geringen Änderung der sorbierten K^+ -Gehalte stattfindet. Da die Pufferkapazität der verwendeten Bodenproben offensichtlich als Folge von K^+ -Diffusionsprozessen zeitabhängig ist, macht es wenig Sinn, diese Materialkonstante anhand von Untersuchungen mit einer festgelegten Reaktionszeit zu bestimmen. Vielmehr ist es notwendig, die diffusionsgesteuerte K^+ -Pufferkinetik der Bodenproben und die Raten der K^+ -Freisetzung zu erfassen. In der Literatur sind dazu zahlreiche Arbeiten erschienen, die verschiedene Modelle (z. B. mit Kinetiken nullter und erster Ordnung, Elovich-Gleichung, Potenzfunktion sowie verschiedene Diffusionsmodelle) zur Beschreibung der zeitabhängigen K^+ -Freisetzung und K^+ -Fixierung verwenden (SPARKS und JARDINE 1984, SPARKS 1987, UTERMANN 1988, SPRINGOB 1990). Der Verwendung von Diffusionsmodellen aufgrund der Eindeutigkeit der Diffusion als ursächlichem Prozeß stehen dabei häufig die unterschiedliche Praktikabilität und Güte der Modellanpassungen gegenüber. Die Ergebnisse der graphischen Auswertung nach BECKETT (1964) sind im vorliegenden Fall mit Vorsicht zu betrachten, da neben der grundsätzlich nicht berücksichtigten Zeitabhängigkeit der K^+ -Freisetzung und K^+ -Fixierung auch die Anpassungen durch Polynome nicht immer optimal sind: Insbesondere in dem für die graphische Analyse bedeutsamen Bereich $[(a_K)(a_{Ca})^{-0.5} \leq AR_0]$ sind die Abweichungen von den experimentellen Werten zum Teil bedeutsam, was bei Extrapolationen wie der Bestimmung des labilen K^+ eine starke Prognoseunsicherheit zur Folge hat.

Desorptionsverhalten von Kalium

Im Anschluß an die Adsorptionsphase wurden für drei K^+ -Zugabekonzentrationen (0.005, 0.20 und 0.82 $mmol \cdot L^{-1} K^+$), jeweils in 2 mM , 10 mM beziehungsweise 50 mM Ca^{2+} -Hintergrundelektrolyten, sowie für ausgewählte Adsorptionszeiten (7 min , 72 h und 504 h) Desorptionen mit dem entsprechenden Ca^{2+} -Hintergrundelektrolyten durchgeführt, wobei aus versuchstechnischen Gründen beim Austausch der K^+ -haltigen gegen K^+ -freie Lösung Restmengen von K^+ im Probenbehältnis verblieben. Diese wurden ermittelt und in die

Berechnung der desorbierten Mengen einbezogen. Die Probenahme bei der Desorption erfolgte nach 30 *min*, 48 *h*, 168 *h* und 504 *h*. Die Untersuchungen sollten Aufschluß darüber geben, wie das Desorptionsverhalten von K^+ von der vorangehenden Adsorptionszeit, der K^+ -Konzentration und der verwendeten Ca^{2+} -Hintergrundkonzentration sowie vom verwendeten Bodenmaterial abhängig ist.

In Abb. 26 ist das Desorptionsverhalten von K^+ für die Bodenproben aus dem Ap- und Bv-Horizont der Auenbraunerde (Endenich) in Abhängigkeit von der Zeit, der verwendeten Desorptionslösung und der vorangegangenen Adsorptionsphase dargestellt. Als Bezugsgröße wurde die Fraktion des desorbierten K^+ an dem zu Beginn des Versuchs NH_4^+ -extrahierbaren (Ap: 2.511 $mmol \cdot kg^{-1}$; Bv: 1.611 $mmol \cdot kg^{-1}$) zuzüglich des während der Adsorptionsphase adsorbier-ten beziehungsweise desorbierten (siehe Fußnote S. 119) K^+ verwendet. Es erscheint zunächst sinnvoll, die aufgeführten zwei Fälle unterschiedlicher K^+ -Zugaben zu betrachten.

Bei einer K^+ -Zugabekonzentration von 0.005 $mmol \cdot L^{-1}$ (Abb. 26, oben) ist das K^+ - Ca^{2+} -Aktivitätenverhältnis für die verwendeten Ca^{2+} -Konzentrationen mit Werten von 0.03 bis $0.12 \cdot 10^{-3}$ ($mol \cdot L^{-1}$)^{0.5} bei beiden Bodenproben unterhalb der kritischen Werte von AR_0 für die untersuchten Adsorptionszeiten (vgl. Tab. in Abb. 25, S. 120), das heißt, es kommt bereits während der Adsorptionsphase zu einer Desorption des initial sorbierten K^+ aus den Zwischenschichten der Tonminerale. Diese ist umso stärker, je größer die Konzentration des konkurrierenden Ca^{2+} -Ions ist (Tab. 34, S. 246). Es zeigt sich nun bei den Desorptionsschritten dieser Versuchsreihe (Abb. 26, oben), daß eine Verlängerung der Desorptionszeit eine Zunahme der desorbierten K^+ -Fraktion zur Folge hat. Die Zunahme der vorherigen Adsorptionsdauer von 7 *min* auf 504 *h* führt bei beiden Bodenproben und Ca^{2+} -Konzentrationen zu einer Verminderung der freigesetzten K^+ -Anteile während der Desorption (Abb. 26, oben). Dies ergibt sich daraus, daß eine K^+ -Freisetzung schon während der Adsorptionsphase erfolgt, zu Beginn der Desorptionsphase die Desorptionsreaktion daher bereits über einen längeren Zeitraum wirksam ist und die Freisetzungsraten für K^+ mit zunehmender Desorption erwartungsgemäß abnehmen.

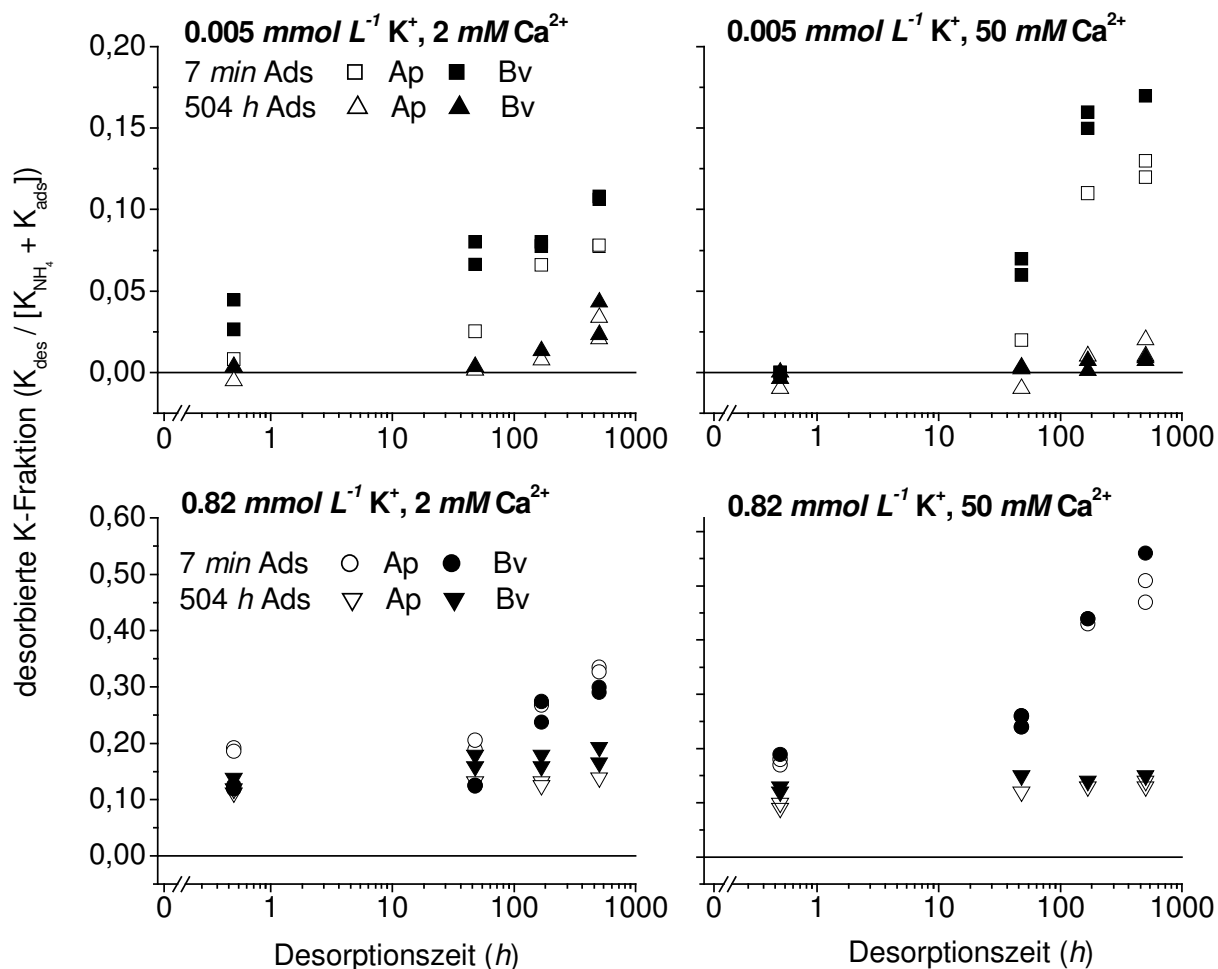


Abb. 26 K^+ -Desorption in Abhängigkeit von der Desorptionszeit (30 min bis 504 h), der vorangegangenen Adsorptionszeit (7 min und 504 h) sowie der verwendeten K^+ -Zugabe- und Ca^{2+} -Hintergrundkonzentrationen (0.005 und 0.82 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ K^+ ; 2 mM und 50 mM Ca^{2+}). Die desorbierte K^+ -Fraktion ergibt sich aus dem Verhältnis der desorbierten K^+ -Menge zur Summe des nach 7 min bzw. 504 h Adsorptionszeit adsorbierten und des initialen NH_4^+ -austauschbaren K^+ ; Bodenproben aus dem Ap- und Bv-Horizont einer Auenbraunerde, Eendenich (pH 5.1 bzw. 5.8)

In Abb. 26 (unten) ist die Desorption von K^+ im Anschluß an eine 7 min beziehungsweise 504 h dauernden Adsorptionsphase dargestellt, zu der 0.82 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ K^+ in 2 mM und 50 mM Ca^{2+} -Hintergrundlösung zugegeben wurden. Die K^+ - Ca^{2+} -Aktivitätenverhältnisse liegen für beide Ca^{2+} -Konzentrationen mit Werten zwischen 4.7 und 19.7 $\cdot 10^{-3}$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)^{0.5} oberhalb der geschätzten AR_0 -Werte für alle untersuchten Reaktionszeiten (vgl. Tab. in Abb. 25, S. 120). Hier ergeben sich ähnliche Effekte: Mit zunehmender Desorptionszeit steigt die desorbierte K^+ -Fraktion. Ebenso führt eine von 7 min auf 504 h

steigende Adsorptionsdauer, trotz der in diesem Fall erhöhten sorbierten K^+ -Menge, zu einer kleineren desorbierten K^+ -Fraktion. Die erste Desorption 30 *min* nach dem Ende der Adsorptionsphase gibt im Zusammenhang mit der experimentellen Vorgeschichte Aufschluß über die Ursachen des beobachteten Verhaltens, da sie als Maß für das zu diesem Zeitpunkt an äußeren Oberflächen unspezifisch gebundene K^+ aufgefaßt werden kann. So ist für beide Ca^{2+} -Konzentrationen der desorbierte K^+ -Anteil nach kurzer Adsorptionszeit (7 *min*) circa 50 % größer als nach langer Adsorptionszeit (504 *h*), obwohl hier die absolute sorbierte K^+ -Menge größer ist. Neben dem relativen Anteil ging auch die absolut desorbierbare K^+ -Menge nach 504 *h* Adsorptionszeit zurück (Tab. 36, S. 246). Der Rückgang der Extrahierbarkeit mit zunehmender Adsorptionsdauer ist offensichtlich bedingt durch eine Veränderung der K^+ -Bindungsformen, bei der das an planaren Oberflächen der Tonminerale spontan und unspezifisch gebundene K^+ in spezifisch gebundene Formen überführt wird. Der Transport zu den spezifischen Bindungsplätzen an Zwischenschichtträgern aufweitbarer Tonminerale erfolgt dabei vermutlich durch Filmdiffusion (AGBENIN und VAN RAIJ 1999) oder Oberflächendiffusion (MOOG 1997). Eine Einlagerung von K^+ -Ionen in die Zwischenschichten der Tonminerale führt dabei zu einer Verringerung des Schichtabstands und damit zu erschwerter Desorbierbarkeit des K^+ . Im Gegensatz zum Fall niedriger K^+ -Konzentrationen $[(a_K)(a_{Ca})^{-0.5} \leq AR_0]$; Abb. 26, oben], bei dem eine durchgehende Desorption Ursache des beobachteten Verhaltens war, liegt bei hohen K^+ -Zugabekonzentrationen $[(a_K)(a_{Ca})^{-0.5} > AR_0]$, Abb. 26, unten] eine mit der Adsorptionszeit zunehmend schlechtere Verfügbarkeit des K^+ vor.

Eine Erhöhung der Ca^{2+} -Hintergrundkonzentration bewirkt an den planaren Oberflächen der Tonminerale eine verstärkte Konkurrenz um zugängliche Bindungsplätze. In Abb. 26 (rechts) ist zu erkennen, daß nach kurzen Adsorptionszeiten (7 *min*) mit einer 50 *mM* Ca^{2+} -Hintergrundlösung unabhängig von der zugegebenen K^+ -Konzentration eine stärkere Desorption von K^+ stattfindet als mit einer 2 *mM* Ca^{2+} -Lösung. Wird der Adsorptionszeitraum hingegen lang gewählt, sind systematische Unterschiede zwischen den verschiedenen Ca^{2+} -Konzentrationen nicht nachweisbar. Hierin kommt zum Ausdruck, daß die Freisetzungsraten nach langen Adsorptionszeiten

deutlich geringer sind und sich die Unterschiede in den Lösungskonzentrationen konkurrierender Kationen wie des Ca^{2+} weniger auswirken. Es ist allerdings auch hier die Vorgeschichte zu berücksichtigen. Bei Aktivitätenverhältnissen unterhalb von AR_0 (vgl. Tab. 35, S. 246) vollzieht sich über die gesamte Ad- und Desorptionsphase eine Freisetzung von K^+ aus den Zwischenschichten aufweitbarer Tonminerale. Bei Aktivitätenverhältnissen oberhalb von AR_0 kommt es hingegen während der Adsorptionsphase zu einer Erhöhung der K^+ -Konzentration am Austausch, so daß die nach langer Adsorptionsdauer verminderte Desorption nur mit der schlechteren Zugänglichkeit der K^+ -Bindungsplätze zu erklären ist. Solche Hysteresephänomene bei der Ad- und Desorption von K^+ fanden auch SPARKS und JARDINE (1981).

Die verwendeten Bodenproben zeigen im Hinblick auf den Einfluß der K^+ - und Ca^{2+} -Konzentration sowie der Ad- und Desorptionszeit ein ähnliches Verhalten. Unterschiede ergeben sich in der Höhe des desorbierten K^+ -Anteils. Für Aktivitätenverhältnisse unterhalb AR_0 (Abb. 26, oben; vgl. Tab. 35, S. 246) zeigt das Bv-Material nur nach kurzen, nicht jedoch nach langen Adsorptionszeiten eine gegenüber dem Ap-Material stärkere relative Desorption von K^+ . Bei einer K^+ -Zugabekonzentration von $0.82 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ und somit Aktivitätenverhältnissen oberhalb AR_0 (Abb. 26, unten) ist weder für kurze noch für lange Adsorptionszeiten ein eindeutiger und systematischer Unterschied zwischen beiden Bodenproben zu erkennen, so daß anhand dieser Untersuchungen - auch aufgrund der bei beiden Bodenproben unterschiedlichen NH_4^+ -extrahierbaren K^+ -Menge - keine Aussagen über die zugrundeliegenden Prozesse getroffen werden können.

In der Literatur wird häufig auf die Bedeutung der organischen Substanz für das Sorptionsverhalten von K^+ hingewiesen. So werden Unterschiede in der K^+ -Freisetzung wie auch K^+ -Fixierung auf inhibierende Effekte der organischen Substanz von Ap-Horizonten zurückgeführt, die sowohl äußere Oberflächen wie auch Zwischenräume der Tonminerale umhüllen und Bindungsplätze belegen beziehungsweise blockieren kann (KODAMA und SCHNITZER 1969, DUDAS und PAWLUK 1970). ROSS (1971) fand heraus, daß eine Entfernung der organischen Substanz aus dem Oberbodenmaterial mehrerer Podsole eine deutliche Erhöhung der Austauschraten und Fixierung von K^+ verursachte

und führte dies auf die hemmende Wirkung der an Tonmineralen adsorbierten organischen Substanz zurück. JASMUND und LAGALY (1993) weisen ebenfalls darauf hin, daß begleitende Stoffe wie die organische Substanz einen bedeutenden Einfluß auf das Sorptionsgeschehen ausüben können. POONIA und NIEDERBUDDE (1990) nehmen hingegen an, daß die organische Substanz zwar die K^+ -Selektivität durch eine Erhöhung der Oberflächenladung mit wenig K^+ -spezifischen Bindungsplätzen erniedrigt, durch Umbildung der Mikroaggregatstruktur in Böden jedoch gleichzeitig an Tonmineralzwischenschichten die Anzahl randständiger spezifischer K^+ -Bindungspositionen zunimmt.

4.1.3.2 Modellierungsergebnisse

Während die spontane Ad- und Desorption von K^+ in den verwendeten Bodenmaterialien weitgehend durch Kationenaustauschprozesse bestimmt wird, ist das ratengesteuerte Fixierungs- und Freisetzungsverhalten aufgrund der Anteile aufweitbarer Tonminerale in den Proben von Diffusionsvorgängen geprägt. Simulationsmodelle, die eine adäquate Beschreibung des gesamten Sorptionsvorganges und darüber hinausreichende Prognosen erlauben sollen, müssen daher neben der kompetitiven Sorption von K^+ dessen Diffusionskinetik berücksichtigen. Wie in Kap. 4.1.1.2 erläutert, sind die für die numerische Auswertung verfügbaren Modelle, sofern sie zu diagnostischen Zwecken genutzt werden, bereits vor Beginn der Simulationsrechnungen auf die Übereinstimmung von experimentell hergeleiteten und den im Modell implementierten Prozessen zu überprüfen. *Unvollständige* Modelle (Gl. 2.5 bis 2.8, S. 9 und 10) scheiden im Gegensatz zu den *vollständigen* Modellen (Gl. 2.25, 2.27, S. 15, 16; Gl. 2.29, S. 16 und 2.35, S. 19) aufgrund ihres geringeren Informationsgehaltes bei gleicher oder höherer Anzahl an Freiheitsgraden im vorhinein aus. Bei den vollständigen Modellen ist zu überprüfen, ob die Berücksichtigung des Kationenaustauschs allein zur Beschreibung des spontanen Sorptionsvorganges ausreicht oder ob die Einführung eines zusätzlichen Terms für die spezifische Sorption von K^+ und Ca^{2+} sinnvoll ist (erweiterte Gaines-Thomas-Isotherme). Da die unter anderem von BOLT et al. (1963) propagierten spezifischen K^+ -Bindungsplätze an den Zwischenschichträndern konzeptionell zu den Bindungsplätzen der Zwischenschicht gehören, deren

Zugang diffusiv kontrolliert ist, kann ein Verzicht auf zusätzliche spezifische Sorptionsstellen im Modell prinzipiell gerechtfertigt werden. Die Verwendung der erweiterten Gaines-Thomas-Isotherme ist nur dann sinnvoll, wenn am Übergang zu den äußeren Seitenflächen des Austauschers eine Aggregation spontan zugänglicher spezifischer Bindungsstellen vorhanden ist, die sich deutlich von den Bindungsplätzen an planaren Positionen unterscheidet. Dies ist im einzelnen am Modell zu überprüfen.

Kationenaustausch und spezifische Sorption

Im Modell *OOSDIT* wird der spontane Kationenaustausch bei allen implementierten Austauschgleichungen stets nur mit einer konstanten Selektivität berechnet, das heißt, der Austausch über den gesamten in den Versuchen auftretenden Konzentrationsbereich wird nur durch einen Koeffizienten beschrieben. Bei der Bestimmung der K^+ - Ca^{2+} -Austauschkoeffizienten von unfraktioniertem Bodenmaterial oder einer separierten Tonfraktion wird in der Literatur häufig eine Aufteilung des Datensatzes in Einzeldaten oder Teilkollektive mit kleineren Konzentrationsbereichen vorgenommen, um die beobachtete Abnahme der K^+ -Eintauschstärke bei zunehmendem K^+ - Ca^{2+} -Aktivitätenverhältnis in der Lösung mit variierenden Koeffizienten beschreiben zu können (z. B. EHLERS et al. 1967, CARSON und DIXON 1972, POONIA und NIEDERBUDDE 1986, 1990, PARFITT 1992, MOMII et al. 1997). Die vom Aktivitätenverhältnis der Lösung abhängige Bevorzugung von K^+ resultiert aus den unterschiedlichen Bindungsstärken der für die Austauschreaktion zur Verfügung stehenden Bindungspositionen. EHLERS et al. (1967) greifen bei Untersuchungen an Bodenmaterial das Konzept von BOLT et al. (1963) auf, die für Illit drei Bindungsstellen unterschiedlicher Selektivität (sogenannte *planar*, *edge* und *interlattice sites*) für das austauschbar gebundene K^+ annehmen und errechnen separate Austauschoeffizienten sowie sorbierte K^+ -Mengen für jede der Bindungspositionen. GOULDING (1983, 1986) fand für Bodenmaterial sechs durch eine deutlich unterschiedliche K^+ -Bindungsstärke charakterisierte Austauschplatztypen: Drei für Illit (wie EHLERS et al. 1967) sowie je einen für Glimmer, Vermiculit und Smectit. Bei geringen K^+ -Aktivitäten in der Lösungsphase werden zunächst die hochselektiven Plätze abgesättigt, mit steigenden Aktivitäten dann die zunehmend weniger selektiven.

Bei der Untersuchung großer Konzentrationsbereiche erscheint es tatsächlich sinnvoll, unterschiedliche K^+ - Ca^{2+} -Austauschkoeffizienten für die verschiedenen Konzentrationsbereiche zu ermitteln, da die Austauschkoeffizienten bei Verwendung der gängigen Formulierungen (z. B. Gapon, Gaines-Thomas, Vanselow) in einem weiten Bereich streuen können. Für die Modellierung der Batchversuche wird hierauf jedoch aus folgenden Gründen verzichtet:

1. Der gewählte Konzentrationsbereich ist relativ klein und entspricht demjenigen, wie er in Ackerböden häufig zu finden ist (vgl. SCHEFFER und SCHACHTSCHABL 2002). Dieser Bereich, in dem die natürlichen und anthropogen bedingten Schwankungen stattfinden, soll mit *einem* effektiven Austauschkoeffizienten beschrieben werden, auch wenn hiermit eine unbekannte Zahl verschieden stark sorbierender, experimentell jedoch nicht genau unterscheidbarer Bindungspositionen in ihrer Gesamtheit erfaßt wird. Die gegenüber Modellanpassungen mit variablen Austauschkoeffizienten (und damit höherer Anzahl an Freiheitsgraden) zu erwartende weniger gute Anpassung an die experimentellen Daten wird toleriert, solange sich hiermit hinreichend genaue und plausible Ergebnisse erzielen lassen.
2. Die u. a. von BOLT et al. (1963) für Illit sowie von EHLERS et al. (1967) für die Bodentonfraktion reklamierten räumlich-funktional getrennten Bindungspositionen unterschiedlicher Selektivität können in einen spontan zugänglichen sowie einen erst nach Diffusion zugänglichen Anteil unterteilt werden. Die mit dem kombinierten Sorptions-/Diffusionsmodell errechneten Werte für den spontanen Kationenaustausch berücksichtigen dann im wesentlichen die Sorption an äußeren planaren Bindungsstellen sowie an Zwischenschichtträgern, sofern sie keiner kinetischen Sorption unterliegen. Die diffusionskontrollierte K^+ -Sorption an inneren Bindungsplätzen wird durch den Diffusionsterm beschrieben.

Die Beurteilung verschiedener Austauschgleichungen hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Modellierung des unspezifischen Kationenaustauschs erfolgt in der Literatur nur wenig kontrovers. APPELO und POSTMA (1994) betonen, daß die Wahl des Austauschkoeffizienten nach Gapon, Vanselow oder Gaines-Thomas eher eine Frage der persönlichen Präferenz sei als eine durch

eindeutige Ergebnisse abgesicherte Entscheidung. VULAVA (1998) fand zufriedenstellende Ergebnisse für den Kationenaustausch bei Verwendung von Austauschgleichungen nach Gaines-Thomas und Vanselow, nicht jedoch bei Verwendung der Formulierung von Gapon. GRANT et al. (1995) verwendeten für die Transportmodellierung unterschiedliche Austauschkoefizienten und ermittelten die beste Anpassung mit den Vanselow-Koeffizienten; gleichwohl scheinen die Verbesserungen gegenüber der Gaines-Thomas-Isotherme nur marginal zu sein. Der besseren Übersicht halber werden in der folgenden Abb. 27 (S. 132) neben den experimentellen Werten nur die Modellergebnisse bei Verwendung der Gapon-Isotherme dargestellt. Die vollständigen Ergebnisse der Modellierung mit allen Austauschgleichungen, die eine abschließende Beurteilung der Anpassungsgüte erst ermöglichen, sind Tab. 12 (S. 135) zu entnehmen.

Modellierter Zeitverlauf der Kalium-Lösungskonzentration

Abb. 27 (S. 132) zeigt für beide Bodenproben den Verlauf der K^+ -Sorption mit zunehmender Reaktionszeit anhand der Veränderung der K^+ -Lösungskonzentration für drei Zugabekonzentrationen (0.00 , 0.20 und $0.82 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} K^+$) und drei Ca^{2+} -Hintergrundkonzentrationen (2 , 10 und $50 \text{ mM } Ca^{2+}$) sowie außerdem die Modellanpassung unter Verwendung der Gapon-Isotherme. Der Diffusionsgradient, der das Ausmaß ebenso wie die Richtung des diffusiven Massenflusses bestimmt, wird durch das an äußeren und an inneren Oberflächen sorbierte K^+ festgelegt. Während ersteres durch die variierende Lösungskonzentration bestimmt und damit modellmäßig durch Austauschisothermen definiert wird, kann für die diffusiv wirksame Konzentration von K^+ an inneren Oberflächen näherungsweise der Illitanteil herangezogen werden. Bei einem durchschnittlichen K^+ -Gehalt des Illits von vier Masse-% (vgl. SCHEFFER und SCHACHTSCHABL 2002) ergibt dies bei den verwendeten Bodenproben (Tab. 2, S. 58) eine wirksame K^+ -Konzentration für das Ap-Material von $9.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ und für das Bv-Material von $8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Bei der K^+ -Nullvariante (Abb. 27a,b, S. 132) macht sich der Einfluß der steigenden Ca^{2+} -Hintergrundkonzentration bei den durchgeführten Analysen zunächst in einer stärkeren Freisetzung von K^+ aus den Zwischenschichten

heraus bemerkbar. Dies wird vom Modell entsprechend wiedergegeben. Allerdings unterschätzt das Modell für beide Bodenproben die durch K^+ -Freisetzung bestimmte K^+ -Lösungskonzentrationen bereits zu Versuchsbeginn, während die Zunahme mit der Zeit zum Teil sehr gut getroffen wird. Möglicherweise liegt die Ursache darin, daß trotz vorheriger Ca^{2+} -Belegung der Bodenproben eine initial leicht austauschbare K^+ -Fraktion an den Sorbenten vorhanden war, bedingt etwa durch eine Zerschlagung von Tonpartikeln während des Schüttelprozesses und der Zentrifugation sowie der Entstehung von neuen K^+ -belegten randlichen oder planaren Oberflächen. Abweichungen von Meß- und Modellergebnis sind auch bei den übrigen K^+ -Zugabekonzentrationen festzustellen, wobei diese jedoch aufgrund der Größe und Spannweite des Datenkollektives ($n_{Ap} = 341$, $n_{Bv} = 332$) tolerabel erscheinen. Die stärkere Desorption von K^+ aus dem Ap-Material bei der K^+ -Nullvariante liegt möglicherweise an den höheren NH_4Cl -extrahierbaren K^+ -Gehalten (Ap: $2.51 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$; Bv: $1.61 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$) sowie dem niedrigeren pH-Wert (Ap: pH 5.1, Bv: pH 5.8) dieser Bodenprobe. Auf den ebenfalls starken Einfluß der organischen Substanz wurde bereits hingewiesen.

In Abb. 27c ist für das Ap-Material bei einer K^+ -Zugabekonzentration von $0.20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ anhand der experimentellen Werte erkennbar, daß auf eine anfängliche Phase der Abnahme der K^+ -Lösungskonzentration ab circa 30 Minuten ($\sim 2 \cdot 10^{-2} \text{ d}$) ein Wiederanstieg erfolgt. Hier scheinen zwei zum Teil zeitgleich stattfindende, aber entgegengesetzt wirkende Vorgänge den Verlauf der Lösungskonzentration zu beeinflussen:

1. Kationenaustausch, der nach sieben Minuten nicht abgeschlossen ist und auch anschließend noch eine Sorption von K^+ an äußeren Oberflächen entsprechend den Gleichgewichtsbedingungen zur Folge hat, verringert die K^+ -Lösungskonzentration.
2. Diffusion von K^+ aus den Zwischenschichten in die Lösungsphase hinein vergrößert während der gesamten Reaktionszeit die K^+ -Lösungskonzentration.

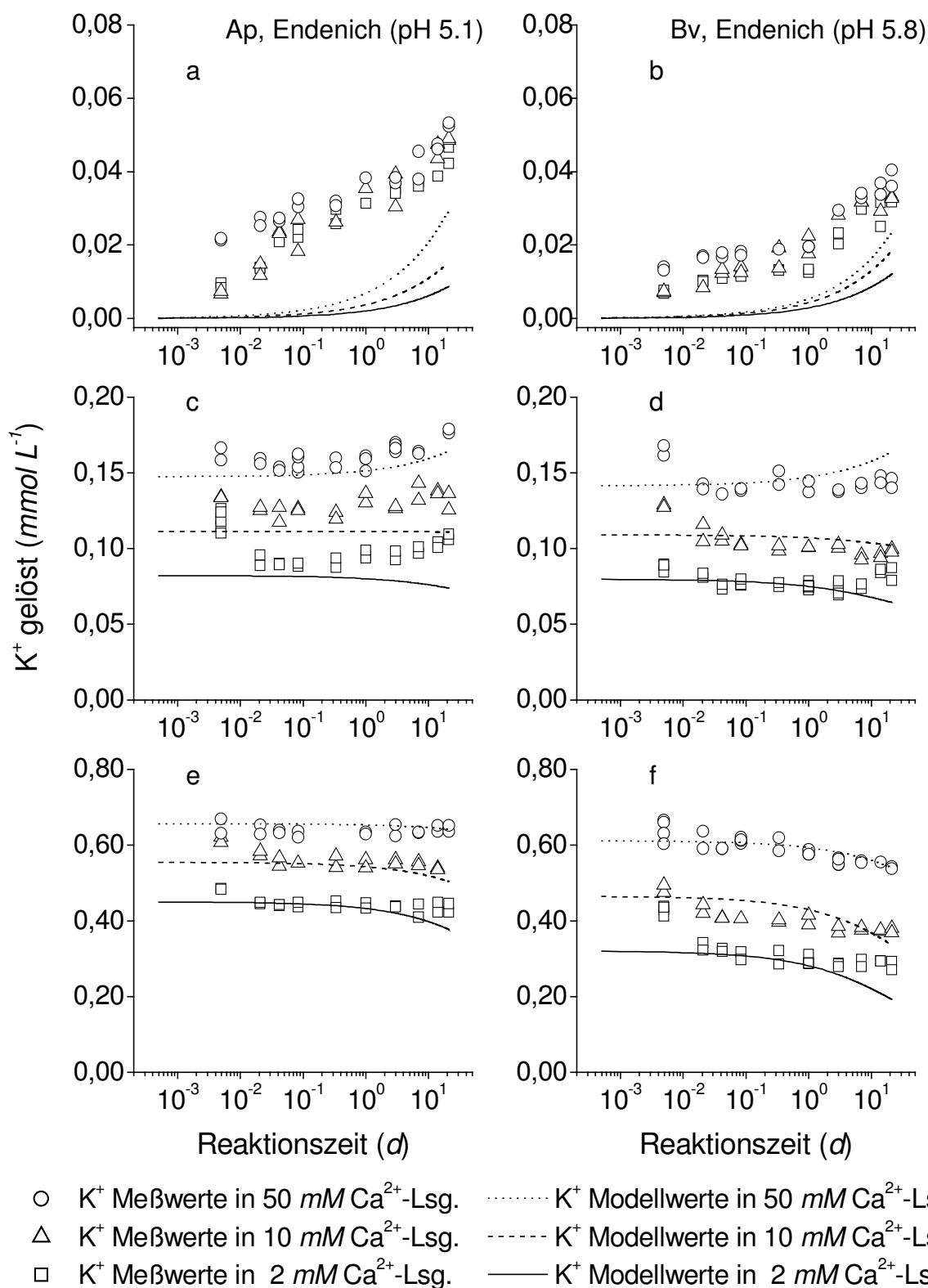


Abb. 27 Zeitlicher Verlauf der K^+ -Lösungskonzentration für drei K^+ -Zugabekonzentrationen von 0.00 (a,b), 0.20 (c,d) und 0.82 $mmol \cdot L^{-1}$ (e,f) sowie drei Hintergrundkonzentrationen (2, 10 und 50 mM Ca^{2+}). Modellanpassungen an die Meßwerte mit Gapon-Isotherme und Diffusion in Zylinder (Tab. 12, S. 135). Bodenproben aus dem Ap- (a,c,e; pH 5.1) und Bv-Horizont (b,d,f; pH 5.8) der Auenbraunerde (Endenich)

Da im Modell der Berechnung des Kationenaustauschs eine spontane, zeitlose Reaktion zugrunde liegt, wird der teilweise starke Rückgang der Lösungskonzentration in den ersten Minuten durch Kationenaustauschprozesse in der Beschreibung nicht erfaßt.

Bezüglich der Diffusion von K^+ zeichnet das Modell ein differenziertes Bild: Während für die hohe Ca^{2+} -Konzentration (50 mM) eine K^+ -Freisetzung mit fortschreitender Reaktionszeit berechnet wird (Abb. 27c,d), zeigt sich für die niedrige Ca^{2+} -Konzentration (2 mM) eine Verringerung durch die Diffusion von K^+ in Tonmineralzwichenschichten und die Fixierung im Sorbenten. Bei einer mittleren Ca^{2+} -Konzentration (10 mM) befindet sich das System für das Ap-Material nahezu in einem Gleichgewicht (Abb. 27c). Der berechnete Diffusionsgradient für K^+ liegt bei diesen K^+ - und Ca^{2+} -Konzentrationen in einem Grenzbereich von Freisetzung und Fixierung und tendiert somit gegen Null, das heißt, der K^+ -Gehalt in der hypothetischen Grenzschicht an der Oberfläche entspricht annähernd dem Gehalt an den inneren Sorptionsflächen.

Für das Bv-Material wird bei gleichem experimentellen Ansatz eine Fixierung von K^+ für 2 und 10 mM Ca^{2+} -Hintergrundkonzentration errechnet, während es bei einer Ca^{2+} -Lösungskonzentration von 50 mM zu einer Freisetzung von K^+ kommt. Die modellierten Sorptionsverläufe weichen hinsichtlich der Diffusionsrichtung teilweise von den experimentellen Ergebnissen ab. So wird für das Ap-Material der experimentell ermittelte Anstieg der K-Lösungskonzentration nur für die höchste Ca^{2+} -Konzentration richtig wiedergegeben (Abb. 27c).

Bei Versuchen mit der höchsten K^+ -Konzentration von $0.82 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ wird beim Ap-Material nach circa 30 Minuten ein Gleichgewicht von Sorption und Desorption erreicht (Abb. 27e). Eine K^+ -Fixierung kann anhand der experimentellen Werte nicht eindeutig beobachtet werden. Dies wird vom Modell jedoch für die höchste Ca^{2+} -Konzentration eindeutig beschrieben, für die übrigen Ca^{2+} -Konzentrationen errechnet das Modell einen geringen Rückgang der K^+ -Lösungskonzentration. Beim Bv-Material (Abb. 27f) zeigt sich hingegen für alle Ca^{2+} -Hintergrundkonzentrationen eine deutliche Verringerung der K^+ -Lösungskonzentration mit zunehmender Reaktionszeit, die vom Modell adäquat beschrieben wird.

Modellierter Zeitverlauf der Calcium-Lösungskonzentration

In Abb. 28 ist der zeitliche Verlauf der Ca^{2+} -Lösungskonzentration bei einer K^+ -Zugabekonzentration von $0.20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ sowie drei Ca^{2+} -Lösungskonzentrationen (2, 10 und 50 mM Ca^{2+}) für zwei Bodenproben dargestellt. Die Modellanpassungen erfolgten mit der Gaines-Thomas-, Gapon-, Vanselow- und erweiterter Gaines-Thomas-Austauschgleichung. Die gemessenen Ca^{2+} -Konzentrationen sinken wegen des großen Ca^{2+} -Überschusses in der Lösungsphase nur in geringem Maß. Die quasi-lineare Anpassung an die Meßdaten erfolgt für alle Austauschgleichungen unter Berücksichtigung der Streuung der Daten sehr gut und in fast gleicher Weise.

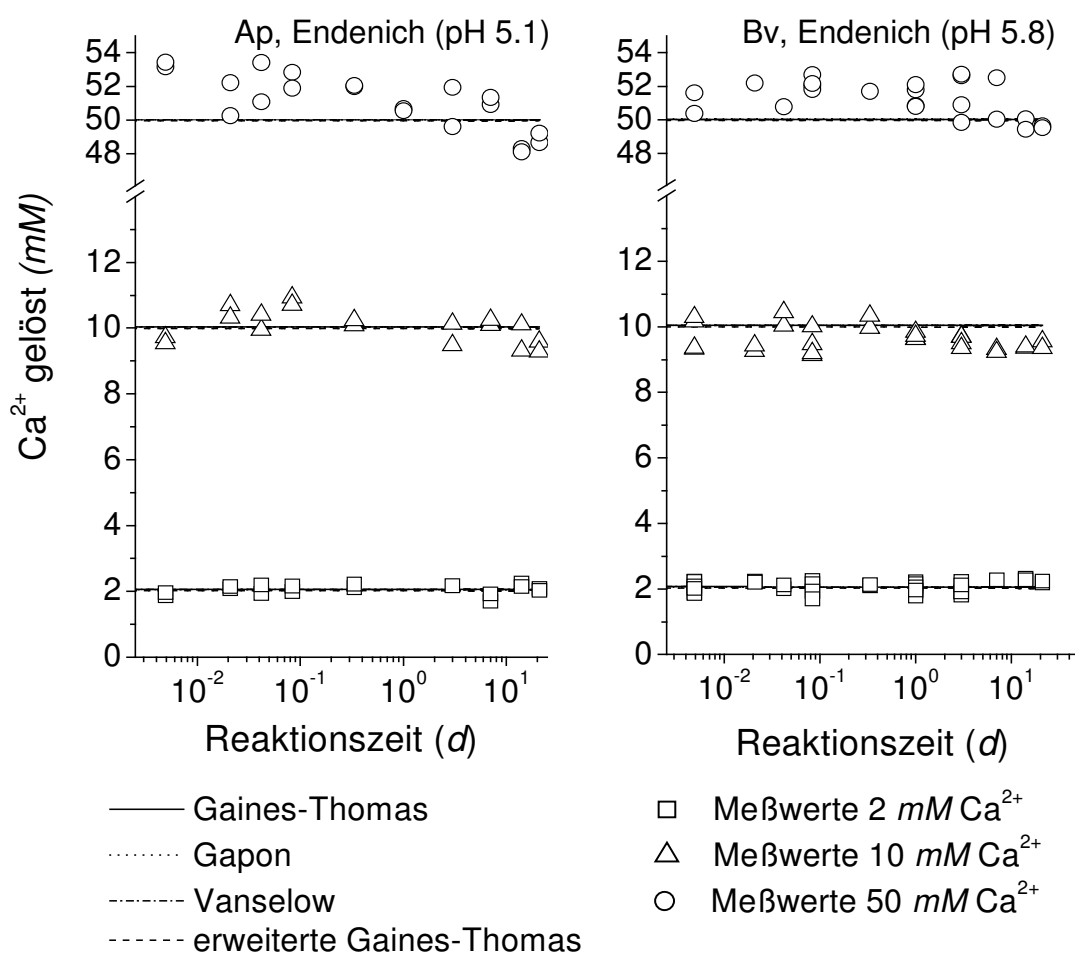


Abb. 28 Zeitlicher Verlauf der Ca^{2+} -Hintergrundkonzentration bei einer K^+ -Zugabekonzentration von $0.20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ sowie drei Ca^{2+} -Konzentrationen (2, 10 und 50 mM Ca^{2+}). Modellanpassungen an die Meßwerte mit der Gaines-Thomas-, Gapon-, Vanselow und der erweiterten Gaines-Thomas-Isotherme (Tab. 12, S. 135). Bodenmaterial von Ap- und Bv-Horizont einer Auenbraunerde, Eendenich (pH 5.1 bzw. 5.8)

Ergebnisse der Parameterschätzung

In Tab. 12 sind die Ergebnisse der Parameterschätzung für verschiedene Modellvarianten aufgeführt. Gemessen an der geschätzten Standardabweichung σ_K liefert die Gapon-Isotherme in Verbindung mit einer Diffusion in Zylinder für beide verwendete Bodenproben die besten Anpassungen an die K^+ -Lösungskonzentrationen. Die Anpassung mit Hilfe der übrigen drei Austauschgleichungen ist nicht ganz so gut, wobei die erweiterte Gaines-Thomas-Isotherme geringfügig bessere Ergebnisse liefert als die einfache Gaines-Thomas- und die Vanselow-Isotherme. Die Anpassungen an die Ca^{2+} -Lösungskonzentrationen zeigen keine signifikanten Unterschiede zwischen den Austauschisothermen (Abb. 28). Vor diesem Hintergrund scheint die Gapon-Isotherme für die Modellierung des spontanen K^+ - Ca^{2+} -Austauschs am besten geeignet zu sein.

Tab. 12 Ergebnisse und geschätzte Standardabweichungen σ_K der Parameterschätzung zur kompetitiven Sorption und Diffusion von K^+ in zwei Bodenproben aus dem Ap- und Bv-Horizont einer Auenbraunerde (Endenich). Gaines-Thomas-, Gapon-, Vanselow und erweiterte Gaines-Thomas-Isotherme beschreiben alternativ den spontanen Kationenaustausch von K^+ und Ca^{2+} . Für die Modellierung der Diffusion wird eine zylinderförmige Porenraumgeometrie angenommen. Die verwendeten Datensätze umfassen sieben K^+ - und drei Ca^{2+} -Zugabekonzentrationen (0 bis $0.82 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} K^+$ und 2 bis $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} Ca^{2+}$) sowie 11 Reaktionszeiten (7 min bis 504 h)

Isotherme für heterovalenten Kationenaustausch	K_{KCa}^a ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$) $^\alpha$	L_T^b ($\text{mmol}_c\cdot\text{kg}^{-1}$)	D_S^c (d^{-1})	D_{eff}^d ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	σ_K^e ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)
Ap, Endenich (pH 5.1)					
Gaines-Thomas	31.7		$3.3\cdot 10^{-6}$	$3.8\cdot 10^{-20}$	0.028
Gapon	9.4		$5.3\cdot 10^{-6}$	$6.1\cdot 10^{-20}$	0.023
Vanselow	124.9		$3.4\cdot 10^{-6}$	$3.9\cdot 10^{-20}$	0.028
Erweiterte Gaines-Thomas	15.2	0.41	$5.5\cdot 10^{-6}$	$6.3\cdot 10^{-20}$	0.027

Tab. 12 Fortsetzung

Isotherme für heterovalenten Kationenaustausch	K_{KCa}^a ($L \cdot mol^{-1}$) $^\alpha$	L_T^b ($mmol_c \cdot kg^{-1}$)	D_S^c (d^{-1})	D_{eff}^d ($cm^2 \cdot s^{-1}$)	σ_K^e ($mmol \cdot L^{-1}$)
Bv, Endenich (pH 5.8)					
Gaines-Thomas	105.2		$1.9 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-19}$	0.030
Gapon	16.5		$2.1 \cdot 10^{-5}$	$2.4 \cdot 10^{-19}$	0.025
Vanselow	408.2		$1.8 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-19}$	0.031
Erweiterte Gaines-Thomas	62.0	0.37	$2.6 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-19}$	0.030

^a K^+ - Ca^{2+} -Austauschkoeffizient; für die Gapon-Isotherme beträgt $\alpha = 0.5$, für alle anderen Austauschisothermen ist $\alpha = 1$ ^b geschätzte Anzahl spezifischer Sorptionsplätze; dimensionslose spezifische Sorptionskoeffizienten K_K und K_{Ca} der erweiterten Gaines-Thomas-Isotherme (Gl. 2.35, S. 19) wurden vor der Parameterschätzung auf $K_K = 100$, $K_{Ca} = 1$ festgesetzt; ^c scheinbarer Diffusionskoeffizient; ^d effektiver Diffusionskoeffizient: $D_{eff} \sim (D_S \cdot a^2) / 86400$, wobei $a = 0.315 \mu m$ dem mittleren Partikelradius von Illit der Grob-/Mitteltonfraktion entspricht ^e geschätzte Standardabweichung der K^+ -Lösungskonzentrationen

Ein Vergleich mit Literaturdaten in Tab. 13 zeigt die größenordnungsmäßige Übereinstimmung mit den vom Modell geschätzten Austauschkoeffizienten für den unspezifischen Kationenaustausch nach Gapon, Gaines-Thomas und Vanselow. Über die Beschreibung des K^+ - Ca^{2+} -Austauschs mit der erweiterten Gaines-Thomas-Isotherme in der hier verwendeten Formulierung wurde in der Literatur noch nicht berichtet. Die Anzahl der mit dieser Isotherme errechneten spezifischen Sorptionsplätze nimmt mit 0.41 (Ap) und $0.37 \text{ mmol}_c \cdot kg^{-1}$ (Bv) 0.9 bzw. 0.8 % der gesamten Kationenaustauschkapazität ein. Bezogen auf den Tongehalt (s. Tab. 2, S. 58) ergibt sich eine spezifische Sorptionskapazität in Höhe von 0.55 (Ap) bzw. $0.49 \text{ mmol}_c \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ Ton (Bv). EHLERS et al. (1963) ermittelten bei acht Bodenproben für das an den Rändern der Zwischenschichten spezifisch sorbierte K^+ einen Anteil von 4.5 bis 15.1 % der Kationenaustauschkapazität. Bezogen auf den Tongehalt sind dies 0.80 bis $13.35 \text{ mmol}_c \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ Ton. Für Bodenproben aus Ap- und B-Horizonten von illitdominierten Parabraunerden aus Löß, die mit 13.0 bzw. 18.5 % Tongehalt den hier verwendeten Bodenproben am ähnlichsten sind, ermittelten die Autoren für die spezifische K^+ -Sorptions 9.6 bzw. 8.4 % Anteil an der Kationenaustauschkapazität und Werte von 13.00 bzw. $7.19 \text{ mmol}_c \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ Ton. Die

Divergenzen können dabei auf Unterschiede in der Versuchsmethodik sowie der Auswerteverfahren zurückgeführt werden: Einer 15-minütigen Gleichgewichtseinstellung bei EHLERS et al. (1963) steht eine Herleitung des Sorptionsgleichgewichtes aus zeitlich hoch differenzierten Meßreihen in dieser Arbeit gegenüber. Zudem sind die hier verwendeten numerischen Lösungsverfahren der graphischen Auswertung bei EHLERS et al. (1963) überlegen. Auch unterscheidet sich das statische Kapazitätskonzept (EHLERS et al. 1963) von dem Konzept der zeitlich variabel gestalteten K^+ -Aufnahme/-Abgabe durch Diffusion. Bedingt durch diese konzeptionellen Unterschiede wird sorbiertes K^+ möglicherweise in beiden Ansätzen jeweils unterschiedlichen Fraktionen zugeschrieben.

Tab. 13 Austauschkoeffizienten für den K^+ - Ca^{2+} -Austausch in Bodenmaterial unterschiedlichen Stoffbestandes (Literaturangaben)

I. K^+ - Ca^{2+} -Austauschkoeffizient (Gapon)

Proben (Anzahl)	K_{KCa} (Median) ($L \cdot mol^{-1}$) ^{0.5}	K^+ - Zugabe ($mmol \cdot L^{-1}$)	Autor(en)
Bodentonfrakt. (10)	5.2 – 48 (9)	< 0.01 – 630	BOLT et al. (1963)
Bodenproben (8)	4 – 25 (15)	ohne	EHLERS et al. (1967)
Bodentonfrakt. (21)	2 – 62 (-) ^a	0.1 – 6	CARSON und DIXON (1972)
Bodenproben (4)	0.5 – 54 (-) ^b	0.4 – 40	SCHALSCHA et al. (1975)
Bodenproben (4)	2.8 – 53.5 (7.9) ^c 0.5 – 0.7 (0.6) ^d	0 – 8	POONIA und NIEDERBUDE (1986)
Bodenproben (20)	10 – 225 (k.A.)	ohne	FISCHER (1990)
Bodenproben < 0.5 mm (5)	7 – 2172 (17.3) ^c 0.7 – 3.0 (1.9) ^d	0 – 25.6	POONIA und NIEDERBUDE (1990)
Bodenproben (6)	4.6 – 45.6 (k.A.)	ohne	ESPINO-MESA et al. (1995)
Bodenproben (227)	0.04 – 29.8 (5.4)	ohne	PAL et al. (1999)

Tab. 13 Fortsetzung

II. K⁺-Ca²⁺-Austauschkoeffizient (Gaines-Thomas)

Proben (Anzahl)	K_{KCa} (Median) ($L \cdot mol^{-1}$)	K ⁺ -Zugabe ($mmol \cdot L^{-1}$)	Autoren
Bodenprobe (1)	5.0 (-)	0.4	MOMIL et al. (1997)
Bodenproben (6)	13.8 – 125.3 ^e (66.1)	ohne	NISSINEN et al. (1998)
Bodenproben (4) ^f	2.0 – 10.3 (6.2)	0 – 50	ESCUDEY et al. (2001)
Bodentonfraktion (1)	1.8	0 – 50	SALAZAR et al. (2002)
Bodenprobe (1)	17.4	ohne	LUDWIG und KÖLBL (2002)

III. K⁺-Ca²⁺-Austauschkoeffizient (Vanselow)

Proben (Anzahl)	K_{KCa} (Median) ($L \cdot mol^{-1}$)	K ⁺ -Zugabe ($mmol \cdot L^{-1}$)	Autor
Bodenprobe (1) ^g	0.3 - 1998 (17.4)	0 – 50	STEHOUWER et al. (1993)
Bodenproben (4)	32-11332 (186) ^c 0.4 – 0.8 (0.5) ^d	0 – 8	POONIA und NIEDERBUDE (1986)
Bodenproben < 0.5 mm (5)	191 – >10 ⁶ (1169) ^c 0.2 – 6.3 (3.3) ^d	0 – 25.6	POONIA und NIEDERBUDE (1990)

^a: Variationen in Abhängigkeit von K⁺-Belegungsgrad und Korngröße

^b: Variationen in Abhängigkeit von K⁺-Belegungsgrad und pH (4.8 bis 7.5)

^c: K_{KCa} bei minimaler experimenteller K⁺-Belegung

^d: K_{KCa} bei maximaler experimenteller K⁺-Belegung

^e: Angaben als arithmetisches Mittel von horizontbezogenen Teilkollektiven

^f: K⁺-konditionierte Bodenproben

^g: Variationen in Abhängigkeit vom K⁺-Belegungsgrad

Die scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_S für die Diffusion von K⁺ liegen mit 10^{-6} bis $10^{-5} d^{-1}$ um ein bis zwei Größenordnungen unter denen von Zn²⁺ bei gleichem Bodenmaterial (Ap, Eendenich) und Hintergrundelektrolyten (s. Tab.

6, S. 94). Die Diffusionskoeffizienten für das Bv-Material zeigen ebenso wie die Austauschkoeffizienten K_{KCa} höhere Werte als für das Ap-Material. Die aus den scheinbaren Diffusionskoeffizienten rechnerisch abgeleiteten effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} (Gl. 2.48, S. 24) liegen wegen des zugrundeliegenden größeren Durchmessers der Tonminerale (für die Umrechnung wurde ein Radius von $0.315 \mu m$ verwendet) im Vergleich zu den Eisenoxiden mit 10^{-20} und $10^{-19} cm^2 \cdot s^{-1}$ für den Ap- beziehungsweise Bv-Horizont dennoch um eine Zehnerpotenz oberhalb der Diffusionskoeffizienten von Zn^{2+} für das Ap-Material (s. Tab. 6, S. 94).

Der Vergleich der errechneten Diffusionskoeffizienten mit Literaturdaten zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. SINCLAIR (1979) fand für die Freisetzung von nativem K^+ aus verschiedenen Böden Diffusionskoeffizienten von 10^{-20} bis $10^{-22} cm^2 \cdot s^{-1}$ (Mittel: $1.2 \cdot 10^{-20} cm^2 \cdot s^{-1}$). ADDISCOTT und JOHNSTON (1975) errechneten für die ratenbestimmende K^+ -Diffusion aus Tonmineralzwischen-schichten Koeffizienten in der Größenordnung von 10^{-18} bis $10^{-20} cm^2 \cdot s^{-1}$. Sie fanden in ihren Experimenten neben der nativen K^+ -Fraktion eine weitere Fraktion von diffusionskontrolliert austauschbarem K^+ , die sie an randlichen Bindungsstellen vermuten und die im Prozess der Freisetzung wie auch der Fixierung eine Zwischenstellung einnimmt. Nach Meinung der Autoren bewirkt K^+ -Düngung durch das Zusammenklappen der Zwischenschichten eine Überführung von K^+ in die native Fraktion, K^+ -Freisetzung umgekehrt eine Überführung in eine schneller diffundierende Fraktion. Diese vereinfachende Unterteilung in zwei Fraktionen faßt somit ein Kontinuum von Diffusionskoeffizienten zusammen, die mit der Eindringtiefe, das heißt steigender Reaktionszeit abnehmen. Ähnlich argumentieren auch TALIBUDEEN et al. (1978). Sie fanden in Untersuchungen mit Bodenmaterial für den ratenbestimmenden langsamsten Schritt der K^+ -Freisetzung aus Zwischenschichten von illitischen Tonmineralen einen mittleren effektiven Diffusionskoeffizienten von $3 \cdot 10^{-19} cm^2 \cdot s^{-1}$ und einen scheinbaren Diffusionskoeffizienten von $3.4 \cdot 10^{-7} d^1$. Beide Koeffizienten sind – wie in dem in dieser Arbeit vorgestellten Ansatz (Gl. 48, S. 24) – über einen mittleren Partikelradius der Ton- und Feinschluffraktion verbunden. Die Autoren gehen außerdem von einer schnelleren K^+ -Diffusion an den verwitterten Rändern der Tonminerale aus. Der hierfür ange-

gebene scheinbare Diffusionskoeffizient liegt mit $4.7 \cdot 10^{-2} d^{-1}$ um fünf Größenordnungen über dem Diffusionskoeffizienten für das an Zwischenschichtpositionen gebundene native K^+ . Die von den oben genannten Autoren errechneten Diffusionskoeffizienten liegen ebenso wie die in dieser Arbeit ermittelten Koeffizienten in dem Bereich, der von DE HAAN et al. (1965) und CHUTE und QUIRK (1967) für illitische Tonminerale angegeben wird (10^{-23} bzw. $10^{-19} cm^2 \cdot s^{-1}$).

Anhand der eigenen experimentellen Daten zur K^+ -Diffusion kann mit dem Modell *OOSDIT* ein mit der Zeit abnehmender Diffusionskoeffizient wie schon zuvor für Zn^{2+} auch für K^+ festgestellt werden. Abb. 29 (S. 141) zeigt die mit dem Modell *OOSDIT* errechneten Diffusionskoeffizienten für die K^+ -Diffusion in zwei Bodenproben in Abhängigkeit von der maximalen Reaktionszeit bei Verwendung der Gapon-Isotherme zur Beschreibung des spontanen Kationenaustausches. Die scheinbaren Diffusionskoeffizienten für die kürzeste beziehungsweise längste Reaktionszeit betragen $8.3 \cdot 10^{-5}$ und $5.3 \cdot 10^{-6} d^{-1}$ (Ap, Endenich) sowie 4.7 und $2.1 \cdot 10^{-5} d^{-1}$ (Bv, Endenich). Die effektive Diffusionsrate bemisst sich nach dem langsamsten Schritt, der durch die längste Reaktionszeit vorgegeben wird. Der Unterschied zwischen kleinstem und größtem Diffusionskoeffizienten ist geringer, als von TALIBUDEEN et al. (1978) für natives und randständiges K^+ angegeben wurde, doch läßt sich dies durch konzeptionelle und experimentelle Unterschiede erklären. So werden im Modell *OOSDIT* explizit Kationenaustauschvorgänge mit dem Prozeß der Festkörperdiffusion gekoppelt, während TALIBUDEEN et al. (1978) die Oberflächenbindung von K^+ nur indirekt durch iterative Optimierung von Diffusionsgleichungen für die Diffusion von K^+ aus Randbereichen sowie aus der nativen Fraktion ermittelten. In dieser Arbeit wird damit ein Teil der an Schichträndern gebundenen K^+ -Fraktion dem extern gebundenen K^+ zugerechnet, wohingegen es bei TALIBUDEEN et al. (1978) in die Fraktion der diffusiv kontrollierten K^+ -Sorption fällt. Diffusionskoeffizienten für kurze Reaktionszeiten sind daher bei TALIBUDEEN et al. (1978) im Vergleich zu den eigenen ermittelten Werten für 7 min Adsorptionszeit deutlich größer. Die maximale Reaktionszeit war bei TALIBUDEEN et al. (1978) mit 7000 h zudem deutlich länger gewählt als bei den eigenen Versuchen (bis 512 h). Dies erklärt, warum die Diffusionsko-

effizienten in dieser Arbeit für die längste Reaktionszeit von 512 h größer sind. Weitere grundsätzliche Überlegungen zu den Zusammenhängen von Diffusionskoeffizient und Diffusionsweg wurden bereits in Kapitel 4.1.1.2 diskutiert.

Auch bei der Auswertung der K^+ - Ca^{2+} -Versuche zeigt sich die Prognosequalität des Modells an den Interkorrelationen der verwendeten Schätzparameter. In Tab. 14 sind die Korrelationsmatrizes der Schätzparameter der Modellrechnungen mit Gapon-Isotherme und Diffusion in zylinderförmige Partikel dargestellt. Die Interkorrelationen der Austausch- und Diffusionskoeffizienten ($K_{KCa} - D_S$) sind für beide Bodenproben gering beziehungsweise mäßig (-0.389 für den Ap und -0.615 für den Bv), so daß die Parameter als eindeutig bestimmt gelten können. Beide Prozesse können somit unabhängig voneinander beschrieben werden.

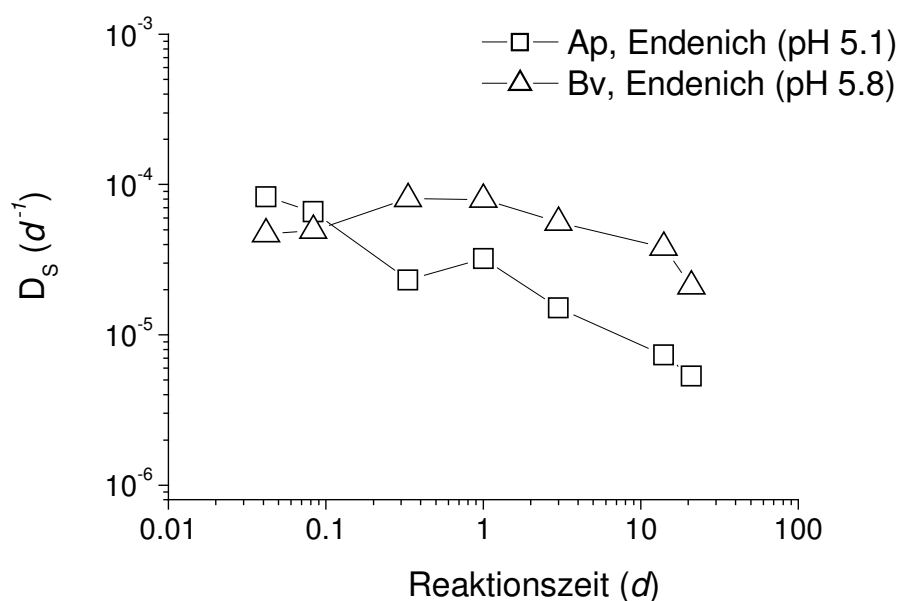


Abb. 29 Mit dem Modell OOSDIT errechnete scheinbare Diffusionskoeffizienten D_S der K^+ - Ca^{2+} -Sorptionsversuche für zwei Bodenproben und Reaktionszeiten von 7 min bis 512 h (Gapon-Isotherme, Parameterwerte siehe Tab. 12, S. 135, Diffusion in Zylinder)

Durch die gleichzeitige Berücksichtigung von spontanen Kationenaustauschvorgängen und zeitkontrollierter Festkörperdiffusion ist das Modell *OOSDIT* in der Lage, das komplexe Sorptionsverhalten von K^+ im Grenzbereich von Freisetzung und Fixierung prozeßorientiert zu beschreiben. Die besten Ergebnisse werden bei Verwendung der Gapon-Isotherme zur Beschreibung des Katio-

enaustausches erzielt. Andere Kationenaustauschgleichungen, die ebenfalls ausschließlich unspezifische Bindungsstellen gleicher Selektivität annehmen (Gaines-Thomas, Vanselow), führen nur zu geringfügig schlechteren Ergebnissen und sind für das untersuchte K^+ - Ca^{2+} -System ebenso anwendbar. Die Berücksichtigung zusätzlicher spezifischer, spontan austauschender Bindungsplätze (erweiterte Gaines-Thomas-Isotherme) ist prinzipiell gerechtfertigt und führt auch zu guten Ergebnissen. Werden jedoch wie im später folgenden Perkolationsversuch Zugabe und Rücktausch von größeren K^+ -Mengen betrachtet, sind einfache Kationenaustauschmodelle zu bevorzugen, da sie keine unvalidierten Annahmen über eine spezifische, nur von der aktuellen K^+ - und Ca^{2+} -Lösungskonzentration abhängige Sorption von K^+ treffen. Gerade wegen der möglichen Strukturänderungen der für die K^+ -Sorption relevanten Dreischicht-Tonminerale durch Zufuhr und Entzug von K^+ sind solche Annahmen kritisch zu bewerten.

Tab. 14 Korrelationsmatrizes der Auswertung der K^+ - Ca^{2+} -Batchversuche mit zwei Bodenproben: Modellierung mit Gapon-Isotherme und Gleichungen für die Diffusion in Zylinder (K_{KCa} : K^+ - Ca^{2+} -Austauschkoeffizient; D_S : scheinbarer Diffusionskoeffizient)

Ap, Eendenich (pH 5.1)

	K_{KCa}	D_S
K_{KCa}	1	-0.389
D_S	-0.389	1

Bv, Eendenich (pH 5.8)

	K_{KCa}	D_S
K_{KCa}	1	-0.615
D_S	-0.615	1

4.2 Säulenperkolationsversuche zum Sorptions- und Transportverhalten von Ionen in singulären und binären Systemen

Die Identifizierung der für den Stofftransport relevanten Prozesse ist auf experimentellem Wege nur eingeschränkt möglich, so daß über Modellbildung und numerische Methoden der Parameterbestimmung ein genaueres Bild des betrachteten Systems gezeichnet und die Bedeutung der einzelnen Prozesse quantifiziert werden soll. Da die eindeutige Abgrenzung verschiedener Teilprozesse voneinander in nur einem Experiment selten möglich ist, ist in der Regel die Durchführung mehrerer Versuche mit modifizierten Experiment-

designs zur unabhängigen Generierung belastbarer Parameter erforderlich. Grundsätzlich wird daher im folgenden für die Bestimmung des Wasserflusses in der Säule nur das Transportverhalten des inerten Tracers Bromid herangezogen. Die geschätzten Parameter des Wasserflusses werden dann für die Auswertung des Transportverhaltens der reaktiven Kationen (Zn^{2+} , K^+ , Ca^{2+}) verwendet. Dabei ist neben der Verwendung von *a priori* erstellter Information – außer den Kenngrößen des Wassertransports können Sorptions- und Diffusionsparameter aus der Auswertung von Batchversuchen herangezogen werden – die Auswertung von verschiedenen Experimenten unterschiedlichen Designs notwendig (Methode der Flußunterbrechung, Dreieckssignal, Variation der Fließgeschwindigkeit; siehe Kap. 3.5.3).

Ist das Verlagerungsverhalten von Zn^{2+} , K^+ und Ca^{2+} in einer Bodensäule Gegenstand der Untersuchungen, so müssen neben den konvektiv-dispersiven Transportprozessen, die für den Tracer allein kennzeichnend sind, auch reaktive Prozesse (unspezifische und spezifische Adsorption) und weitere diffusive Transportprozesse (Festkörperdiffusion in die Matrix im Anschluß an die Adsorption) betrachtet werden. Dabei ist zu untersuchen, ob

- das vorgestellte Modell grundsätzlich in der Lage ist, die Stoffverlagerung in den binären Systemen Zn^{2+} - Ca^{2+} und K^+ - Ca^{2+} zu modellieren und ob
- das Modell bereits mit *a priori* - Informationen aus Batch- und Tracerversuchen eine zufriedenstellende *Prognose* des Verlagerungsverhaltens ermöglicht oder ob
- eine Rekalibrierung, das heißt Neubestimmung der Sorptions- und Diffusionsparameter an möglichst hochindikativen Säulenversuchen (z. B. Applikation des reaktiven Stoffes als Dreieckssignal, Flußunterbrechung) notwendig ist und dann eine erfolgreiche Prognose des Durchbruchverhaltens möglich wird. Weiterhin ist zu untersuchen, ob
- nach dem Skalenübergang auf die Ebene der Säulenperkolationsversuche die im Batchexperiment entscheidenden Prozesse der Adsorption und Diffusion von gleicher Bedeutung für die Erfassung des Systemverhaltens sind.

In Kap. 2.3 wurden die möglichen Probleme bei der Übertragung von Informationen zwischen verschiedenen Skalen, das heißt im konkreten Fall vom Batch- zum Säulenperkolationsversuch, diskutiert. Ist eine Vorhersage des Verlagerungsverhaltens von Stoffen in Bodensäulen mit Hilfe von Informationen aus Batchversuchen nicht möglich, ist zu überprüfen, ob dies an unterschiedlichen Materialeigenschaften etwa aufgrund von Materialveränderungen während der Experimente liegt und/oder an fehlerhaften oder unvollständigen Modellannahmen. Ist nur das erstere der Fall, so lassen sich die an hochindikativ Säulenversuchen *eindeutig* bestimmten Parameter auf andere Säulenversuche übertragen. Trifft dagegen der letztgenannte Fall zu, so ist auch eine Rekalibrierung der Sorptions- und Diffusionsparameter keine Gewähr für eine zufriedenstellende Prognose. Eine weitere vielversprechende Möglichkeit zur Vorhersage besteht in der Kombination von Sorptionsparametern aus dem Batchversuch mit dem scheinbaren Diffusionskoeffizienten aus der Rekalibrierung, da dieser aufgrund der größeren Aggregat-/Partikeldurchmesser und längerer Diffusionswege im Säulenperkolationsversuch möglicherweise niedriger geschätzt wird.

Es sind somit bei der Auswertung des Verlagerungsverhaltens von Zn^{2+} , K^+ und Ca^{2+} in Bodensäulen vier Modellvarianten, im folgenden *Modelle* genannt, auf ihre Prognosequalität zu testen:

Modell 1: Sorptions- und Diffusionsparameter aus der Auswertung der Batchversuche werden mit den aus der Bromid-Verlagerung geschätzten hydraulischen Parametern kombiniert und für die Prognose des Verlagerungsverhaltens verwendet.

Modell 2: Sorptions- und Diffusionsparameter werden aus Säulenversuchen, möglichst mit Flußunterbrechung, geschätzt und zusammen mit den Parametern des Wasserflusses aus der Auswertung der Bromid-Versuche zur Prognose weiterer Durchbruchkurven verwendet. Dabei werden der Austauschkoeffizient K_{AB} und der Diffusionskoeffizient D_S geschätzt

Modell 3: Sorptionsparameter aus der Auswertung der Batchversuche werden mit dem aus einer Durchbruchkurve geschätzten Diffusionskoeffizienten für die Prognose verwendet (kombiniertes Modell).

Modell 4: Die Schätzung der Sorptionsparameter erfolgt aus den Meßdaten des Säulenversuches unter Annahme eines Sorptionsgleichgewichtes, das heißt, der Transport der reaktiven Kationen Zn^{2+} , K^+ und Ca^{2+} wird ohne Zuhilfenahme eines Diffusionsterms für die Festkörperdiffusion beschrieben.

Für die Beschreibung des Zn^{2+} - Ca^{2+} -Austauschs wird die erweiterte Gaines-Thomas-Isotherme verwendet, die sich hierfür bereits als hilfreich erwiesen hat (vgl. Kap. 4.1.1.2). Bei der Rekalibration der Parameter werden die Randbedingungen der Festkörperdiffusion ebenso wie die Anzahl und Sorptionsstärke der spezifischen Sorptionsplätze L_T unverändert aus den Modellrechnungen mit den Ergebnissen der Batchversuche übernommen. Für den K^+ - Ca^{2+} -Austausch werden Austauschkoefizienten nach Vanselow, Gaines-Thomas (in einfacher und erweiterter Form) sowie Gapon getestet.

Alle Modelle werden an Durchbruchkurven mit einem weiten Spektrum experimenteller Bedingungen validiert. Für die Modellrechnungen wurden Ergebnisse von Versuchen mit Standardversuchsdesign (siehe Kap. 3.5.3) und verschiedenen Hintergrundkonzentrationen zum Teil durch Ergebnisse von Versuchen mit variierender Fließgeschwindigkeit und Signalform sowie von Versuchen mit Flußunterbrechung ergänzt (Meßwerte in Tab. 39 bis Tab. 49, S. 254ff.).

Im folgenden werden die Ergebnisse der Transportstudien zum Verlagerungsverhalten des inerten Tracers Bromid sowie der Kationen Zn^{2+} , K^+ und Ca^{2+} vorgestellt und diskutiert.

4.2.1 Transportverhalten von Bromid

Mit dem Modell *OOSDIT* können in Säulenversuchen unter gesättigten Bedingungen die Parameter des Wasserflusses aus dem Verlagerungsverhalten des Tracers Bromid hergeleitet werden. Die Konzeptionalisierung des Porenraumes in mobile und immobile Bereiche (Zwei-Regionen-Modell nach VAN GENUCHTEN und WIERENGA 1976) hat sich dafür in zahlreichen Arbeiten als hilfreich erwiesen (vgl. GRIFFIOEN et al. 1998), auch wenn hierdurch bei der inversen Modellierung eine größere Anzahl an Freiheitsgraden in Kauf genommen werden muß und die Parameter insbesondere dann nicht

belastbar sind, wenn nur geringe Gehalte immobilen Wassers geschätzt werden (siehe Kap. 2.4.2.6). Die Untersuchung des Transportverhaltens von Bromid erfolgt zunächst grundsätzlich mit dem Zwei-Regionen-Modell. Erst aus den Ergebnissen der Parameterschätzung kann sich eventuell eine sinnvolle Reduzierung auf das Eine-Region-Modell ergeben. Von besonderer Bedeutung für die Modellwahl ist der Einfluß der Fließgeschwindigkeit als relevanter Einflußgröße auf den geschätzten immobilen Wassergehalt sowie auf den diffusiven Transfer zwischen beiden Wasserphasen (z. B. COATS und SMITH 1964, RAO et al. 1980, DE SMEDT und WIERENGA 1984, KOOKANA et al. 1993, GRIFFIOEN et al. 1998). Weiterhin ist zu untersuchen, welches der zur Verfügung stehenden Zwei-Regionen-Modelle (Austausch zwischen mobiler und mobiler Phase durch Kinetik 1. Ordnung oder Diffusion in Stab, Zylinder oder Kugel) die experimentellen Daten am besten wiedergibt.

In Abb. 30 sind Durchbruchkurven für Bromid bei unterschiedlicher Fließgeschwindigkeit sowie Anpassungen mit dem Eine-Region-/Zwei-Regionen-Modell dargestellt. Die dazugehörigen Modellparameter sind in Tab. 15 (S. 148), die Meßdaten in Tab. 38 (S. 249) aufgeführt. Die Versuche wurden nacheinander an der gleichen Säule mit einer HPLC-Pumpe durchgeführt. Auf die Darstellung der Ergebnisse, die aus der Auswertung von Säulenperkolationsversuchen mit einer Schlauchpumpe resultieren, wurde wegen der eingeschränkten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse verzichtet. Es zeigt sich, daß mit steigender Fließgeschwindigkeit sowohl der ansteigende wie auch der abfallende Ast der Durchbruchkurve flacher verlaufen und somit die Ausgangskonzentration des Eluenten bei hoher Fließgeschwindigkeit später erreicht wird als bei langsamer Fließgeschwindigkeit. Die geschätzten Standardabweichungen der Modellanpassung mit dem Eine-Region-Modell liegen zwischen 0.036 und 0.056 $mmol \cdot L^{-1}$ (1.8 und 2.8 %, Tab. 15, S. 148). Trotz der erkennbaren Abweichungen vor allem im ansteigenden Durchbruchast ist die Gesamtanpassung gut, zumal die relativ guten Anpassungen im abfallenden Ast aufgrund der theoretisch zu erwartenden Symmetrie beider Äste auf Meßungenauigkeiten schließen lassen, die nicht dem Modell angelastet werden können.

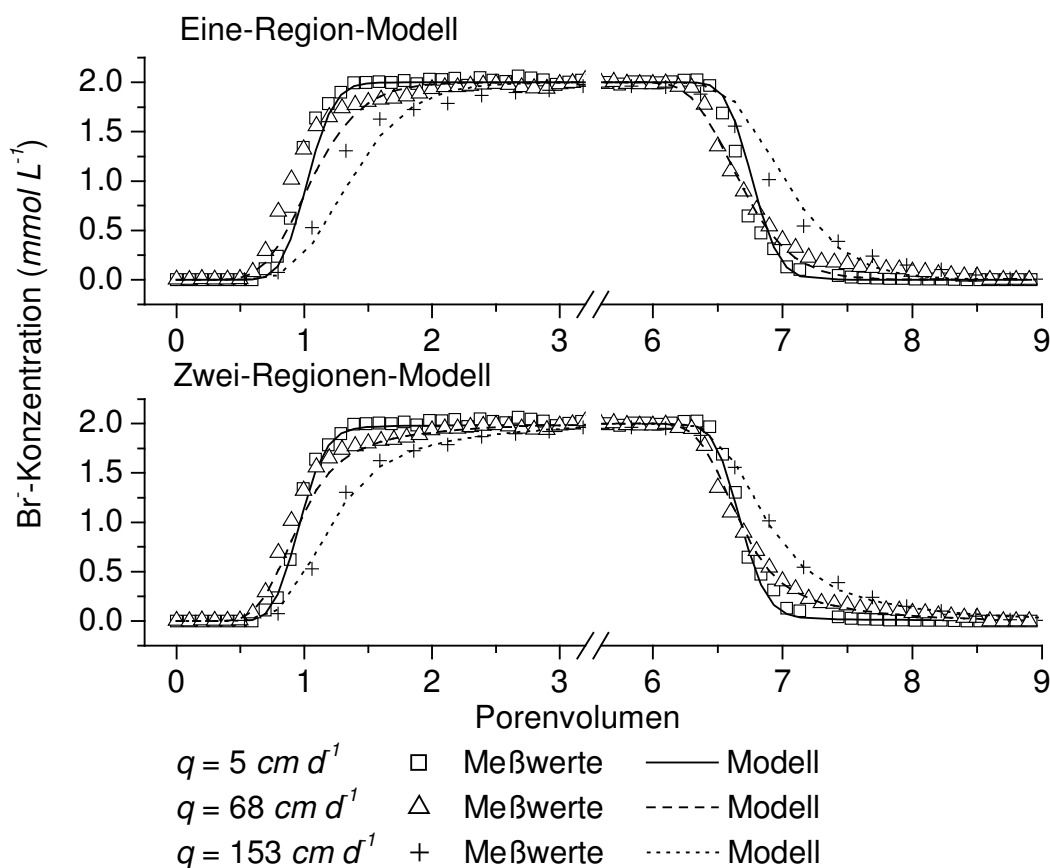


Abb. 30 Durchbruchkurven für Bromid (Br^-) bei unterschiedlichen Fließgeschwindigkeiten q sowie Modellanpassungen mit dem Eine-Region- bzw. Zwei-Regionen-Modell (Diffusion in Zylinder, Versuche dx-1a, dx-1d und dx-1e; Parameter siehe Tab. 15, S. 148); A_p , Eendenich

Das Zwei-Regionen-Modell zeigt demgegenüber eine deutlich verbesserte Anpassung mit geschätzten Standardabweichungen zwischen 0.018 und 0.041 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (0.90 und 2.05 %). Der geschätzte immobile Wassergehalt nimmt dabei mit steigender Fließgeschwindigkeit von 7.8 % ($\theta_{im} = 0.037$) auf 26.2 % ($\theta_{im} = 0.125$) kontinuierlich zu. Gleichzeitig steigt der ebenfalls geschätzte Diffusionskoeffizient $D_{im,S}$ für den Austausch zwischen mobiler und immobiler Phase von 0.005 d^{-1} auf 17.61 d^{-1} . Ein Vergleich mit Abb. 9 (S. 53) zeigt, daß bei den gefundenen Parameterkombinationen von $D_{im,S}$ und θ_{im} in Verbindung mit den Standardsorptionsparametern trotz der zum Teil großen immobilen Wassergehalte kein großer Einfluß auf das Durchbruchverhalten einer reaktiven Substanz wie Zn^{2+} zu erwarten ist.

Tab. 15 Gemessene und geschätzte Parameter sowie statistische Kenngrößen der Anpassungen des Eine-Region-/Zwei-Regionen-Modells an Br^- -Durchbruchkurven mit unterschiedlicher Fließgeschwindigkeit (Diffusion in Zylinder; $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Br^- -Zugabe, HPLC-Pumpe, Ap, Eendenich; q : Fließgeschwindigkeit, θ_{ges} : Gesamtwassergehalt, D : Dispersionskoeffizient, θ_{im} immobilisierter Wassergehalt, $D_{\text{im,S}}$: scheinbarer Diffusionskoeffizient in der Wasserphase, $D_{\text{im,eff}}$: effektiver Diffusionskoeffizient in der Wasserphase)

	dx-1a	dx-1b	dx-1c	dx-1d	dx-1e
$q \text{ (cm d}^{-1}\text{)}$	5	14	38	68	155
θ_{ges}	0.477	0.477	0.477	0.477	0.477
Eine-Region-Modell					
$D \text{ (cm}^2 \text{ d}^{-1}\text{)}^*$	0.17	3.45	10.98	25.87	78.11
Stand.abw. $\sigma_{\text{Br}} \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	0.056	0.044	0.036	0.049	0.052
Variationskoeff. (%)	2.80	2.20	1.80	2.45	2.60
Zwei-Regionen-Modell					
θ_{im}^*	0.037	0.038	0.064	0.087	0.125
$\theta_{\text{im}} / \theta_{\text{ges}}$	0.078	0.080	0.134	0.182	0.262
$D \text{ (cm}^2 \text{ d}^{-1}\text{)}^*$	0.21	4.58	7.39	15.09	53.72
$D_{\text{im,S}} \text{ (d}^{-1}\text{)}^*$	0.005	0.123	7.251	9.723	17.61
$D_{\text{im,eff}} \text{ (cm}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}^{**}$	$1.5 \cdot 10^{-12}$	$3.5 \cdot 10^{-11}$	$2.1 \cdot 10^{-9}$	$2.8 \cdot 10^{-9}$	$5.2 \cdot 10^{-9}$
Korrelation $D_{\text{im,S}} - \theta_{\text{im}}$	0.544	0.394	0.907	0.877	0.819
Stand.abw. $\sigma_{\text{Br}} \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	0.022	0.032	0.025	0.041	0.018
Variationskoeff. (%)	1.10	1.60	1.25	2.05	0.90

* Schätzparameter

** Berechnung unter der Annahme, daß sich das immobile Wasser in Poren mit einem mittleren Radius von 0.005 cm befindet; Umrechnung siehe Tab. 6, S. 94

In Abb. 31 ist die Simulation des Durchbruchverhaltens von Zn^{2+} mit den hydraulischen Parametern der Versuche dx-1a, dx-1d sowie dx-1e (Tab. 15) und dem Basisparametersatz für die Sorption (Tab. 1, S. 46) für das Eine-Region- und das Zwei-Regionen-Modell dargestellt. Zur besseren Übersicht wurde die Dauer T der Zn^{2+} -Zugabe variiert. Wie zu erwarten, unterscheiden sich die modellierten Kurven für alle gewählten Fließgeschwindigkeiten nur sehr wenig. Die Anwendung des Zwei-Regionen-Modells zur Beschreibung des Stofftransportes erscheint vor dem Hintergrund einer systemnahen und genauen Modellierung zwar erforderlich, doch lassen im Einzelfall die geringen Effekte auf den Durchbruch der reaktiven Substanz das Eine-Region-Modell mit der geringeren Parameteranzahl unter Umständen opportun erscheinen.

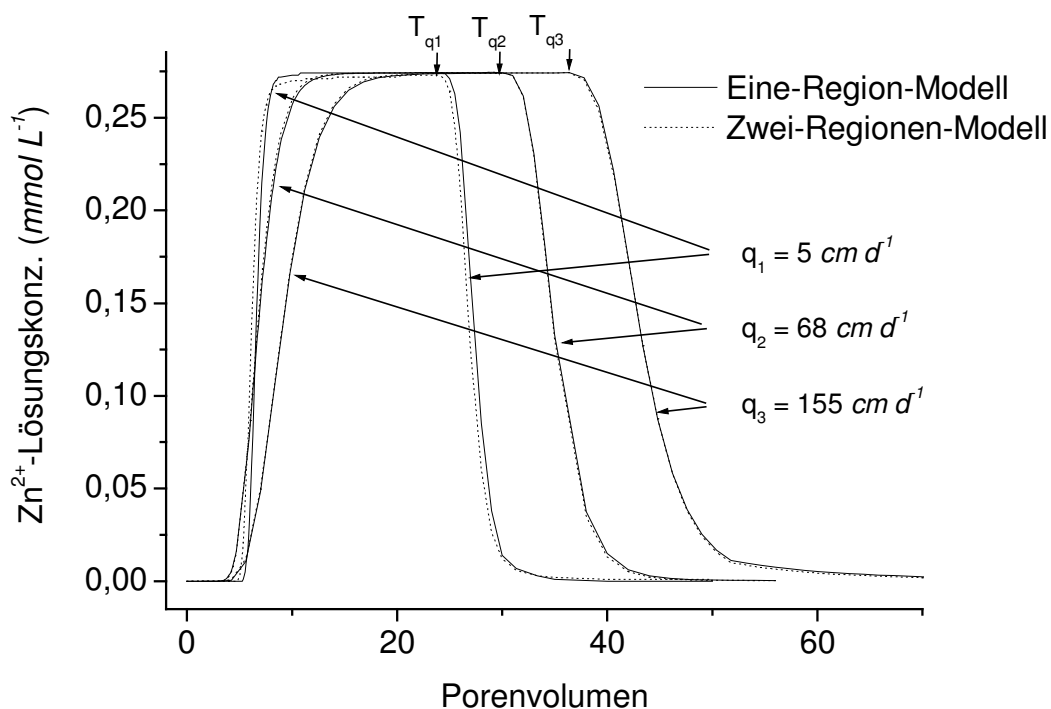


Abb. 31 Simulierte Durchbruchkurven für Zn^{2+} mit den hydraulischen Parametern für das Eine-Regionen-/Zwei-Regionen-Modell aus den Versuchen dx-1a ($q_1 = 5 \text{ cm} \cdot d^{-1}$), dx-1d ($q_2 = 68 \text{ cm} \cdot d^{-1}$) und dx-1e ($q_3 = 155 \text{ cm} \cdot d^{-1}$; Tab. 15, S. 148) und dem Basis-Parametersatz für Sorption und Diffusion aus der Auswertung des Zn^{2+} - Ca^{2+} -Batchversuchs (Tab. 1, S. 46, Freundlich-Isotherme, Diffusion in Zylinder, Ap, Eendenich, pH 5.1; zur besseren Übersicht wurde die simulierte Dauer T der Zn-Zugabe variiert: $T_{q1} < T_{q2} < T_{q3}$)

In Abb. 32 ist die Abhängigkeit des relativen immobilen Wassergehaltes von der Fließgeschwindigkeit dargestellt. Die Daten stammen aus der Auswertung der mit einer HPLC-Pumpe erstellten Bromid-Durchbruchkurven mit dem Zwei-Regionen-Modell (Tab. 15 und Tab. 37, S. 248). Danach ergibt sich für beide Größen eine – allerdings schwache – lineare Beziehung. Dies deckt sich mit Ergebnissen anderer Autoren (SEYFRIED und RAO 1987, KOOKANA et al. 1993). In einer Literaturübersicht kommen GRIFFIOEN et al. (1998) zu dem Schluß, daß bei Versuchen mit aggregierten, wassergesättigten natürlichen und synthetischen porösen Medien entweder konstante oder mit der Fließgeschwindigkeit steigende immobile Wassergehalte zu erwarten sind. Nach den eigenen Ergebnissen erscheint es wahrscheinlich, daß mit steigender Fließgeschwindigkeit zunehmend größere Poren die Transportleistung erbringen und kleinere Poren eine abnehmende Bedeutung für den konvektiven Transport besitzen. Die immobile Wasserphase nimmt dadurch größere Anteile ein.

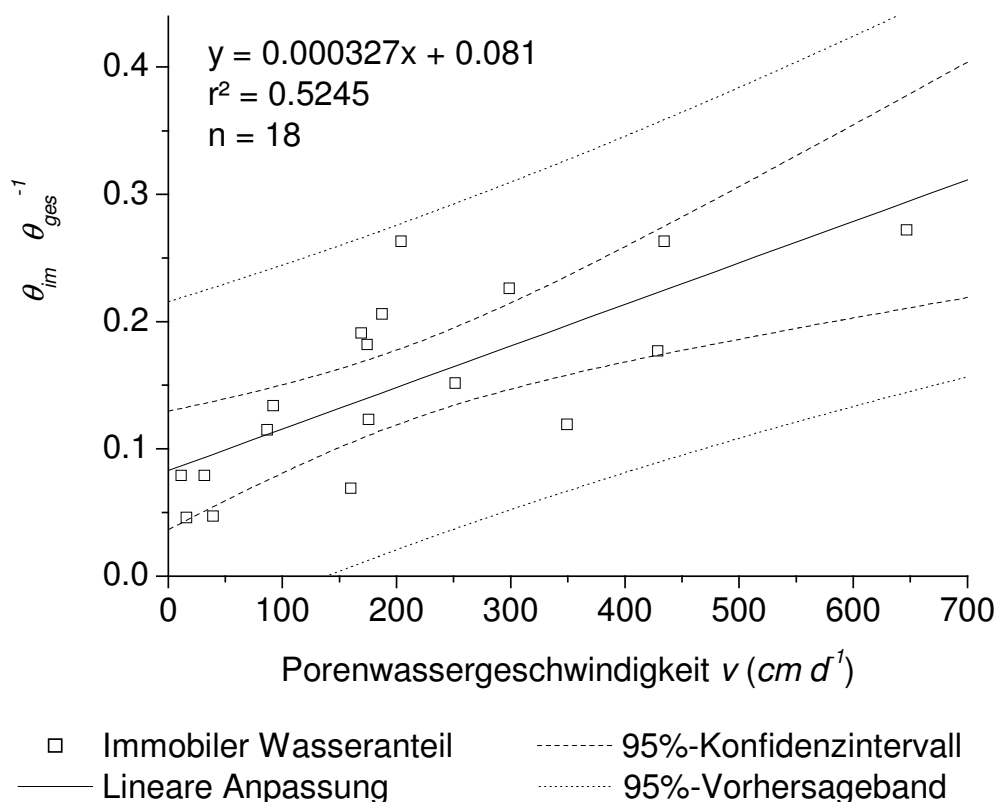


Abb. 32 Mit dem Zwei-Regionen-Modell aus Bromid-Durchbruchskurven geschätzte relative immobile Wassergehalte in Abhängigkeit von der Porenwassergeschwindigkeit (vgl. Tab. 15, S. 148 und Tab. 37, S. 248)

Sehr viel stärker ist die Abhängigkeit des scheinbaren Diffusionskoeffizienten $D_{im,S}$ von der Porenwassergeschwindigkeit. In Abb. 33 ist der im doppellogarithmischen Maßstab lineare Zusammenhang zwischen den skalierten Parametern zu erkennen. Eine Zunahme der Porenwassergeschwindigkeit bewirkt eine proportionale Veränderung der geschätzten Diffusionskoeffizienten. Dies macht deutlich, daß neben dem eigentlichen Diffusionsprozeß weitere Faktoren die Größe dieses Parameters bestimmen.

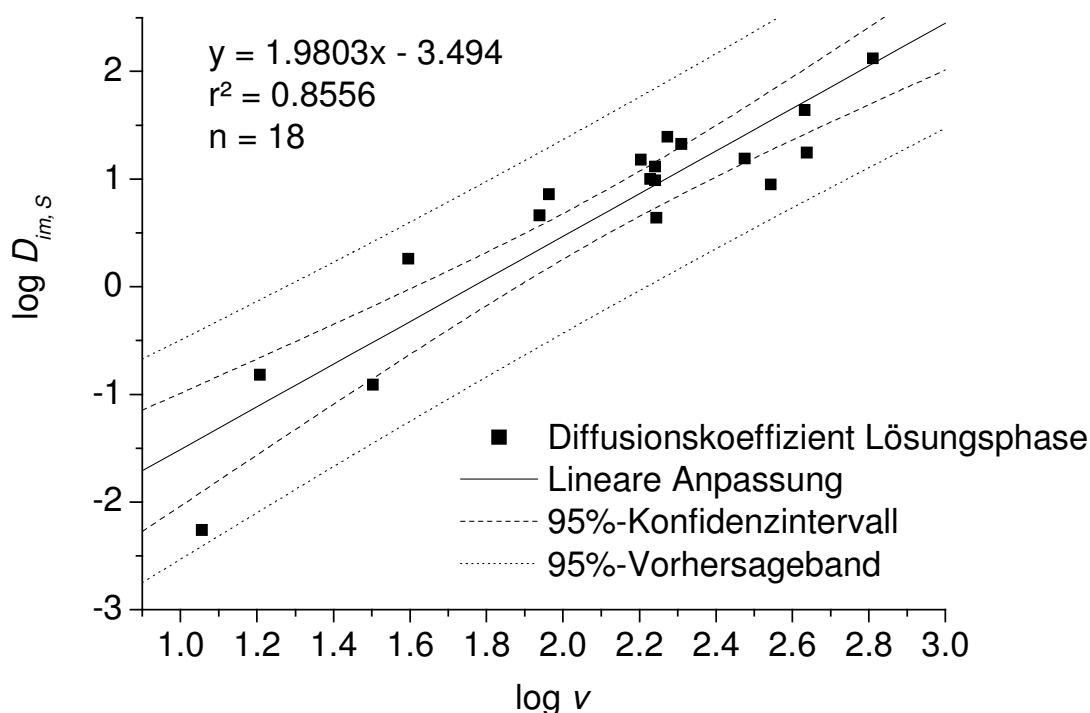


Abb. 33 Abhängigkeit des aus Bromid-Durchbruchskurven mit dem Zwei-Regionen-Modell geschätzten scheinbaren Diffusionskoeffizienten $D_{im,s}$ von der skalierten Porenwassergeschwindigkeit v (Partikeldurchmesser $a = 0.005$ cm, Diffusion in Zylinder; Regressionsgerade mit 95%-Konfidenzintervall und Vorhersageband; vgl. Tab. 15, S. 148 und Tab. 37, S. 248)

So ist durch die Zunahme der turbulenten Strömung mit steigender Fließgeschwindigkeit eine Veränderung der Grenzschicht zwischen mobiler und immobil Phase denkbar. BARRY und LI (1994) vermuten, daß sowohl Diffusions- und Dispersionsprozesse als auch lokale Variationen der Porenwassergeschwindigkeit zu der vom Modell berechneten Abhängigkeit führen. GRIFFIOEN et al. (1998) bestätigen in ihren Untersuchungen, daß der Massentransfer zwischen mobiler und immobil Phase stark von der Fließgeschwindigkeit der mobilen Phase bestimmt wird. Sie skalierten dabei den Massentransferkoeffizienten sowie die Porenwassergeschwindigkeit auf dimensionslose Größen und ermittelten den funktionalen Zusammenhang zwischen beiden. Die Ergebnisse sind gemeinsam mit den eigenen Werten in Tab. 16 aufgeführt. Demnach liegt die Zunahme der Diffusionskoeffizienten mit der Fließgeschwindigkeit im oberen Bereich dessen, was GRIFFIOEN et al. (1998) aus den Analysendaten der verschiedenen Autoren errechnet haben.

Tab. 16 Steigung und Bestimmtheitsmaß der Regressionsgeraden für die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten $D_{im,s}$ von der skalierten Porenwassergeschwindigkeit v (fettgedruckt; eigene Daten, vgl. Abb. 33) sowie Vergleich mit Literaturdaten (zitiert aus GRIFFIOEN et al. 1998)

	Steigung	r^2
eigene Daten	1.9803	0.8556
RAO et al. (1980)	0.3840	0.9216
NKEDI-KIZZA et al. (1984)	0.9857	0.6084
SMETTEM (1984)	-0.2572	0.0676
SELIM et al. (1987)	1.0533	0.7921
SEYFRIED und RAO (1987)	0.8315	0.0841
KOCH und FLÜHLER (1993)	3.3173	0.9216
KOOKANA et al. (1993)	1.0781	1.0000
BRUSSEAU et al. (1994)	0.0292	0.0225
LI et al. (1994)		
niedriges v	2.3991	1.0000
hohes v	0.9874	1.0000
BAJRACHARYA und BARRY (1997)		
Experiment 1	0.8389	0.8464
Experiment 2	1.0538	0.9801
Experiment 3	1.3132	0.7056

Güte der Zwei-Regionen-Modelle

Die Meßdaten der Bromid-Durchbruchskurven (Tab. 38, S. 249) können wahlweise mit allen vier Optionen des Zwei-Regionen-Modells angepaßt und die Parameter geschätzt werden, das heißt, der Massentransfer zwischen mobiler und immobil Wasserphase wird entweder durch eine Kinetik erster Ordnung oder Diffusion in Stab, Kugel oder Zylinder modelliert. Zu untersuchen ist nun, welches der Modelle für die Beschreibung des Bromid-Transportes am besten geeignet ist. Die Güte der Anpassungen an die experimentellen Daten stellt dabei neben grundsätzlichen Überlegungen zur Eignung von prozeßbezogenen Diffusionsmodellen beziehungsweise rein empirischen Modellen (Kinetik erster Ordnung) ein Kriterium für die Auswahl dar. Als Maß für die Güte des Modells werden die Mittelwerte der geschätzten Standardabweichungen σ_{Br} aus der Auswertung von 18 Bromid-Durchbruchskurven herangezogen (Tab. 15, S. 148 und Tab. 37, S. 248). Eine Normalverteilung der Mittelwerte wird

vorausgesetzt. Schätzparameter sind der Dispersionskoeffizient D , Diffusionskoeffizient $D_{im,S}$ und der immobile Wassergehalt θ_{im} .

Wie Tab. 17 zeigt, liefern die verschiedenen Modelloptionen Anpassungen ähnlicher Güte. Aus formalen Erwägungen wird bei der Modellwahl das prozeßorientierte Diffusionsmodell dem rein empirischen Modell einer Kinetik erster Ordnung vorgezogen. Die komplexe Geometrie des Porenraumes, in dem sich das immobile Wasser befindet, läßt sich vereinfacht durch zylinderförmige Partikel darstellen.

Tab. 17 Mittelwerte der geschätzten Standardabweichungen σ_{Br} der modellierten Bromid-Lösungskonzentrationen von 18 Bromid-Durchbruchskurven (Daten in Tab. 38, S. 249) zur Abschätzung der Anpassungsgüte mit allen vier Modelloptionen für den diffusiven Transport im Zwei-Regionen-Modell

	Kinetik 1. Ordn.	Stab	Diffusion in	
			Kugel	Zylinder
Mittelwert ($mmol L^{-1}$)	0.0230	0.0250	0.0229	0.0228
Standardfehler ($mmol L^{-1}$)	0.0020	0.0019	0.0019	0.0019
Median ($mmol L^{-1}$)	0.0217	0.0232	0.0216	0.0216
Standardabw. ($mmol L^{-1}$)	0.0083	0.0079	0.0081	0.0081
Minimum ($mmol L^{-1}$)	0.0082	0.0145	0.0081	0.0081
Maximum ($mmol L^{-1}$)	0.0417	0.0476	0.0416	0.0414
Anzahl	18	18	18	18

4.2.2 Sorptions- und Transportverhalten homovalenter Kationen: Zink – Calcium

Die hydrodynamischen Parameter der Bromid- beziehungsweise Zn^{2+} - Ca^{2+} -Durchbruchskurven sind für das Eine Region-/Zwei-Regionen-Modell in Tab. 18 dargestellt. Die Meßdaten der verwendeten Durchbruchskurven sind in Tab. 39 bis Tab. 45 (S. 254ff.) aufgeführt. Für die Auswertung des Transportes von Zn^{2+} und Ca^{2+} wurden jedoch – basierend auf der Sensitivitätsanalyse in Kap. 2.4.2.6 – die Parameter des Eine-Region-Modells weiterverwendet, da mit den anhand des Bromid-Transportes geschätzten Parameterkombinationen von θ_{im} und $D_{im,S}$ keine deutliche Verbesserung des Modellergebnisses zu

erwarten war (vgl. Abb. 31, S. 149), andererseits aber die Anzahl der Schätzparameter erhöht würde.

Tab. 18 Hydrodynamische Parameter der Zn^{2+} - Ca^{2+} -Durchbruchkurven nach Auswertung mit dem Eine Region-/ Zwei-Regionen-Modell (Daten in Tab. 39 bis Tab. 45, S. 254ff.); Erläuterung der Symbole in Tab. 15, S. 148

Vers. Nr.	Eine-Region-Modell			Zwei-Regionen-Modell			
	q ($cm\ d^{-1}$)	θ_{ges}	D ($cm^2\ d^{-1}$)	D ($cm^2\ d^{-1}$)	θ_{im}/θ_{ges}	$D_{im,S}$ (d^{-1})	$D_{im,eff}$ ($cm^2\ s^{-1}$)
Ap Endenich							
N2	8.51	0.427	4.37	3.38	0.080	1.206	$3.5\ 10^{-10}$
F4	28.93	0.489	10.96	9.47	0.010	0.001	$2.9\ 10^{-13}$
F3	30.83	0.500	20.46	32.46	0.032	0.065	$1.9\ 10^{-11}$
F2	32.62	0.473	19.43	9.50	0.165	3.122	$9.0\ 10^{-10}$
V1	37.09	0.496	10.49	35.56	0.266	0.120	$3.5\ 10^{-11}$
V2	40.08	0.496	20.64	46.06	0.192	0.746	$2.2\ 10^{-10}$
B2	68.75	0.425	42.48	45.49	0.356	19.733	$5.7\ 10^{-9}$
L5	68.75	0.502	40.63	13.18	0.191	9.969	$2.9\ 10^{-9}$
Bv Endenich							
V5	34.99	0.464	25.40	21.41	0.226	1.919	$5.6\ 10^{-13}$
V6	38.91	0.501	36.97	33.60	0.106	6.875	$2.0\ 10^{-9}$
V7	40.08	0.488	16.56	6.74	0.203	4.893	$1.4\ 10^{-9}$
AhBt Frankenforst							
L2	33.10	0.432	15.15	13.78	0.190	4.056	$1.2\ 10^{-9}$
V4	35.16	0.476	16.27	17.39	0.044	0.217	$6.3\ 10^{-11}$
V3	43.64	0.491	18.97	22.74	0.108	0.198	$5.7\ 10^{-11}$

Die Sorptions- und Diffusionsparameter für das **Ap-Material**, die sich aus der numerischen Auswertung des Batchversuchs (Modell 1) und der Rekalibration am Säulenversuch (Modelle 2 bis 4; vgl. S. 144) ergeben, sind gemeinsam mit den relevanten statistischen Kenngrößen der absoluten und prozentualen geschätzten Standardabweichung der Modellvorhersagen in Tab. 19 (S. 156) aufgeführt. Die Rekalibration des Austausch- wie des Diffusionskoeffizienten (Modell 2) fand für das Ap-Material an Durchbruchkurve F4 statt (Abb. 34). Die verwendeten Zn^{2+} - und Ca^{2+} -Konzentrationen von 0.30 und $2\ mmol\cdot L^{-1}$ sind im Bereich der Konzentrationen, die auch für die anderen Durchbruchkurven appliziert wurden. Auch die Fließgeschwindigkeit von $28.93\ cm\cdot d^{-1}$ liegt im mittleren Wertebereich. Eine Flußunterbrechung von $24\ h$ wurde zur verbesserten Schätzung des scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_S bei einer

relativen Ausflußkonzentration von 0.75 vorgenommen. Die Rekalibration des Austauschkoeffizienten für Modell 4 erfolgte an Versuch B2 (Abb. 35, S. 162).

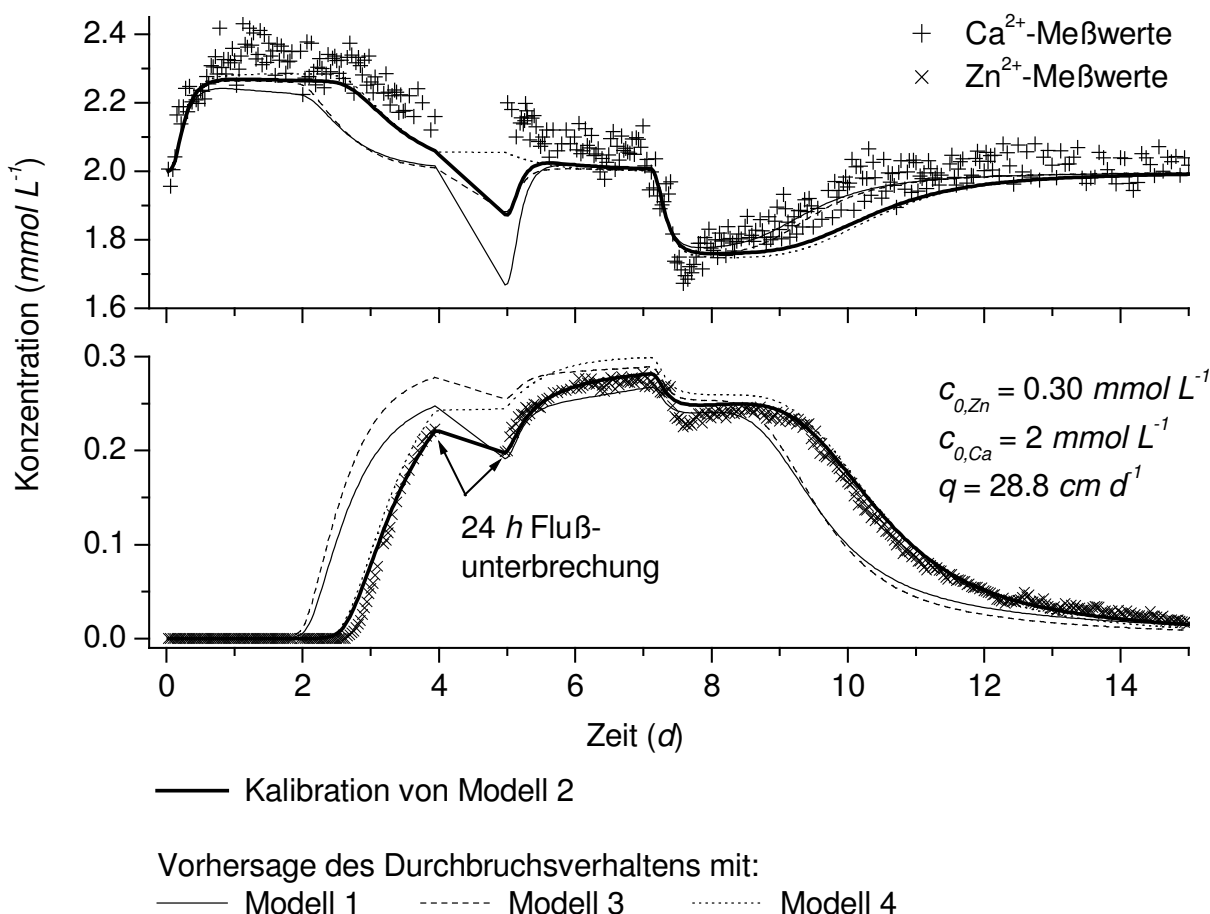


Abb. 34 Inverse Modellierung der experimentellen Durchbruchverläufe von Zn^{2+} und Ca^{2+} (Versuch F4) mit Schätzung des Austausch- und Diffusionskoeffizienten (erweiterte Gaines-Thomas-Isotherme, Diffusion in Zylinder; Modell 2) sowie Vorhersage des Durchbruchverhaltens (Modelle 1, 3 und 4). Parametersätze wurden generiert mit den Ergebnissen des Zn^{2+} - Ca^{2+} -Batchversuchs (Modell 1; vgl. Kap. 4.1.1.2) beziehungsweise des Säulenversuchs B2 (Modell 4; Abb. 35, S. 162). Parameter für Modell 3 wurden aus Modell 1 und 2 übernommen; A_p , Eendenich (pH 5.1)

Tab. 19 Sorptions- und Diffusionsparameter der verwendeten vier Modelle (vgl. S. 144; erweiterte Gaines-Thomas-Isotherme, Diffusion in Zylinder) sowie geschätzte Standardabweichung der Meßwerte von der Simulation des Zn^{2+} - Ca^{2+} -Transportes, Ap, Eendenich (pH 5.1)

		Modell 1	Modell 2	Modell 3	Modell 4
	K_{ZnCa}	1.10	1.65	1.10	1.70
	D_S (d^{-1})	$8.4 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-6}$	$1.4 \cdot 10^{-6}$	0
	L_T ($mmol_c \text{ kg}^{-1}$)	0.62	0.62	0.62	0.62
Vers.-Nr.					
F4	σ_{Zn} ($mmol \text{ L}^{-1}$)	0.041**	0.008	0.052	0.020
	σ_{Zn} (%)	13.742	2.698	17.217	6.713
	σ_{Ca} ($mmol \text{ L}^{-1}$)	0.084	0.057	0.073	0.055
	σ_{Ca} (%)	4.215	2.827	3.651	2.740
B2	σ_{Zn} ($mmol \text{ L}^{-1}$)	0.108***	0.019	0.058	0.024
	σ_{Zn} (%)	14.085	2.496	7.557	3.139
	σ_{Ca} ($mmol \text{ L}^{-1}$)	0.065	0.064	0.072	0.066
	σ_{Ca} (%)	3.264	3.184	3.583	3.301
F2	σ_{Zn} ($mmol \text{ L}^{-1}$)	0.042**	0.015	0.055	0.023
	σ_{Zn} (%)	14.039	5.165	18.470	7.630
	σ_{Ca} ($mmol \text{ L}^{-1}$)	0.152	0.082	0.098	0.067
	σ_{Ca} (%)	7.589	4.118	4.925	3.358
F3	σ_{Zn} ($mmol \text{ L}^{-1}$)	0.025**	0.009	0.049	0.016
	σ_{Zn} (%)	7.788	3.012	15.645	4.969
	σ_{Ca} ($mmol \text{ L}^{-1}$)	0.083	0.077	0.078	0.075
	σ_{Ca} (%)	4.160	3.849	3.888	3.800
V2	σ_{Zn} ($mmol \text{ L}^{-1}$)	0.029	0.009	0.016	0.028
	σ_{Zn} (%)	10.156	3.322	5.602	9.876
	σ_{Ca} ($mmol \text{ L}^{-1}$)	0.192	0.188	0.183	0.185
	σ_{Ca} (%)	1.923	1.880	1.827	1.850
V1	σ_{Zn} ($mmol \text{ L}^{-1}$)	0.013	0.015	0.015	0.016
	σ_{Zn} (%)	4.672	5.248	5.299	5.466
	σ_{Ca} ($mmol \text{ L}^{-1}$)	0.363	0.368	0.368	0.368
	σ_{Ca} (%)	0.727	0.736	0.737	0.736
N2	σ_{Zn} ($mmol \text{ L}^{-1}$)	0.059**	0.021	0.098	0.031
	σ_{Zn} (%)	9.134	3.196	15.009	4.741
	σ_{Ca} ($mmol \text{ L}^{-1}$)	0.119	0.061	0.108	0.066
	σ_{Ca} (%)	5,926	3.060	5.386	3.293
L5	σ_{Zn} ($mmol \text{ L}^{-1}$)	0.036	0.026	0.052	0.028
	σ_{Zn} (%)	5.513	4.011	7.933	4.274
	σ_{Ca} ($mmol \text{ L}^{-1}$)	0.124	0.094	0.115	0.094
	σ_{Ca} (%)	6.194	4.718	5.795	4.683

* Modellierung mit Gaines-Thomas-Isotherme (vgl. Tab. 6, S. 93)

** Folgende von $8.4 \cdot 10^{-5}$ abweichende Diffusionskoeffizienten D_S wurden verwendet:

B2: $2.2 \cdot 10^{-4}$; N2: $1.2 \cdot 10^{-5}$; F3: $4.8 \cdot 10^{-5}$; F2: $3.2 \cdot 10^{-5}$; F4: $2.1 \cdot 10^{-5}$

Auf die in den verschiedenen Modellen unterschiedlich geschätzten Austausch- und Diffusionskoeffizienten wird an späterer Stelle näher eingegangen. Die Rekalibration des Austausch- und des Diffusionskoeffizienten (Modell 2) führt im Vergleich zur Vorhersage des Zn^{2+} - und Ca^{2+} -Durchbruchs ausschließlich mit Parametern aus dem Batchversuch (Modell 1) sowie aus Batch- und Säulenversuch (Modell 3) zu einer deutlich verbesserten Beschreibung der Zn^{2+} - und Ca^{2+} -Meßdaten (Abb. 34; Tab. 19). Der Moment des ersten Auftretens von Zn^{2+} im Ausfluß, die Steigung des ansteigenden und des abfallenden Astes der Durchbruchkurve sowie die Zn^{2+} -Konzentrationen nach Flußunterbrechung und im Kurvenmaximum werden mit der veränderten Parameterkombination sehr gut dargestellt. Die Modelle 1 und 3 liefern trotz Berücksichtigung wesentlicher Prozesse (Kationenaustausch und Festkörperdiffusion zur Erklärung des Konzentrationsrückgangs durch Flußunterbrechung und des unvollständigen Durchbruchs von Zn^{2+}) eine schlechte Vorhersage der Verlagerung. Modell 4 ermöglicht dagegen auf der Basis einer Rekalibration des Austauschkoeffizienten (Abb. 35, S. 162) auch ohne Verwendung von Diffusionstermen eine gute Vorhersage sowohl der Zn^{2+} - wie auch der Ca^{2+} -Konzentration, obwohl die Abnahme der Zn^{2+} -Konzentration nicht nachvollzogen werden kann und die maximale Zn^{2+} -Konzentration von allen Modellvarianten am stärksten überschätzt wird. Für Langzeituntersuchungen von Stoffen wie Schwermetallen, die dem Prozeß der Festkörperdiffusion unterliegen, kommt hingegen der diffusiv nachgelieferten Fraktion, die mit Modell 4 nicht erfaßt wird, eine sehr viel größere Bedeutung zu.

Auf einige Besonderheiten in Abb. 34 wie auch in den folgenden Durchbruchkurven muß etwas genauer eingegangen werden:

1. Die Ca^{2+} -Konzentration im Ausfluß steigt nach der Zugabe von Zn^{2+} zur Perkolationslösung an und erreicht ein Plateau etwa $0.3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ oberhalb der Eingangskonzentration von $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ca^{2+} . Mit Zunahme der Zn^{2+} -Konzentration im Ausfluß erreicht die Ca^{2+} -Konzentration wieder das Ausgangsniveau. Nach dem Austausch der Lösungen (Zn^{2+} -haltige gegen Zn^{2+} -freie Ca^{2+} -Lösung) sinkt die Ca^{2+} -Konzentration hingegen zunächst um etwa $0.3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, erreicht dann aber wieder das Ausgangsniveau mit sinkender Zn^{2+} -Konzentration. Wegen der kon-

stanten Ladungssumme am Austausch spiegelt sich die wechselnde Normalität der Eingangslösung in einer sogenannten unretardierten Normalitätsfront am Säulenausgang, das heißt, bei Vernachlässigung dispersiver und diffusiver sowie sonstiger kinetischer Effekte erscheint die Summe aller zugeführten Kationen genau ein Porenvolumen nach ihrer Applikation am Ausfluß. Das antagonistische Verhalten der Zn^{2+} - und Ca^{2+} -Konzentration trägt deutlich die Züge von Kationenaustauschprozessen, kann aber nicht allein dadurch erklärt werden. Weiterhin müssen die Dispersion, die zu diffusen Fronten beim Austausch der Lösungen führt, und die Festkörperdiffusion, die effektiv einer Entnahme von Zn^{2+} aus dem System Bodenlösung-Matrixoberfläche gleichkommt, berücksichtigt werden.

- Die Flußunterbrechung führt nicht nur zu einem Rückgang der Zn^{2+} -Lösungskonzentration durch Diffusion in das Innere von Aggregaten und Partikeln, sondern als Folge davon – nach dem Verlauf der modellierten Kurven – auch zu einem Rückgang der Ca^{2+} -Lösungskonzentration (Abb. 34). Das ergibt sich aus den Kationenaustauschgleichungen. Im einfachen Fall des homovalenten Austauschs (Gaines-Thomas-Isotherme) der Kationen A und B und der Berücksichtigung von Konzentrationen statt Aktivitäten gilt:

$$s_{A,e} = \frac{K_S}{z_A} \cdot \frac{K_{AB} \cdot c_A}{K_{AB} \cdot c_A + c_B}, \quad (\text{Gl. 4.1})$$

$$s_{B,e} = \frac{K_S}{z_B} \cdot \frac{c_B}{K_{AB} \cdot c_A + c_B}. \quad (\text{Gl. 4.2})$$

Die Gesamtmassen berechnen sich nach

$$m_A = \theta \cdot c_A + \rho \cdot s_{A,e}, \quad (\text{Gl. 4.3})$$

$$m_B = \theta \cdot c_B + \rho \cdot s_{B,e}. \quad (\text{Gl. 4.4})$$

Es soll nun zunächst berechnet werden, wie sich Änderungen von m_A und m_B auf die extern sorbierten Konzentrationen $s_{A,e}$ und $s_{B,e}$ auswirken. Zu diesem Zweck werden die totalen Differentiale gebildet

$$dm_A = \theta \cdot dc_A + \rho \cdot ds_{A,e}, \quad (\text{Gl. 4.5})$$

$$dm_B = \theta \cdot dc_B + \rho \cdot ds_{B,e}. \quad (\text{Gl. 4.6})$$

Es gilt:

$$ds_{A,e} = \frac{\partial s_{A,e}}{\partial c_A} dc_A + \frac{\partial s_{A,e}}{\partial c_B} dc_B, \quad (\text{Gl. 4.7})$$

$$ds_{B,e} = \frac{\partial s_{B,e}}{\partial c_A} dc_A + \frac{\partial s_{B,e}}{\partial c_B} dc_B. \quad (\text{Gl. 4.8})$$

Die Gleichungen lassen sich mit Hilfe der Jakobi-Matrix zusammenfassen (vgl. COURANT und JOHN 1974):

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial s_{A,e}}{\partial c_A} & \frac{\partial s_{A,e}}{\partial c_B} \\ \frac{\partial s_{B,e}}{\partial c_A} & \frac{\partial s_{B,e}}{\partial c_B} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{K_S}{z_A} \cdot \frac{K_{AB}c_B}{(K_{AB}c_A + c_B)^2} & \frac{K_S}{z_A} \cdot \frac{-K_{AB}c_A}{(K_{AB}c_A + c_B)^2} \\ \frac{K_S}{z_B} \cdot \frac{-K_{AB}c_B}{(K_{AB}c_A + c_B)^2} & \frac{K_S}{z_B} \cdot \frac{K_{AB}c_A}{(K_{AB}c_A + c_B)^2} \end{pmatrix}. \quad (\text{Gl. 4.9})$$

Einsetzen von Gl. 4.7 und 4.8 in Gl. 4.5 und 4.6 liefert unter Berücksichtigung von Gl. 4.9

$$\begin{pmatrix} dm_A \\ dm_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \theta + \rho \frac{K_S}{z_A} \frac{K_{AB}c_B}{(K_{AB}c_A + c_B)^2} & \rho \frac{K_S}{z_A} \frac{-K_{AB}c_A}{(K_{AB}c_A + c_B)^2} \\ \frac{K_S}{z_B} \frac{-K_{AB}c_B}{(K_{AB}c_A + c_B)^2} & \theta + \rho \frac{K_S}{z_B} \frac{K_{AB}c_A}{(K_{AB}c_A + c_B)^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dc_A \\ dc_B \end{pmatrix}. \quad (\text{Gl. 4.10})$$

In Anlehnung an die Zn^{2+} - Ca^{2+} -Batchversuche (Kap. 4.1.1) ergibt sich für die Stoffe Zn^{2+} (A) und Ca^{2+} (B) mit den Startkonzentrationen $c_{\text{Zn}} = 0.3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{\text{Ca}} = 2.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ und den Parametern $K_{\text{ZnCa}} = 2.12$, $K_{\text{S}} = 45.91 \text{ mmol}_c\cdot\text{kg}^{-1}$, $z_{\text{Zn}} = z_{\text{Ca}} = 2$, $\theta = 0.489$ und $\rho = 1.41 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (vgl. Tab. 6, S. 94)

$$\begin{pmatrix} dm_{\text{Zn}} \\ dm_{\text{Ca}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 9.8051 & -2.9625 \\ -9.3161 & 3.4515 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dc_{\text{Zn}} \\ dc_{\text{Ca}} \end{pmatrix}. \quad (\text{Gl. 4.11})$$

Durch Auflösen nach den Massenänderungen folgt:

$$\begin{pmatrix} dc_{\text{Zn}} \\ dc_{\text{Ca}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.5528 & 0.4745 \\ 1.4922 & 1.5705 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dm_{\text{Zn}} \\ dm_{\text{Ca}} \end{pmatrix}. \quad (\text{Gl. 4.12})$$

Mit Hilfe von Gl. 4.12 können aus den Änderungen dm_{Zn} und dm_{Ca} unter Berücksichtigung von Gl. 4.3 und Gl. 4.4 die Konzentrationsänderungen dc_{Zn} und dc_{Ca} errechnet werden. Das heißt für das genannte Beispiel, daß bei einem Rückgang der Zn^{2+} -Gesamtkonzentration m_{Zn} (gelöstes plus extern sorbiertes Zn^{2+} ; vgl. Gl. 4.3) um $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, etwa durch Festkörperdiffusion, die Lösungskonzentration von Zn^{2+} von 0.3 auf $0.270 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ und diejenige von Ca^{2+} von 2.0 auf $1.826 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ zurückgeht. Hierbei bleibt die Summe von extern sorbiertem Zn^{2+} und Ca^{2+} unverändert.

3. In Versuch F4 (Abb. 34, S. 155) wird das Niveau der Eingangskonzentration von Zn^{2+} ($0.3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) innerhalb der vorgegebenen Zeit von circa sieben Tagen nicht erreicht und unterscheidet sich darin deutlich von einem nur durch Kationenaustauschprozesse geprägten Sorptionsverhalten, wie es zum Beispiel in der Vorhersage von Modell 4 zum Ausdruck kommt. Ähnliche Phänomene werden für Zn^{2+} und andere

Schwermetalle von verschiedenen Autoren berichtet (z. B. KOOKANA et al. 1994, KOOKANA und NAIDU 1998, SPANG 2000, VOEGELIN et al. 2001b). Gleichgewichtsmodelle wie Modell 4 erfassen den grundlegenden kinetischen Prozeß der Festkörperdiffusion nicht.

Die geschilderten Phänomene machen deutlich, daß für eine Beschreibung des Transports von wechselwirkenden Kationen nicht auf Kationenaustauschgleichungen verzichtet werden kann, da die Konzentrationsänderung des einen Kations stets Auswirkungen auf die Konzentration des Gegenions hat. Einfache Adsorptionsisothermen wie die von Freundlich oder Langmuir sind nicht in der Lage, solche Effekte in eine Vorhersage des Verlagerungsverhaltens von Kationen einzubeziehen. Die Kombination von Kationenaustausch- und Diffusionsgleichungen erlaubt es hingegen, die wesentlichen Phänomene komplexer Zn^{2+} -Durchbruchkurven mit Flußunterbrechung zu beschreiben. Auch der für den Hintergrundelektrolyten Ca^{2+} berechnete Rückgang der Lösungskonzentration während der Flußunterbrechung ist eine Folge der Zn^{2+} -Diffusion in die Matrix. Er spiegelt sich jedoch nicht in den Meßwerten wider.

In Abb. 35 ist das Durchbruchverhalten von Zn^{2+} und Ca^{2+} nach Applikation eines Dreieckssignals zusammen mit den Vorhersagen der Modelle 1, 2 und 3 sowie der Anpassung von Modell 4 dargestellt. Die Anpassung von Modell 4 an die Meßdaten dient dabei der Rekalibrierung des Austauschkoeffizienten. Modell 1, bei dem hier aus rechentechnischen Gründen mit den Parametern der einfachen Gaines-Thomas-Isotherme gerechnet wurde (vgl. Tab. 6, S. 94), überschätzt deutlich die sorbierte und diffundierte Menge von Zn^{2+} , während Modell 2 den ansteigenden Ast der Zn^{2+} -Durchbruchkurve nahezu perfekt und auch den absteigenden Ast nur mit geringen Abweichungen vorhersagt (vgl. Tab. 19, S. 156). Modell 3 unterschätzt die Zn^{2+} -Sorptions mit der Folge, daß auch die Dauer der Zn^{2+} -Nachlieferung während der Desorptionsphase deutlich unterschätzt wird. Modell 4 überschätzt wiederum die maximale Zn^{2+} -Konzentration, zeigt aber dennoch eine sehr gute Beschreibung des Verlagerungsverhaltens von Zn^{2+} . Für die Erfassung des Langzeitad- und -desorptionsverhaltens gilt allerdings die oben gemachte Einschränkung.

Das Durchbruchverhalten von Ca^{2+} wird von allen Modellen annähernd gleich gut vorhergesagt (Modelle 1 bis 3) beziehungsweise beschrieben (Modell 4; vgl. Tab. 19, S. 156).

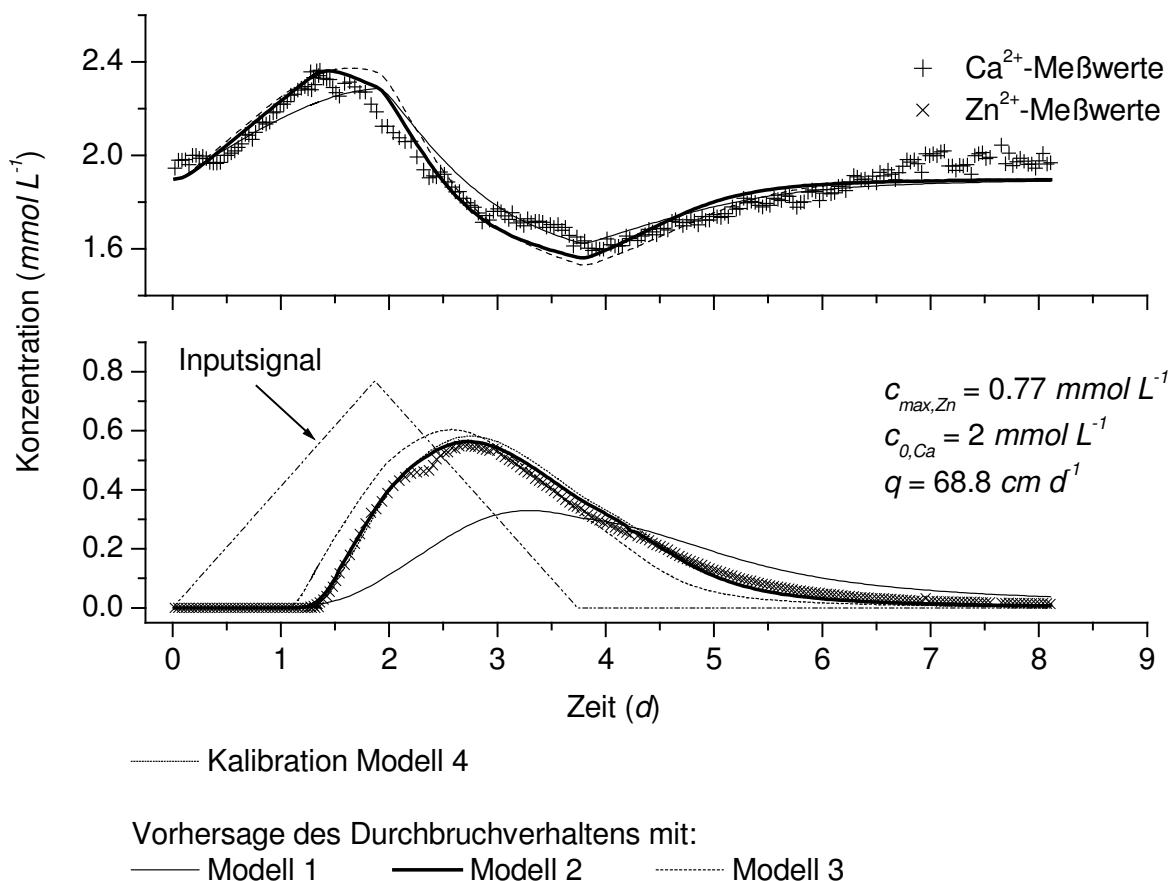


Abb. 35 Inverse Modellierung der experimentellen Durchbruchverläufe von Zn^{2+} und Ca^{2+} nach Applikation eines Dreieckssignals (Versuch B2) mit Schätzung des Austauschkoeffizienten (erweiterte Gaines-Thomas-Isotherme; Modell 4) sowie Vorhersage des Durchbruchverhaltens (Modelle 1 bis 3). Parametersätze wurden generiert aus den Ergebnissen des Zn^{2+} - Ca^{2+} -Batchversuchs (Modell 1) sowie des Säulenversuchs F4 (Modell 2). Parameter für Modell 3 wurden aus Modell 1 und 2 übernommen (alle Parameter in Tab. 19, S. 156); Ap, Eendenich (pH 5.1)

Die weitere Validierung der Modelle erfolgt an einer Reihe von Zn^{2+} - und Ca^{2+} -Durchbruchkurven mit unterschiedlichen experimentellen Bedingungen. Die der Modellrechnung zugrundeliegenden Parameterkombinationen (Tab. 19, S. 156) werden dabei nicht verändert. Zunächst wird ein weiteres Experiment mit Flußunterbrechung betrachtet (Versuch F2, Abb. 36, S. 163). Die ge-

wählten Konzentrationen sowie die Fließgeschwindigkeit entsprechen denen von Versuch F4 (Abb. 34, S. 155), die Unterbrechungsdauer ist mit 48 h doppelt so lang gewählt.

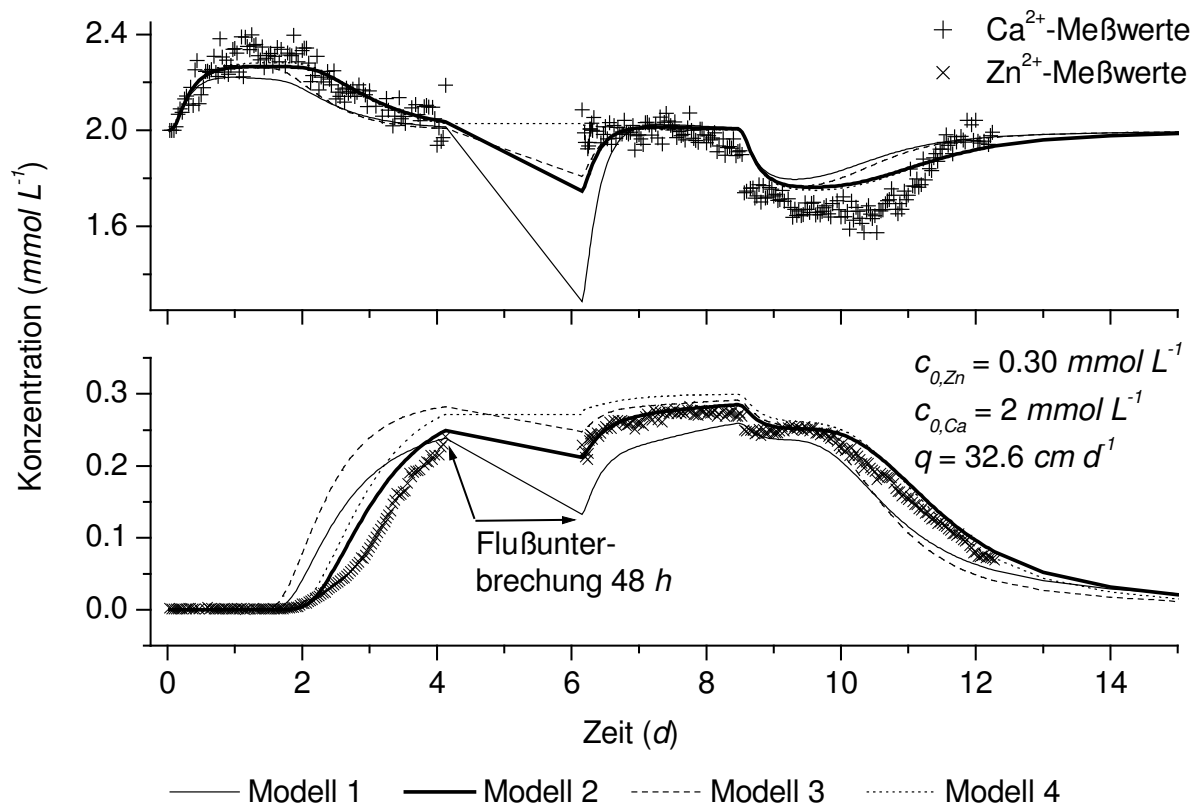


Abb. 36 Vorhersage des Durchbruchverhaltens von Zn^{2+} und Ca^{2+} an Durchbruchkurven mit 48 h Flußunterbrechung (Versuch F2). Parametersätze für Kationenaustausch und Diffusion wurden generiert aus den Ergebnissen des Zn^{2+} - Ca^{2+} -Batchversuchs (Modell 1) sowie der Säulenversuche F4 (Modell 2) und B2 (Modell 4). Parameter für Modell 3 wurden aus Modell 1 und 2 übernommen (Parameter in Tab. 19, S. 156); A_p , Eendenich (pH 5.1)

Modell 1 unterschätzt die Zn^{2+} -Sorption als Folge des niedrigeren Austauschkoefizienten K_{ZnCa} aus dem Batchversuch, überschätzt aber den Einfluß der Festkörperdiffusion infolge des größeren Diffusionskoeffizienten D_s . Dies äußert sich in einem zu frühen Zn^{2+} -Durchbruch beziehungsweise einem zu starken Rückgang der Zn^{2+} -Lösungskonzentration während der Flußunterbrechung. Entsprechend wird das Rückhaltevermögen und damit die Dauer der Desorption von Zn^{2+} unterschätzt. Modell 2 sagt den Durchbruch von Zn^{2+} sehr gut vorher, lediglich die Steigung des Adsorptionsastes wird nicht genau

getroffen. Der Abfall der Lösungskonzentration während der Flußunterbrechung wird richtig vorhergesagt, ebenso das erreichte Sorptionsmaximum. Modell 3 unterschätzt wie Modell 1 die Zn^{2+} -Sorptions infolge des niedrigeren Austauschkoeffizienten K_{ZnCa} ; der Zn^{2+} -Durchbruch, die maximale Zn^{2+} -Konzentration und deren Rückgang während der Unterbrechungsphase wird daher während der Unterbrechungsphase trotz des wahrscheinlich korrekten Diffusionskoeffizienten (vgl. Modell 2) nicht richtig vorhergesagt. Für die Desorption gilt das gleiche wie für Modell 1. Modell 4 unterschätzt die Zn^{2+} -Sorptions und sagt daher das innerhalb der Perkolationszeit erreichte Sorptionsmaximum nicht korrekt voraus. Die Zn^{2+} -Desorption wird gleichwohl passend getroffen. Die Güte der Modellvorhersagen steigt in der Reihenfolge Modell 3 < Modell 1 < Modell 4 < Modell 2 (vgl. Tab. 19, S. 156).

Alle Modelle sagen das Verlagerungsverhalten von Ca^{2+} annähernd korrekt voraus, Einschränkungen gelten für die Diffusionsmodelle 1 bis 3, die während der Flußunterbrechung einen Rückgang der Ca^{2+} -Konzentration vorhersagen, der sich in den Meßwerten nicht wiederfindet. Die geschätzten Standardabweichungen der Ca^{2+} -Meßwerte sind daher auch für Modell 4 am geringsten und für Modell 1 am höchsten (vgl. Tab. 19, S. 156).

Der Einfluß der Ca^{2+} -Hintergrundkonzentration auf das Verlagerungsverhalten von Zn^{2+} und Ca^{2+} sowie die Modellvorhersagen sind in Abb. 37 und Abb. 38 (S. 166) dargestellt. Für die niedrigste Hintergrundkonzentration von $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$ (Abb. 37) gilt wie für die vorher gebrachten Beispiele, daß sowohl Modell 1 wie auch Modell 3 den Durchbruch von Zn^{2+} zu früh prognostizieren. Modell 1 sagt zudem eine zu starke Erniedrigung der Zn^{2+} -Konzentration durch Festkörperdiffusion voraus. Die Modelle 2 und 4 mit den optimierten Parametern zeigen demgegenüber eine sehr gute Übereinstimmung von gemessenen und prognostizierten Werten. Die Güte der Modellanpassungen für Zn^{2+} steigt hier in der Reihenfolge Modell 3 < Modell 1 < Modell 4 < Modell 2 (vgl. Tab. 19 S. 156). Für Ca^{2+} liegen die Anpassungen der verschiedenen Modelle auf etwa gleichem Niveau.

Bei höheren Konzentrationen des Ca^{2+} -Hintergrundelektrolyten und damit sinkendem Besetzungsgrad der unspezifischen Austauschpositionen durch

Zn^{2+} nehmen die Unterschiede zwischen den Modellen ab. Es sinkt zunächst der Einfluß des Austauschkoeffizienten K_{ZnCa} , doch nimmt auch die diffundierte Zn^{2+} -Masse mit sinkender Zn^{2+} -Oberflächensorption ab. In Abb. 38b (S. 166) ist für eine 10 mM Ca^{2+} -Hintergrundlösung zu erkennen, daß die Zn^{2+} -Konzentrationen im Adsorptionsast von Modell 1 und 4 deutlich, von Modell 2 nur gering unterschätzt werden. Modell 3 überschätzt die Zn^{2+} -Konzentration. Die Güte der Modellanpassungen für Zn^{2+} nimmt in der Reihenfolge Modell 1 < Modell 4 < Modell 3 < Modell 2 zu (vgl. Tab. 19, S. 156; V2). Die Unterschiede der Ca^{2+} -Vorhersagen sind wegen der hohen Ca^{2+} -Konzentrationen und der Streuung der Meßwerte erwartungsgemäß gering. Die zum Teil erheblichen Schwankungen der Ca^{2+} -Meßwerte sind dabei experimentell und analytisch bedingt.

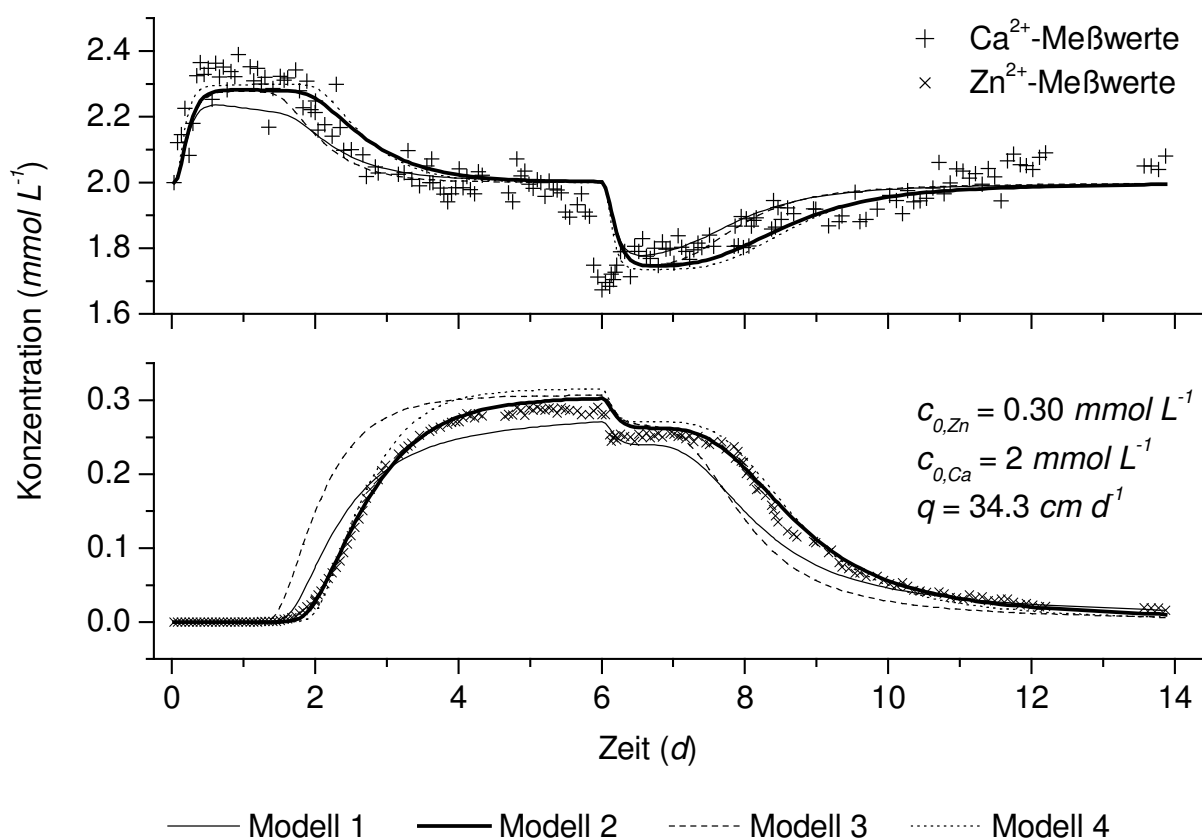


Abb. 37 Vorhersage des Durchbruchverhaltens von Zn^{2+} und Ca^{2+} (Versuch F3). Parametersätze für Kationenaustausch und Diffusion wurden generiert aus den Ergebnissen des Zn^{2+} - Ca^{2+} -Batchversuchs (Modell 1) sowie der Säulenversuche F4 (Modell 2) und B2 (Modell 4). Parameter für Modell 3 wurden aus Modell 1 und 2 übernommen (Parameter in Tab. 19, S. 156); Ap, Eendenich (pH 5.1)

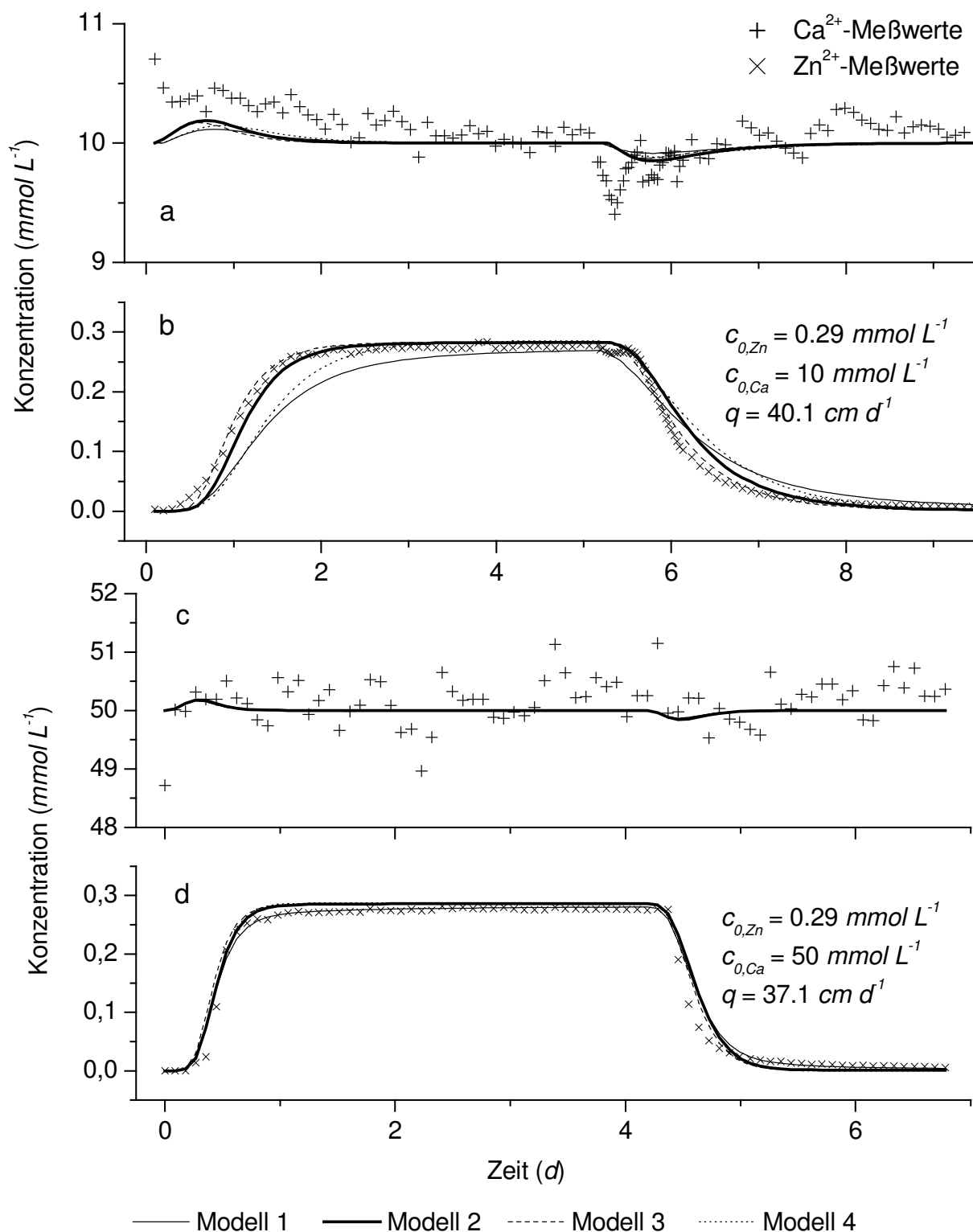


Abb. 38 Vorhersage des Durchbruchverhaltens von Zn^{2+} und Ca^{2+} bei variierenden Ca^{2+} -Hintergrundkonzentrationen (Versuch V2, a,b; Versuch V1, c,d). Parametersätze für Kationenaustausch und Diffusion wurden generiert aus den Ergebnissen des Zn^{2+} - Ca^{2+} -Batchversuchs (Modell 1) sowie der Säulenversuche F4 (Modell 2) und B2 (Modell 4). Parameter für Modell 3 wurden aus Modell 1 und 2 übernommen (Parameter in Tab. 19, S. 156); Ap, Eendenich (pH 5.1)

Die Verwendung der höchsten Ca-Hintergrundlösung von $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ resultiert in sich weiter verringernden Unterschieden zwischen den Modellen (Abb. 38). Diesmal trifft allerdings Modell 1 die beste Vorhersage für Zn^{2+} und Ca^{2+} , gefolgt von Modell 2, 3 und 4 (vgl. Tab. 19, S. 156, V1). Aufgrund des geringeren Anteils der Zn^{2+} -Konzentration an der Gesamtkonzentration der Eingangslösung ist die unretardierte Normalitätsfront bei den Versuchen V2 und V1 deutlich schwächer ausgeprägt als etwa bei Versuch F3 und ist wegen der Streuung der Meßergebnisse allein anhand der Lösungskonzentrationen nicht mehr sicher auszumachen.

In zwei abschließenden Versuchen (N2 und L5, Abb. 39) wurde das Verlagerungsverhalten von Zn^{2+} und Ca^{2+} sowie dessen Modellierung bei unterschiedlichen Fließgeschwindigkeiten untersucht.

Sowohl für die langsame wie für die schnelle Fließgeschwindigkeit liefert Modell 2 die beste Prognose des Zn^{2+} -Verlagerungsverhaltens (vgl. Tab. 19, S. 156; N2, L5). Der beginnende Durchbruch wird ebenso zuverlässig erfaßt wie Steigung und Maximalkonzentration. Auch die Effekte der Ca^{2+} -Verlagerung werden sehr gut wiedergegeben. In Abb. 39a und b scheint allerdings die geschätzte Dispersion zu groß zu sein, um die relativ scharfe Normalitätsfront jeweils nach dem Austausch der Lösungen angemessen zu modellieren. Diese nur kurzfristig bedeutsamen Effekte beeinträchtigen aber nicht die sehr gute Vorhersagequalität von Modell 2. Die Modelle 1 und 3 unterschätzen erneut die Sorption von Zn^{2+} . Modell 1 unterschätzt zudem die maximal erreichte Zn^{2+} -Konzentration am Ausfluß, Modell 3 überschätzt sie wie vor allem auch Modell 4. Für die schnelle Fließgeschwindigkeit (Abb. 39c,d), bei der Ratenparameter naturgemäß eine untergeordnetere Rolle einnehmen, liefert Modell 4 dagegen eine sehr gute Prognose. Die Güte der Modellanpassungen steigt für die Zn^{2+} -Prognose beider Durchbruchkurven in der Reihenfolge Modell 3 < Modell 1 < Modell 4 < Modell 2 (vgl. Tab. 19, S. 156). Auch bei der Vorhersage des Ca^{2+} -Verlagerungsverhaltens sind die Modelle 2 und 4 den Modellen 1 und 3 überlegen.

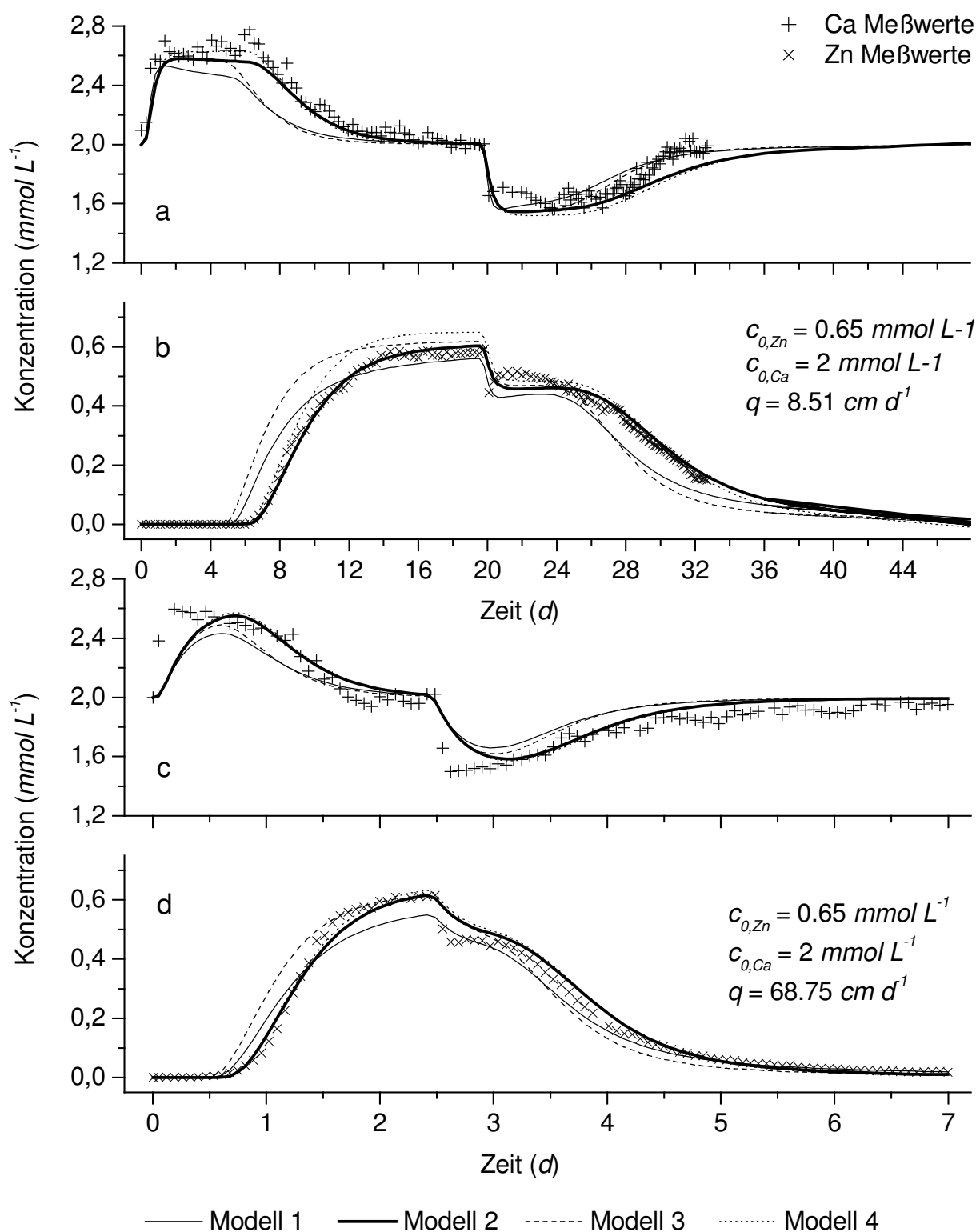


Abb. 39 Vorhersage des Durchbruchverhaltens von Zn^{2+} und Ca^{2+} bei variierenden Fließgeschwindigkeiten (Versuch N2, a,b; Versuch L5, c,d). Parametersätze für Kationenaustausch und Diffusion (Tab. 19, S. 156) wurden generiert aus den Ergebnissen des Zn^{2+} - Ca^{2+} -Batchversuchs (Modell 1) sowie der Säulenversuche F4 (Modell 2) und B2 (Modell 4). Parameter für Modell 3 wurden aus Modell 1 und 2 übernommen (alle Parameter in Tab. 19, S. 156); A_p , Eendenich (pH 5.1)

In Abb. 40 ist die Simulation des Transportes von Zn^{2+} durch eine Bodensäule nach sechs- beziehungsweise 12-tägiger Applikation von Zn^{2+} und 1000-tägiger Perkolation mit 2 mM Ca^{2+} -Lösung dargestellt. Dabei ist neben der Zn^{2+} -Lösungskonzentration die prognostizierte Verteilung der sorbierten Zn^{2+} -Mengen auf die an äußeren Oberflächen sorbierte sowie auf die zu inneren Oberflächen diffundierte Fraktion am Säulenausgang berücksichtigt. Es wird deutlich, daß unter den gegebenen Randbedingungen nach sechstägiger Applikation einer 0.3 mM Zn^{2+} -Lösung in einen nicht belasteten Boden bei fortdauernder Perkolation mit einer Zn^{2+} -freien Ca^{2+} -Lösung noch weitere sieben Tage mit einer Zn^{2+} -Lösungskonzentration von mehr als $0.015\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ durch Rückdiffusion von Zn^{2+} aus der Bodenmatrix zu rechnen ist. Eine Nachlieferung aus dem Pool des diffundierten Zn^{2+} in die Bodenlösung findet allerdings auch noch nach fast drei Jahren statt, wie die kontinuierliche Abnahme der diffundierten Zn^{2+} -Fraktion in Abb. 40 zeigt. Die Abnahme der Zn^{2+} -Lösungskonzentration schreitet dem Rückgang der extern sorbierten Menge deutlich voraus; doch auch diese verliert schon wenige Tage nach dem Austausch der Lösungen ihre Bedeutung und tendiert gegen Null. Die circa sechs Tage nach Beginn der Sorption an äußeren Oberflächen in die Festphase diffundierte Zn^{2+} -Menge erreicht etwa 11 % der maximal an äußeren Oberflächen sorbierten Menge und nimmt somit schon nach kurzer Zeit einen bedeutenden Anteil des gebundenen Zn^{2+} ein.

Eine Verdopplung der Perkulationsdauer mit $0.3\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Zn^{2+} -Lösung auf 12 Tage erhöht den Pool des diffundierten Zn^{2+} , mit der Folge, daß auch 24 Tage nach dem Austausch der Lösungen Zn^{2+} -Gehalte oberhalb $0.015\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ in der Lösung zu erwarten sind. Der Pool des in die Matrix diffundierten Zn^{2+} ist auch nach 1000 Tagen Perkulationsdauer nicht erschöpft.

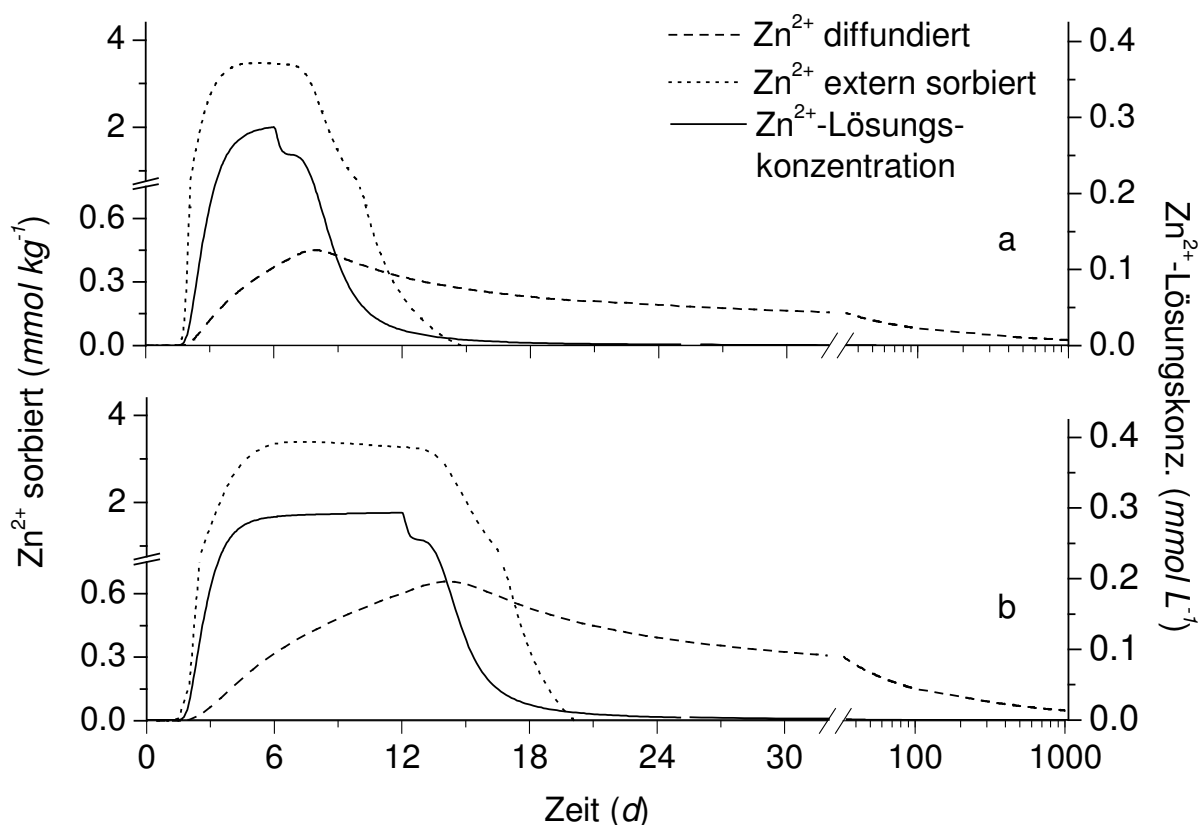


Abb. 40 Simulation der Zn^{2+} -Verlagerung in einer Bodensäule und prognostizierte Verteilung der sorbierten Zn^{2+} -Mengen auf die an externen Oberflächen sorbierte und die diffundierte Fraktion am Säulenausgang im Verlauf von 1000 Tagen (sechs Tage (a) bzw. 12 Tage (b) Applikation von $0.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} Zn^{2+}$; Hintergrundelektrolyt: $2 \text{ mM } Ca^{2+}$ -Lösung; Parameter aus Versuch F3, Modell 2, Tab. 18 und 19, S. 154f.)

Für die Rekalibrierung der Modelle 2 und 4 am **AhBt-Probenmaterial** (Parabraunerde, Frankenforst) wurde eine Durchbruchskurve mit $2 \text{ mM } Ca^{2+}$ -Hintergrundlösung verwendet (Versuch L2, Abb. 41). Die Validierung erfolgt für diese beiden Modelle an den Durchbruchkurven mit 10 und $50 \text{ mM } Ca^{2+}$ -Hintergrundlösung (Versuche V4 und V3, Abb. 42, S. 173). Für die Modelle 1 und 3, bei denen keine Rekalibrierung vorgenommen wird, können alle drei Versuche zur Validierung herangezogen werden. Tab. 20 gibt einen Überblick über die Sorptions- und Diffusionsparameter der Modelle 1 bis 4 und die Güte der Prognosen beziehungsweise Anpassungen an die Zn^{2+} - und Ca^{2+} -Meßwerte (vgl. Tab. 6, S. 94).

Tab. 20 Sorptions- und Diffusionsparameter der verwendeten vier Modelle (erweiterte Gaines-Thomas-Isotherme, Diffusion in Zylinder) sowie geschätzte Standardabweichung der Meßwerte von der Modellvorhersage des Zn^{2+} - Ca^{2+} -Transportes; AhBt, Frankenforst, pH 4.5); Erläuterungen zu den Modellen auf S. 144; Parametersätze wurden generiert aus den Ergebnissen des Zn^{2+} - Ca^{2+} -Batchversuchs (Modell 1) sowie des Säulenversuchs L2 (Modell 2 und 4). Parameter für Modell 3 wurden aus Modell 1 und 2 übernommen

		Modell 1	Modell 2	Modell 3	Modell 4
	K_{ZnCa}	0.46	0.53	0.46	0.39
	$D_S (d^{-1})$	$7.6 \cdot 10^{-6}$	$2.6 \cdot 10^{-6}$	$2.6 \cdot 10^{-6}$	0
	$L_T (mmol_c \cdot kg^{-1})$	0.94	0.94	0.94	0.94
<hr/>					
Vers.-Nr.					
L2	$\sigma_{Zn} (mmol L^{-1})$	0.012	0.011	0.014	0.014
	$\sigma_{Zn} (\%)$	4.834	4.382	5.655	5.299
	$\sigma_{Ca} (mmol L^{-1})$	0.066	0.063	0.065	0.088
	$\sigma_{Ca} (\%)$	3.306	3.136	3.238	4.383
V4	$\sigma_{Zn} (mmol L^{-1})$	0.029	0.028	0.029	0.030
	$\sigma_{Zn} (\%)$	10.081	9.670	10.074	10.575
	$\sigma_{Ca} (mmol L^{-1})$	0.106	0.105	0.106	0.108
	$\sigma_{Ca} (\%)$	1.065	1.050	1.062	1.078
V3	$\sigma_{Zn} (mmol L^{-1})$	0.048	0.048	0.047	0.047
	$\sigma_{Zn} (\%)$	16.606	16.753	16.534	16.385
	$\sigma_{Ca} (mmol L^{-1})$	0.448	0.448	0.448	0.448
	$\sigma_{Ca} (\%)$	0.896	0.896	0.896	0.896

Abb. 41 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Meßwerten von Zn^{2+} und der Prognose von Modell 1. Eine Rekalibration des Austausch- und Diffusionskoeffizienten (Modell 2) bringt eine nur geringe Verbesserung des Modellergebnisses mit sich (vgl.Tab. 20). Eine nur wenig stärkere Abweichung der Prognosen liefern die Modelle 3 und 4. Die Vorhersage beziehungsweise Beschreibung des Ca^{2+} -Durchbruchs durch die Modelle 1 bis 3 ist annähernd gleich gut, während der Gleichgewichtsansatz (Modell 4) eine schlechtere Anpassung liefert.

In Abb. 42 ist die Vorhersage des Durchbruchverhaltens von Zn^{2+} und Ca^{2+} bei $10 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ (Abb. 42a und b) und $50 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ Ca^{2+} -Hintergrund-

konzentration (Abb. 42c und d) dargestellt. Hinsichtlich der Prognosegüte für Zn^{2+} wie für Ca^{2+} unterscheiden sich die vier vorgestellten Modelle kaum noch.

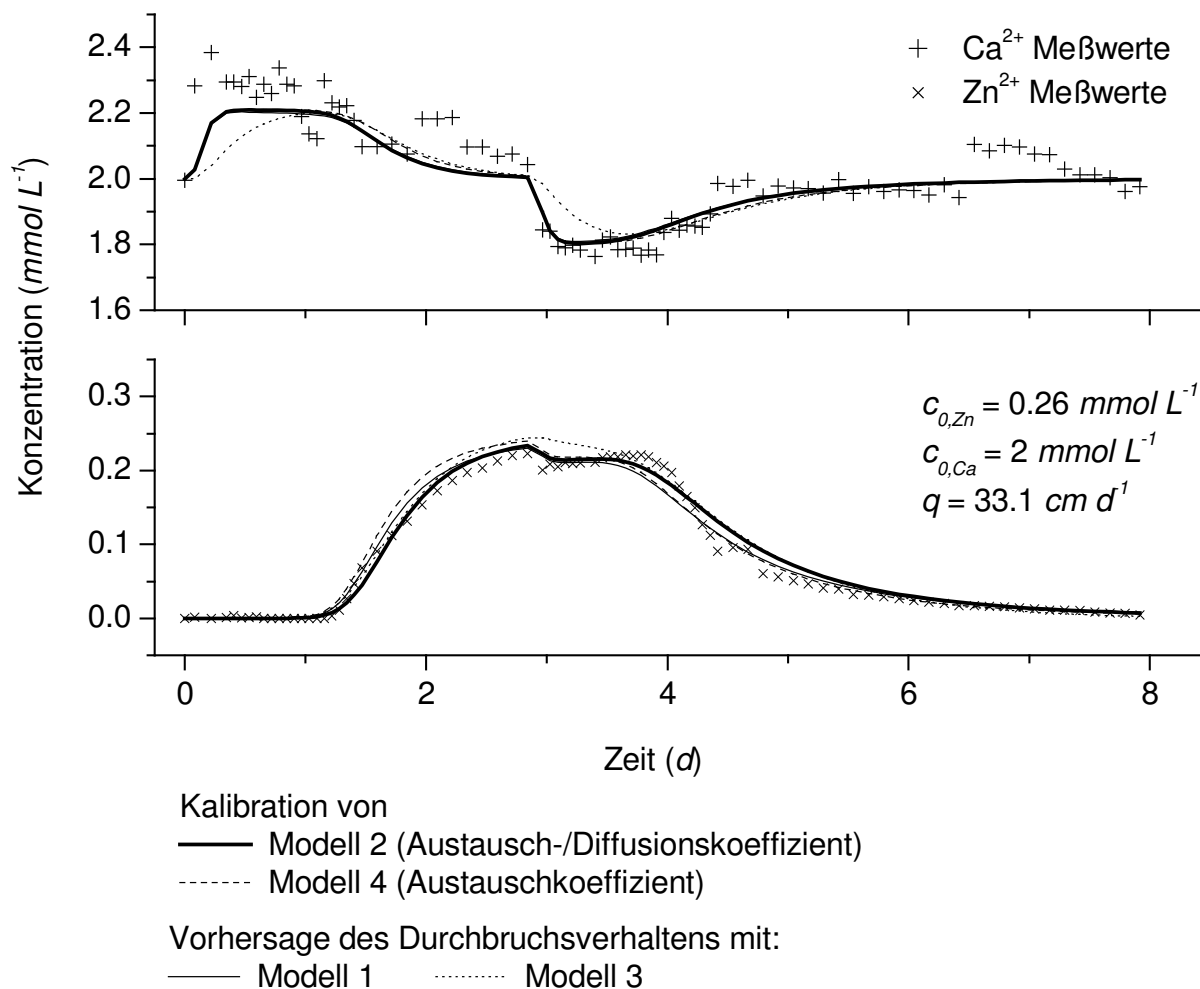


Abb. 41 Inverse Modellierung der experimentellen Durchbruchverläufe von Zn^{2+} und Ca^{2+} (Versuch L2) mit Schätzung des Austausch- und Diffusionskoeffizienten (Modell 2) bzw. des Austauschkoeffizienten (Modell 4) sowie Vorhersage des Durchbruchverhaltens (Modelle 1 und 3). Parameter für Modell 1 wurden generiert aus den Ergebnissen des Zn^{2+} - Ca^{2+} -Batchversuchs. Parameter für Modell 3 wurden aus Modell 1 und 2 übernommen (Parameter in Tab. 20, S. 171); AhBt, Frankenforst (pH 4.5)

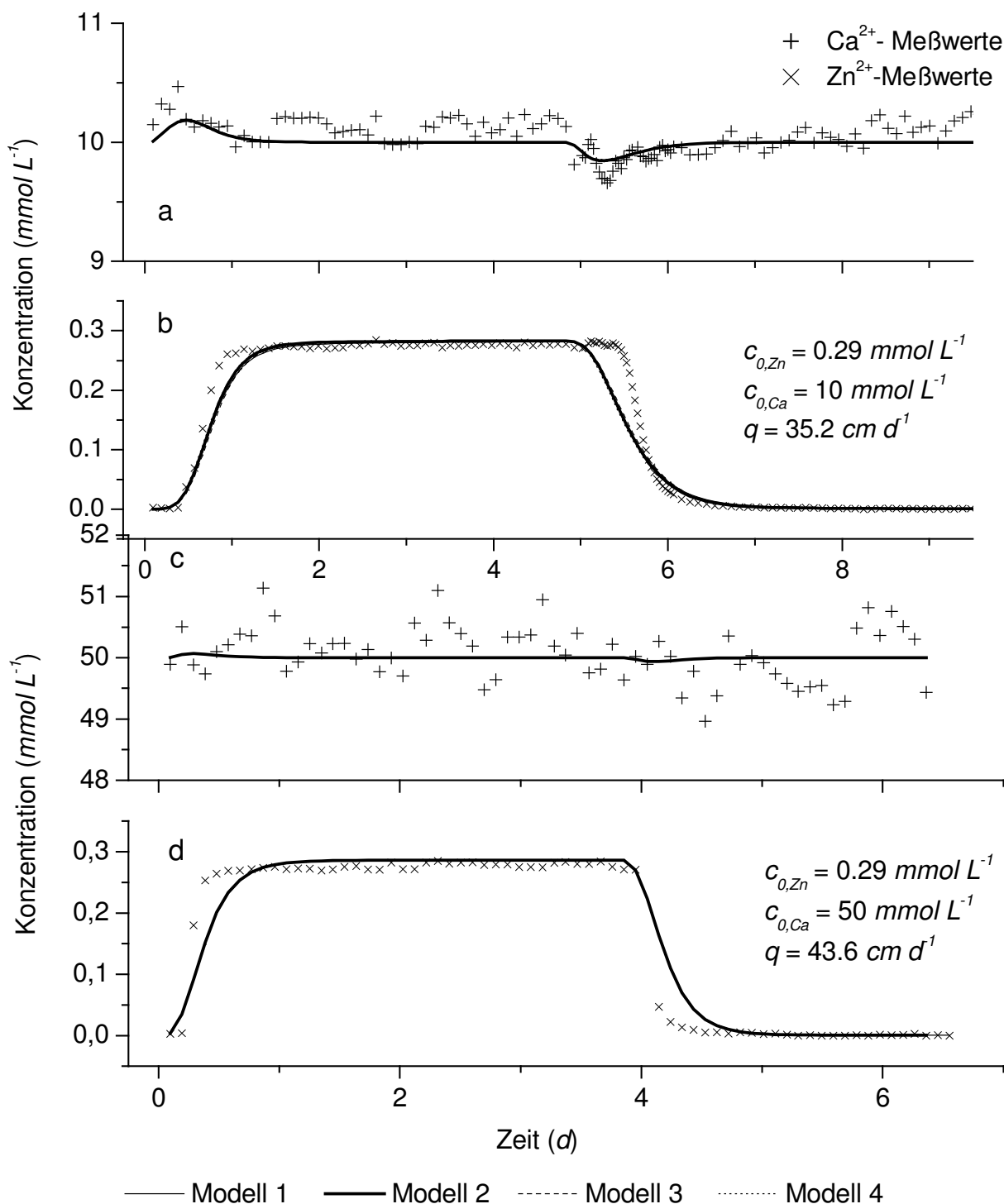


Abb. 42 Vorhersage des Durchbruchverhaltens von Zn^{2+} und Ca^{2+} bei $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (V4, a,b) und $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ca^{2+} -Hintergrundkonzentration (V3, c,d). Parametersätze wurden generiert aus den Ergebnissen des Zn^{2+} - Ca^{2+} -Batchversuchs (Modell 1) sowie des Säulenversuchs L2 (Modell 2 und 4). Parameter für Modell 3 wurden aus Modell 1 und 2 übernommen; AhBt, Frankenforst (pH 4.5)

In beiden Durchbruchkurven wird offensichtlich die Dispersion in der Säule überschätzt. Dies führt bei den modellierten Zn^{2+} -Kurven zu einem verfrühten Durchbruch und zu späten Erreichen der Maximalkonzentration beziehungsweise einem verfrühten Rückgang der Lösungskonzentration nach dem Austausch der Lösungen. In allen Modellen äußert sich dieser Effekt gleichermaßen, so daß ein nennenswerter Einfluß des Diffusionskoeffizienten der Festkörperdiffusion hierauf ausgeschlossen werden kann. Eine Rekalibrierung des Dispersionskoeffizienten wurde nicht durchgeführt.

Der mit geringer werdenden Anteilen von Zn^{2+} in der Lösungskonzentration abnehmende Einfluß des Austauschkoeffizienten auf den Verlauf der Zn^{2+} -Durchbruchkurve macht sich in Abb. 42 für das AhBt-Material (Frankenforst) noch deutlicher bemerkbar als beim Ap-Material (Endenich; Abb. 37 und 38, S. 165f.), da die Koeffizienten aus der Auswertung des Batchversuches und der Rekalibration des Säulenversuchs hier sehr eng beieinander liegen (Tab. 20, S. 171). Während bei Versuch V4 ($10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$) Modell 2 noch eine geringfügig bessere Prognose der Zn^{2+} - und Ca^{2+} -Verlagerung liefert als die übrigen Modelle, werden bei Versuch V3 ($50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$) die Unterschiede zwischen den Modellen weiter egalisiert (Tab. 20, S. 171).

Die Transportversuche mit Zn^{2+} und Ca^{2+} wurden außerdem mit **Bv-Material** (Auenbraunerde, Endenich) durchgeführt. Im Unterschied zu den Experimenten mit Ap- und AhBt-Material standen für die numerische Auswertung allerdings nur aus nichtkonditionierten Batchversuchen generierte Parametersätze für Sorption und Festkörperdiffusion zur Verfügung (Tab. 10, S. 115). Zudem wurden die Batchversuche ausschließlich in 2 mM MgBr_2 -Lösung durchgeführt. Eine Übertragbarkeit der geschätzten Parameter auf die Säulenversuche ist daher nur näherungsweise zu erwarten (vgl. Kap. 4.1.2).

Für die Rekalibrierung der Modelle 2 und 4 wurde eine Durchbruchkurve mit 2 mM Ca^{2+} -Hintergrundlösung verwendet (Versuch V7). Abb. 43 zeigt die Anpassung beider Modelle an die Zn^{2+} - und Ca^{2+} -Meßwerte dieser Durchbruchkurve sowie die Vorhersagen der Modelle 1 und 3. Die Modellparameter und statistischen Kenngrößen sind in Tab. 21 (S. 176) aufgeführt.

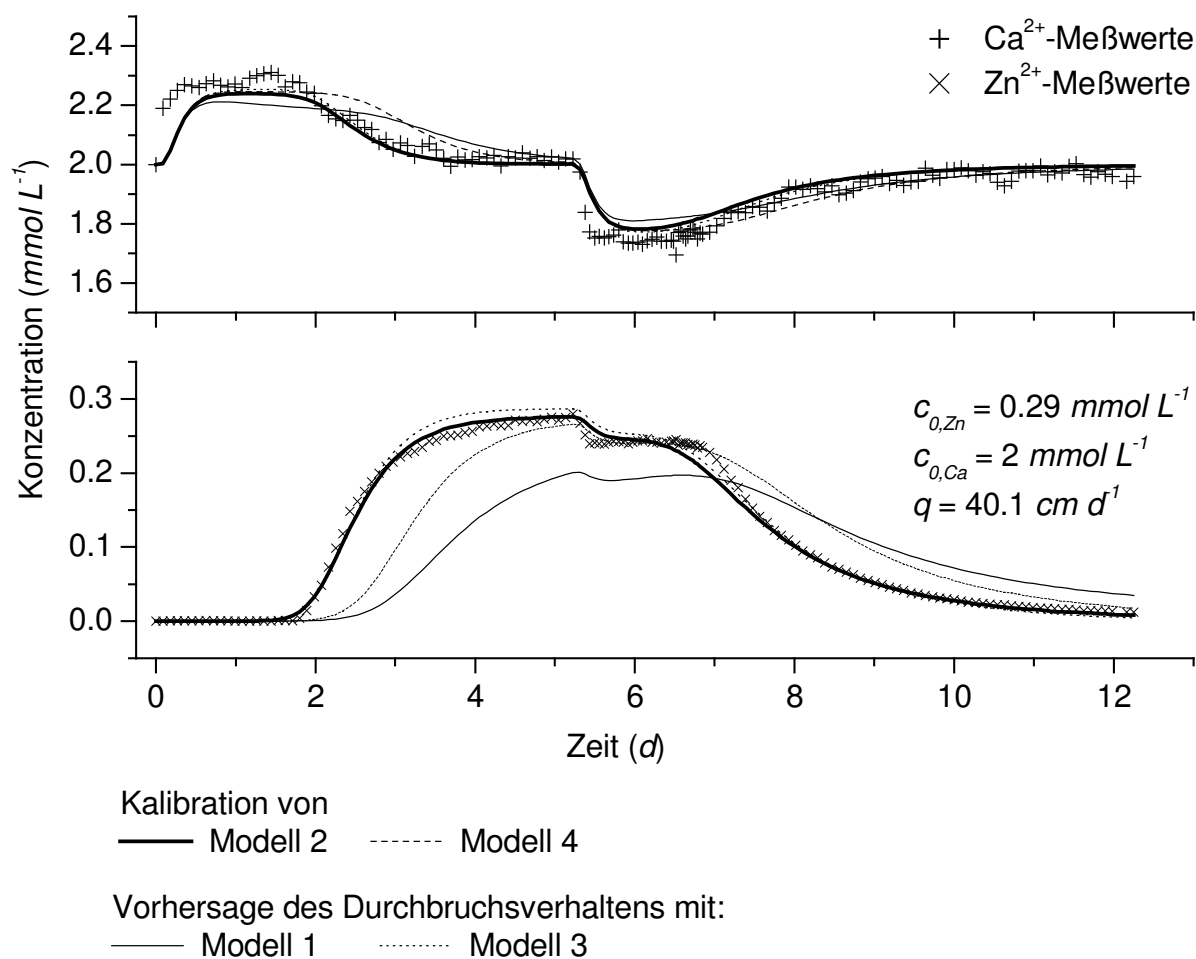


Abb. 43 Inverse Modellierung der experimentellen Durchbruchverläufe von Zn^{2+} und Ca^{2+} (Versuch V7) mit Schätzung des Austausch- und Diffusionskoeffizienten (Modell 2) bzw. des Austauschkoeffizienten (Modell 4) sowie Vorhersage des Durchbruchverhaltens (Modelle 1 und 3). Parameter von Modell 1 wurden aus den Ergebnissen des Zn^{2+} - Ca^{2+} -Batchversuchs übernommen, Parameter für Modell 3 wurden aus Modell 1 und 2 übernommen (Parameter in Tab. 21, S. 176); Bv, Eendenich (pH 5.8)

Es wird deutlich, daß eine Rekalibrierung aufgrund der schlechten Prognose der Modelle 1 und 3 erforderlich ist. Beide überschätzen die Zn^{2+} -Sorption; auch die Abflachung des ansteigenden Astes der Durchbruchskurve aufgrund von Festkörperdiffusion fällt bei Modell 1 deutlich zu stark aus. Die Rekalibrierung des Austausch- und Diffusionskoeffizienten führt dagegen zu einer sehr guten Anpassung. Auch die Anpassung durch Modell 4 ist in dem betrachteten Zeitraum von 12 Tagen zumindest für die Zn^{2+} -Meßwerte sehr gut.

Tab. 21 Sorptions- und Diffusionsparameter der verwendeten vier Modelle (erweiterte Gaines-Thomas-Isotherme, Diffusion in Zylinder) sowie geschätzte Standardabweichung der Meßwerte von der Modellvorhersage des Zn^{2+} - Ca^{2+} -Transportes (Bv, Eendenich, pH 5.8); Erläuterungen zu den Modellen auf S. 153f.

		Modell 1	Modell 2	Modell 3	Modell 4
	K_{ZnCa}	1.96	1.23	1.96	1.32
	D_S (d^{-1})	$3.5 \cdot 10^{-5}$	$2.6 \cdot 10^{-6}$	$2.6 \cdot 10^{-6}$	0
	L_T ($mmol_c \text{ kg}^{-1}$)	1.62	1.62	1.62	1.62
<hr/>					
Vers.-Nr.					
V7	σ_{Zn} ($mmol \text{ L}^{-1}$)	0.068	0.009	0.044	0.011
	σ_{Zn} (%)	23.568	3.232	15.230	3.936
	σ_{Ca} ($mmol \text{ L}^{-1}$)	0.058	0.046	0.049	0.042
	σ_{Ca} (%)	2.906	2.313	2.473	2.098
V6	σ_{Zn} ($mmol \text{ L}^{-1}$)	0.030	0.017	0.018	0.017
	σ_{Zn} (%)	10.407	6.122	6.215	5.933
	σ_{Ca} ($mmol \text{ L}^{-1}$)	0.135	0.136	0.130	0.136
	σ_{Ca} (%)	1.349	1.616	1.302	1.358
V5	σ_{Zn} ($mmol \text{ L}^{-1}$)	0.019	0.019	0.021	0.020
	σ_{Zn} (%)	6.626	6.548	7.336	6.934
	σ_{Ca} ($mmol \text{ L}^{-1}$)	0.601	0.607	0.609	0.606
	σ_{Ca} (%)	1.202	1.213	1.211	1.212

In Abb. 44 ist für das Bv-Material eine Prognose des Durchbruchverhaltens von Zn^{2+} und Ca^{2+} in 10 beziehungsweise 50 mM Ca^{2+} -Hintergrundlösung dargestellt. Auch hier verringern sich wegen des im Vergleich zu Versuch V7 (Abb. 43) geringeren Anteils von Zn^{2+} in der Eingangslösung die Unterschiede zwischen den Modellvarianten. Während in Abb. 44b der Zn^{2+} -Durchbruch von allen Modellen gut prognostiziert wird, entsprechen die Krümmungseigenschaften der Kurven nicht über den gesamten Verlauf den Meßwerten. In Abb. 44d wird der Zn^{2+} -Durchbruch ebenfalls nur annähernd erfaßt. Die Modellierung der Ca^{2+} -Werte ist bei den vorgegeben Konzentrationsverhältnissen erwartungsgemäß für alle Modelle gut.

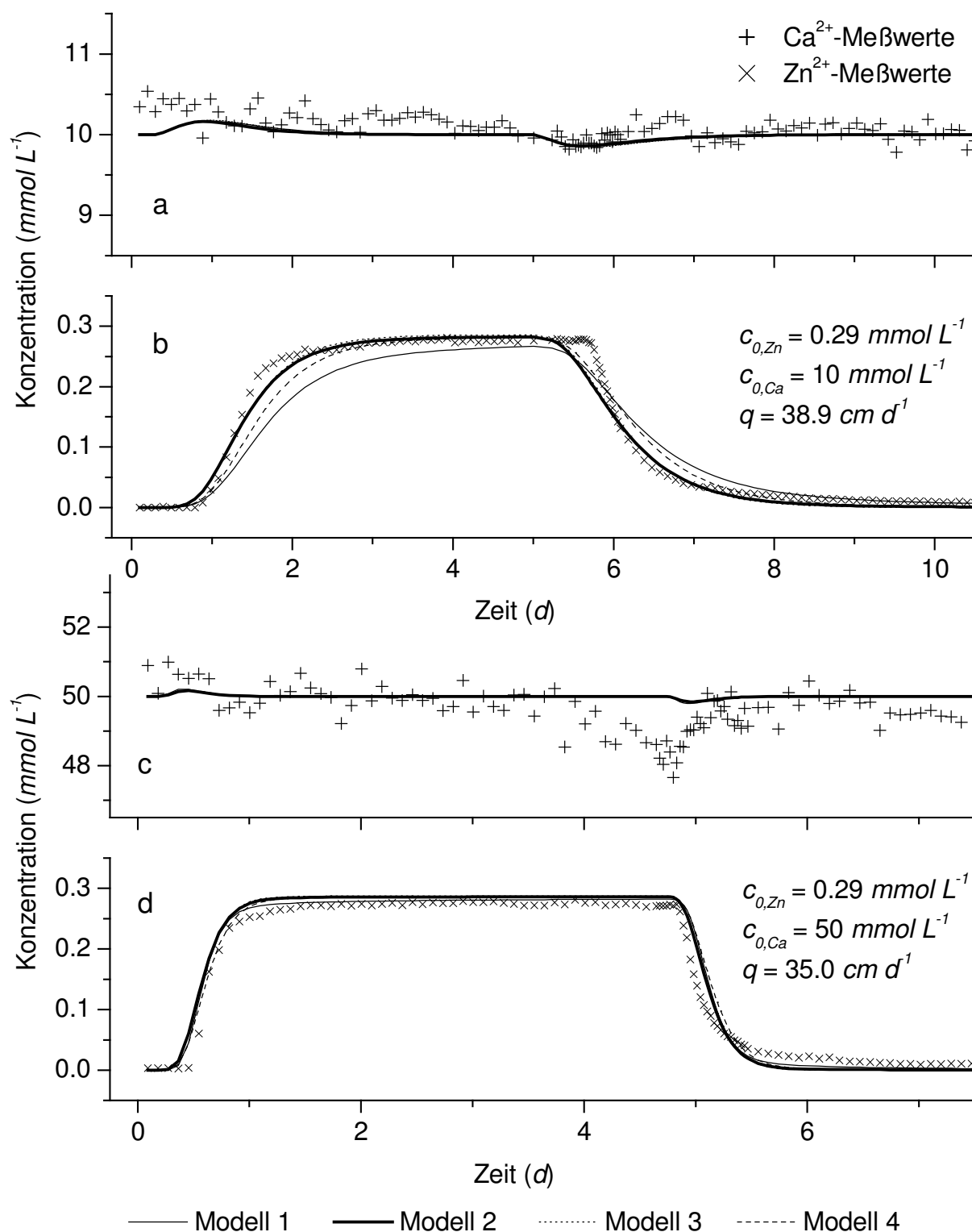


Abb. 44 Vorhersage des Durchbruchverhaltens von Zn^{2+} und Ca^{2+} bei $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Versuch V6, a,b) und $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ca^{2+} -Hintergrundkonzentration (Versuch V5, c,d). Parametersätze wurden generiert aus den Ergebnissen des Zn^{2+} - Ca^{2+} -Batchversuchs (Modell 1) sowie des Säulenversuchs V5 (Modell 2 und 4). Parameter für Modell 3 wurden aus Modell 1 und 2 übernommen; Bv, Eendenich (pH 5.8)

Interpretation der Modellergebnisse

Die Betrachtung der Modellierungsergebnisse zeigt, daß die wesentlichen Effekte der Sorption von Zn^{2+} und Ca^{2+} , wie sie im Batchversuch bezüglich des Austauschverhaltens der Kationen und der Reduzierung der Zn^{2+} -Lösungskonzentration durch Festkörperdiffusion auftraten, unter den gegebenen Randbedingungen auch bei der Stoffverlagerung im Säulenversuch zu beobachten sind und von den drei Modellvarianten mit Festkörperdiffusion (Modell 1 bis 3) qualitativ gut wiedergegeben werden. Die richtige Größenordnung der Koeffizienten ergibt sich aber nur bei einer erneuten Kalibrierung des Austausch- und Diffusionskoeffizienten am Transportversuch (Modell 2).

Bei Annahme eines lokalen Gleichgewichtes zwischen Bodenlösung und Bodenmaterial (Modell 4) werden zwar nach Rekalibrierung des Austauschkoeffizienten zum Teil sehr gute Anpassungen und Vorhersagen erzielt, doch können substantielle Eigenschaften des Systems wie das stark verzögerte Erreichen der Ausgangskonzentration oder der Effekt des Tailing im Desorptionsast der Durchbruchskurve nicht abgebildet werden. Gerade bei Langzeitprognosen kann der in dieser Modellvariante nicht beachteten Festkörperdiffusion eine große Bedeutung zukommen.

Die Tatsache, daß für die Bodenproben aus dem Ap- und Bv-Horizont (Endenich) eine Rekalibration der Koeffizienten nicht nur zu einer guten Anpassung, sondern darüberhinaus zu einer meist sehr guten Prognose weiterer Säulenversuche führte, zeigt, daß Modell 2 prinzipiell richtig ist, also alle transportrelevanten Prozesse in richtiger Weise konzeptionalisiert sind. Die Sorptions- und Diffusionskoeffizienten aus dem Batchversuch können nicht als generell gültige Materialkonstanten aufgefaßt werden, so daß die Übertragbarkeit der Koeffizienten auf größere Zeit- und Komplexitätsskalen mit der angewandten Methodik nicht gewährleistet ist.

Im einzelnen ist bei Modell 2 festzustellen, daß der scheinbare Diffusionskoeffizient der Festkörperdiffusion D_S für die Bodenproben aus dem Ap- und Bv-Horizont (Endenich) im Batchversuch etwa 1.1 bis 1.8 Zehnerpotenzen über dem Diffusionskoeffizienten für das gleiche Material im Säulenversuch liegt (Tab. 19, S. 156, Tab. 21, S. 176). Das Phänomen unterschiedlicher

Ratenkoeffizienten bei beiden Versuchstypen wurde in der Literatur häufig beschrieben und meist auf die Zerschlagung von Aggregaten und Partikeln durch den Schüttelvorgang im Batchversuch zurückgeführt (BARROW und SHAW 1979, OGWADA und SPARKS 1986a; vgl. Kap. 3.3.1). Die hierdurch entstehenden neuen reaktiven Oberflächen stehen dann zum Teil für spontane Sorptionsreaktionen zur Verfügung, die die Lösungskonzentration eines auch in den Festkörper diffundierenden Stoffes erniedrigen können. Die in diesem Fall im Vergleich zur Festkörperdiffusion schnellere Abnahme der Lösungskonzentration wird im Modell jedoch durch den Diffusionsprozeß erklärt, so daß in der Folge der Diffusionskoeffizient überschätzt wird.

Doch auch aus einem weiteren Grund erscheinen die Differenzen der Koeffizienten plausibel. Tatsächlich handelt es sich bei den oben geschätzten Diffusionskoeffizienten der Festkörperdiffusion um *scheinbare* Koeffizienten, die erst durch Multiplikation mit dem Quadrat des Partikelradius in *effektive* Koeffizienten umgewandelt werden (vgl. Gl. 2.48, S. 24). Berücksichtigt man dies und somit die Diffusionsstrecke der Kationen in den Partikeln, so wird klar, daß die vermeintlich kleinere Partikelgröße im Batchversuch zusammen mit einem größeren scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_S zum gleichen effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} wie im Säulenversuch führen kann. Der gleiche D_{eff} -Wert zweier unterschiedlicher scheinbarer Diffusionskoeffizienten ist demnach bei 10-fach größerem D_S dann gegeben, wenn der Partikelradius das $10^{0.5}$ -fache beträgt.

Für das AhBt-Material (Frankenforst), das mit 27.2 % einen nahezu doppelt so hohen Tongehalt in der nicht mit Quarzsand vermischten Probe besitzt (Tab. 2, S. 58), ist der Unterschied der aus Batch- und Säulenperkolationsversuch geschätzten scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_S deutlich schwächer ausgeprägt als im Ap-Material (Endenich); er ist im Säulenperkolationsversuch im Vergleich zum Batchversuch nur etwa den Faktor $10^{0.5}$ kleiner (Tab. 20, S. 171). Setzt man voraus, daß der effektive Diffusionskoeffizient in beiden Experimenttypen ebenso identisch ist wie die Anzahl der Sorptionsplätze, dann bedeutet dies, daß der mittlere Partikelradius im Batchversuch aufgrund der Zerschlagung durch den Schüttelvorgang etwa 60 % des Partikelradius im Säulenversuch beträgt.

Ein weiterer Erklärungsansatz für die anhand der Ergebnisse von Batch- und Säulenversuch unterschiedlich geschätzten Diffusionskoeffizienten erschließt sich aus der Untersuchungsmethodik. Bei den Batchversuchen wurde die Veränderung der Lösungskonzentration über die Zeit untersucht. Änderungen der Zn^{2+} -Lösungskonzentrationen wurden auf Diffusionsprozesse in die Matrix zurückgeführt. Tatsächlich können sich aber auch die Austauschreaktionen an der Oberfläche des Sorbenten über einen Zeitraum von einigen Minuten erstrecken (SPARKS 2000a). Findet die erste Probenahme zu früh statt, kann in die Berechnung der Diffusionskinetik teilweise auch die sehr viel schneller stattfindende Austauschkinetik eingehen.

Der *Austauschkoeffizient* K_{ZnCa} wird in Modell 2 für das Ap-Material (Endenich) größer als im Batchversuch geschätzt (1.65 statt 1.10); für das AhBt-Material (Frankenforst) liegen die Koeffizienten auf etwa dem gleichen Niveau (0.53 statt 0.46). Für das Bv-Material (Endenich) ist der Koeffizient K_{ZnCa} dagegen im Perkolationsversuch deutlich kleiner als der zur Prognose verwendete Koeffizient $K_{\text{Zn(MgCa)}}$ aus dem Batchversuch (1.23 statt 1.96; vgl. Tab. 19 bis 21, S. 156, 171, 176). Für den höheren Koeffizienten im Perkolationsversuch mit Ap-Material kann das oben genannte Argument angeführt werden, wonach der Kationenaustausch nach 7-minütiger Schüttelzeit im Batchversuch noch nicht vollständig abgeschlossen ist und infolge einer Zerschlagung von Aggregaten und Partikeln nachträglich stattfindende oberflächennahe Sorptionsprozesse vom Modell mit für die Berechnung der Festkörperdiffusion verwendet werden. Dies würde – neben der oben beschriebenen Überschätzung der Diffusionsraten – zu einer Unterschätzung des Austauschkoeffizienten im Batchversuch führen.

Der Batchversuch mit nicht konditioniertem, Ca^{2+} -haltigen Bv-Material fand in 2 mM MgBr_2 -Lösung als Hintergrundelektrolyten statt. Der gefundene Austauschparameter $K_{\text{Zn(MgCa)}}$ kann jedoch nur dann auf den mit Ca^{2+} -konditioniertem Bodenmaterial durchgeführten Perkolationsversuch übertragen werden, wenn der Austauschkoeffizient K_{MgCa} genau eins beträgt und somit K_{ZnMg} gleich K_{ZnCa} ist. In der Literatur werden für K_{MgCa} jedoch vielfach Werte kleiner eins genannt (vgl. Kap. 4.1.2), so daß dann Zn^{2+} in einer Mg^{2+} -Hintergrundlösung von geringer Konzentration bei gleichzeitiger Anwesenheit von sorbier-

tem Ca^{2+} eine größere Eintauschstärke besitzt und der Austauschkoefizient $K_{\text{Zn}(\text{MgCa})}$ entsprechend größer ist als K_{ZnCa} .

Insgesamt können die Abweichungen der Koeffizienten aus Batch- und Perkolationsversuchen vielfältige experimentell bedingte Ursachen haben. Daneben tragen auch unvermeidbare meßanalytische Fehler sowie Schätzfehler, die in der Korrelationsmatrix der Parameterschätzung ihren Ausdruck finden, zur Unsicherheit der Parameterfindung bei.

4.2.3 Sorptions- und Transportverhalten heterovalenter Kationen: Kalium – Calcium

In der Literatur wird häufig die Verwendung variabler Austauschkoefizienten bei der Beschreibung und der Vorhersage von K^+ -Durchbruchkurven als erforderlich angesehen (BOND und PHILLIPS 1990a,b, MANSELL et al. 1993, BOND 1995, MOMII et al. 1997, VOEGELIN und KRETZSCHMAR 2003). Bei BOND und PHILLIPS (1990a,b), BOND (1995) und MANSELL et al. (1993) wird dies über die Verwendung der Rothmund-Kornfeld-Isotherme mit Gaines-Thomas-Austauschkonvention realisiert, die den Kationenaustausch in Abhängigkeit vom Aktivitätenverhältnis der Kationen in der Lösung beschreibt. In anderen Arbeiten zum Kationenaustausch in Böden werden empirische Funktionen an die bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen experimentell ermittelten Austauschkoefizienten angepaßt (MANSELL et al. 1988, GRANT et al. 1995, MOMII et al. 1995). Gerade bei dieser Anpassungsprozedur werden aber zum Teil nur dürftige Ergebnisse erzielt, deren Gültigkeit für den gesamten Konzentrationsbereich im Transportversuch trotz der zum Teil guten Übereinstimmung von Experiment und Simulation fraglich erscheint.

Die genannten Ansätze gehen davon aus, daß der Kationenaustausch prinzipiell voll reversibel und kinetisch nicht verzögert sei. Mit steigenden Aktivitätenverhältnissen sinke lediglich die Selektivität des Sorbenten für das betroffene Kation, während sie bei anschließend abnehmenden Aktivitätenverhältnissen wieder steige. Im Fall des K^+ - Ca^{2+} -Austausches trifft dieses Muster aber nur eingeschränkt zu. Tatsächlich scheint die K^+ -Selektivität mit sich ändernden Aktivitätenverhältnissen unterschiedliche Werte anzunehmen. Bedingt durch hochspezifische Bindungspositionen vornehmlich an den Rändern der

Zwischenschichten von randlich aufweitbaren Illiten sowie in den Zwischenschichten von Vermiculiten und hochgeladenen Smectiten ist die Selektivität bei geringen Aktivitätenverhältnissen im allgemeinen höher als bei hohen Konzentrationen (GRANT et al. 1995, MOMII et al. 1997). Ein in Abhängigkeit von der Konzentration variabler Austauschkoefizient oder eine explizite Berücksichtigung spezifischer Bindungspositionen zum Beispiel durch die erweiterte Gaines-Thomas-Isotherme erscheint daher gerade bei einer hohen zugeführten K^+ -Menge wie in vielen Perkulationsversuchen sinnvoll.

Allerdings setzt eine K^+ -Sorptions in Zwischenschichten eine K^+ -Diffusion in die Tonminerale voraus, die dann zu nachhaltigen Veränderungen der Sorbentenstruktur (Illitisierung der Smectite und Vermiculite) und damit des Sorptionsvermögens führt (SPARKS 1987). Die allen Sorptions- und Austauschisothermen immanente Annahme unveränderter Materialeigenschaften ist hier also nur eingeschränkt gegeben. Dadurch bedingt erfordert die vollständige Desorption des spezifisch sorbierten K^+ nach dem Zusammenklappen von Zwischenschichten einen ungleich größeren Zeitraum als die Adsorption, die vor allem in Batchversuchen in relativ kurzen Reaktionszeiten stattfindet. Die bei der Hinreaktion adsorbierten K^+ -Ionen werden bei der Rückreaktion in starkem Maße diffusionskontrolliert freigesetzt. Die Annahme spontan und reversibel ablaufender K^+ -Austauschreaktionen ist also bei Vorhandensein spezifischer Bindungspositionen problematisch und in ihrer Bewertung vom Ausmaß der Sorptionshysterese abhängig. Dies muß bei der Modellierung von vollständigen, Ad- und Desorptionsast umfassenden K^+ - Ca^{2+} -Durchbruchkurven berücksichtigt werden.

Auch für die K^+ - Ca^{2+} -Durchbruchkurven wurden zunächst die Parameter des Wasserflusses für das Ein- und Zwei-Regionen-Modell berechnet (Tab. 22; Meßdaten in Tab. 46 bis Tab. 49, S. 261ff.). Für die Auswertung des reaktiven Stofftransportes wurden jedoch wie schon für die Modellierung des Zn^{2+} - Ca^{2+} -Systems nur die Parameter des Eine-Region-Modells weiterverwendet.

Zusätzlich zu den für die Vorhersage des Zn^{2+} - Ca^{2+} -Transportes verwendeten Modellen 1 bis 4 (s. S. 144f.) wird für den K^+ - Ca^{2+} -Transport eine weitere Modellvariante auf ihre Anpassungsgüte hin untersucht. Während in Modell 2a (entspricht Modell 2 in Kap. 4.2.2.1) jeweils *ein* rekaliбрierter Austausch- und

Diffusionskoeffizient (K_{KCa} und D_S) für den *gesamten* Kurvenverlauf eingesetzt wird, verwendet Modell 2b für Ad- und Desorptionsast der Durchbruchkurven je *zwei verschiedene*, an den Meßdaten einer Durchbruchkurve rekali­brierte Sorptions- und Diffusionskoeffizienten.

Tab. 22 Hydrodynamische Parameter der K^+ - Ca^{2+} -Durchbruchkurven nach der Auswertung mit dem Eine Region-/Zwei-Regionen-Modell; Erläuterung der Parameter in Tab. 15, S. 148

	Eine-Region-Modell			Zwei-Regionen-Modell			
	q ($cm\ d^{-1}$)	θ_{ges}	D ($cm^2\ d^{-1}$)	D ($cm^2\ d^{-1}$)	θ_{im}/θ_{ges}	$D_{im,S}$ (d^{-1})	$D_{im,eff}$ ($cm^2\ s^{-1}$)
Ap Endenich							
W1	33.18	0.480	16.08	22.69	0.231	0.267	$7.7\ 10^{-11}$
W2	31.83	0.477	11.06	10.53	0.023	11.810	$3.4\ 10^{-9}$
X1	33.61	0.450	10.10	9.80	0.060	6.001	$1.7\ 10^{-9}$
X3	32.85	0.510	17.65	12.56	0.043	5.069	$1.5\ 10^{-9}$
Bv Endenich							
W4	33.54	0.477	9.93	8.69	0.082	2.486	$7.2\ 10^{-10}$
X2	31.70	0.485	3.09	1.00	0.103	4.047	$1.2\ 10^{-9}$
X4	39.49	0.472	26.77	26.95	0.048	3.940	$1.1\ 10^{-9}$

Die konzeptionellen Schwierigkeiten, die sich bei der Beschreibung des K^+ - Ca^{2+} -Systems mit dem kombinierten Sorptions-/Diffusionsmodell *OOSDIT* durch nur einen Parametersatz ergeben, sind infolge der sich durch K^+ -Ad- und Desorption verändernden Struktur der Austauscher (vgl. S. 182) offensichtlich. Eine Aufteilung des Datensatzes in Hin- und Rückreaktion (Modell 2b) scheint vor diesem Hintergrund eine sinnvolle Alternative zu sein. Aus rechentechnischen Gründen wurde dabei auf die Verwendung der Rothmund-Kornfeld-Isotherme verzichtet, so daß der Kationenaustausch durch einen (Modelle 1, 2a, 3 und 4) beziehungsweise zwei (Modell 2b) konstante Austausch­koeffizienten (Vanselow, Gaines-Thomas oder Gapon) beschrieben wird. Diese können als mittlere Austausch­koeffizienten für den gesamten Austausch (Modelle 1, 2a, 3 und 4) beziehungsweise getrennt für die Hin- und Rückreaktion (Modell 2b) betrachtet werden. Entsprechend muß bei Modell 2b auch der scheinbare Diffusionskoeffizient für die Rückreaktion rekali­briert werden. Die Unterschiede der von Modell 2a und 2b am Ende der Hinreaktion geschätzten diffundierten K^+ -Menge werden dabei vernachlässigt.

Die Sorptions- und Diffusionsparameter, die sich aus der Parameterschätzung anhand der Ergebnisse des Batchversuchs (Modell 1) und der Rekalibration der Parameter an den Ergebnissen des Säulenversuchs (Modelle 2a, 2b, 4; Modell 3: kombiniert aus Modell 1 und 2a) für das **Ap-Material** (Auenbraunerde, Eendenich) bei Verwendung des Gapon-Koeffizienten ergeben, sind zusammen mit den relevanten statistischen Kenngrößen der geschätzten Standardabweichungen der Meßwerte für die Modellvorhersagen in Tab. 23 aufgeführt. Die Werte bei Verwendung der Vanselow-, Gaines-Thomas- und der erweiterten Gaines-Thomas-Isotherme sind in Tab. 28 (S. 234) dargestellt. Eine Interpretation der geschätzten Parameter folgt auf S. 195.

Tab. 23 Sorptions- und Diffusionsparameter der verwendeten Modelle (Gapon-Isotherme, Diffusion in Zylinder) sowie geschätzte Standardabweichung der Meßwerte (σ) auf Basis der gesamten Modellvorhersage des K^+ - Ca^{2+} -Transportes bzw. nur des Hintauschs (in Klammern); Ap, Eendenich (pH 5.1); Erläuterungen zu den Modellen auf S. 144f. und 182ff.

Gapon		Modell 1	Modell 2a	Modell 2b	Modell 3	Modell 4
	$K_{KCa} (L mol^{-1})^{0.5}$	9.4	13.3	4.5*	9.4	12.6
	$D_s (d^{-1})$	$5.3 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$5.0 \cdot 10^{-4} *$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	0
W2	$\sigma_K (mmol L^{-1})$	0.048 (0.021)	0.042 (0.008)	0.011 (0.008)	0.041 (0.056)	0.042 (0.020)
	$\sigma_{Ca} (mmol L^{-1})$	0.030 (0.032)	0.030 (0.033)	0.030 (0.033)	0.036 (0.042)	0.028 (0.029)
W1	$\sigma_K (mmol L^{-1})$	0.035 (0.018)	0.020 (0.017)	0.026 (0.017)	0.033 (0.055)	0.025 (0.019)
	$\sigma_{Ca} (mmol L^{-1})$	0.025 (0.028)	0.026 (0.027)	0.032 (0.027)	0.030 (0.032)	0.025 (0.026)
X1	$\sigma_K (mmol L^{-1})$	0.049 (0.017)	0.045 (0.020)	0.025 (0.020)	0.048 (0.024)	0.049 (0.026)
	$\sigma_{Ca} (mmol L^{-1})$	0.416 (0.373)	0.419 (0.376)	0.422 (0.376)	0.417 (0.375)	0.417 (0.374)
X3	$\sigma_K (mmol L^{-1})$	0.048 (0.039)	0.038 (0.042)	0.040 (0.042)	0.048 (0.031)	0.042 (0.045)
	$\sigma_{Ca} (mmol L^{-1})$	0.835 (0.962)	0.838 (0.962)	0.843 (0.962)	0.836 (0.962)	0.836 (0.962)

* nur Desorptionsast; für den Adsorptionsast der Durchbruchskurve werden die Parameter von Modell 2a verwendet

Die Rekalibration der Austausch- und Diffusionskoeffizienten fand für das Ap-Material an den Meßwerten der Durchbruchkurve W2 statt (Abb. 45, S. 186). Die in diesem Versuch verwendeten K^+ - und Ca^{2+} -Konzentrationen der Perkolationslösungen von $0.41 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ beziehungsweise $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ liegen im unteren Konzentrationsbereich der zu prognostizierenden Durchbruchkurven W1, X1 und X3 ($0.41 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} K^+$; 2 bis $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} Ca^{2+}$). Die Fließgeschwindigkeit aller Varianten liegt im selben mittleren Wertebereich (31.8 bis $33.6 \text{ cm}\cdot\text{d}^{-1}$). Eine Flußunterbrechung von 48 h wurde zur verbesserten Schätzung des scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_S nach Erreichen einer relativen Ausflußkonzentration von 0.67 vorgenommen. Die Simulationsrechnung berücksichtigt die circa 50 Porenvolumen dauernde Konditionierungsphase mit dem Ca^{2+} -Hintergrundelektrolyten, die zu einer Desorption des initial an äußeren Oberflächen und an zugänglichen Zwischenschichten sorbierten K^+ führt.

Es ist zu erkennen, daß die Vorhersage des K^+ - und Ca^{2+} -Verlagerungsverhaltens mit den Parametern aus der Auswertung des Batchversuchs (Modell 1) zu keiner befriedigenden Übereinstimmung mit den Meßdaten führt. Die K^+ -Gesamtsorption ($s_{K,e} + s_{K,d}$) wird bei der Hinreaktion zu gering eingeschätzt, so daß sich zu hohe K^+ -Lösungskonzentrationen ergeben. Der Rückgang der Lösungskonzentration während der Flußunterbrechung wird mit dem gewählten scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_S deutlich unterschätzt. Auch das durch die K^+ -Diffusion zu inneren Austauscheroberflächen verzögerte Erreichen der Eingangskonzentration wird wegen des zu niedrig geschätzten Koeffizienten nicht zufriedenstellend abgebildet. Nach dem Lösungsaustausch gegen K^+ -freie Ca^{2+} -Lösung kommt es hingegen zu einer deutlichen Überschätzung der K^+ -Lösungskonzentration sowie einer nicht korrekten Erfassung des Tailings. Die Vorhersage des Verlagerungsverhaltens von Ca^{2+} ist nur direkt nach dem zweiten Lösungsaustausch unbefriedigend.

Die Rekalibration des Austausch- und Diffusionskoeffizienten (Modell 2a) führt zu einer exzellenten Beschreibung des K^+ -Durchbruchs. Dieselbe Parameterkombination ist aber nicht in der Lage, auch den Desorptionsast der Durchbruchkurve gut zu beschreiben. Vielmehr kommt es wie bei Modell 1 zu einer deutlichen Überschätzung der K^+ -Lösungskonzentration. Das Tailing

kann hingegen adäquat angepaßt werden. Der Verlauf der Ca^{2+} -Konzentration wird dementsprechend bis auf den Lösungswechsel von K^+ -haltiger zu K^+ -freier Lösung gut angepaßt.

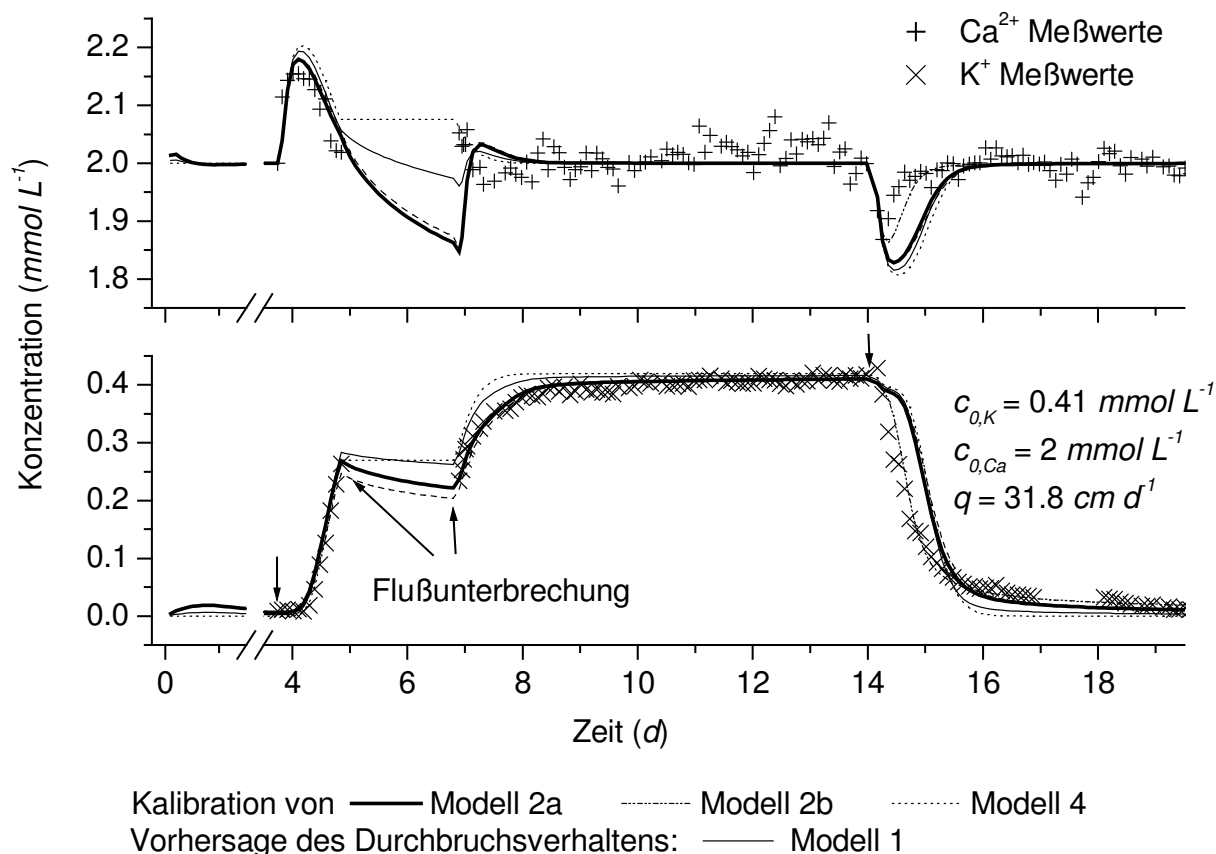


Abb. 45 Inverse Modellierung der experimentellen Durchbruchverläufe von K^+ und Ca^{2+} (Versuch W2) mit Schätzung des Austausch- und Diffusionskoeffizienten (Modelle 2a, 2b) bzw. des Austauschkoeffizienten (Modell 4) sowie Vorhersage des Durchbruchverhaltens (Modelle 1 und 3). Parameter für Modell 1 wurden aus den Ergebnissen des K^+ - Ca^{2+} -Batchversuchs übernommen, Parameter für Modell 3 wurden aus Modell 1 und 2a übernommen; der Austausch der K^+ -freien gegen K^+ -haltige Ca^{2+} -Lösung und umgekehrt ist durch Pfeile markiert; Erläuterungen zu den Modellen auf S. 144f. und 182ff.; Parameter in Tab. 23, S. 184; Ap, Enderich (pH 5.1)

Entsprechend der Vorüberlegungen zur Reversibilität der Sorption und Diffusion von K^+ wurden in Modell 2b für die Rückreaktion neue Austausch- und Diffusionskoeffizienten geschätzt, während die Koeffizienten für die Hinreaktion aus Modell 2a übernommen wurden. Hierdurch können der schnelle Rückgang der Lösungskonzentration und das Tailing sehr gut beschrieben werden.

Die Simulation mit der in Modell 3 verwendeten Kombination von Austauschkoefizienten aus dem Batchversuch und rekaliertem Diffusionskoefizienten aus Modell 2a ergibt für die Hinreaktion eine sehr gute Übereinstimmung mit den Meßdaten. Die Rückreaktion kann allerdings auch dieses Modell nicht angemessen beschreiben.

Bei Annahme von Gleichgewichtsbedingungen (Modell 4) werden wesentliche Effekte des K^+ -Durchbruchs nicht erfaßt. Weder der Konzentrationsrückgang während der Flußunterbrechung noch die asymptotisch der Ausgangskonzentration sich nähernde Lösungskonzentration noch das Tailing werden von dem Modell wiedergegeben. Zudem zeigen sich auch hier die Schwächen der Modelle 1, 2a und 3 bezüglich der Hysteresephänomene bei der K^+ -Ad- und Desorption.

Alle fünf Modelle wurden zur Vorhersage des Transportverhaltens an weiteren Durchbruchkurven mit unterschiedlichen Ca^{2+} -Hintergrundkonzentrationen getestet. Der besseren Übersicht halber wird in den folgenden Abbildungen das für die Beschreibung und Prognose des Durchbruchverhaltens von K^+ und Ca^{2+} offensichtlich ungeeignete Modell 4 nicht mehr berücksichtigt.

In Abb. 47 ist die Vorhersage der K^+ - und Ca^{2+} -Verlagerung bei Zugabe von $0.41 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} K^+$ in $2 \text{ mM } Ca^{2+}$ -Lösung (Versuch W1) dargestellt. Durch das vereinfachte Versuchsdesign ohne Flußunterbrechung machen sich die Unterschiede zwischen den betrachteten Modellen weniger bemerkbar als in Versuch W2 (Abb. 45). Sämtliche Modelle unterschätzen die K^+ -Sorptions, wodurch ein zu früher K^+ -Durchbruch prognostiziert wird. Modell 2b unterschätzt sie als einziges Modell auch für den Rücktausch. Die Güte der Verlagerungsprognose für Ca^{2+} ist in Versuch W1 bei allen Modellen sehr gut.

In Abb. 47 (S. 189) ist die Prognose des Verlagerungsverhaltens von K^+ und Ca^{2+} bei Ca^{2+} -Hintergrundkonzentrationen von $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (a,b) bzw. $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (c,d) und Zugabe einer $0.41 \text{ mM } K^+$ -Lösung dargestellt. Es wird von allen Modellen für beide Hintergrundkonzentrationen ein zu früher K^+ -Durchbruch prognostiziert; zudem wird das Tailing von allen Modellen unterschätzt (Abb. b, d). Modell 2b liefert jedoch für die Ca^{2+} -Konzentration von $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ die beste Prognose der K^+ -Desorption (Abb. b) Bei der Ca^{2+} -

Konzentration von $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ wird der K^+ -Rücktausch von allen Modellen weitgehend zufriedenstellend prognostiziert (Abb. c,d). Allerdings sind in dem gewählten Rahmen der Aktivitätenverhältnisse sowie bei dem Versuchsdesign bedeutende Unterschiede zwischen den Modellen weder zu erwarten noch auszumachen. Die prognostizierten Ca^{2+} -Lösungskonzentrationen stimmen bei beiden Hintergrundkonzentrationen und allen Modellen nicht gut mit den Ca^{2+} -Meßdaten überein; dafür sind jedoch vermutlich meßanalytische Fehler verantwortlich.

Zu beachten ist bei den Versuchen W1, X1 und X3 (Abb. 46 und Abb. 47) die mit steigender Hintergrundkonzentration vorhergesagte steigende Desorption des initial sorbierten K^+ während der Äquilibrierungsphase, die sich zu Versuchsbeginn in einer steigenden K^+ -Konzentration äußert.

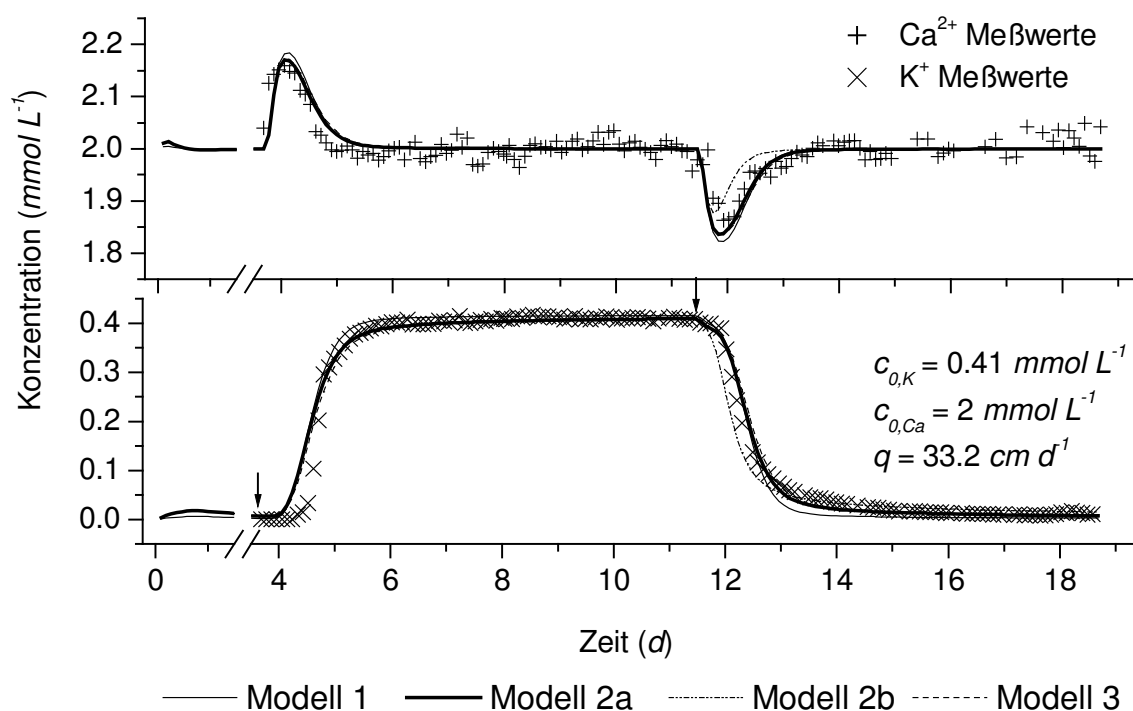
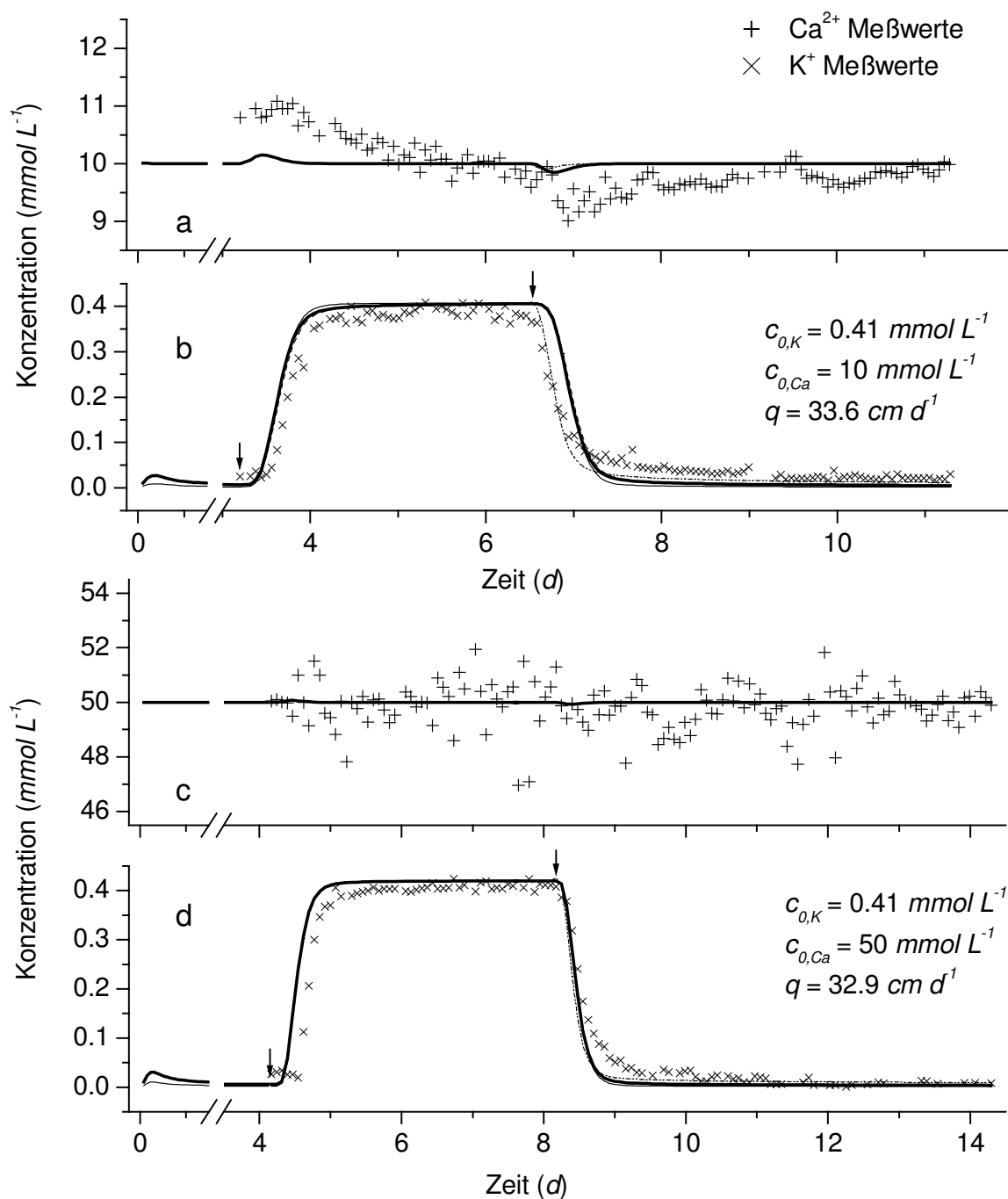


Abb. 46 Vorhersage des K^+ - und Ca^{2+} -Durchbruchs bei $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ca^{2+} -Hintergrundkonzentration (Versuch W1; Gapon-Isotherme, Diffusion in Zylinder). Die Parameter für die Modelle wurden aus den Ergebnissen des K^+ - Ca^{2+} -Batchversuchs übernommen (Modell 1) bzw. aus den Ergebnissen von Säulenversuch W2 (Modelle 2a, 2b) sowie Batch- und Säulenversuch (Modell 3) generiert; Austausch der K^+ -freien gegen K^+ -haltige Ca^{2+} -Lösung und umgekehrt ist durch Pfeile markiert; Parameter in Tab. 23, S. 184; Ap, Endenich (pH 5.1)



Vorhersage des Durchbruchverhaltens mit:

— Modell 1 — Modell 2a - - - - - Modell 2b ······ Modell 3

Abb. 47 Vorhersage des Durchbruchverhaltens von K^{+} und Ca^{2+} bei $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (X1: a,b) und $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Ca^{2+} -Hintergrundkonzentration (X3: c,d) mit Gapon-Isotherme und Diffusion in Zylinder. Die Parameter für die Modellierung wurden aus den Ergebnissen des K^{+} - Ca^{2+} -Batchversuchs übernommen (Modell 1) bzw. aus den Ergebnissen von Säulenversuch W2 (Modelle 2a, 2b) sowie Batch- und Säulenversuch (Modell 3) generiert; Austausch der K^{+} -freien gegen K^{+} -haltige Ca^{2+} -Lösung und umgekehrt ist durch Pfeile markiert; Parameter in Tab. 23, S. 184; Ap, Eendenich (pH 5.1)

In Abb. 48 ist für den Versuch W1 die Lösungskonzentration von K^+ sowie die prognostizierte Veränderung der an externen und internen Austauscheroberflächen sorbierten K^+ -Fraktionen in der Bodensäule zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Perkolation dargestellt. Zum Zeitpunkt t_1 ($t_1 = 4$ d), kurz nach Beginn der Perkolation mit einer $0.41 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ K^+ und $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ca^{2+} enthaltenden Lösung ($t_0 = 3.7$ d), ist die Lösungskonzentration und die mit ihr wechselwirkende Fraktion des extern sorbierten K^+ im oberen Bereich der Säule stark angestiegen, der Durchbruch am Säulenausgang ist noch nicht erfolgt. Die Fraktion des in die Tonmineralzwischenschichten diffundierten und dort festgelegten K^+ reagiert sehr viel langsamer auf Veränderungen der K^+ -Lösungskonzentration und hat am oberen Säulenrand das Niveau vor Beginn der Ca^{2+} -Konditionierung erreicht. Am unteren Säulenende bestehen die Auswaschungsverluste infolge der Konditionierung fort ($\Delta K^+ < 0$).

Nach sechs Tagen (t_3) ist der Durchbruch nahezu vollständig erreicht. Die K^+ -Lösungskonzentration am Säulenausgang knapp unterhalb der Eingangskonzentration ergibt sich durch die Diffusion von K^+ aus der Lösung entlang eines Konzentrationsgradienten zu inneren Sorptionsplätzen. Diese Fraktion steigt in den folgenden mehr als fünf Tagen kontinuierlich an ($t_4 = 11.3$ d). Nach dem Austausch der K^+ -haltigen gegen K^+ -freie Ca^{2+} -Lösung gehen die Lösungskonzentration und die Menge extern sorbierten K^+ rasch zurück ($t_5 = 12$ d), während das zuvor in die Zwischenschichten diffundierte K^+ eine bedeutende K^+ -Quelle für die Perkolutionslösung darstellt. Zweieinhalb Tage nach dem Rücktausch ($t_6 = 14$ d) wird am Säuleneingang bereits wieder eine negative K^+ -Bilanz für die diffundierte K^+ -Menge prognostiziert, während am Säulenausgang weiterhin ein Überschuß besteht, der die Lösungskonzentration merklich anhebt.

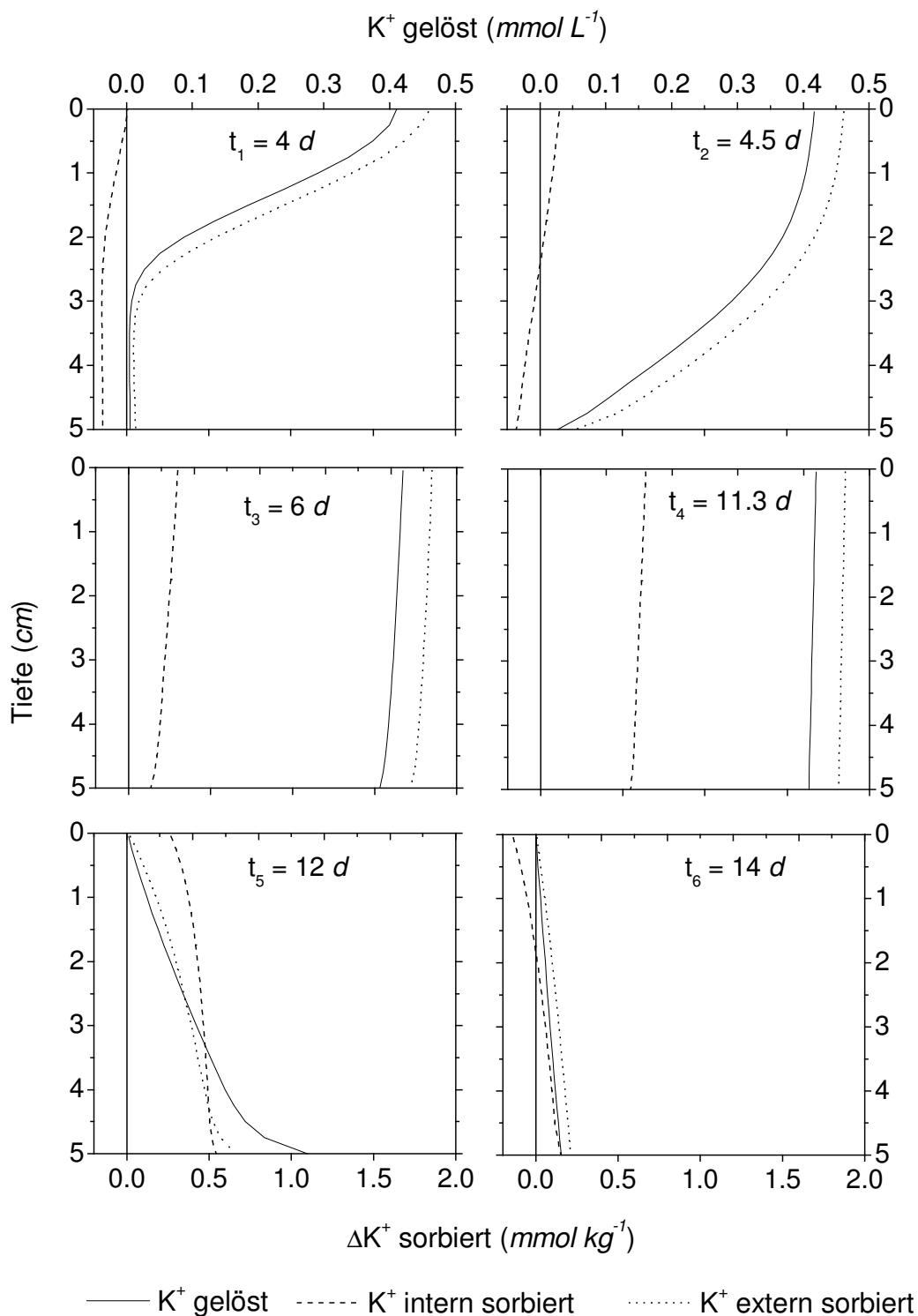


Abb. 48 Lösungskonzentration von K^+ und prognostizierte Veränderung der an externen und internen Austauscheroberflächen sorbierten Fraktionen in der Bodensäule zu unterschiedlichen Zeitpunkten. Versuch W1 (Ap, Edenich, pH 5.1), Modell 2b (Gapon-Isotherme, Diffusion in Zylinder); Applikation von $0.41 mmol \cdot L^{-1} K^+$ und $2 mmol \cdot L^{-1} Ca^{2+}$ -Lösung im Zeitraum $t_0 = 3.7$ bis $t_i = 11.5 d$, Konditionierung und Rücktausch mit $2 mM Ca^{2+}$ -Lösung; Erläuterungen zu den Modellen auf S. 144f. und 182ff.

Mit Standardversuchsdesign und den bereits für das Ap-Material (Endenich) verwendeten Elektrolytlösungen ($0.41 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ K}^+$ in 2, 10 und $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$ -Hintergrundlösung) wurden auch für das **Bv-Material** (Endenich) Durchbruchkurven erstellt. In Abb. 49 sind die experimentellen Daten und die Modellvorhersage der K^+ - und Ca^{2+} -Verlagerung in der Bodensäule für die niedrigste verwendete Hintergrundkonzentration von $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$ mit der Gapon-Isotherme und Festkörperdiffusion in Zylinder dargestellt. Die Modellparameter sind in Tab. 24 (S. 195) aufgeführt.

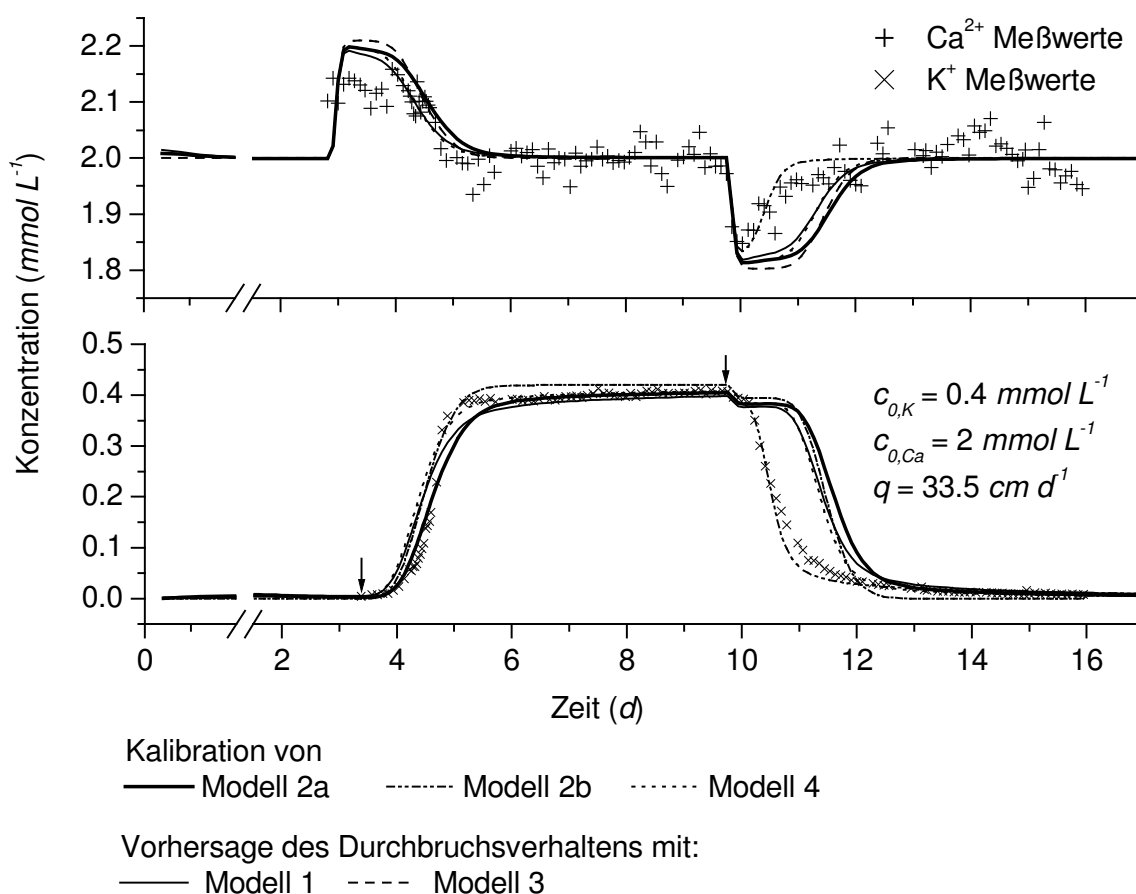
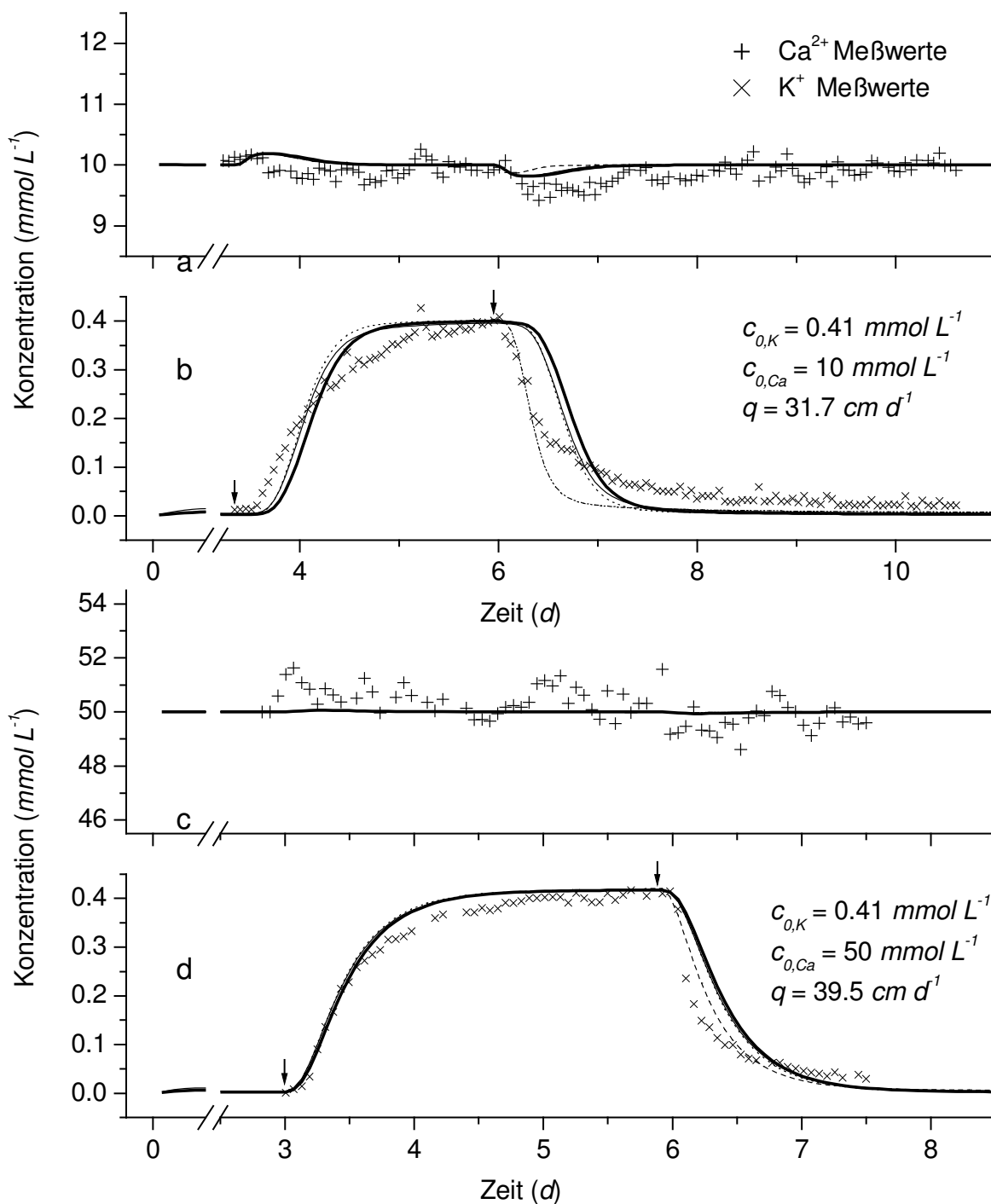


Abb. 49 Inverse Modellierung der experimentellen Durchbruchverläufe von K^+ und Ca^{2+} (Versuch W4) mit Schätzung des Austausch- und Diffusionskoeffizienten (Modelle 2a, 2b) bzw. des Austauschkoeffizienten (Modell 4) sowie Vorhersage des Durchbruchverhaltens (Modelle 1 und 3). Parameter für Modell 1 wurden aus den Ergebnissen des K^+ - Ca^{2+} -Batchversuchs übernommen, Parameter für Modell 3 wurden aus Modell 1 und 2 übernommen; der Austausch der K^+ -freien gegen K^+ -haltige Ca^{2+} -Lösung und umgekehrt ist durch Pfeile markiert; Parameter siehe Tab. 24 (S. 195); Bv, Endenich (pH 5.8)

Es zeigen sich bei der Vorhersage des K^+ -Transportes durch Modell 1 die gleichen Probleme wie bei den mit Ap-Material erstellten Durchbruchkurven: Während der Hintausch noch gut prognostiziert wird, überschätzt das Modell deutlich die spontane K^+ -Nachlieferung beim Rücktausch durch die Ca^{2+} -Hintergrundlösung; es ergeben sich zu hohe K^+ -Konzentrationen. Anpassungen der Modelle 2a und 3, die für Hin- und Rücktausch jeweils die gleichen Parameter verwenden, sind ebenfalls nicht in der Lage, beide Äste der Durchbruchkurve gleichermaßen gut zu beschreiben. Einzig Modell 2b, das für Hin- und Rücktausch unterschiedliche Selektivitäts- und Diffusionskoeffizienten verwendet, liefert eine gute Anpassung des gesamten Kurvenverlaufes.

Das Verlagerungsverhalten von K^+ in 10 und 50 *mM* Ca^{2+} -Hintergrundlösungen ist in Abb. 50 dargestellt. Hier ist der offensichtliche Einfluß dispersiver Effekte auf die K^+ -Verlagerung zu erkennen, die bei der Modellierung des Bromid-Transportes und der Schätzung der Dispersivität nicht erfaßt wurden. Diese führen im Vergleich mit der Modellrechnung zu einem verfrühten Beginn des K^+ -Durchbruches (Abb. 50b) mit einer geringeren Kurvensteigung beim Hintausch sowie einem verfrühten und weniger steilen Abfall mit ausgeprägtem Tailing beim Rücktausch (Abb. 50b, d). Gleichwohl sind die bei allen K^+ - Ca^{2+} -Durchbruchkurven erkennbaren Hysteresephänomene auch beim K^+ -Transport in 10 und 50 *mM* Ca^{2+} -Lösung zu erkennen. Die Modelle 1, 2a und 3 prognostizieren eine deutlich überhöhte Desorption von K^+ beim Rücktausch mit den Ca^{2+} -Lösungen und damit überhöhte K^+ -Lösungskonzentrationen. Modell 2b sagt dagegen die tatsächlich gemessene K^+ -Konzentration mit größerer Genauigkeit voraus.

Die Prognose des Ca^{2+} -Transportes wird von allen Modellen sehr gut erstellt. Aufgrund der hohen Ca^{2+} -Konzentrationen sind die Modelle jedoch wenig sensitiv bei Änderungen der K^+ -Konzentration: Die geschätzten Standardabweichungen der Meßergebnisse sind hierbei größer als die Konzentrationsveränderungen in den Modellvorhersagen. Auch die Unterschiede zwischen den Modellen kommen kaum zum Tragen.



Vorhersage des Durchbruchverhaltens mit:

— Modell 1 — Modell 2a - - - - - Modell 2b ····· Modell 3

Abb. 50 Vorhersage des Durchbruchverhaltens von K^{+} und Ca^{2+} bei $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (X2, a,b) und $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Ca^{2+} -Konzentration (X4, c,d; Gapon-Isotherme, Diffusion in Zylinder). Parameter wurden aus den Ergebnissen des K^{+} - Ca^{2+} Batchversuchs (Modell 1), des Säulenversuchs W4 (Modelle 2a und 2b) sowie aus Modell 1 und 2a (Modell 3) übernommen; der Austausch der K^{+} -freien gegen K^{+} -haltige Ca^{2+} -Lösung und umgekehrt ist durch Pfeile markiert; Bv, Eendenich (pH 5.8); Parameter siehe Tab. 24

Tab. 24 Sorptions- und Diffusionsparameter der verwendeten Modelle (Gapon-Isotherme, Diffusion in Zylinder) sowie geschätzte Standardabweichungen (σ) der Meßwerte auf Basis der gesamten Modellvorhersage des K^+ - Ca^{2+} -Transportes bzw. nur des Hintauschs (in Klammern); Bv, Enderich (pH 5.8); Erläuterungen zu den Modellen auf S. 144f. und 182ff.

Gapon		Modell 1	Modell 2a	Modell 2b	Modell 3	Modell 4
	$K_{KCa} (L mol^{-1})^{0.5}$	16.5	22.1	8.8*	16.5	23.7
	$D_S (d^{-1})$	$2.1 \cdot 10^{-5}$	$6.9 \cdot 10^{-6}$	$4.7 \cdot 10^{-5*}$	$6.9 \cdot 10^{-6}$	0
W4	$\sigma_K (mmol L^{-1})$	0.066 (0.077)	0.056 (0.034)	0.019 (0.018)	0.073 (0.085)	0.059 (0.063)
	$\sigma_{Ca} (mmol L^{-1})$	0.035 (0.035)	0.044 (0.037)	0.036 (0.036)	0.036 (0.036)	0.051 (0.041)
X2	$\sigma_K (mmol L^{-1})$	0.044 (0.038)	0.049 (0.040)	0.037 (0.044)	0.039 (0.033)	0.048 (0.034)
	$\sigma_{Ca} (mmol L^{-1})$	0.155 (0.139)	0.150 (0.146)	0.163 (0.146)	0.179 (0.174)	0.150 (0.147)
X4	$\sigma_K (mmol L^{-1})$	0.031 (0.015)	0.035 (0.013)	0.025 (0.014)	0.031 (0.014)	0.037 (0.011)
	$\sigma_{Ca} (mmol L^{-1})$	0.635 (0.526)	0.629 (0.524)	0.514 (0.526)	0.635 (0.526)	0.635 (0.526)

* nur Desorptionsast; für den Adsorptionsast der Durchbruchkurve werden die Parameter von Modell 2a verwendet

Interpretation der Modellergebnisse

Es wird deutlich, daß keines der vorgestellten Modelle mit nur einem Austausch- und Diffusionskoeffizienten den vollständigen Durchbruch und die anschließende Verdrängung von K^+ zusammen mit dem Gegenion Ca^{2+} vorhersagen beziehungsweise beschreiben kann. Nimmt man Gleichgewichtsbedingungen und damit vollständig spontan reversible Austauschprozesse an, so ist erst ab einer etwa zehnpromzentigen K^+ -Austauscherbelegung mit annähernd konstanten Austauschkoeffizienten zu rechnen (vgl. MOOG 1997, SCHEFFER und SCHACHTSCHABL 2002). Es wird klar, daß der in den Transportversuchen durchlaufene Bereich mit einer maximal etwa sechspromzentigen K^+ -Belegung von wechselnden Selektivitäten geprägt ist und jeder der geschätzten Austauschkoeffizienten - auch unabhängig von den Verände-

rungen des Austauschers betrachtet – nur eine *effektive*, gemittelte Größe darstellt.

Berücksichtigt man explizit die Diffusion von K^+ in die Zwischenschichten der Austauscher, so läßt sich der Hintauch mit einem Austauschkoefizienten und einem zusätzlichen *scheinbaren* Diffusionskoefizienten bereits zufriedenstellend beschreiben. Erst eine Neukalibrierung des Austausch- und Diffusionskoefizienten für den Rücktausch berücksichtigt aber die durch fortlaufende K^+ -Zufuhr veränderten Eigenschaften der Tonminerale.

In Tab. 23 (S. 184) und Tab. 24 sind die K^+ - Ca^{2+} -Austauschkoefizienten nach Gapon zusammen mit den geschätzten Diffusionskoefizienten und der geschätzten Standardabweichung der Modellrechnungen für die einzelnen Durchbruchkurven aufgeführt. Ein Vergleich mit den Standardabweichungen bei Verwendung der Vanselow-, Gaines-Thomas- oder der erweiterten Gaines-Thomas-Isotherme (Tab. 28, S. 234 und Tab. 29, S. 236) zeigt, daß bei Verwendung der verschiedenen Austauschisothermen zwar geringe Unterschiede im Modellergebnis bestehen, die eindeutige Bevorzugung eines Isothermentyps daraus jedoch nicht abgeleitet werden kann. Auf die Verwendung der erweiterten Gaines-Thomas-Isotherme wird verzichtet, da die Annahme einer spontan reversiblen Bindung für die spezifisch austauschenden K^+ -Ionen sich im Perkolationsexperiment als nicht sinnvoll erwiesen hat und die Beschreibung und Vorhersage des K^+ - Ca^{2+} -Transportes im Vergleich zu einfachen Austauschisothermen nicht verbessert wird.

Modell 1 erfaßt die Prozesse der Festkörperdiffusion und des Kationenaustauschs qualitativ richtig, was sich in der korrekten Beschreibung des Effektes der Flußunterbrechung ebenso widerspiegelt wie in der Darstellung des antagonistischen Transportverhaltens von K^+ und Ca^{2+} und der guten Übertragbarkeit der Sorptions- und Diffusionsparameter auf Perkulationsversuche mit unterschiedlichem Versuchsdesign. Die Größen des scheinbaren Diffusions- und des Austauschkoefizienten bedürfen jedoch einer Korrektur, um auch Versuch W2 mit Flußunterbrechung optimiert beschreiben zu können. Der Adsorptionsast der weniger indikativen Durchbruchkurven ohne Flußunterbrechung wird zufriedenstellend prognostiziert. Demgegenüber wird

der Verlauf des Desorptionsastes, der durch Parameter beschrieben wird, die von einem mit steigenden K^+ -Konzentrationen durchgeführten Adsorptions- (Batch-)versuch hergeleitet wurden, nicht richtig vorhergesagt. Die infolge der anhaltenden K^+ -Zufuhr auftretenden Veränderungen der Austauschereigenschaften werden im Modell nicht konzeptionalisiert. Das Modell mit den aus Batchversuchen erhaltenen Austausch- und Diffusionskoeffizienten bezieht nicht alle transportrelevanten Prozesse in die Vorhersage des Verlagerungsverhaltens ein und ist daher auch nicht in der Lage, komplexere Szenarien mit wechselnden K^+ -Fronten, die sich durch Änderungen der Eingangskonzentrationen von K^+ oder Ca^{2+} ergeben, adäquat vorherzusagen.

Modell 2a verbessert die Anpassung an die K^+ -Meßdaten des Adsorptionsastes von Versuch W2 (Ap, Eendenich) beziehungsweise W4 (Bv, Eendenich) durch Rekalibration des Austausch- und des scheinbaren Diffusionskoeffizienten. Davon profitieren jedoch nicht die Prognosen des Verlagerungsverhaltens bei veränderten Ca^{2+} -Hintergrundkonzentrationen. Modell 2a ist aus den oben genannten Gründen ebenfalls nicht in der Lage, Ad- und Desorptionsast der Durchbruchkurven gut zu beschreiben. Durch die Rekalibration werden zwar optimierte Werte für die effektiven Parameter erhalten, allerdings gilt wie bei Modell 1, daß das Modell 2a die Veränderungen der Austauschereigenschaften durch eine K^+ -Zufuhr nicht berücksichtigt und somit keine gesicherten Aussagen über das anschließende Desorptionsverhalten von K^+ gemacht werden können. Bei allen verwendeten Austauschisothermen steigt die geschätzte K^+ -Selektivität von Modell 2a im Vergleich zu Modell 1 deutlich (Tab. 23, S. 184 und Tab. 24, S. 195 sowie Tab. 28, S. 234 und Tab. 29, S. 236).

Der Diffusionskoeffizient D_S wird bei der Rekalibration an Versuch W2 (Ap, Eendenich) unabhängig von der Austauschisotherme um das 2 bis 10-fache größer geschätzt als im Batchversuch und liegt bei Verwendung der Gapon-Isotherme bei $1.1 \cdot 10^{-5} d^{-1}$ (Tab. 23, S. 184, Tab. 28, S. 234). Die Rekalibration des Diffusionskoeffizienten anhand der Ergebnisse von Versuch W4 (Bv, Eendenich) ergab bei allen Austauschisothermen kleinere Werte für D_S als in Modell 1 (Tab. 24, S. 195, Tab. 29, S. 236), doch ist die durch das Versuchsdesign bestimmte Sicherheit des Schätzergebnisses deutlich gerin-

ger als bei W2. Die Abweichungen der in Modell 2a geschätzten Parameter von denen des Modells 1 sind nicht nur angesichts der Schätzunsicherheiten zu gering, als daß sie für weitergehende Interpretationen herangezogen werden könnten. Vor allem zeigen die Vorhersagen, daß die an den Kalibrationskurven W2 und W4 gefitteten Parameter keine substantiell bessere Prognose ermöglichen als die aus den Batchversuchen generierten (Modell 1).

Modell 2b berücksichtigt zusätzlich zu den für den Hintausch maßgeblichen Parametern des Modells 2a je einen separaten Austausch- und Diffusionskoeffizienten für die Beschreibung und Prognose des Rücktauschverhaltens von K^+ und Ca^{2+} . Dies ergibt sich aus der Überlegung, daß die K-Sorption und Einlagerung in die Tonmineralzwischenschichten während des Hintauschs zu einer strukturellen Veränderung der Sorbenten mit sich veränderndem Austausch- und Diffusionsverhalten führt. Modell 2b ermöglicht eine im Vergleich zu allen anderen getesteten Modellen deutlich verbesserte Beschreibung und Vorhersage des K^+ -Transportverhaltens. Dabei unterscheiden sich die für den Hin- und Rücktausch geschätzten Parameter deutlich. Für das **Ap-Material** (Endenich) betragen die Austauschkoefizienten für die Hin- und Rückreaktion 13.3 und 4.5 ($L \cdot mol^{-1}$)^{0.5} (Gapon), 140.1 und 30.0 $L \cdot mol^{-1}$ (Vanselow), 41.1 und 3.0 $L \cdot mol^{-1}$ (Gaines-Thomas) sowie 29.7 und 3.1 $L \cdot mol^{-1}$ (erweiterte Gaines-Thomas; Tab. 23, S. 184, Tab. 28, S. 234). Der starke Rückgang der relativen K^+ -Bindungsintensität an äußeren Oberflächen wird begleitet von einem starken Anstieg des Diffusionskoeffizienten D_S von $1.1 \cdot 10^{-5}$ auf $5.0 \cdot 10^{-4} d^1$ (Gapon), von $3.1 \cdot 10^{-5}$ auf $2.6 \cdot 10^{-4} d^1$ (Vanselow), von $1.3 \cdot 10^{-5}$ auf $7.0 \cdot 10^{-4} d^1$ (Gaines-Thomas) und von $1.6 \cdot 10^{-5}$ auf $2.4 \cdot 10^{-4} d^1$ (erweiterte Gaines-Thomas). WESSEL-BOTHE (2002) ermittelte unter Freilandbedingungen bei der Berechnung der K^+ -Verlagerung in einem Bodenprofil des gleichen Standorts unter Berücksichtigung der Freundlich-Isotherme einen scheinbaren Diffusionskoeffizienten von $1 \cdot 10^{-6} d^1$. Das Schätzergebnis beruht wegen der starken K^+ -Sorption allerdings auf einer sehr geringen Datenmenge und ist daher nur wenig belastbar.

Für das **Bv-Material** (Endenich) stellt sich die Veränderung der Koeffizienten ähnlich dar: Nach Anpassung der Modelle 2a und 2b an die Meßdaten von

Versuch W4 betragen die Gapon-Austauschkoeffizienten für Hin- und Rücktausch 22.1 und 8.8 ($L \cdot mol^{-1}$)^{0.5}, die Vanselow-Koeffizienten 550.6 und 65.1 $L \cdot mol^{-1}$. Für die Gaines-Thomas-Isotherme in der einfachen und erweiterten Formulierung ergeben sich Werte von 150.5 und 5.5 $L \cdot mol^{-1}$ bzw. 95.1 und 14.1 $L \cdot mol^{-1}$. Die Diffusionskoeffizienten steigen von $6.9 \cdot 10^{-6}$ auf $4.7 \cdot 10^{-5} d^{-1}$ (Gapon) und von $5.9 \cdot 10^{-6}$ auf $9.0 \cdot 10^{-5} d^{-1}$ (Vanselow) sowie von $5.9 \cdot 10^{-6}$ auf $5.0 \cdot 10^{-4} d^{-1}$ (Gaines-Thomas) und von $1.0 \cdot 10^{-5}$ auf $6.1 \cdot 10^{-5} d^{-1}$ (erweiterte Gaines-Thomas; Tab. 24, S. 195, Tab. 29, S. 236). Die Kombination von Kationenaustausch- und Diffusionskoeffizient aus Hin- und Rückreaktion in Modell 2b führt im Vergleich zu Modell 2a zu einer deutlich stärkeren Adsorption von K^+ im betrachteten Zeitraum (s. Abb. 49, S. 192).

Die Schätzergebnisse bestätigen die Annahme, daß das beim Hintausch nahezu spontan sorbierte und daher durch den Austauschterm erfaßte K^+ beim Rücktausch nicht mehr vollständig in spontan austauschbarer Form vorliegt, sondern zum Teil durch die Kontraktion vorher aufgeweiteter Tonmineralzwischenschichten als Folge der K^+ -Einlagerung in die Fraktion des diffusionskontrolliert austauschbaren K^+ überführt wird. Die Auffüllung der hochspezifischen Bindungspositionen im Innern und am Rande der Zwischenschichten führt zu einer Vergrößerung des Konzentrationsgradienten zwischen K^+ -reicher Festphase und K^+ -freier Perkolationslösung. Zudem kommt es im Vergleich zum stärker aufgeweiteten Zustand der Tonminerale während der Adsorptionsphase beim Rücktausch temporär zu kürzeren Diffusionswegen und daher größeren Diffusionskoeffizienten.

Die geschätzten Austausch- und Diffusionskoeffizienten ergeben sich aus der Auswertung des Krümmungsverhaltens der Durchbruchkurven, das jedoch nur zu Beginn des Hin- beziehungsweise des Rücktauschs deutlich auf Änderungen der Parameter reagiert. Daher werden mit den Koeffizienten vor allem die Zustände am Austauscher zu Beginn des Hin- beziehungsweise des Rücktausches erfaßt. Sie sind nicht als Mittelwerte für den untersuchten Zeitraum aufzufassen. Die Änderungen am Austauscher vollziehen sich jedoch kontinuierlich und sind über längere Zeiträume betrachtet durchaus reversibel. Dies schränkt die grundsätzliche Eignung von Modell 2b für die langfristige Beschreibung und Vorhersage des K^+ - und Ca^{2+} -Transportes ein.

Das Modell ist dennoch in der Lage, nach Rekalibration der Austausch- und Diffusionskoeffizienten für den Rücktausch das Verlagerungsverhalten von K^+ und Ca^{2+} in den betrachteten ökologisch relevanten Bereichen zu charakterisieren und vorherzusagen. Die Rekalibration des Austausch- und Diffusionskoeffizienten für den Hintausch hat sich als nicht zwingend erforderlich erwiesen (vgl. *Modell 2a*), ist jedoch zur Absicherung der Ergebnisse und zur Vermeidung methodisch bedingter Fehler ratsam.

In der Literatur wurde der Kinetik der K^+ -Sorption in Tonmineralen und Böden große Aufmerksamkeit gewidmet. Dabei wurde in vielen Untersuchungen eine schnellere Hin- als Rückreaktion beobachtet (SPARKS und JARDINE 1981, 1984, OGWADA und SPARKS 1986a). SPARKS und JARDINE (1981) vermuten als Ursache des hysteretischen, diffusionskontrollierten Austauschverhaltens ebenfalls das teilweise Kollabieren der Tonmineralzwichenschichten, wodurch die K^+ -Desorption gegenüber der Adsorption verlangsamt abläuft. JARDINE und SPARKS (1984) fanden heraus, daß die Hinreaktion durch Intrapartikeldiffusion ratenkontrolliert wird, während für die langsame Rückreaktion die Intrapartikeldiffusion erst nach einer Phase der filmdiffusionskontrollierten Freisetzung von K^+ erfolgt und somit zwei unterschiedliche Diffusionsraten die Desorption bestimmen. TALIBUDEEN et al. (1978) fanden bei der Untersuchung der K^+ -Freisetzung aus Böden, daß eine K^+ -Düngung die effektiven Diffusionskoeffizienten erhöht. Diese Befunde stimmen mit den eigenen experimentellen und simulierten Ergebnissen sehr gut überein (vgl. die Diskussion auf S. 139).

Die Verwendung konzentrationsabhängiger K^+ - Ca^{2+} -Austauschkoeffizienten, wie sie zum Beispiel von BOND (1995) und VOEGELIN und KRETZSCHMAR (2003) vorgeschlagen wird, hilft dagegen für die Beschreibung oder Vorhersage kompletter Durchbruchkurven nicht weiter. Derartige Ansätze gehen von vollständiger und spontaner Reversibilität der K^+ -Sorption aus und berücksichtigen weder die K^+ -Kinetik noch die grundsätzliche Problematik der durch K^+ -Zufuhr und Abfuhr veränderten Austauschereigenschaften.

Die in **Modell 3** kombinierte Verwendung des Austauschkoeffizienten aus Modell 1 und des rekalibrierten Diffusionskoeffizienten aus Modell 2a ist eben-

sowenig wie Modell 2a zielführend. Es ermöglicht im Vergleich zum prädiktiven Modell 1 keine bessere Vorhersage des Transportverhaltens und vermeidet nicht den grundsätzlichen Fehler, Hin- und Rücktausch mit denselben Koeffizienten zu beschreiben.

Auch für **Modell 4** gilt, daß keine Verbesserung der Vorhersagequalität gegenüber Modell 1 erzielt wird. Darüberhinaus werden die Prozesse der Diffusion nicht erfaßt, die aber für das Verständnis und die Prognose des Systemverhaltens essentiell sind.

4.3 Schlußfolgerungen

Ziel der Untersuchungen war die Entwicklung, Kalibrierung und Validierung eines deterministischen, Sorptions- und Diffusionsprozesse berücksichtigenden Sorptions- und Transportmodells zur Beschreibung des Stofftransportes in wassergesättigten Bodensäulen. Mit der Anwendung eines solchen prozeßorientierten und physikochemisch begründeten Modells sollte die Bedeutung dieser Prozesse, die für die Mikroskala experimentell nachgewiesen wurden, insbesondere für den Stofftransport von spezifisch adsorbierten und durch Festkörperdiffusion gekennzeichneten Kationen unterschiedlicher Wertigkeit wie Zn^{2+} als Beispiel für Schwermetallkationen und K^+ als Beispiel für einwertige Nährstoff- und Schadstoffkationen in binären Stoffsystemen zusammen mit Ca^{2+} und z. T. Mg^{2+} überprüft werden.

Durch die Auswertung von Batchversuchen konnte zunächst gezeigt werden, daß das Modell in der Lage ist, den binären Austausch der Kationenpaare Zn^{2+} - Ca^{2+} und K^+ - Ca^{2+} sowie die selektive Diffusion von Zn^{2+} und K^+ in Bodenaggregate und Bodenpartikel hinein und aus diesen heraus auch bei komplexen Versuchsaufbauten mit verschiedenen Hintergrundkonzentrationen über einen Zeitraum von 512 h sehr gut zu beschreiben. Für beide Kationenpaare war eine adäquate Beschreibung des Sorptionsverhaltens nur möglich durch die gleichzeitige Berücksichtigung des spontan an externen Sorptionsplätzen stattfindenden Kationenaustausches und der hierdurch gesteuerten Diffusion von Zn^{2+} beziehungsweise K^+ in die Feststoffe der Matrix. Die im Anschluß an die Zn^{2+} - Ca^{2+} -Sorptionsexperimente durchgeführten Extraktionen

der an äußeren Oberflächen sorbierten Kationen zeigten eine sehr gute Übereinstimmung mit der prognostizierten Verteilung von Zn^{2+} und Ca^{2+} auf die verschiedenen Sorptionsbereiche.

Mit den anhand der Ergebnisse von Batchversuchen geschätzten Parametern des Zn^{2+} - Ca^{2+} -Austauschs und der Zn^{2+} -Diffusion (Modell 1) konnten keine zufriedenstellenden Vorhersagen des Verlagerungsverhaltens von Zn^{2+} und Ca^{2+} in der Bodensäule getroffen werden. In Modell 1 sind jedoch alle im gewählten Konzentrations- und pH-Bereich sorptions- und transportrelevanten Prozesse in der richtigen Weise konzeptioniert, wodurch komplexe Muster der vollständig erstellten Durchbruchkurven qualitativ und z. T. auch quantitativ richtig prognostiziert wurden. Um auch an komplexen Säulenversuchen mit Flußunterbrechung gute Anpassungen und Transportvorhersagen für die Verlagerung von Zn^{2+} und Ca^{2+} treffen zu können, war jedoch methodenbedingt eine Rekalibration des Austausch- wie des Diffusionskoeffizienten notwendig, wodurch eine genaue Prognose des Zn^{2+} - und Ca^{2+} -Transportes auch in Parallelversuchen mit zum Teil variierenden Versuchsbedingungen möglich wurde.

Die Beschreibung und Vorhersage der K^+ -Verlagerung in Bodensäulen stellt ein deutlich komplexeres Problem dar, weil als Folge der Prozesse des Kationenaustausches und der Festkörperdiffusion mit zunehmender K^+ -Zufuhr eine Veränderung des Austauschermaterials durch eine Kontraktion aufgeweiteter Zwischenschichten von Dreischichttonmineralen nach K^+ -Einlagerung stattfindet. Konnte der Hintausch und die K^+ -Fixierung noch zufriedenstellend mit den Parametern aus der Auswertung des Batchversuches prognostiziert werden, war dies jedoch für die Vorhersage des K^+ -Desorptionsverhaltens nicht mehr möglich. Hierfür war eine erneute, am Rücktauschverhalten orientierte Kalibrierung der Austausch- und Diffusionsparameter erforderlich, um die Veränderung der Sorbentenstruktur zu berücksichtigen. Mit der Verwendung separater Parametersätze für den Hin- und Rücktausch ließen sich bei der Übertragung auf andere, im experimentellen Aufbau allerdings nur gering variierende Perkolationsversuche, gute Prognosen der K^+ - und Ca^{2+} -Verlagerung erzielen. Die für den Rücktausch gefundenen Parameter sind jedoch abhängig von der Versuchsdurchführung, vor allem der zu-

beziehungsweise abgeführten K^+ -Menge. Je geringer die K^+ -Zufuhr ist, umso geringer werden die Substratänderungen sein und umso geringer werden auch die Unterschiede der für den Hin- und Rücktausch geschätzten Parameter ausfallen. Hinzu kommt, daß die für den Rücktausch geschätzte Parameterkombination nur von zeitlich begrenzter Gültigkeit ist. Bei dem in Abb. 48 (S. 191) dargestellten Perkolationsversuch ist zu erkennen, daß am oberen Säulenrand bereits zweieinhalb Tage nach dem Rücktausch (t_6) derselbe Status prognostiziert wird, der auch vor dem Beginn der Perkolation bestand. Demnach müßten sich auch die sorptionsbestimmenden Parameter für Hin- und Rücktausch wieder angleichen. Dies macht deutlich, daß bei einem Wechsel von Zu- und Abfuhr von K^+ die Gültigkeit der geschätzten Sorptions- und Diffusionsparameter auf den zeitlichen Bereich beschränkt bleibt, in dem die zur Kalibration verwendete Durchbruchskurve sensitiv auf Parameteränderungen reagiert. Eine Extrapolation der Werte auf größere Zeiträume ist mit großen Unsicherheiten verbunden. Der von JARDINE und SPARKS (1984) erkannte Wechsel von film- zu intrapartikeldiffusionskontrollierter Freisetzung von K^+ und damit zu unterschiedlichen Diffusionsraten kann wegen der geringen Sensitivität der Durchbruchskurve infolge experimentell bedingter Variabilitäten nicht geschätzt werden. Während für den Hintausch die Koeffizienten aus der Auswertung des Batchversuches noch sinnvoll verwendet werden können, müssen für den Rücktausch stets effektive Parameter aus einer repräsentativen Durchbruchskurve geschätzt werden.

Eine Modifikation des Modells zur Lösung des geschilderten Problems scheint aufgrund der überaus schwierigen Abschätzung einer Veränderung des heterogenen wie komplexen Austauschermaterials kaum realisierbar. Auch sind die Veränderungen der Diffusionsraten *a priori* nicht abschätzbar. Es bleibt zu untersuchen, ob die beobachtete Sorptionshysterese aufgrund permanenter Zu- und Abfuhr von K^+ -Ionen, die in landwirtschaftlich genutzten Böden den Regelfall darstellt, auf der Feldskala eine ähnliche Bedeutung besitzt und ob der K^+ - und Ca^{2+} -Transport hier mit den diskutierten Prozessen des konstanten Kationenaustausches und der Festkörperdiffusion hinreichend beschrieben werden kann.

Die Prognose der K^+ - und Zn^{2+} -Verlagerung auf der Feldskala bleibt das Ziel der mit relativ geringem Aufwand durchzuführenden Laborexperimente. Damit dies verwirklicht werden kann, müssen zum einen versuchsbedingte Material- und Milieuveränderungen, die zu einer Fehleinschätzung der Sorptions- und Diffusionskoeffizienten führen, vermieden werden. Dazu zählen etwa die bereits diskutierten Zerschlagungseffekte durch Schütteln bei Batchversuchen und Redoxprozesse bei Batch- und Säulenversuchen. Außerdem muß erfaßt werden, welche Bedeutung weitere Prozesse, zum Beispiel Ko-Transport oder präferentieller Fluß, auf der nächsthöheren Skala besitzen und ob andere Prozesse in den Hintergrund treten. Auch der Zeitraum, den die Laboruntersuchungen umfassen, ist entscheidend für die Prognosefähigkeit der Modellergebnisse. Hieraus leiten sich die Forderungen ab, einerseits die Aussagekraft der Laborversuche durch modifizierte Versuchskonzepte zu erhöhen und andererseits das Verständnis für die transportbestimmenden Prozesse im Freiland durch diagnostische Modelle zu vertiefen.

5 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die qualitative und quantitative Charakterisierung des Sorptions-, Diffusions- und Transportverhaltens konkurrierender reaktiver Kationen (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+}) in binären Stoffsystemen mit Bodenmaterial unter Laborbedingungen. Ergänzend wurden Untersuchungen zum Transportverhalten des nichtreaktiven Tracers Bromid durchgeführt. Die quantitative Erfassung der Systemparameter erfolgte dabei mittels des deterministischen, objektorientierten Sorptions-, Diffusions- und Transportmodells *OOSDIT*, das in Zusammenarbeit mit dem Mathematischen Seminar der Landwirtschaftlichen Fakultät der Universität Bonn (Prof. Dr. H.-P. Helfrich, Dr. A. Niemeyer) entwickelt wurde.

Das Modell beschreibt den kinetisch gesteuerten Sorptionsprozeß von Stoffen in Böden als eine Kombination von spontaner Sorption beziehungsweise Kationenaustausch der reaktiven Komponenten der Bodenlösung an äußeren Oberflächen der Sorbenten und einer anschließenden Festkörperdiffusion zu inneren Oberflächen der Aggregate und Partikel. In dem Modell sind verschiedene Adsorptions- und Kationenaustauschisothermen zur Beschreibung des Sorptionsgleichgewichts von äußeren Oberflächen und Bodenlösung implementiert. Neben Einzelionenansätzen (Langmuir-, Freundlich-, Henry-, erweiterte Freundlich-Adsorptionsisotherme) finden unterschiedliche Kompetitionsansätze (Gaines-Thomas-, Gapon-, Vanselow-, erweiterte Gaines-Thomas-, Rothmund-Kornfeld-Kationenaustauschisotherme) Verwendung. Die für zahlreiche Stoffe nachgewiesene Diffusion in Mikrostrukturen verschiedener Bodenpartikel (Fe-, Mn-, Al-Oxide, Tonminerale, Huminstoffe) wird für jedes Partikel durch die Fick'schen Diffusionsgesetze beschrieben. Als Lösung der Diffusionsgleichung ergibt sich bei der Berechnung der mittleren räumlichen Konzentration eines jeden Partikels ein Integralterm, der in Kombination mit Übergangs- und Transporttermen sowie den Reaktionsgleichungen für die Sorption und der Massenbilanzgleichung zu einem Integro-Differentialgleichungssystem führt. Zur Beschreibung der vertikalen, eindimensionalen Verlagerung der Stoffe werden die Sorptions- und Diffusionsgleichungen in dem Modell mit einem auf der Konvektions-Dispersiongleichung basierenden

Transportcode gekoppelt. Die in das Modell integrierte Parameterschätzung wird mit der Least-Squares-Methode durchgeführt.

Die Laboruntersuchungen wurden mit drei lufttrockenen und $< 2 \text{ mm}$ gesiebten Bodenproben zweier Standorte des Bonner Raumes durchgeführt (Auenbraunerde aus umgelagertem Löß, Eendenich: Ap, 10-30 *cm*; Bv, 30-50 *cm*; geköpfte Parabraunerde aus Löß, Frankenforst: AhBt, 10-30 *cm*). Labor- und Freilanduntersuchungen zu Sorption, Diffusion und Transport verschiedener Anionen und Kationen wurden an dem Probenmaterial des Eendenicher Standorts bereits von SPANG (2000) und WESSEL-BOTHE (2002) durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Untersuchungen durch Kinetik-Batchversuche zum Langzeitsorptionsverhalten der Ionenpaare Zn^{2+} - Ca^{2+} , Zn^{2+} - Mg^{2+} und K^{+} - Ca^{2+} sowie durch Säulenperkolationsexperimente ergänzt. Die Versuche wurden mit Ca^{2+} -konditioniertem Bodenmaterial und Ca^{2+} -Hintergrundlösung durchgeführt. Die Batchversuche dienten zunächst der Prozeßidentifizierung und allgemeinen Charakterisierung des Sorptionsverhaltens, während durch die Kalibrierung des Sorptions- und Diffusionsmodells an den Meßdaten der Säulenperkolationsexperimente die Richtigkeit der Modellannahmen überprüft und belastbare Parameter zur Beschreibung und Vorhersage des Transportverhaltens gewonnen wurden.

Zur Untersuchung des Langzeitsorptionsverhaltens von Zn^{2+} und Ca^{2+} in Lösungen unterschiedlicher Ca^{2+} -Konzentrationen wurden **Batchversuche** mit zwei Bodenproben (Ap, Eendenich, AhBt, Frankenforst) unter Variation der Zn^{2+} - und Ca^{2+} -Konzentration (0.07 bis 0.75 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Zn; 2 bis 50 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ca^{2+}) sowie der Reaktionszeit (7 *min* bis 512 *h*) durchgeführt. Im Anschluß an die Adsorptionsexperimente wurden nach unterschiedlichen Reaktionszeiten und verschiedenen Zugabekonzentrationen Extraktionen mit 1 *M* NH_4OAc -Lösung vorgenommen. Diese Experimente gaben Aufschluß über die Belegung der an äußeren Oberflächen gelegenen Sorptionsplätze mit Zn^{2+} und Ca^{2+} sowie über die Verteilung des adsorbierten Zn^{2+} auf externe und interne Partikeloberflächen. Das Sorptionsverhalten von K^{+} wurde für zwei Bodenproben (Ah und Bv, Eendenich) bei zehn unterschiedlichen Reaktionszeiten von fünf Minuten bis 504 *h* untersucht. Die Zugabekonzentrationen variierten dabei von 0 bis 0.8 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ für K^{+} und von 2 bis 50 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ für Ca^{2+} . Im

Anschluß an die Adsorptionsphase wurden für ausgewählte Reaktionszeiten Desorptionen mit Ca^{2+} -Lösungen der gleichen Konzentrationen durchgeführt.

Die Adsorptionsverhalten von Zn^{2+} ist geprägt von einer hohen anfänglichen Sorption. Mit steigender Adsorptionsdauer zeigte sich für beide Bodenproben eine deutliche Zunahme der Fraktion des adsorbierten Zn^{2+} . Die Verlagerung der Austauschisothermen in den Bereich präferentieller Zn^{2+} -Adsorption wird als Folge einer selektiven und diffusionskontrollierten Belegung zusätzlicher Zn^{2+} -Bindungsplätze an inneren Partikeloberflächen interpretiert. Zudem konnte im Bereich sehr niedriger Zn^{2+} -Konzentrationen eine hochselektive Sorption an spontan zugänglichen spezifischen Sorptionsplätzen nachgewiesen werden.

Die weiteren Extraktionsversuche ergaben, daß mit zunehmender Adsorptionszeit Zn^{2+} von Bindungsplätzen an äußeren Austauscheroberflächen zu Bindungsplätzen an inneren Austauscheroberflächen diffundiert und dann auch durch dreimalige Extraktion nicht mit 1 M NH_4OAc -Lösung desorbiert wird, während das sorbierte Ca^{2+} hierdurch vollständig gelöst und somit nicht an inneren Austauscheroberflächen sorbiert wird.

Für die Modellierung der Zn^{2+} - und Ca^{2+} -Adsorption über die Zeit hat sich die Berücksichtigung spezifischer Sorptionsplätze mit Hilfe der erweiterten Gaines-Thomas oder der Rothmund-Kornfeld-Austauschisotherme als hilfreich erwiesen. Das Modell gibt den zeitlichen Verlauf des Sorptionsgeschehens bei allen gewählten Hintergrundkonzentration gut wieder. Die für Reaktionszeiten bis 512 h geschätzten scheinbaren und effektiven Diffusionskoeffizienten für Zn^{2+} liegen für das Ap-Material (Endenich) im Bereich von 10^{-4} d^{-1} bzw. $10^{-21} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, für das AhBt-Material (Frankenforst) bei 10^{-5} d^{-1} bzw. $10^{-22} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Für die Langzeitadsorption von K^+ wurde ebenso wie für Zn^{2+} eine mit der Zeit zunehmende diffusive Einlagerung in den Austauschern festgestellt. Desorptionsexperimente zeigten, daß der festgestellte Rückgang der Extrahierbarkeit mit zunehmender Adsorptionsdauer offensichtlich durch eine Veränderung der K^+ -Bindungsformen bedingt ist, bei der das an planaren Oberflächen der Tonminerale spontan und unspezifisch gebundene K^+ in

spezifisch gebundene Formen, wie sie in Zwischenschichten von Tonmineralen vorliegen, überführt wird. Die Modellierung führte nahezu unabhängig von der verwendeten Austauschisotherme zu einer guten Übereinstimmung der Meßdaten mit den errechneten Konzentrationsverläufen. Für die K^+ -Diffusion wurden scheinbare und effektive Koeffizienten im Bereich von $10^{-6} d^{-1}$ bzw. $10^{-20} cm^2 \cdot s^{-1}$ (Ap, Eendenich) sowie von $10^{-5} d^{-1}$ bzw. $10^{-19} cm^2 \cdot s^{-1}$ (Bv, Eendenich) geschätzt.

Alle **Säulenperkolationsversuche** fanden unter wassergesättigten Bedingungen statt. Zunächst wurden Tracerexperimente mit Bromid zur Identifikation der hydrodynamischen Parameter des Wasserflusses durchgeführt. Durchbruchkurven mit variierenden Fließgeschwindigkeiten von 5 bis $155 cm \cdot d^{-1}$ dienten unter anderem der Ermittlung des immobilen Wasseranteils und des Diffusionskoeffizienten für den Austausch zwischen Bereichen mobilen und immobilen Wassers in der Bodensäule. So wurden mit zunehmender Fließgeschwindigkeit steigende Anteile immobilen Wassers (8-26 %) ebenso festgestellt wie steigende scheinbare Diffusionskoeffizienten (0.005 bis $17.6 d^{-1}$). Eine Sensitivitätsanalyse zeigte jedoch den geringen Einfluß beider Parameter auf den Transport reaktiver Stoffe unter den gegebenen experimentellen Bedingungen, so daß im weiteren Verlauf auf eine Aufteilung des Porenraumes in Bereiche mobilen und immobilen Wassers verzichtet werden konnte.

Für die Modellierung des Stofftransports in der Bodensäule wurden verschiedene Modellvarianten gegenübergestellt: Modell 1 prognostiziert die Verlagerung der Kationen auf Basis der aus Batchversuchen gewonnenen Parametersätze; Modell 2 verwendet die an Ergebnissen von ausgewählten Säulenperkolationsversuchen rekalierten Sorptions- und Diffusionsparameter; Modell 3 kombiniert die unabhängig aus Batchversuchen gewonnenen Austauschkoeffizienten mit den rekalierten Diffusionskoeffizienten; Modell 4 basiert auf einem Gleichgewichtsansatz unter Verwendung rekalierteter Austauschkoeffizienten ohne Berücksichtigung von Festkörperdiffusion. Die Rekaliertierung der Austausch- und Diffusionskoeffizienten wurde durch Anpassung des Transportmodells an die Ergebnisse von hochindikativen Perkolationsversuchen mit Flußunterbrechung durchgeführt. Die Parameterkombinationen aller Modelle wurden anschließend mit Säulenperkolationsver-

suchen unterschiedlichen Designs (Flußunterbrechung, Fließgeschwindigkeit, Hintergrundkonzentration) validiert. Die Auswertung der Modellergebnisse zeigt, daß die wesentlichen im Batchversuch auftretenden Sorptionseffekte von Zn^{2+} beziehungsweise K^+ und Ca^{2+} (Austauschverhalten der Kationen, Reduzierung der Zn^{2+} - bzw. K^+ -Lösungskonzentration durch Festkörperdiffusion) unter den gegebenen Randbedingungen auch bei der Stoffverlagerung im Säulenversuch zu beobachten sind und von allen drei Modellvarianten mit Festkörperdiffusion (Modell 1 bis 3) qualitativ gut wiedergegeben werden. Die optimalen Koeffizienten ergeben sich aber nur bei einer erneuten Rekalibrierung des Austausch- und Diffusionskoeffizienten am Säulenperkolationsversuch (Modell 2). Bei Annahme eines lokalen Gleichgewichtes zwischen Bodenlösung und Feststoff (Modell 4) können substantielle Eigenschaften des Systems wie das stark verzögerte Erreichen der maximalen Lösungskonzentration in der Durchbruchkurve oder der Effekt des Tailings im Desorptionsast nicht abgebildet werden. Gerade bei Langzeitprognosen oder sehr langsamen Perkolationsgeschwindigkeiten kann jedoch dem in diesem Modell nicht beachteten Diffusionsterm eine große Bedeutung zukommen.

Die Beschreibung und Vorhersage der K^+ -Verlagerung in Bodensäulen stellt sich komplexer als die des Zn^{2+} -Transportes dar, weil als Folge des Kationenaustauschs und der Festkörperdiffusion mit zunehmender K^+ -Zufuhr eine Veränderung des Austauschermaterials durch ein Zusammenklappen der Zwischenschichträume von aufgeweiteten Tonmineralen stattfindet. Konnte der Hintausch und die K^+ -Fixierung noch zufriedenstellend mit den Parametern aus der Auswertung des Batchversuches prognostiziert werden, war dies jedoch für die Vorhersage des K^+ -Desorptionsverhaltens nicht mehr möglich. Hierfür war eine erneute, am Rücktauschverhalten orientierte Kalibrierung der Austausch- und Diffusionsparameter erforderlich, um die Veränderung der Sorbentenstruktur zu berücksichtigen (Modell 2b). Mit der Verwendung separater Parametersätze für den Hin- und Rücktausch ließen sich bei der Übertragung auf andere, im experimentellen Aufbau allerdings nur gering variierende Säulenperkolationsversuche, gute Prognosen der K^+ - und Ca^{2+} -Verlagerung erzielen. Während der Hintausch durch eine hohe spontane Adsorption und langsame Diffusion gekennzeichnet ist, ist der Rücktausch

durch eine deutlich geringere spontane Desorption, aber höhere Diffusionsraten charakterisiert. Die Schätzergebnisse zeigen, daß das beim Hintausch nahezu spontan sorbierte K^+ beim Rücktausch nicht mehr vollständig in austauschbarer Form vorliegt, sondern zum Teil durch die Kontraktion der Tonmineralzwischenschichten in die Fraktion des diffusionskontrolliert austauschbaren K^+ überführt worden ist. Die Auffüllung spezifischer Bindungspositionen in den Zwischenschichten führt im Vergleich zum stärker aufgeweiteten Zustand der Tonminerale beim Hintausch temporär zu kürzeren Diffusionswegen und daher größeren Diffusionskoeffizienten. Es wird deutlich, daß die Gültigkeit der geschätzten Sorptions- und Diffusionsparameter auf den zeitlichen Bereich beschränkt bleibt, in dem die zur Kalibration verwendete Durchbruchkurve sensitiv auf Parameteränderungen reagiert. Das Modell kann bezüglich des K^+ -Transports nur zur Beschreibung der experimentellen Kurvenverläufe verwendet werden, eine Vorhersage der K^+ -Verlagerung über den verwendeten zeitlichen und experimentellen Rahmen hinaus ist wegen der sich ändernden Austausch- und Diffusionskoeffizienten jedoch mit Unsicherheiten verbunden. Die Lösung des geschilderten Problems ist aufgrund der schwierigen Abschätzung der Veränderungen des heterogenen wie komplexen Austauschermaterials mit Problemen verbunden.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß die Festkörperdiffusion einen bedeutenden Beitrag zur Festlegung und Freisetzung von Zn^{2+} und K^+ in dem untersuchten Bodenmaterial leistet. Damit erscheint die Berücksichtigung diffusiver Prozesse zusätzlich zum Kationenaustausch essentiell für die erfolgreiche Modellierung der Zn^{2+} - und K^+ -Sorptions in Batch- und Säulenperkolationsversuchen und ebenso für ein fundiertes Systemverständnis. Ob diese auch auf der hochkomplexen Makroskala stattfindenden Prozesse dort eine vergleichbare quantitative Bedeutung erlangen oder ob andere Prozesse von größerer Wichtigkeit sind, müssen weitere Untersuchungen ergeben.

6 Literatur

- ABD-ELFATTAH, A. und K. WADA (1981): Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt, and cadmium by soils that differ in cation-exchange materials. *J. Soil Sci.* **32**, 271-283.
- ABSALOM, J. P., S. D. YOUNG, N. M. J. CROUT, A. SANCHEZ, S. M. WRIGHT, E. SMOLDERS, W. A. F. NISBET und A. G. GILLET (2001): Predicting the transfer of radiocaesium from organic soils to plants using soil characteristics. *J. Environm. Radioact.* **52**, 1, 31-43
- ADDISCOTT, T. M. und A. E. JOHNSTON (1975): Potassium in soils under different cropping systems. III. Non-exchangeable potassium in soils from long-term experiments at Rothampsted and Woburn. *J. Agric. Sci.* **84**, 513-524.
- AGBENIN, J. O. und B. VAN RAIJ (1999): Rate processes of calcium, magnesium and potassium desorption from variable-charge soils by mixed ion-exchange resins. *Geoderma* **93**, 141-157.
- AKRATANAKUL, S., L. BOERSMA und G. O. KLOCK (1983): Sorption processes in soils as influenced by pore water velocity: 2. Experimental results. *Soil Sci.* **135**, 331-341.
- ALLEN, H. E., Y. T. CHEN, Y. LI, C. P. HUANG und P. F. SANDERS (1995): Soil partition coefficients for Cd by column desorption and comparison to batch adsorption measurements. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 1887-1891.
- AMACHER, M. C. (1991): Methods of obtaining and analyzing kinetic data. In: SPARKS, D. L. und D. L. SUAREZ (Hrsg.): Rates of soil chemical processes. *SSSA Special Publication* **27**, Madison, WI, 19-59.
- APAK, R., K. GUCLU und M. H. Turgut (1998): Modeling of copper(II), cadmium(II), and lead(II) adsorption on red mud. *J. Coll. Interface Sci.* **203**, 122-130.
- APPELO, C. A. J. und D. POSTMA (1994): Geochemistry, groundwater and pollution. Balkema, Rotterdam, 536 S.
- AYLMORE, L. A. G. und R. S. KOOKANA (1994): Sorption dynamics during solute transport in soils. *15th. World Congress of Soil Science, 10.-16. July, Acapulco, Transactions* **2b**, 145-146.
- BAJRACHARYA, K., Y. T. TRAN und D. A. BARRY (1996): Cadmium adsorption at different pore water velocities. *Geoderma* **73**, 197-216.
- BARRER, R. M. und J. KLINOWSKI (1971): Ion exchange involving several groups of homogeneous sites. *J. Chem. Farad. Trans.* **68**, 73-87.
- BARROW, N. J. (1986): Testing a mechanistic model. II. The effects of time and temperature on the reaction of zinc with a soil. *J. Soil Sci.* **37**, 277-286.

- BARROW, N. J. und T. C. SHAW (1975a): The slow reactions between soil and anions: II. Effects of time and temperature on the decrease in phosphate concentration in the soil solution. *Soil Sci.* **119**, 167-177.
- BARROW, N. J. und T. C. SHAW (1975b): The slow reactions between soil and anions: IV. Effect of time and temperature of contact between soil and molybdate on the uptake of molybdenum by plants and on the molybdate concentration in the soil solution. *Soil Sci.* **119**, 301-310.
- BARROW, N. J. und T. C. SHAW (1977): The slow reactions between soils and anions. 6. Effects of time and temperature of contact on fluoride. *Soil Science* **124**, 265-278.
- BARROW, N. J. und T. C. SHAW (1979): Effects of solution-soil ratio and vigor of shaking on the rate of phosphate adsorption by soil. *J. Soil Sci.* **30**, 67-76.
- BARROW, N. J., J. GERTH und G. W. BRÜMMER (1989): Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. II. Modeling the extend and rate of reaction. *J. Soil Sci.* **40**, 437-450.
- BARRY, D. A. und L. LI (1994): Physical basis of nonequilibrium solute transport in soil. Fifteenth International Congress of Soil Science, Transactions. International Society of Soil Science and Mexican Society of Soil Science, Acapulco, Mexico, 2a, 86-105.
- BARSHAD, I. (1951): Cation exchange in soils: Ammonium fixation and its relation to potassium fixation and to determination of ammonium exchange capacity. *Soil Sci.* **77**, 463-472.
- BECKETT, P. H. T. (1964): Studies on soil potassium. II. The immediate Q/I relations of labile potassium in the soil. *J. Soil Sci.* **15**, 9-23.
- BOEKHOLD, A. E. und S. E. A. T. M. VAN DER ZEE (1992): A scaled sorption model validated at the column scale to predict cadmium contents in a spatially variable field soil. *Soil Sci.* **154**, 105-112.
- BOLT, G. H. (1967): Cation-exchange equations used in soil science – A review. *Neth. J. Agric. Sci.* **15**, 81-103.
- BOLT, G. H., M. E. SUMNER und A. KAMPHORST (1963): A study of the equilibria between three categories of potassium in an illitic soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **27**, 294-299.
- BOND, W. J. (1995): On the Rothmund-Kornfeld description of cation exchange. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **59**, 436-443.
- BOND, W. J. und I. R. PHILLIPS (1990a): Cation exchange isotherms obtained with batch and miscible-displacement techniques. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **54**, 722-728.
- BOND, W. J. und I. R. PHILLIPS (1990b): Ion transport during unsteady water flow in an unsaturated clay soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **54**, 636-645.

- BOND, W. J. und K. VERBURG (1997): Comparison of methods for predicting ternary exchange from binary isotherms. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **61**, 444-454.
- BROOKS, S. C. und S. L. CARROLL (2002): pH-dependent fate and transport of NTA-complexed cobalt through undisturbed cores of fractured shale saprolite. *J. Contam. Hydrol.* **58**, 191-207.
- BRUEMMER, G. W., J. GERTH und U. HERMS (1986): Heavy metal species, mobility and availability in soils. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **149**, 382-398.
- BRUEMMER, G. W., J. GERTH und K. G. TILLER (1988): Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals. *J. Soil Sci.* **39**, 37-52.
- BRÜMMER, G. W., K. G. TILLER, U. HERMS und P. M. CLAYTON (1983): Adsorption-desorption and/or precipitation/dissolution processes of zinc in soils. *Geoderma* **31**, 337-354.
- BRUGGENWERT, M. G. M. und A. KAMPHORST (1979): Survey of experimental information on cation exchange in soil systems. In: BOLT, G. H. (Hrsg.): Soil chemistry. B. Physico-chemical models. Elsevier, Amsterdam, 141-203.
- BRUN, A. und P. ENGESGAARD (2002): Modelling of transport and biogeochemical processes in pollution plumes: Literature review and model development. *J. Hydrol.* **256**, 211-227.
- BRUSSEAU, M. L. (1998): Multiprocess nonequilibrium and nonideal transport of solutes in porous media. In: SELIM, H. M. und L. MA (Hrsg.): Physical nonequilibrium in soils. Modeling and application. Ann Arbor Press, MI, 63-82.
- BRUSSEAU, M. L. und P. S. C. RAO (1989): Sorption nonideality during organic contaminant transport in porous media. *Crit. Rev. Environm. Control* **19**, 1, 33-99.
- BRUSSEAU, M. L., Z. GERSTL, D. AUGUSTIJN und P. S. C. RAO (1994): Simulating solute transport in an aggregated soil with the dual-porosity mode: Measured and optimized model parameter values. *J. Hydrol.* **163**, 187-193.
- BRUSSEAU, M. L., HU Q. H. und R. SRIVASTAVA (1997): Using flow interruption to identify factors causing nonideal contaminant transport. *J. Cont. Hydrol.* **24**, 205-219.
- BRUSSEAU, M. L., P. S. C. RAO, R. E. JESSUP und J. M. DAVIDSON (1989): Flow interruption: A method for investigating sorption nonequilibrium. *J. Contam. Hydrol.* **4**, 223-240.
- BÜRGISSER, C. S., M. ČERNÍK, M. BORKOVEC und H. STICHER (1993): Determination of nonlinear adsorption isotherms from column

- experiments: An alternative to batch studies. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 943-948.
- CALVET, R. und R. PROST (1971): Cation migration into empty octahedral sites and surface properties of clays. *Clays Clay Miner.* **19**, 175-186.
- CARSON, C. D. und J. B. DIXON (1972): Potassium selectivity in certain montmorillonitic soil clays. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **36**, 838-843.
- ČERNÍK, M., M. BORKOVEC und J. C. WESTALL (1995): Regularized least-squares methods for the calculation of discrete and continuous affinity distributions for heterogeneous sorbents. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 413-425.
- ČERNÍK, M., M. BORKOVEC und J. C. WESTALL (1996): Affinity distribution description of competitive ion binding to heterogeneous materials. *Langmuir*, **12**, 6127-6137.
- CHARDON, W. J. (1984): Mobiliteit van cadmium in de bodem. Diss. Universität Wageningen.
- CHOU, L. und R. WOLLAST (1984): Study of the weathering of albite at room temperature and pressure with a fluidized bed reactor. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 2205-2217.
- CHUTE, J. H. und J. P. QUIRK (1967): Diffusion of potassium from mica-like clay minerals. *Nature* **213**, 1156-1157.
- COATS, K. H. und B. D. SMITH (1964): Dead-end pore volume and dispersion in porous media. *Soc. Pet. Eng. J.* **4**, 73-84.
- COREY, R. B. (1981): Adsorption vs. precipitation. In: ANDERSON, M. A. und A. J. RUBIN (Hrsg.): Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces. Ann Arbor Sci., 161-182.
- CORNELL, R. M. und R. GIOVANOLI (1989): Effect of cobalt on the formation of crystalline iron oxides from ferrihydrite in alkaline media. *Clays Clay Miner.* **37**, 65-70.
- CORNELL, R. M., R. GIOVANOLI und W. SCHNEIDER (1992): The effect of nickel on the conversion of amorphous iron(III) hydroxide into more crystalline iron oxides in alkaline media. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **53**, 73-79.
- COURANT, R. und F. JOHN (1974): Introduction to calculus and analysis. Wiley, New York, 954 S.
- CRANK, J. (1979): The mathematics of diffusion. Oxford Univ. Press, London, 414 S.
- CRITTENDEN, J. C., N. J. HUTZLER, D. G. GEYER, J. L. ORAVITZ und G. FRIEDMAN (1986): Transport of organic compounds with saturated groundwater flow: Model development and parameter sensitivity. *Water Resour. Res.* **22**, 271-284.

- CRITTENDEN, J. C. und W. J. WEBER (1978): Predictive model for design of fixed-bed adsorbers: Parameter estimation and model development. *J. Environ. Eng. Div. ASCE* **105**, 185-197.
- CUSSLER, E. L. (1997): Diffusion and mass transfer in fluid systems. Cambridge University press, New York, 578 S.
- DAVIES, C. W. (1962): Ion association. Butterworth, London, 190 S.
- DE HAAN, F. A. M., G. H. BOLT und B. G. M. PIETERS (1965): Diffusion of potassium-40 into an illite during prolonged shaking. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **29**, 528-530.
- DE SMEDT, F. und P. J. WIERENGA (1984): Solute transfer through columns of glass beads. *Water Resour. Res.* **20**, 225-232.
- DEEN, W. M. (1987): Hindered transport of large molecules in liquid-filled pores. *Am. Inst. Chem. Eng. J.* **33**, 1409-1425.
- DUDAS, M. J. und S. PAWLUK (1970): Naturally occurring organo-clay complexes of orthic black chernozems. *Geoderma* **3**, 5-17.
- DUFEY, J. E. und B. DELVAUX (1989): Modelling potassium-calcium exchange isotherms in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **53**, 1297-1299.
- DUFEY, J. E. und J. M. MAROT (1987): Single relationship for potassium exchange equilibria in various soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **51**, 918-920.
- EHLERS, W., B. MEYER und F. SCHEFFER (1967): K-Selektivität und Fraktionierung des Austauschkaliums – Beiträge zum K-Austausch des Bodens. *Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde* **117**, 1-29.
- ESCUDEY M. und G. GALINDO (1988): Potassium-calcium exchange on inorganic clay fractions of chilean andepts. *Geoderma* **41**, 275-285.
- ESCUDEY, M., P. DÍAZ, J. E. FÖRSTNER, C. PIZARRO und G. GALINDO (2001): Gaines-Thomas and Rothmund-Kornfeld descriptions of potassium-calcium exchange on variable surface charge soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **32**, 3087-3097.
- ESPINO-MESA, M., C.D. ARBELO und J. M. HERNANDEZ-MORENO (1995): Intercambio de potasio en suelos de origen volcánico. *Agrochimica* **39**, 78-85.
- FISCHER, L. (2000): Untersuchungen zur Ad-/Desorption und Diffusion von Schwermetallen und Aluminium mit Goethiten unterschiedlicher Kristallinität – Experimentelle Ergebnisse und Prozessmodellierung. *Bonner Bodenk. Abh.* **30**, Diss. Univ. Bonn, 205 S.
- FISCHER, L. und G. W. BRÜMMER (1997): Einfluß der Kristallinität von Goethiten auf die Adsorption und Diffusion verschiedener Metalle. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* **85**, 1501-1504.
- FISCHER, L., E. ZUR MÜHLEN, G. W. BRÜMMER und H. NIEHUS (1996): Atomic force microscopy (AFM) investigations of the surface topography of a multidomain porous goethite. *Europ. J. Soil Sci.* **47**, 329-334.

- FISCHER, L., G. W. BRÜMMER und N. J. BARROW (1998): Zur Kinetik der Sorption von Schwermetallen an Bodenkomponenten. I. Sorptions- und Diffusionsprozesse an/in Goethitpartikeln. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* **88**, 171-174.
- FISCHER, W. R. (1990): Die Interpretation von K/Ca-Austauschkurven mit Hilfe einer einfachen Gapon-Gleichung. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **153**, 93-95.
- FROMENT, G. F. und K. B. BISCHOFF (1990): Chemical reactor analysis and Design. Wiley, New York, 664 S.
- FULLER, C. C., J. A. DAVIS und G. A. WAYCHUNAS (1993): Surface chemistry of ferrihydride. II. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 2271-2282.
- GEBHARDT, H. und V. ROSEMAN (1984): Cesium- und Strontium-austauscheigenschaften von Marschböden. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **147**, 592-603.
- GERTH, J. (1985): Untersuchungen zur Adsorption von Nickel, Zink und Cadmium durch Bodentonfraktionen unterschiedlichen Stoffbestandes und verschiedenen Bodenkomponenten. Diss. Universität Kiel, 267 S.
- GERTH, J. (1990): Unit-cell dimensions of pure and trace metal associated iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 363-371.
- GERTH, J. und G. W. BRÜMMER (1981): Einfluß von Temperatur und Reaktionszeit auf die Adsorption von Nickel, Zink und Cadmium durch Goethit. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* **32**, 229-238.
- GERTH, J. und G. W. BRÜMMER (1983): Adsorption und Festlegung von Nickel, Zink und Cadmium durch Goethit (α -FeOOH). *Fresenius Z. Anal. Chem.* **316**, 616-620.
- GHEYI, H. R. und R. VAN BLADEL (1975): Calcium-sodium und calcium-magnesium exchange equilibria on some calcareous soils and a montmorillonite clay. *Agrochimica* **19**, 468-479.
- GOLDBERG, S. (1992): Use of surface complexation models in soil chemical systems. *Adv. Agron.* **47**, 233-329.
- GOLTZ, M. N. und P. V. ROBERTS (1986): Interpreting organic solute transport data from a field experiment using physical nonequilibrium models. *J. Contam. Hydrol.* **1**, 77-93.
- GOULDING, K. W. T. (1983): Thermodynamics and potassium exchange in soils and clay minerals. *Adv. Agron.* **36**, 215-264.
- GOULDING, K. W. T. (1986): Thermodynamics applied to potassium exchange in aluminosilicate minerals and soils. *Trans. Cong. Int. Soc. Soil Sci.*, Hamburg VI, 1133-1143.

- GRANT, S. A., R. S. MANSELL, S. A. BLOOM und R. D. RHUE (1995): Simulated transport of three cations through porous media: Effect of different approaches to modeling cation exchange reactions. *Water Resour. Res.* **31**, 185-198.
- GRATHWOHL, P. (1998): Diffusion in natural porous media: Contaminant transport, sorption/desorption and dissolution kinetics. *Kluwer Academic Publishers*, 224 S.
- GRATHWOHL, P. und M. REINHARD (1993): Desorption of Trichloroethylene in aquifer material: Rate limitation at the grain scale. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 2360-2366.
- GRATHWOHL, P., P. MERKEL, C. SCHÜTH und W. PYKA (1995): Einfluß der Sorptionskinetik auf das Verhalten organischer Schadstoffe im Untergrund: Transport, Grundwassergefährdung und Sanierung. *Z. dt. geol. Ges.* **146**, 8-16.
- GRIFFIOEN, J. W., D. A. BARRY und J.-Y. PARLANGE (1998): Interpretation of two-region model parameters. *Water Resour. Res.* **34**, 373-384.
- GROLIMUND, D., M. BORKOVEC, P. FEDERER und H. STICHER (1995): Measurement of sorption isotherms with flow-through reactors. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 2317-2321.
- HABER-POHLMEIER, S. und A. POHLMEIER (1997): Kinetics and equilibrium of the ion exchange of Cd at Na-montmorillonite: Analysis of heterogeneity by means of regularization technique CONTIN. *J. Coll. Interf. Sci.* **188**, 377-386.
- HARMSSEN, K. (1977): Behaviour of heavy metals in soils. *Agric. Res. Rep.* **866**, Wageningen, 170 S.
- HARMSSEN, K. (1979): Theories of cation adsorption by soil constituents: Discrete-site models. In: BOLT, G. H. (Hrsg.): Soil chemistry. B. Physico-chemical models. Elsevier, Amsterdam, 77-139.
- HARTER, R. D. und R. G. LEHMANN (1983): Use of kinetics for the study of exchange reactions in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **47**, 666-669.
- HARTER, R. D. und G. SMITH (1981): Langmuir equation and alternate methods of studying „adsorption“ reactions in soils. 167-182. In: DOWDY, R. H., J. A. RYAN, V. V. VOLK und D. E. BAKER (Hrsg.): Chemistry in the soil environment ASA spec. publ. **40**.
- HELFRICH, H.-P. und ZWICK, D. (1993): A trust region method for implicit orthogonal distance regression. *Numerical algorithms* **5**, 535-545.
- HELFRICH, H.-P. und ZWICK, D. (1996): A trust region algorithm for parametric curve and surface fitting. *J. Compl. Appl. Math.* **73**, 119-134.
- HENDRICKSON, L. L. und R. B. COREY (1981): Effect of equilibrium metal concentrations on apparent selectivity coefficients of soil complexes. *Soil Sci.* **131**, 163-171.

- HILLER, D. A. und G. W. BRÜMMER (1995): Mikrosondenuntersuchungen an unterschiedlich stark mit Schwermetallen belasteten Böden. 1. Methodische Grundlagen und Elementanalysen an pedogenen Oxiden. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **158**, 147-156.
- HINZ, C. und H. M. SELIM (1994): Transport of zinc and cadmium in soils: Experimental evidence and modeling approaches. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **58**, 1316-1327.
- HOLFORD, I. C. R., R. W. M. WEDDERBURN und G. E. G. MATTINGLY (1974): A Langmuir two-surface equation as a model for phosphate adsorption by soils. *J. Soil Sci.* **25**, 242-255.
- HORNBURG, V. und G. W. BRÜMMER (1993): Verhalten von Schwermetallen in Böden. 1. Untersuchungen zur Schwermetallmobilität. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **156**, 467-477.
- HORNUNG, U. (1997): Homogenization and porous media. Springer. 279 S.
- HORNUNG, U. und R. E. SHOWALTER (1990): Diffusion models for fractured media. *J. Math. Anal. Appl.* **147**, 69-80.
- HU, Q. und M. L. BRUSSEAU (1994): The effect of solute size on diffusive-dispersive transport in porous media. *J. Hydrol.* **158**, 305-317.
- HU, Q. und M. L. BRUSSEAU (1995): The effect of solute size on transport in structured porous media. *Water Resour. Res.* **31**, 1637-1646.
- HUTZLER, N. J., J. C. CRITTENDEN, J. S. GIERKE und A. S. JOHNSON (1986): Transport of organic compounds with saturated groundwater flow: Experimental results. *Water Resour. Res.* **22**, 285-295.
- JARDINE, P. M. und D. L. SPARKS (1984): Potassium-calcium exchange in a multireactive soil system: I. Kinetics. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **48**, 39-45.
- JARDINE, P. M., G. V. WILSON und G. J. LUXMOORE (1988): Modelling the transport of inorganic ions through undisturbed soil columns from two contrasting watersheds. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **52**, 1252-1259.
- JASMUND, K. und G. LAGALY (1993): Tonminerale und Tone. Steinkopff, Darmstadt, 490 S.
- JENSEN, H. E. und K. L. BABCOCK (1973): Cation-exchange equilibria on a Yolo loam. *Hilgardia* **41**, 475-487.
- JOHNSON, P. R., N. SUN und M. ELIMELECH (1996): Colloid transport in geochemically heterogeneous porous media: Modeling and measurements. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 3284-3293.
- JURY, W. A., W. R. GARDNER und W. H. GARDNER (1991): Soil physics. Wiley, New York, 328 S.
- KÄRGER, J. und D. M. RUTHVEN (1992): Diffusion in zeolites and other microporous solids. Wiley, New York, 605 S.

- KEPPLER, J. (1999): Modellversuche und Geländeuntersuchungen zur Kinetik der Schwermetall-Festlegung sowie zur Löslichkeit, Mobilisierung und Verlagerung von Schwermetallen in belasteten Böden. *Bonner Bodenk. Abh.* **27**, Diss. Universität Bonn, 252 S.
- KEPPLER, J. und G. W. BRÜMMER (1998): Zur Kinetik der Sorption von Schwermetallen an Bodenkomponenten. II. Sorptions- und Diffusionsprozesse in Böden unterschiedlichen Stoffbestandes. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* **88**, 191-194.
- KLEINEIDAM, S., H. RÜGNER und P. GRATHWOHL (1999): Impact of grain scale heterogeneity on slow sorption kinetics. *Environ. Tox. Chem.* **18**, 1673-1678.
- KLENNERT, A. und H.-P. HELFRICH (1997): Einfluß von Ad-/ Desorptionsprozessen und deren Kinetik auf den Stofftransport im Boden. II: Schätzverfahren zur Identifikation von Sorptionsprozessen mit Diffusion und von bodenphysikalischen Eigenschaften. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* **85**, 421-424.
- KOCH, S. und H. FLÜHLER (1993): Non-reactive solute transport with micropore diffusion in aggregated porous media determined by a flow-interruption method. *J. Contam. Hydrol.* **14**, 39-54.
- KODAMA, H. und M. SCHNITZER (1969): Thermal analysis of a fulvic acid-montmorillonite complex. *Intern. Clay Conference 1969* **1**, 765-774.
- KÖGEL-KNABNER, I., P. G. HATCHER und W. ZECH (1991): Chemical structural studies of forest soil humic acids: Aromatic carbon fraction. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **55**, 241-247.
- KOOKANA, R. S. und R. NAIDU (1994): Effective dispersion approach to describe nonequilibrium transport behaviour of Cd in soils. *Transactions of the 15th. World Congress of Soil Science, Acapulco* **2b**, 165-166.
- KOOKANA, R. S. und R. NAIDU (1998): Effect of soil solution composition on cadmium transport through variable charge soils. *Geoderma* **84**, 235-248.
- KOOKANA, R. S., L. G. GERRITSE und L. A. G. AYLMOORE (1992): A method for studying nonequilibrium sorption during transport of pesticides in soil. *Soil Science* **154**, 344-349.
- KOOKANA, R. S., R. NAIDU und K. G. TILLER (1994): Sorption nonequilibrium during cadmium transport through soils. *Aust. J. Soil Res.* **32**, 635-651.
- KOOKANA, R. S., R. D. SCHULLER und L. A. G. AYLMOORE (1993): Simulation of simazine transport through soil columns using time-dependent sorption data measured under flow conditions. *J. Contam. Hydrol.* **14**, 93-115.
- KOOL, J. B., J. C. PARKER und M. T. VAN GENUCHTEN (1987): Parameter estimation for unsaturated flow and transport models – A review. *J. Hydrol.* **91**, 255-293.

- KOOL, J. B., J. C. PARKER und L. W. ZELAZNY (1989): On the estimation of cation exchange parameters from column displacement experiments. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **53**, 1347-1355.
- KRESSMANN, T. R. E. und J. A. KITCHENER (1949): Cation exchange with a synthetic phenolsulphonate resin. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **7**, 90-104.
- KRISHNAMOORTHY, C. und R. OVERSTREET (1950): An experimental evaluation of ion-exchange relationships. *Soil Sci.* **69**, 41-53.
- KUHL, T., H.-P. HELFRICH und G. W. BRÜMMER (2000): Adsorption und Diffusion von Zn in Böden: Einfluß von pH, Ca-Konzentration und Zeit. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* **92**, 13-16.
- KUHL, T., H.-P. HELFRICH und G. W. BRÜMMER (2001): Modellierung von Kationenaustausch-, Diffusions und Transportprozessen in binären Stoffsystemen in Böden am Beispiel von Kalium/Calcium. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* **96**, 237-238.
- KUNIN, R. und R. J. MYERS (1947): Rates of anion exchange in ion-exchange resins. *J. Phys. Colloid Chem.* **51**, 1111-1130.
- KUTILEK, M. und D. R. NIELSEN (1994): Soil Hydrology. Catena, Cremlingen, 370 S.
- LANGMUIR, I. (1918): The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1361-1403. Zitiert nach: HARMSEN (1979).
- LEE, L. S., P. S. C. RAO, M. L. BRUSSEAU und R. A. OGWADA (1988): Nonequilibrium sorption of organic contaminants during flow through columns of aquifer materials. *Environ. Tox. Chem.* **110**, 779-793.
- LEVY, R., I. SHAINBERG, J. SHALHEVET und N. ALPEROVITCH (1972): Selectivity coefficients of Ca-Mg exchange for three montmorillonitic soils. *Geoderma* **8**, 133-138.
- LIM-NUNEZ, R. und R. J. GILKES (1987): Acid dissolution of synthetic metal-containing goethites and hematites. In: SCHULTZ, L. G., H. VAN OLPHEN und F. A. MUMPTON (Hrsg.): *Proc. Intern. Clay Conf. Denver 1985*. Clay Min. Soc. Bloomington, Indiana, 197-204.
- LIU, C., A. I. FRENKEL, A. VAIRAVAMURTHY und P. M. HUANG (2001): Sorption of cadmium on humic acid: Mechanistic and kinetic studies with atomic force microscopy and X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Can. J. Soil Sci.* **81**, 337-348.
- LUDWIG, B. und A. KÖLBL (2002): Modelling cation exchange in columns of disturbed and undisturbed subsoil. *Europ. J. Soil Sci.* **53**, 645-653.
- LUDWIG, B., P. K. KHANNA, B. ANURUGSA und H. FÖLSTER (2001): Assessment of cation and anion exchange and pH buffering in an Amazonian ultisol. *Geoderma* **102**, 27-40.

- LUDWIG, B., J. PRENZEL und P. K. KHANNA (1998): Modelling cations in three acid soils with differing acid input in Germany. *Europ. J. Soil Sci.* **49**, 437-445.
- LUMBANRAJA, J. und V. P. EVANGELOU (1994): Adsorption-desorption of potassium and ammonium at low cation concentrations in three Kentucky subsoils. *Soil Sci.* **157**, 269-278
- MA, Q. Y., S. J. TRAINA, T. J. LOGAN und J. A. RYAN (1993): In situ lead immobilization by apatite. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 1803-1810.
- MA, Y. B. und N. C. UREN (1998): Transformations of heavy metals added to soil - application of a new sequential extraction procedure. *Geoderma* **84**, 157-168.
- MANSELL, R. S., S.A. BLOOM, H. M. SELIM und R. D. RHUE (1988): Simulated transport of multiple cations in soil using variable selectivity coefficients. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **52**, 1533-1540.
- MANSELL, R. S., S. A. BLOOM, H. M. SELIM und R. D. RHUE (1993): Simulating cation transport during water flow in soil: Two approaches. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **57**, 3-9.
- MARQUARDT, D. W. (1963): An algorithm for least squares estimation of nonlinear parameters. *J. Soc. Ind. Appl. Math.* **11**, 431-441.
- MAYES, M. A, P. M. JARDINE, I. L. LARSEN, S. C. BROOKS und S. E. FENDORF (2000): Multispecies transport of metal-EDTA complexes and chromate through undisturbed columns of weathered fractured saprolite. *J. Contam. Hydrol.* **45**, 243-265.
- MCBRIDE, M. B. (2000): Chemisorption and precipitation reactions. In: SUMNER, M. E. (Hrsg.): Handbook of soil science. CRC press, Boca Raton, B265-B302.
- MCBRIDE, M. B. und M. M. MORTLAND (1974): Copper (II) interactions with montmorillonite: Evidence from physical methods. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **38**, 408-415.
- MEUSSEN, J. C., A. SCHEIDEGGER, T. HIEMSTRA, W. H. VAN RIEMSDIJK und M. BORKOVEC (1996): Predicting multicomponent adsorption on transport of fluoride at variable pH in a goethite-silica sand-system. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 481-488.
- MOMII, K., Y. HIROSHIRO, K. JINNO und R. BERNDTSSON (1997): Reactive solute transport with a variable selectivity coefficient in an undisturbed soil column. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **61**, 1539-1546.
- MOOG, H. (1997): Untersuchungen zum K/Ca-Austausch an den Tonmineralen Montmorillonit und Vermiculit. Diss. TU. Braunschweig, 112 S.
- MORRISSEY, F. A. und M. E. GRISMER (1999): Kinetics of volatile organic compound sorption/desorption on clay minerals. *J. Contam. Hydrol.* **36**, 291-312.

- MORTLAND, M. M. (1958): Kinetics of potassium release from biotite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **22**, 503-508.
- MURALI, V. und L. A. G. AYLMOORE (1980): No-flow equilibrium and adsorption dynamics during ionic transport in soils. *Nature* **283**, 467-469.
- MURPHY, E. M. und J. M. ZACHARA (1995): The role of sorbed humic substances on the distribution of organic and inorganic contaminants in groundwater. *Geoderma* **67**, 103-124.
- NAIDU, R., N. S. BOLAN, R. S. KOOKANA und K. G. TILLER (1994): Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. *Europ. J. Soil Sci.* **45**, 419-429.
- NAIDU, R., R. S. KOOKANA, M. N. SUMNER, R. D. HARTER und K. G. TILLER (1997): Cadmium sorption and transport in variable charge soils: A review. *J. Environ. Qual.* **26**, 602-617.
- NIEMEYER, A. (2000): Prozeßanalyse mit Hilfe von mathematischen und statistischen Methoden am Beispiel von Ad- und Desorption im Boden. Diss. Universität Bonn, 108 S.
- NISSINEN, A., H. ILVESNIEMI und N. TANSKANEN (1998): Apparent cation-exchange equilibria in podzolic forest soils. *Europ. J. Soil Sci.* **49**, 121-132.
- NKEDI-KIZZA, P., J. W. BIGGAR, H. M. SELIM, M. T. VAN GENUCHTEN, P. J. WIERENGA, J. M. DAVIDSON und D. R. NIELSEN (1984): On the equivalence of two conceptual models for describing ion exchange during transport through an aggregated oxisol. *Water Resour. Res.* **20**, 1123-1130.
- NYE, P. H. (1966): The measurement and mechanism of ion diffusion in soil. I. The relation between self-diffusion and bulk-diffusion. *J. Soil Sci.* **17**, 16-23.
- O'BRIEN, R. und P. M. JARDINE (1994): Experimental and numerical characterization of mass transport processes in undisturbed macroporous media. *Am. Geophys. Union EOS, Baltimore, MD. 23-27 May 1994*, 146, Am. Geophys. Union, Washington DC.
- OECD (1993): Guideline for the testing of chemicals. Vol. I, Section **1**, 106, Adsorption/Desorption, Paris, 1-23.
- OGWADA, R. A. und D. L. SPARKS (1986a): A critical evaluation on the use of kinetics for determining thermodynamics of ion exchange in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **50**, 300-305.
- OGWADA, R. A. und D. L. SPARKS (1986b): Kinetics of ion exchange on clay minerals and soil. I. Evaluation of methods. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **50**, 1158-1162.
- OGWADA, R. A. und D. L. SPARKS (1986c): Kinetics of ion exchange on clay minerals and soil. II. Elucidation of rate-limiting steps. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **50**, 1162-1164.

- PAGE, B. (1991): Diskrete Simulation. Eine Einführung mit Modula-2. Springer, Berlin, 422 S.
- PAL, Y., M. T. F. WONG und R. J. GILKES (1999): The forms of potassium and potassium adsorption in some virgin soils from south-western Australia. *Aust. J. Soil Res.* **37**, 695-709.
- PAPRITZ, A., R. SCHULIN, R. KUSTER, H. FLÜHLER und H. M. SELIM (1987): Simultaner Transport von Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen durch Bodenaggregate. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* **53**, 459-466.
- PARFITT, R. L. (1992): Potassium-calcium exchange in some New Zealand soils. *Aust. J. Soil Res.* **30**, 145-158.
- PARKER, J. C. und M. T. VAN GENUCHTEN (1984): Determining transport parameters from laboratory and field tracer experiments. Virginia agricultural experimental Station, Bulletin **84**, 3.
- PEDIT, J. A. und C. T. MILLER (1994): Heterogeneous sorption processes in subsurface systems. 1. Model formulations and applications. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 2094-2104.
- PHELAN, P. J. und S. V. MATTIGOD (1987): Kinetics of heterogeneously initiated precipitation of calcium phosphates. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **51**, 336-341.
- PIGNATELLO, J. J. und B. XING (1996): Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1-11.
- PIGNATELLO, J. J., F. J. FERRANDINO und L. Q. HUANG (1993): Elution of aged and freshly added herbicides from a soil. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 1563-1571.
- POONIA, S. R. und E. A. NIEDERBUDDE (1986): Exchange equilibria of potassium in soils. III. Effect on K/Ca exchange. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **149**, 691-701.
- POONIA, S. R. und E. A. NIEDERBUDDE (1990): Exchange equilibria of potassium in soils. V. Effect of natural organic matter on K/Ca exchange. *Geoderma* **47**, 233-242.
- RAO, P. S. C., R. E. JESSUP und T. M. ADDISCOTT (1982): Experimental and theoretical aspects of solute diffusion in spherical and nonspherical aggregates. *Soil Sci.* **133**, 342-349.
- RAO, P. S. C., D. E. ROLSTON, R. E. JESSUP und J. M. DAVIDSON (1980): Solute transport in aggregated porous media: Theoretical and experimental evaluation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **44**, 1139-1146.
- RASMUSON, A. (1986): Modeling of solute transport in aggregated/fractured media including diffusion into bulk matrix. *Geoderma* **38**, 41-60.

- REEDY, O. C., P. M. JARDINE, G. V. WILSON und H. M. SELIM (1996): Quantifying the diffusive mass transfer of nonreactive solutes in columns of fractured saprolite using flow interruption. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **60**, 1376-1384.
- RHUE, R. D. und R. S. MANSELL (1988): The effect of pH on sodium-calcium and potassium-calcium exchange selectivity for Cecil soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **52**, 641-647.
- ROSS, G. J. (1971): Relation of potassium exchange and fixation to degree of weathering and organic matter content in micaceous clays of podzol soils. *Clays Clay Miner.* **19**, 167-174.
- RÜGNER, H., S. KLEINEIDAM und P. GRATHWOHL (1999): Long term sorption kinetics on phenanthrene in aquifer materials. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1645-1651.
- SALAZAR, I., M. ESCUDEY, J. GUAJARDO und K. G. T. GOULDING (2002): Effects of organic matter and iron oxides on cation exchange equilibria and potassium selectivity in a volcanic ash soil of Chile. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **33**, 3663-3677.
- SAWHNEY, B. L. (1966): Kinetics of cesium sorption by clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **30**, 565-569.
- SCALENGHE, R., A. C. EDWARDS, F. A. MARSAN und E. BARBERIS (2002): The effect of reducing conditions on the solubility of phosphorus in a diverse range of European agricultural soils. *Europ. J. Soil Sci.* **53**, 439-447.
- SCHALSCHA, E. B., P. F. PRATT und L. DE ANDRADE (1975): Potassium-calcium exchange equilibria in volcanic-ash soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **39**, 1069-1072.
- SCHAUMANN, G. (1998): Kinetische Untersuchungen an Bodenmaterial am Beispiel der Freisetzung von organischen Substanzen und Ionen. *Bodenökologie und Bodengenese* **31**, Diss. TU Berlin, 214 S.
- SCHEFFER, F. und P. SCHACHTSCHABL (2002): Lehrbuch der Bodenkunde. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 593 S.
- SCHEIDEGGER, A. M. und D. L. SPARKS (1996): A critical assessment of sorption-desorption mechanisms at the soil mineral/water interface. *Soil Sci.* **161**, 813-831.
- SCHEINOST, A. C. und D. L. SPARKS (2000): Formation of layered single- and double-metal hydroxide precipitates at the mineral/water interface: A multiple-scattering XAFS analysis. *J. Colloid Interface Sci.* **223**, 167-178.
- SCHEINOST, A. C., S. ABEND, K. I. PANDYA und D. L. SPARKS (2001): Kinetic controls on Cu and Pb sorption by ferrihydrite. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 1090-1096.

- SCHLICHTING, E., H.-P. BLUME und K. STAHR (1995): Bodenkundliches Praktikum. Blackwell Wissenschafts-Verlag, Berlin, 295 S.
- SCHNABEL, R. R., R. M. POTTER und E. B. RITCHIE (1991): Applying batch-determined retention properties to predict sulfate transport through soil columns. *Soil Sci.* **152**, 440-447.
- SCHRÖDER, D., S. STEPHAN und H. ZAKOSEK (1983): Tonverlagerung in gestörten Böden. *Z. Kulturtechnik u. Flurbereinigung* **24**, 306-319.
- SCHWEICH, D., M. SARDIN und J.-P. GAUDET (1983): Measurement of a cation exchange isotherm from elution curves obtained in a soil column: Preliminary results. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **47**, 32-37.
- SCHWERTMANN, U. und R. M. CORNELL (2000): Iron Oxides in the Laboratory. Wiley-VCH, Weinheim, 186 S.
- SCHWERTMANN, U., U. GASSER und H. STICHER (1989): Chromium-for-iron substitution in synthetic goethites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 1293-1297.
- SELIM, H. M., R. SCHULIN, und H. FLÜHLER (1987): Transport and ion exchange of calcium and magnesium in an aggregated soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **51**, 876-884.
- SELIM, H. M., S. K. XUE und I. K. ISKANDAR (1995): Transport of 2, 4, 6-trinitrotoluene and hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine in soils. *Soil Sci.* **160**, 328-339.
- SETA, A. K. und A. D. KARATHANASIS (1997a): Stability and transportability of water-dispersible soil colloids. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **61**, 604-611.
- SETA, A. K. und A. D. KARATHANASIS (1997b): Atrazine adsorption by soil colloids and co-transport through subsurface environments. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **61**, 612-617.
- SEYFRIED, M. S. und P. S. C. RAO (1987): Solute transport in undisturbed columns of an aggregated tropical soil: Preferential flow effects. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **51**, 1434-1444.
- SIEGEL, J. J., A. E. ERICKSON und L. M. TURK (1951): Diffusion characteristics of 1,3-Dichloropropene and 1,2-Dibromoethane in soils. *Soil Sci.* **72**, 333.
- SINCLAIR, A. H. (1979): Availability of potassium to ryegrass from scotish soils. II. Uptake of initially non-exchangeable potassium. *J. Soil Sci.* **30**, 775-783.
- SKOPP, J. (1986): Analysis of time-dependent chemical processes in soils. *J. Environ. Qual.* **15**, 205-213.
- SNOW, V. (1999): In situ measurement of solute transport coefficients: Assumptions and errors. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **63**, 255-263.
- SPANG, G. (2000): Messung und Modellierung von Sorptions- und Diffusionsprozessen in einem Lößboden – Batch- und Säulenperkola-

- tionsversuche mit Stoffen unterschiedlicher Matrixaffinität. *Bonner Bodenk. Abh.* **33**, Diss. Univ. Bonn, 272 S.
- SPANG, G. und G. W. BRÜMMER (1997): Einfluß von Ad-/Desorptionsprozessen und deren Kinetik auf den Stofftransport im Boden: 1. Vergleich von Batch- und Säulenperkolationsexperimenten mit Stoffen unterschiedlicher Matrixaffinität. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* **85**, 441-444.
- SPARKS, D. L. (1985): Kinetics of ionic reactions in clay minerals and soils. *Adv. Agron.* **38**, Madison, WI, 231-266.
- SPARKS, D. L. (1987): Potassium dynamics in soils. *Adv. Soil Sci.* **6**, 1-63.
- SPARKS, D. L. (1989): Kinetics of soil chemical processes. Academic press, San Diego, CA, 210 S.
- SPARKS, D. L. (1998): Kinetics and mechanisms of chemical reactions at the soil mineral/water interface. 135-191. In: SPARKS, D. L. (Hrsg.): Soil physical chemistry. CRC press, Boca Raton, NY.
- SPARKS, D. L. (2000a): Kinetics and mechanisms of soil chemical reactions. In: SUMNER, M. E. (Hrsg.): Handbook of soil science. CRC press, Boca Raton, B123-B167.
- SPARKS, D. L. (2000b): Bioavailability of soil potassium. D38-D53. In: SUMNER, M. E. (Hrsg.): Handbook of soil science. CRC press, Boca Raton.
- SPARKS, D. L. (2001): Elucidating the fundamental chemistry of soils: Past and recent achievements and future frontiers. *Geoderma* **100**, 303-319.
- SPARKS, D. L. (2002): Environmental soil chemistry. Academic press, San Diego, CA, 350 S.
- SPARKS D. L. und W. C. HUANG (1985): Physical chemistry of soil potassium. In: MUNSON, R. D. (Hrsg.): Potassium in agriculture. *Soil Sci. Soc. Am. Public.*, 201-265.
- SPARKS, D. L. und P. M. JARDINE (1981): Thermodynamics of potassium exchange in soil using a kinetics approach. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **45**, 1094-1099.
- SPARKS, D. L. und P. M. JARDINE (1984): Comparison of kinetic equations to describe potassium-calcium exchange in pure and in mixed systems. *Soil Sci.* **138**, 115-122.
- SPOSITO, G. (1980): Derivation of the Freundlich equation for ion exchange reactions in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **44**, 652-654.
- SPOSITO, G. (1981): Cation exchange in soils: An historical and theoretical perspective. In: DOWDY, R. H., J. A. RYAN, V. V. VOLK und D. E. BAKER (Hrsg.): Chemistry in the soil environment. *ASA Spec. Publ.* **40**, ASA und SSSA, Madison, WI, 13-30.

- SPOSITO, G. (1982): On the use of the Langmuir equation in the interpretation of "adsorption" phenomena: II. The "Two-surface" Langmuir equation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **46**, 1147-1152.
- SPOSITO, G. (1984): The surface chemistry of soils. Oxford University Press, New York, 234 S.
- SPOSITO, G. (1986): On distinguishing adsorption from surface precipitation. 217-228. In: DAVIES, J. A. und K. H. HAYES (Hrsg.): Geochemical processes at mineral surfaces. *ACS Symp. Ser.* 323.
- SPOSITO, G. (1994): Chemical equilibria and kinetics in soil. Oxford University Press, New York, 268 S.
- SPRINGOB, G. (1990): Zur Kinetik der K-Fixierung und der K-Freisetzung in Lössböden. Diss. Universität Hannover, 137 S.
- STEHOUWER, R. C., S. J. TRAINA und J. W. JOHNSON (1993): Potassium adsorption and exchange selectivity within an anhydrous ammonia fertilizer band. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **57**, 346-350.
- STIERS, W. und U. SCHWERTMANN (1985): Evidence of manganese substitution in synthetic goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 1909-1911.
- STIPP, S. L. S. (1994): Understanding interface processes and their role in the mobility of contaminants in the geosphere: The use of surface sensitive techniques. *Eclogae Geol. Helv.* **87**, 335-355.
- STIPP, S. L. S., M. F. J. HOHELLA, G. A. PARKS und J. O. LECKIE (1992): Cd²⁺ uptake by calcite, solid-state-diffusion, and the formation of solid-solution: Interface processes observed with near-surface sensitive techniques (XPS, LEED, and AES). *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 1941-1954.
- STIPP, S. L. S., J. KONNERUP-MADSEN, K. FRANZREB, A. KULIK und H. J. MATHIEU (1998): Spontaneous movement of ions through calcite at standard temperature and pressure. *Nature* **396**, 356-359.
- STRAUSS, R. (1992): Mechanismen der Phosphatbindung durch Goethit. *Bonner Bodenk. Abh.* **5**, Diss. Univ. Bonn, 284 S.
- STRAUSS, R., G. W. BRÜMMER und N. J. BARROW (1997): Effects of crystallinity of goethite. II. Rates of sorption and desorption of phosphate. *Europ. J. Soil Sci.* **48**, 101-114.
- STRAWN, D. G., A. M. SCHEIDEGGER und D. L. SPARKS (1998): Kinetics and mechanisms of Pb(II) sorption and desorption at the aluminum oxide water interface. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 2596-2601.
- STUMM, W. (1992): Chemistry of the solid-water interface. Wiley New York, 428 S.
- STUMM, W. und J. J. MORGAN (1981): Aquatic chemistry. Wiley, New York, 780 S.

- TALIBUDEEN, O., J. D. BEASLEY, P. LANE und N. RAJENDRAN (1978): Assessment of soil potassium reserves available to plant roots. *J. Soil Sci.* **29**, 207-218.
- TAN, T. C. und W. K. TEO (1987): Combined effect of carbon dosage and initial adsorbate concentration on the adsorption isotherm of heavy metals on activated carbon. *Water Res.* **21**, 1183-1188.
- THEIS, T. L., R. IYER und L. W. KAUL (1988): Kinetic studies of cadmium and ferricyanide adsorption on goethite. *Environ. Sci. Technol.* **22**, 1013-1017.
- TILLER, K. G. und J. F. HODGSON, (1962): The specific sorption of cobalt and zinc by layer silicates. *9th. Conf. Clays Clay minerals*, 393-403.
- TILLER, K. G., J. GERTH und G. W. BRÜMMER (1984): The relative affinities of Cd, Ni and Zn for different soil clay fractions and goethite. *Geoderma* **34**, 17-35.
- TOTSCHKE, K. U. (1995): Inverse Parameterbestimmung bei der Advektions-Dispersionsgleichung: Ist Eindeutigkeit gewährleistet? *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* **76**, 177-180.
- TOTSCHKE, K. U. (2001): Reaktiver Stofftransport in Böden: Optimierte Experimentdesigns zur Prozeßidentifikation. *Bayreuther Bodenkundliche Berichte* **75**, 144 S.
- TRAN, Y. T., K. BAJRACHARYA und D. A. BARRY (1998): Anomalous cadmium adsorption in flow interruption experiments. *Geoderma* **84**, 169-184.
- TRIVEDI, P. und L. AXE (2000): Modeling Cd and Zn sorption to hydrous metal oxides. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 2215 - 2223.
- USSLS UNITED STATES SALINITY LABORATORY STAFF (1969): Saline and alkali soils. USDA Handbook 60. Zitiert nach: BRUGGENWERTH und KAMPHORST (1979).
- UTERMANN, J. (1988): Ionenverlagerung in Lößböden – Modelle und Experimente. Diss. Universität Hannover, 128 S.
- VAN DER ZEE, S. E. A. T. M. und W. H. VAN RIEMSDIJK (1987): Transport of reactive solute in spatially variable soil systems. *Water Resour. Res.* **23**, 2059-2069.
- VAN GENUCHTEN, M. T. und P. J. WIERENGA (1976): Mass transfer studies in sorbing porous media: I. Analytical solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **40**, 473-480.
- VAN OLPHEN, H. (1977): An introduction to clay colloid chemistry. Wiley, New York, 336 S.
- VAN RIEMSDIJK, W. H. und F. A. M. HAAN (1981): Reaction of orthophosphate with a sandy soil at constant supersaturation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **45**, 261-266.
- VOEGELIN, A. und R. KRETZSCHMAR (2001): Competitive sorption and transport of Cd and Ni in soil columns: Application of a cation exchange

- equilibrium model. In: VOEGELIN, A. (2001): Competitive sorption and transport of heavy metals in soils. Diss. Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 37-53.
- VOEGELIN, A. und R. KRETZSCHMAR (2003): Modelling sorption and mobility of cadmium and zinc in soils with scaled exchange coefficients. *Europ. J. Soil Sci.* **54**, 387-400.
- VOEGELIN, A., A. SCHEINOST, A. C. BÜHLMANN und R. KRETZSCHMAR (2001b): Sorption and remobilization of Zn, Ni, Co, and Cd in an acidic soil: Column transport and XAS results. 83-97. In: VOEGELIN, A. (2001): Competitive sorption and transport of heavy metals in soils. Diss. Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.
- VOEGELIN, A., V. M. VULAVA und R. KRETZSCHMAR (2001a): Reaction-based model describing competitive sorption and transport of Cd, Zn, and Ni in an acidic soil. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 1651-1657.
- VOEGELIN, A., V. M. VULAVA, F. KUHNEN und R. KRETZSCHMAR (2000): Multicomponent transport of major cations predicted from binary adsorption experiments. *J. Contam. Hydrol.* **46**, 319-338.
- VULAVA, V. M. (1998): Cation competition in soil materials: Adsorption equilibria and transport. Diss. Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 132 S.
- VULAVA, V. M., R. KRETZSCHMAR, U. RUSCH, D. GROLIMUND, J. C. WESTALL und M. BORKOVEC (2000): Cation competition in a natural subsurface material: Modelling of sorption equilibria. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 2149-2155.
- WADA, K. und A. ABD-ELFATTAH (1979): Effects of cation exchange material on zinc adsorption by soils. *J. Soil Sci.* **30**, 281-290.
- WANG, W. Z., M. L. BRUSSEAU und J. F. ARTIOLA (1997): The use of calcium to facilitate desorption and removal of cadmium and nickel in subsurface soils. *J. Contam. Hydrol.* **25**, 319-338.
- WEBER, W. J. und K. T. LIU (1980): Determination of mass transport parameters for fixed-bed adsorbers. *Chem. Eng. Commun.* **6**, 49-60.
- WEBER, W. J. JR., P. M. MCGINLEY und L. E. KATZ (1991): Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Wat. Res.* **25**, 499-528.
- WEHRER, M. und K. U. TOTSCHKE (2003): Detection of non-equilibrium contaminant release in soil columns: Delineation of experimental conditions by numerical simulations. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* **166**, 475-483.
- WEIGAND, H., K. U. TOTSCHKE, I. KOGEL-KNABNER, E. ANNWEILER, H. H. RICHNOW und W. MICHAELIS (2002): Fate of anthracene in contaminated soil: Transport and biochemical transformation under unsaturated flow conditions. *Europ. J. Soil Sci.* **53**, 71-81.

- WELP, G. und G. W. BRÜMMER (1999): Extended Freundlich isotherms for metall sorption in soils: Relations to soil and metal parameters. *Proc. 5th. Intern. Conf. on the Biogeochem. of Trade Metals*, Wien 1999, 350-351.
- WERTH, C. J., S. A. MCMILLAN und H. J. CASTILLA (2000): Structural evaluation of slow desorbing sites in model and natural solids using temperature stepped desorption profiles. 1. Model development. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 2959-2965.
- WESSEL-BOTHE, S. (2002): Simultaner Transport von Ionen unterschiedlicher Matrixaffinität in Böden aus Löss unter Freilandbedingungen – Messung und Simulation. *Bonner Bodenk. Abh.* **38**, Diss. Univ. Bonn, 218 S.
- WU, S. und P. M. GSCHWEND (1986): Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soils. *Environ. Sci. Technol.* **20**, 717-725.
- ZASOSKI, R. G. und R. G. BURAU (1978): A technique for studying the kinetics of adsorption in suspensions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **42**, 372-374.
- ZHENG, Z. P., P. AAGAARD und G. D. BREEDVELD (2002a): Sorption and anaerobic biodegradation of soluble aromatic compounds during groundwater transport. 1. Laboratory column experiments. *Environ. Geol.* **41**, 922-932.
- ZHENG, Z. P., P. AAGAARD und G. D. BREEDVELD (2002b): Sorption and anaerobic biodegradation of soluble aromatic compounds during groundwater transport. 2. Computer modeling. *Environ. Geol.* **41**, 933-941.

7 Anhang

Tab. 25 Ergebnisse und geschätzte Standardabweichungen der Parameterschätzung zur Sorption und Diffusion von Zn^{2+} in Bodenproben aus dem Ap-Horizont einer Auenbraunerde (Eendenich) und dem AhBt-Horizont einer Parabraunerde (Frankenforst). Langmuir-, Freundlich- und erweiterte Freundlich-Isotherme beschreiben alternativ die Adsorption von Zn^{2+} an äußeren Oberflächen, für die Modellierung der Diffusion wird eine zylinderförmige Porenraumgeometrie angenommen. Zn^{2+} -Zugabekonzentrationen von 0.07 bis 0.75 $mmol \cdot L^{-1}$; Reaktionszeiten von 7 min bis 512 h

		K_L^* ; K_F^*	α_{Zn}^*	α_{Ca}^*	α_H^*	D_S^*	D_{eff}	σ_{Zn}
					(d^{-1})	$(cm^2 \cdot s^{-1})$	$(mmol \cdot L^{-1})$	
Ap, Eendenich (pH 5.1)								
Langmuir	2 $mmol \cdot L^{-1}$ Ca		0.26			$4.16 \cdot 10^{-5}$	$1.23 \cdot 10^{-21}$	0.0196
	10 $mmol \cdot L^{-1}$ Ca		0.11			$6.45 \cdot 10^{-5}$	$1.91 \cdot 10^{-21}$	0.0164
	50 $mmol \cdot L^{-1}$ Ca		0.01			$1.49 \cdot 10^{-4}$	$4.40 \cdot 10^{-21}$	0.0260
Freundlich	2 $mmol \cdot L^{-1}$ Ca		5.46	0.56		$1.58 \cdot 10^{-5}$	$4,69 \cdot 10^{-22}$	0.0058
	10 $mmol \cdot L^{-1}$ Ca		3.31	0.68		$3.72 \cdot 10^{-5}$	$1,10 \cdot 10^{-21}$	0.0055
	50 $mmol \cdot L^{-1}$ Ca		0.36	0.47		$8.98 \cdot 10^{-4}$	$2,66 \cdot 10^{-20}$	0.0126
Erw. Freundlich	2-50 $mmol \cdot L^{-1}$ Ca	23.92	0.83	-0.45	-0.35	$1.08 \cdot 10^{-4}$	$3.21 \cdot 10^{-21}$	0.0278
AhBt, Frankenforst (pH 4.5)								
Langmuir	2 $mmol \cdot L^{-1}$ Ca		0.14			$6.83 \cdot 10^{-6}$	$2.02 \cdot 10^{-22}$	0.0196
	10 $mmol \cdot L^{-1}$ Ca		0.06			$1.05 \cdot 10^{-9}$	$3.11 \cdot 10^{-25}$	0.0164
	50 $mmol \cdot L^{-1}$ Ca		0.01			$1.61 \cdot 10^{-4}$	$4.60 \cdot 10^{-21}$	0.0260
Freundlich	2 $mmol \cdot L^{-1}$ Ca		5.04	0.67		$1.79 \cdot 10^{-6}$	$5.29 \cdot 10^{-23}$	0.0127
	10 $mmol \cdot L^{-1}$ Ca		2.54	0.80		$5.40 \cdot 10^{-6}$	$1.60 \cdot 10^{-22}$	0.0202
	50 $mmol \cdot L^{-1}$ Ca		0.23	0.58		$1.30 \cdot 10^{-4}$	$3.86 \cdot 10^{-21}$	0.0115
Erw. Freundlich	2-50 $mmol \cdot L^{-1}$ Ca	16.60	0.81	-0.60	-0.19	$1.67 \cdot 10^{-5}$	$4.95 \cdot 10^{-23}$	0.0239

* : Schätzparameter

K_L : Langmuir-Koeffizient ($L \cdot mmol^{-1}$)

K_F : Freundlich-Koeffizient [$(mmol \cdot kg^{-1})(L \cdot mmol^{-1})^\alpha$]

$\alpha_{Zn}, \alpha_{Ca}, \alpha_H$: Freundlich-Exponenten

D_S : Scheinbarer Diffusionskoeffizient

D_{eff} : Effektiver Diffusionskoeffizient

Tab. 26 Ergebnisse und geschätzte Standardabweichungen der Parameterschätzung zur Sorption und Diffusion von Zn^{2+} in Bodenproben aus dem Bv-Horizont einer Auenbraunerde (Endenich). Langmuir-, Freundlich- und erweiterte Freundlich-Isotherme beschreiben alternativ die Adsorption von Zn^{2+} an äußeren Oberflächen, für die Modellierung der Diffusion wird eine zylinderförmige Porenraumgeometrie angenommen (Zn^{2+} -Zugabekonzentrationen: 0.08 und 0.31 $mmol \cdot L^{-1}$ in 2 mM Mg^{2+} -Lösung)

	K_L^* ; K_F^*	α_{Zn}^*	α_{MgCa}^*	D_S^* (d^{-1})	D_{eff} ($cm^2 \cdot s^{-1}$)	σ_{Zn} ($mmol \cdot L^{-1}$)
Bv, Endenich (pH 5.8)						
Langmuir	0.60			$1.60 \cdot 10^{-4}$	$4.74 \cdot 10^{-21}$	0.0085
Freundlich	24.79	0.79		$7.65 \cdot 10^{-5}$	$2.27 \cdot 10^{-21}$	0.0087
Erw. Freundlich	40.08	0.79	-0.79	$1.25 \cdot 10^{-4}$	$3.70 \cdot 10^{-21}$	0.0085

- * : Schätzparameter
 K_L : Langmuir-Koeffizient ($L \cdot mmol^{-1}$)
 K_F : Freundlich-Koeffizient [$(mmol \cdot kg^{-1}) \cdot (L \cdot mmol^{-1})^\alpha$]
 $\alpha_{Zn}, \alpha_{MgCa}$: Freundlich-Exponenten
 D_S : Scheinbarer Diffusionskoeffizient
 D_{eff} : Effektiver Diffusionskoeffizient

Tab. 27 Ergebnisse und geschätzte Standardabweichungen der Parameterschätzung zur Sorption und Diffusion von K^+ in Bodenproben aus dem Ap- und Bv-Horizont einer Auenbraunerde (Endenich). Langmuir-, Freundlich- und erweiterte Freundlich-Isotherme beschreiben alternativ die Adsorption von K^+ an äußeren Oberflächen, für die Modellierung der Diffusion wird eine zylinderförmige Porenraumgeometrie angenommen. Die verwendeten Datensätze umfassen alle K^+ - und Ca^{2+} -Konzentrationen (0 bis $0.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ K^+ in 2 bis 50 mM Ca^{2+} -Lösung) sowie elf Reaktionszeiten (7 min bis 504 h)

		$K_L^*;K_F^*$	α_K^*	α_{Ca}^*	D_S^* (d^{-1})	D_{eff} ($cm^2\cdot s^{-1}$)	σ_K ($mmol\cdot L^{-1}$)
Ap, Endenich (pH 5.1)							
Langmuir	2 $mmol\cdot L^{-1}$ Ca	0.09			$2.73\cdot 10^{-5}$	$3.14\cdot 10^{-19}$	0.0181
	10 $mmol\cdot L^{-1}$ Ca	0.05			$1.11\cdot 10^{-5}$	$1.27\cdot 10^{-19}$	0.0192
	50 $mmol\cdot L^{-1}$ Ca	0.04			$3.48\cdot 10^{-5}$	$4.00\cdot 10^{-19}$	0.0247
Freundlich	2 $mmol\cdot L^{-1}$ Ca	3.48	0.89		$3.22\cdot 10^{-5}$	$3.70\cdot 10^{-19}$	0.0175
	10 $mmol\cdot L^{-1}$ Ca	1.74	0.81		$2.00\cdot 10^{-5}$	$2.30\cdot 10^{-19}$	0.0182
	50 $mmol\cdot L^{-1}$ Ca	1.59	0.91		$3.43\cdot 10^{-5}$	$3.94\cdot 10^{-19}$	0.0247
Erw. Freundlich	2-50 $mmol\cdot L^{-1}$ Ca	3.75	0.90	-0.22	$1.38\cdot 10^{-5}$	$1.58\cdot 10^{-19}$	0.0231
Bv, Endenich (pH 5.8)							
Langmuir	2 $mmol\cdot L^{-1}$ Ca	0.14			$3.54\cdot 10^{-5}$	$4.07\cdot 10^{-19}$	0.0325
	10 $mmol\cdot L^{-1}$ Ca	0.09			$3.30\cdot 10^{-5}$	$3.79\cdot 10^{-19}$	0.0322
	50 $mmol\cdot L^{-1}$ Ca	0.04			$3.82\cdot 10^{-5}$	$4.39\cdot 10^{-19}$	0.0332
Freundlich	2 $mmol\cdot L^{-1}$ Ca	6.14	0.95		$3.52\cdot 10^{-5}$	$4.04\cdot 10^{-19}$	0.0327
	10 $mmol\cdot L^{-1}$ Ca	4.12	1.05		$3.02\cdot 10^{-5}$	$3.47\cdot 10^{-19}$	0.0322
	50 $mmol\cdot L^{-1}$ Ca	1.76	1.06		$3.06\cdot 10^{-5}$	$3.51\cdot 10^{-19}$	0.0330
Erw. Freundlich	2-50 $mmol\cdot L^{-1}$ Ca	8.58	0.97	-0.40	$3.19\cdot 10^{-5}$	$3.66\cdot 10^{-19}$	0.0347

* : Schätzparameter

K_L : Langmuir-Koeffizient ($L \text{ mmol}^{-1}$)

K_F : Freundlich-Koeffizient [$(mmol \text{ kg}^{-1})(L \text{ mmol}^{-1})^\alpha$]

α_K, α_{Ca} : Freundlich-Exponenten

D_S : Scheinbarer Diffusionskoeffizient

D_{eff} : Effektiver Diffusionskoeffizient

Tab. 28 Sorptions- und Diffusionsparameter der verwendeten Modelle (Vanselow-, Gaines-Thomas- bzw. erweiterte Gaines-Thomas-Isotherme, Diffusion in Zylinder) sowie geschätzte Standardabweichung der Meßwerte auf Basis der gesamten Modellvorhersage des K^+ - Ca^{2+} -Transportes bzw. nur des Hintauschs (in Klammern) von K^+ und Ca^{2+} , Ap Eendenich; Erläuterungen zu den Modellen auf S. 144f. und 182ff.

Vanselow		Modell 1	Modell 2a	Modell 2b	Modell 3	Modell 4
	K_{KCa} ($L mol^{-1}$)	124.9	140.1	30.0*	124.9	150.1
	D_S (d^{-1})	$3.4 \cdot 10^{-6}$	$3.1 \cdot 10^{-5}$	$2.6 \cdot 10^{-4}$ *	$3.1 \cdot 10^{-5}$	0
W2	σ_K (mmol)	0.037 (0.013)	0.039 (0.010)	0.015 (0.010)	0.036 (0.012)	0.040 (0.018)
	σ_{Ca} (mmol)	0.040 (0.034)	0.045 (0.044)	0.039 (0.044)	0.044 (0.045)	0.043 (0.033)
W1	σ_K (mmol)	0.025 (0.026)	0.021 (0.022)	0.023 (0.022)	0.020 (0.023)	0.025 (0.019)
	σ_{Ca} (mmol)	0.026 (0.023)	0.024 (0.022)	0.025 (0.022)	0.025 (0.023)	0.030 (0.027)
X1	σ_K (mmol)	0.047 (0.031)	0.043 (0.023)	0.029 (0.023)	0.043 (0.027)	0.049 (0.027)
	σ_{Ca} (mmol)	0.408 (0.364)	0.410 (0.366)	0.413 (0.366)	0.408 (0.364)	0.405 (0.361)
X3	σ_K (mmol)	0.044 (0.048)	0.039 (0.044)	0.042 (0.044)	0.041 (0.046)	0.043 (0.046)
	σ_{Ca} (mmol)	0.838 (0.971)	0.838 (0.972)	0.848 (0.972)	0.838 (0.972)	0.835 (0.972)

* nur Desorptionsast; für den Adsorptionsast der Durchbruchskurve werden die Parameter von Modell 2a verwendet

Tab. 28 (Fortsetzung)

Gaines-Thomas		Modell 1	Modell 2a	Modell 2b	Modell 3	Modell 4
	$K_{KCa} (L mol^{-1})$	31.6	41.1	3.0*	31.6	62.5
	$D_S (d^{-1})$	$3.3 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$7.0 \cdot 10^{-4*}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	0
W2	$\sigma_K (mmol)$	0.043 (0.024)	0.042 (0.09)	0.016 (0.009)	0.080 (0.044)	0.054 (0.018)
	$\sigma_{Ca} (mmol)$	0.039 (0.034)	0.044 (0.042)	0.034 (0.042)	0.050 (0.061)	0.042 (0.037)
W1	$\sigma_K (mmol)$	0.024 (0.024)	0.021 (0.018)	0.032 (0.018)	0.070 (0.048)	0.064 (0.055)
	$\sigma_{Ca} (mmol)$	0.026 (0.024)	0.029 (0.0272)	0.030 (0.027)	0.024 (0.025)	0.048 (0.049)
X1	$\sigma_K (mmol)$	0.047 (0.031)	0.045 (0.021)	0.023 (0.021)	0.041 (0.022)	0.073 (0.059)
	$\sigma_{Ca} (mmol)$	0.408 (0.364)	0.404 (0.360)	0.412 (0.360)	0.410 (0.367)	0.402 (0.367)
X3	$\sigma_K (mmol)$	0.044 (0.048)	0.038 (0.043)	0.042 (0.043)	0.029 (0.038)	0.042 (0.045)
	$\sigma_{Ca} (mmol)$	0.835 (0.962)	0.835 (0.962)	0.835 (0.962)	0.836 (0.962)	0.835 (0.962)
Erw. Gaines-Thomas		Modell 1	Modell 2a	Modell 2b	Modell 3	Modell 4
	$K_{KCa} (L mol^{-1})$	15.2	29.7	3.1*	15.2	58.9
	$L_T (mmol_c kg^{-1})$	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41
	$D_S (d^{-1})$	$5.5 \cdot 10^{-6}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$2.4 \cdot 10^{-4*}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	0
W2	$\sigma_K (mmol)$	0.039 (0.031)	0.038 (0.008)	0.014 (0.008)	0.033 (0.025)	0.087 (0.065)
	$\sigma_{Ca} (mmol)$	0.040 (0.040)	0.047 (0.048)	0.039 (0.048)	0.043 (0.046)	0.065 (0.064)
W1	$\sigma_K (mmol)$	0.025 (0.028)	0.017 (0.014)	0.026 (0.014)	0.041 (0.042)	0.064 (0.055)
	$\sigma_{Ca} (mmol)$	0.026 (0.025)	0.032 (0.031)	0.030 (0.031)	0.024 (0.024)	0.048 (0.049)
X1	$\sigma_K (mmol)$	0.042 (0.025)	0.042 (0.018)	0.025 (0.018)	0.040 (0.022)	0.088 (0.076)
	$\sigma_{Ca} (mmol)$	0.396 (0.351)	0.393 (0.348)	0.398 (0.348)	0.396 (0.352)	0.387 (0.356)
X3	$\sigma_K (mmol)$	0.039 (0.043)	0.033 (0.036)	0.033 (0.036)	0.038 (0.042)	0.112 (0.079)
	$\sigma_{Ca} (mmol)$	0.835 (0.962)	0.835 (0.962)	0.835 (0.962)	0.835 (0.962)	0.835 (0.960)

* nur Desorptionsast; für den Adsorptionsast der Durchbruchkurve werden die Parameter von Modell 2a verwendet

Tab. 29 Sorptions- und Diffusionsparameter der verwendeten Modelle (Vanselow-, Gaines-Thomas- bzw. erweiterte Gaines-Thomas-Isotherme, Diffusion in Zylinder) sowie geschätzte Standardabweichung der Meßwerte auf Basis der gesamten Modellvorhersage des K^+ - Ca^{2+} -Transportes bzw. nur des Hintauschs (in Klammern) von K^+ und Ca^{2+} , Bv Eendenich; Erläuterungen zu den Modellen auf S. 144f. und 182ff.

Vanselow		Modell 1	Modell 2a	Modell 2b	Modell 3	Modell 4
	$K_{KCa} (L mol^{-1})$	408.2	550.6	65.1*	408.2	510.7
	$D_S (d^{-1})$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$5.9 \cdot 10^{-6}$	$9.0 \cdot 10^{-5*}$	$5.9 \cdot 10^{-6}$	0
W4	$\sigma_K (mmol)$	0.058 (0.038)	0.065 (0.021)	0.019 (0.021)	0.057 (0.042)	0.061 (0.028)
	$\sigma_{Ca} (mmol)$	0.042 (0.024)	0.049 (0.026)	0.037 (0.026)	0.044 (0.024)	0.052 (0.025)
X2	$\sigma_K (mmol)$	0.045 (0.035)	0.053 (0.042)	0.036 (0.042)	0.049 (0.040)	0.054 (0.046)
	$\sigma_{Ca} (mmol)$	0.175 (0.180)	0.174 (0.185)	0.185 (0.185)	0.175 (0.181)	0.175 (0.182)
X4	$\sigma_K (mmol)$	0.034 (0.012)	0.037 (0.013)	0.024 (0.013)	0.034 (0.013)	0.036 (0.015)
	$\sigma_{Ca} (mmol)$	0.630 (0.524)	0.628 (0.524)	0.633 (0.524)	0.630 (0.524)	0.628 (0.524)

* nur Desorptionsast; für den Adsorptionsast der Durchbruchkurve werden die Parameter von Modell 2a verwendet

Tab. 29 (Fortsetzung)

Gaines-Thomas		Modell 1	Modell 2a	Modell 2b	Modell 3	Modell 4
	$K_{KCa} (L mol^{-1})$	105.2	150.5	5.5*	105.2	178.7
	$D_S (d^{-1})$	$1.9 \cdot 10^{-5}$	$5.9 \cdot 10^{-6}$	$5.0 \cdot 10^{-4*}$	$5.9 \cdot 10^{-6}$	0
W4	$\sigma_K (mmol)$	0.057 (0.039)	0.065 (0.020)	0.027 (0.020)	0.115 (0.072)	0.071 (0.022)
	$\sigma_{Ca} (mmol)$	0.041 (0.025)	0.049 (0.027)	0.038 (0.027)	0.035 (0.031)	0.059 (0.034)
X2	$\sigma_K (mmol)$	0.045 (0.036)	0.054 (0.043)	0.038 (0.043)	0.052 (0.031)	0.095 (0.058)
	$\sigma_{Ca} (mmol)$	0.175 (0.181)	0.174 (0.186)	0.187 (0.186)	0.175 (0.176)	0.178 (0.187)
X4	$\sigma_K (mmol)$	0.034 (0.012)	0.038 (0.014)	0.031 (0.014)	0.038 (0.010)	0.135 (0.055)
	$\sigma_{Ca} (mmol)$	0.630 (0.524)	0.627 (0.524)	0.630 (0.524)	0.630 (0.525)	0.628 (0.524)
Erw. Gaines-Thomas		Modell 1	Modell 2a	Modell 2b	Modell 3	Modell 4
	$K_{KCa} (L mol^{-1})$	62.0	95.1	14.1*	62.0	139.8
	$L_T (mmol_c kg^{-1})$	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37
	$D_S (d^{-1})$	$2.6 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$6.1 \cdot 10^{-5*}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	0
W4	$\sigma_K (mmol)$	0.056 (0.060)	0.054 (0.027)	0.022 (0.027)	0.061 (0.068)	0.068 (0.024)
	$\sigma_{Ca} (mmol)$	0.039 (0.031)	0.043 (0.025)	0.035 (0.025)	0.041 (0.032)	0.057 (0.036)
X2	$\sigma_K (mmol)$	0.042 (0.044)	0.051 (0.051)	0.036 (0.051)	0.045 (0.048)	0.102 (0.067)
	$\sigma_{Ca} (mmol)$	0.176 (0.185)	0.175 (0.191)	0.183 (0.191)	0.176 (0.186)	0.179 (0.192)
X4	$\sigma_K (mmol)$	0.035 (0.013)	0.040 (0.016)	0.029 (0.016)	0.035 (0.014)	0.139 (0.057)
	$\sigma_{Ca} (mmol)$	0.625 (0.523)	0.623 (0.523)	0.631 (0.523)	0.630 (0.524)	0.634 (0.528)

* nur Desorptionsast; für den Adsorptionsast der Durchbruchkurve werden die Parameter von Modell 2a verwendet

Tab. 30 Zn^{2+} - und Ca^{2+} -Lösungskonzentrationen $c_{t,Zn}$, $c_{t,Ca}$ zum Zeitpunkt t des Batchversuchs bei verschiedenen Startkonzentrationen C_{Zn} , C_{Ca} (vgl. Gl. 2.40, S. 22); Ap, Eendenich

		Reaktionszeit (d)									
0		0.005		0.021		0.083		0.333		1.333	
C_{Zn} (mmol L ⁻¹)	C_{Ca} (mmol L ⁻¹)	$C_{1,Zn}$	$C_{1,Ca}$	$C_{2,Zn}$	$C_{2,Ca}$	$C_{3,Zn}$	$C_{3,Ca}$ (mmol L ⁻¹)	$C_{4,Zn}$	$C_{4,Ca}$	$C_{5,Zn}$	$C_{5,Ca}$
0.072	6.59	0.011	2.04	0.011	2.03	0.007	1.99	0.006	2.07	0.004	2.10
0.072	6.59	0.012	2.07	0.011	2.03	0.008	2.04	0.006	2.02	0.005	1.97
0.138	6.59	0.028	2.00	0.023	2.09	0.022	2.22	0.016	2.17	0.015	2.09
0.138	6.59	0.027	2.01	0.024	2.05	0.023	2.18	0.016	2.13	0.016	2.10
0.271	6.59	0.059	2.15	0.057	2.22	0.054	2.49	0.044	2.24	0.043	2.30
0.271	6.59	0.058	2.13	0.059	2.22	0.056	2.50	0.043	2.20	0.040	2.17
0.528	6.59	0.147	2.41	0.140	2.44	0.139	2.52	0.121	2.47	0.126	2.65
0.528	6.59	0.150	2.45	0.139	2.43	0.139	2.57	0.125	2.51	0.116	2.48
0.754	6.59	0.260	2.61	0.250	2.67	0.241	2.41	0.225	2.66	0.209	2.66
0.754	6.59	0.252	2.52	0.260	2.60	0.234	2.38	0.222	2.64	0.207	2.65
0.069	14.59	0.026	9.93	0.026	10.36	0.022	10.10	*	*	*	*
0.069	14.59	0.025	10.00	0.025	10.65	0.021	9.76	0.020	10.20	*	*
0.141	14.59	0.059	10.16	0.055	10.57	0.051	9.86	0.048	10.43	*	*
0.141	14.59	0.058	9.83	0.054	10.56	0.051	10.03	0.046	10.28	*	*
0.284	14.59	0.125	9.97	0.124	10.67	0.119	10.32	0.112	10.56	*	*
0.284	14.59	0.128	9.87	0.123	10.49	0.117	10.22	0.107	10.44	*	*
0.576	14.59	0.280	10.14	0.283	10.62	0.269	10.58	0.258	10.91	*	*
0.576	14.59	0.280	10.00	0.284	10.76	*	*	0.257	10.73	*	*
0.709	14.59	0.374	10.01	0.367	10.83	0.357	10.28	0.340	10.64	*	*
0.709	14.59	0.374	10.11	0.362	11.00	0.354	10.42	0.330	10.66	*	*
0.077	54.59	0.061	52.71	0.064	52.35	0.048	49.34	0.052	49.18	0.041	49.72
0.077	54.59	0.062	53.47	0.056	51.03	0.049	49.37	0.048	49.44	0.042	49.30
0.153	54.59	0.132	53.97	0.120	51.34	0.112	49.39	0.111	49.08	0.092	48.97
0.153	54.59	0.128	54.55	0.119	50.01	0.112	48.85	0.109	48.54	0.092	49.66
0.297	54.59	0.263	53.71	0.264	49.73	0.241	47.43	0.230	49.24	0.209	50.19
0.297	54.59	0.264	54.55	0.258	51.36	0.238	48.37	0.229	49.54	0.208	49.95
0.603	54.59	0.543	54.77	0.534	53.33	0.517	49.30	0.507	49.94	0.469	50.43
0.603	54.59	0.545	54.16	0.532	52.00	0.518	49.87	0.508	49.82	0.458	49.64
0.746	54.59	0.679	54.31	0.671	52.54	0.653	49.68	0.645	49.66	0.593	48.60
0.746	54.59	0.685	52.98	0.677	51.68	0.663	49.39	0.650	49.32	0.609	49.24

Tab. 30 (Fortsetzung)

		Reaktionszeit (d)			
0		5.333		21.333	
C_{Zn}	C_{Ca}	$C_{6,Zn}$	$C_{6,Ca}$	$C_{7,Zn}$	$C_{7,Ca}$
(mmol L ⁻¹)		(mmol L ⁻¹)			
0.072	6.59	0.003	2.054	0.004	1.99
0.072	6.59	0.003	2.04	0.003	2.06
0.138	6.59	0.011	2.08	0.005	2.10
0.138	6.59	0.012	2.20	0.005	2.12
0.271	6.59	0.033	2.25	0.016	2.14
0.271	6.59	0.035	2.25	0.016	2.12
0.528	6.59	0.098	2.46	0.054	2.39
0.528	6.59	0.103	2.49	0.054	2.49
0.754	6.59	0.181	2.75	0.128	2.84
0.754	6.59	0.177	2.67	0.130	2.77
0.069	14.59	0.011	9.45	0.005	8.72
0.069	14.59	0.011	9.53	0.005	9.16
0.141	14.59	0.030	9.52	0.016	9.46
0.141	14.59	0.030	9.44	0.016	9.56
0.284	14.59	0.080	9.77	0.042	8.89
0.284	14.59	0.080	9.75	0.048	9.59
0.576	14.59	0.199	9.95	0.143	9.41
0.576	14.59	0.202	9.62	0.143	9.29
0.709	14.59	0.274	10.02	0.194	9.31
0.709	14.59	0.267	9.66	0.202	9.59
0.077	54.59	0.035	50.21	0.016	46.47
0.077	54.59	0.034	49.88	0.015	47.53
0.153	54.59	0.078	49.47	0.043	48.11
0.153	54.59	0.078	49.04	0.040	47.51
0.297	54.59	0.180	50.88	0.103	47.92
0.297	54.59	*	*	0.104	46.21
0.603	54.59	0.433	49.47	0.285	49.62
0.603	54.59	0.429	49.04	0.269	47.52
0.746	54.59	0.564	49.09	0.389	46.72
0.746	54.59	0.576	48.66	0.411	49.80

Tab. 31 Zn^{2+} - und Ca^{2+} -Lösungskonzentrationen $c_{t,Zn}$, $c_{t,Ca}$ zum Zeitpunkt t des Batchversuchs bei Startkonzentrationen C_{Zn} , C_{Ca} (vgl. Gl. 2.42, S. 22); AhBt, Frankenforst

		Reaktionszeit (d)			
0		0.005		0.021	
C_{Zn}	C_{Ca}	$C_{1,Zn}$	$C_{1,Ca}$	$C_{2,Zn}$	$C_{2,Ca}$
(mmol L ⁻¹)		(mmol L ⁻¹)			
0.072	8.22	0.021	2.01	0.017	2.01
0.072	8.22	0.020	2.02	0.017	2.03
0.138	8.22	0.044	2.05	0.035	1.98
0.138	8.22	0.045	2.08	0.034	1.96
0.271	8.22	0.095	2.18	0.074	2.15
0.271	8.22	0.101	2.18	0.076	2.24
0.528	8.22	0.212	2.39	0.175	2.45
0.528	8.22	0.193	2.37	0.174	2.37
0.754	8.22	0.345	2.57	0.297	2.59
0.754	8.22	0.341	2.55	0.298	2.54
0.069	16.22	0.046	10.10	0.038	10.47
0.069	16.22	0.045	10.25	0.040	10.46
0.141	16.22	0.093	10.08	0.079	10.56
0.141	16.22	0.094	10.38	0.078	10.56
0.284	16.22	0.189	10.38	0.164	10.61
0.284	16.22	0.188	10.56	0.167	10.62
0.576	16.22	0.377	10.47	0.348	10.60
0.576	16.22	0.389	10.04	0.347	10.84
0.709	16.22	0.496	10.09	0.439	10.68
0.709	16.22	0.503	10.21	0.451	10.71
0.077	56.22	0.066	54.30	0.066	48.57
0.077	56.22	0.066	54.11	0.062	48.04
0.153	56.22	0.141	53.97	0.132	48.26
0.153	56.22	0.140	54.55	0.134	47.72
0.297	56.22	0.283	53.71	0.271	48.38
0.297	56.22	0.284	54.47	0.268	48.24
0.603	56.22	0.586	54.78	0.548	48.38
0.603	56.22	0.584	54.16	0.550	48.76
0.746	56.22	0.726	54.31	0.680	47.71
0.746	56.22	0.721	52.99	0.684	48.51

Tab. 31 (Fortsetzung)

		Reaktionszeit (d)							
0		0.083		0.333		1.333		21.333	
C_{Zn}	C_{Ca}	$C_{3,Zn}$	$C_{3,Ca}$	$C_{4,Zn}$	$C_{4,Ca}$	$C_{5,Zn}$	$C_{5,Ca}$	$C_{6,Zn}$	$C_{6,Ca}$
$(mmol L^{-1})$		$(mmol L^{-1})$							
0.072	6.59	0.016	2.00	0.016	1.95	0.015	1.99	0.012	2.01
0.072	6.59	0.015	1.98	0.015	2.02	0.015	1.99	0.011	1.98
0.138	6.59	*	*	0.032	1.99	0.031	2.02	0.025	2.06
0.138	6.59	0.033	2.08	0.032	2.06	0.031	2.05	0.025	2.11
0.271	6.59	0.073	2.18	0.072	2.11	0.069	2.18	0.055	2.14
0.271	6.59	0.072	2.06	0.071	2.11	0.067	2.13	0.055	2.09
0.528	6.59	0.164	2.28	0.163	2.30	0.159	2.34	0.139	2.38
0.528	6.59	0.166	2.28	0.163	2.32	0.162	2.40	0.141	2.39
0.754	6.59	0.272	2.43	0.273	2.46	0.266	2.54	0.231	2.51
0.754	6.59	0.272	2.48	0.272	2.47	0.272	2.53	0.240	2.59
0.069	14.59	0.036	10.22	0.035	10.33	0.030	9.91	0.025	9.24
0.069	14.59	0.036	10.25	0.034	10.56	0.030	9.97	0.023	9.14
0.141	14.59	0.075	10.38	0.074	10.47	0.063	9.68	0.053	9.88
0.141	14.59	0.074	10.19	0.073	10.66	0.063	10.10	0.060	9.56
0.284	14.59	0.156	10.65	0.154	10.50	0.138	10.02	0.118	9.76
0.284	14.59	0.151	10.40	0.150	10.61	0.139	10.25	0.118	9.69
0.576	14.59	0.326	10.73	0.318	10.66	0.303	10.62	0.293	9.57
0.576	14.59	0.320	10.37	0.317	10.57	0.294	10.44	0.309	9.68
0.709	14.59	0.418	10.84	0.409	10.76	0.398	11.64	0.394	9.99
0.709	14.59	0.404	10.47	0.406	10.58	0.395	11.32	0.385	9.54
0.077	54.59	0.061	49.14	0.058	52.54	0.055	49.40	0.055	51.69
0.077	54.59	0.061	48.66	0.059	53.74	0.054	51.19	0.044	50.58
0.153	54.59	0.132	48.67	0.124	54.97	0.121	50.08	0.108	48.10
0.153	54.59	0.132	48.51	0.125	54.24	0.122	50.58	0.109	47.94
0.297	54.59	0.269	48.59	0.260	54.12	0.246	50.88	0.263	54.01
0.297	54.59	0.268	48.54	*	*	0.244	50.37	0.241	48.60
0.603	54.59	0.556	48.84	0.565	54.72	0.524	49.47	0.494	47.67
0.603	54.59	0.562	48.76	0.544	54.47	0.520	49.04	0.494	48.46
0.746	54.59	0.702	48.89	0.676	53.89	0.660	49.09	0.644	51.47
0.746	54.59	0.694	48.61	0.666	53.17	0.658	48.66	0.620	47.25

Tab. 32 Zn^{2+} - und $(MgCa)^{2+}$ -Lösungskonzentrationen $c_{t,Zn}$, $c_{t,MgCa}$ zum Zeitpunkt t des Batchversuchs bei verschiedenen Startkonzentrationen C_{Zn} , C_{MgCa} (vgl. Gl. 2.40, S. 22), Bv Eendenich

Reaktionszeit (d)									
0		0.003		0.010		0.021		0.042	
C_{Zn}	C_{MgCa}	$c_{1,Zn}$	$c_{1,MgCa}$	$c_{2,Zn}$	$c_{2,MgCa}$	$c_{3,Zn}$	$c_{3,MgCa}$	$c_{4,Zn}$	$c_{4,MgCa}$
$(mmol L^{-1})$		$(mmol L^{-1})$							
0.077	6.622	0.004	1.76	0.003	1.67	0.002	1.77	0.003	1.87
0.077	6.622	0.004	1.80	0.002	1.67	0.002	1.72	0.002	1.91
0.077	6.622	0.004	1.67	*	*	0.030	1.93	*	*
0.077	6.622	0.004	1.69	*	*	0.003	1.71	*	*
0.306	6.622	0.035	2.02	*	*	0.023	2.05	*	*
0.306	6.622	0.032	2.05	*	*	0.022	1.92	*	*
0.306	6.622	0.030	1.96	*	*	0.022	1.93	*	*
0.306	6.622	0.030	1.72	*	*	0.022	1.91	*	*

Reaktionszeit (d)									
0		0.083		0.333		1		1.333	
C_{Zn}	C_{MgCa}	$c_{5,Zn}$	$c_{5,MgCa}$	$c_{6,Zn}$	$c_{6,MgCa}$	$c_{7,Zn}$	$c_{7,MgCa}$	$c_{8,Zn}$	$c_{8,MgCa}$
$(mmol L^{-1})$		$(mmol L^{-1})$							
0.077	6.622	0.002	1.76	0.002	1.92	0.001	1.64	0.001	1.92
0.077	6.622	0.002	1.67	0.002	1.80	0.001	1.70	0.001	1.83
0.077	6.622	*	*	*	*	0.001	1.79	*	*
0.077	6.622	*	*	*	*	0.002	1.78	*	*
0.306	6.622	0.018	1.90	0.018	2.02	0.015	1.88	0.012	1.98
0.306	6.622	0.018	1.85	0.018	2.06	0.014	1.88	0.014	2.11
0.306	6.622	*	*	*	*	0.017	1.93	*	*
0.306	6.622	*	*	*	*	0.016	1.95	*	*

Reaktionszeit (d)							
0		3		11		21	
$C_{0,Zn}$	$C_{0,MgCa}$	$c_{9,Zn}$	$c_{9,MgCa}$	$c_{10,Zn}$	$c_{10,MgCa}$	$c_{11,Zn}$	$c_{11,MgCa}$
$(mmol L^{-1})$		$(mmol L^{-1})$					
0.077	6.622	0.001	1.77	0.001	1.88	0.001	2.08
0.077	6.622	0.001	1.81	0.001	1.93	0.001	2.03
0.077	6.622	*	*	*	*	0.001	1.98
0.077	6.622	*	*	*	*	0.001	1.98
0.306	6.622	0.014	1.99	0.011	2.09	0.011	2.08
0.306	6.622	0.013	2.09	0.011	2.10	0.011	2.19
0.306	6.622	*	*	*	*	0.010	2.09
0.306	6.622	*	*	*	*	0.010	2.06

Tab. 33 K^+ - und Ca^{2+} -Lösungskonzentrationen $c_{t,K}$, $c_{t,Ca}$ zum Zeitpunkt t des Batchversuchs bei verschiedenen Startkonzentrationen C_K , C_{Ca} (vgl. Gl. 2.40, S. 22) und Reaktionszeiten, Ap Enderich

		Reaktionszeit (d)									
0		0.005		0.021		0.042		0.083		0.333	
C_K (mmol L ⁻¹)	C_{Ca} (mmol L ⁻¹)	$c_{1,K}$	$c_{1,Ca}$	$c_{2,K}$	$c_{2,Ca}$	$c_{3,K}$	$c_{3,Ca}$ (mmol L ⁻¹)	$c_{4,K}$	$c_{4,Ca}$	$c_{5,K}$	$c_{5,Ca}$
0.000	6.59	0.010	1.96	0.014	2.02	0.021	1.95	0.022	1.97	0.026	1.92
0.000	6.59	0.008	1.93	0.014	1.96	0.021	1.89	0.024	1.96	0.030	1.93
0.005	6.59	0.013	1.74	0.010	1.97	0.008	1.99	0.011	2.06	0.014	2.17
0.005	6.59	0.012	2.04	0.016	2.03	0.010	2.05	0.009	2.07	0.010	2.11
0.005	6.59	0.010	1.70	*	*	*	*	0.013	1.96	*	*
0.005	6.59	0.010	2.27	*	*	*	*	0.019	2.06	*	*
0.026	6.59	0.019	1.83	*	*	*	*	0.018	1.82	*	*
0.026	6.59	0.024	1.90	*	*	*	*	0.017	1.89	*	*
0.102	6.59	0.054	1.76	*	*	*	*	0.057	1.64	*	*
0.102	6.59	0.065	2.05	*	*	*	*	0.052	1.67	*	*
0.205	6.59	0.119	1.87	0.096	2.08	0.090	1.93	0.088	1.99	0.088	2.11
0.205	6.59	0.126	1.98	0.089	2.14	0.090	2.20	0.090	2.15	0.094	2.21
0.205	6.59	0.115	2.09	*	*	*	*	*	*	*	*
0.205	6.59	0.110	1.99	*	*	*	*	*	*	*	*
0.205	6.59	0.118	2.14	*	*	*	*	0.109	1.69	*	*
0.205	6.59	0.124	2.23	*	*	*	*	0.106	1.82	*	*
0.409	6.59	0.239	1.83	*	*	*	*	0.213	1.60	*	*
0.409	6.59	0.228	1.81	*	*	*	*	0.219	1.67	*	*
0.818	6.59	0.486	1.92	0.446	2.02	0.442	2.14	0.437	2.10	0.452	2.12
0.818	6.59	0.483	1.81	0.449	2.11	0.442	2.12	0.449	2.14	0.435	2.11
0.000	14.59	0.007	9.48	0.012	9.16	0.015	9.73	0.024	9.02	0.027	9.18
0.000	14.59	0.007	9.60	0.011	9.42	0.012	9.36	0.023	9.08	0.018	8.99
0.005	14.59	0.015	9.83	0.010	10.14	0.013	9.65	0.011	10.41	0.021	9.68
0.005	14.59	0.016	9.73	0.011	10.38	0.010	10.41	0.010	10.10	0.022	9.67
0.026	14.59	0.023	9.67	*	*	*	*	0.024	9.34	*	*
0.026	14.59	0.023	9.60	*	*	*	*	0.025	9.24	*	*
0.102	14.59	0.064	9.77	*	*	*	*	0.073	9.37	*	*
0.102	14.59	0.066	9.67	*	*	*	*	0.065	9.41	*	*
0.205	14.59	0.134	9.72	0.125	10.70	0.117	9.94	0.126	10.94	0.124	10.08
0.205	14.59	0.133	9.55	0.127	10.33	0.127	10.40	0.125	10.72	0.119	10.24
0.409	14.59	0.291	9.63	*	*	*	*	0.276	9.57	*	*
0.409	14.59	*	*	*	*	*	*	0.276	9.47	*	*
0.818	14.59	0.621	9.71	0.572	9.77	0.545	10.21	0.553	10.55	0.541	10.05
0.818	14.59	0.607	9.78	0.584	9.38	0.566	9.66	0.552	9.59	0.571	9.85
0.000	54.59	0.021	45.43	0.028	44.78	0.026	44.09	0.030	43.77	0.032	40.90
0.000	54.59	0.022	48.25	0.025	44.46	0.027	44.10	0.032	41.88	0.031	41.95
0.005	54.59	0.030	48.34	0.031	51.36	0.033	51.45	0.024	52.49	0.030	50.56
0.005	54.59	0.026	48.04	0.028	50.20	0.027	48.70	0.029	51.30	0.031	51.47
0.026	54.59	0.034	48.66	*	*	*	*	0.041	51.06	*	*
0.026	54.59	0.031	48.30	*	*	*	*	0.037	50.83	*	*
0.102	54.59	0.091	49.34	*	*	*	*	0.091	50.96	*	*
0.102	54.59	0.086	47.67	*	*	*	*	0.087	51.34	*	*
0.205	54.59	0.158	48.64	0.159	50.24	0.154	53.41	0.150	52.84	0.160	51.98
0.205	54.59	0.166	49.97	0.156	52.21	0.152	51.07	0.154	51.89	0.153	52.06
0.205	54.59	0.179	53.16	*	*	*	*	0.160	50.54	*	*
0.205	54.59	0.186	53.44	*	*	*	*	0.163	51.43	*	*
0.409	54.59	0.342	50.55	*	*	*	*	0.328	50.55	*	*
0.409	54.59	0.336	50.92	*	*	*	*	0.324	50.87	*	*
0.818	54.59	0.631	52.39	0.653	53.65	0.639	51.85	0.637	51.36	*	*
0.818	54.59	0.670	54.18	0.628	51.94	0.633	50.19	0.621	50.63	*	*

Tab. 33 (Fortsetzung)

0		1		3		7		14		21	
C_K	C_{Ca}	$C_{6,K}$	$C_{6,Ca}$	$C_{7,K}$	$C_{7,Ca}$	$C_{8,K}$	$C_{8,Ca}$	$C_{9,K}$	$C_{9,Ca}$	$C_{10,K}$	$C_{10,Ca}$
$(mmol L^{-1})$						$(mmol L^{-1})$					
0.000	6.59	0.031	1.88	0.035	1.95	0.037	1.87	0.039	2.14	0.042	2.04
0.000	6.59	*	*	0.034	1.98	0.036	1.985	*	*	0.047	2.07
0.005	6.59	0.014	2.00	0.016	1.71	0.018	2.04	*	*	0.028	2.00
0.005	6.59	0.014	2.14	0.017	1.79	0.018	2.12	0.030	2.30	0.028	2.03
0.005	6.59	0.016	1.98	0.015	2.07	*	*	*	*	*	*
0.005	6.59	0.016	1.94	0.016	2.09	*	*	*	*	*	*
0.026	6.59	0.026	1.71	0.023	1.66	*	*	0.058	1.78	*	*
0.026	6.59	0.025	1.82	0.023	1.72	*	*	0.074	2.00	*	*
0.102	6.59	0.057	1.54	0.058	1.69	*	*	0.087	1.68	*	*
0.102	6.59	0.058	1.69	0.055	1.71	*	*	0.088	1.78	*	*
0.205	6.59	0.095	2.17	0.107	1.70	0.097	2.25	0.104	2.00	0.106	2.09
0.205	6.59	0.094	2.17	0.113	1.92	0.101	2.15	0.101	1.97	0.109	2.03
0.205	6.59	0.099	2.05	0.108	2.09	*	*	*	*	*	*
0.205	6.59	0.103	2.15	0.107	2.00	*	*	*	*	*	*
0.205	6.59	0.106	1.69	0.092	2.21	*	*	*	*	*	*
0.205	6.59	0.108	1.91	0.098	2.24	*	*	*	*	*	*
0.409	6.59	0.221	1.89	0.219	1.79	*	*	*	*	*	*
0.409	6.59	0.214	1.75	0.212	1.72	*	*	*	*	*	*
0.818	6.59	0.448	1.83	0.439	2.12	0.411	1.96	0.423	2.11	0.423	1.95
0.818	6.59	0.433	1.83	0.437	2.18	0.444	2.09	0.449	2.20	0.446	2.07
0.000	14.59	0.026	9.46	0.035	9.80	0.030	8.82	0.047	8.95	0.048	8.91
0.000	14.59	0.026	9.99	*	*	0.039	8.92	0.038	9.16	0.049	8.74
0.005	14.59	0.022	9.63	0.037	10.14	0.032	9.49	0.032	9.37	0.042	9.18
0.005	14.59	0.024	9.29	0.038	10.01	0.034	9.45	0.033	9.12	0.045	9.29
0.026	14.59	0.030	10.03	0.043	10.01	*	*	*	*	*	*
0.026	14.59	0.029	9.83	0.042	10.20	*	*	*	*	*	*
0.102	14.59	0.073	9.87	0.085	9.99	*	*	*	*	*	*
0.102	14.59	0.070	9.90	0.083	9.94	*	*	*	*	*	*
0.205	14.59	0.130	10.14	0.126	10.10	0.143	10.11	0.138	9.12	0.136	9.59
0.205	14.59	0.136	9.49	0.128	10.25	0.132	9.32	0.136	9.20	0.125	9.28
0.409	14.59	0.279	10.08	0.281	10.26	*	*	*	*	*	*
0.409	14.59	0.283	10.08	0.274	10.10	*	*	*	*	*	*
0.818	14.59	0.561	9.76	0.562	10.44	0.556	10.38	0.539	9.33	*	*
0.818	14.59	0.540	9.66	0.551	9.57	0.546	9.68	0.535	9.13	*	*
0.000	54.59	0.038	46.56	0.037	46.42	0.045	43.36	0.048	47.36	0.052	47.24
0.000	54.59	*	*	0.038	42.89	0.038	43.26	0.046	47.35	0.053	47.73
0.005	54.59	0.034	51.01	0.038	51.33	0.041	49.51	*	*	0.047	48.58
0.005	54.59	0.031	50.66	0.037	49.20	0.042	49.09	*	*	0.045	48.13
0.026	54.59	0.043	51.94	0.055	53.55	*	*	*	*	*	*
0.026	54.59	0.038	51.09	0.058	52.28	*	*	*	*	*	*
0.102	54.59	0.094	51.37	0.106	52.14	*	*	*	*	*	*
0.102	54.59	0.091	51.10	0.098	52.41	*	*	*	*	*	*
0.205	54.59	0.160	50.67	0.170	53.66	0.164	50.93	*	*	0.176	48.30
0.205	54.59	0.161	50.55	0.169	52.53	0.163	51.34	*	*	0.179	48.11
0.205	54.59	0.151	49.60	0.164	52.46	*	*	*	*	*	*
0.205	54.59	0.159	51.93	0.166	52.48	*	*	*	*	*	*
0.409	54.59	0.335	49.93	0.322	53.69	*	*	*	*	*	*
0.409	54.59	0.331	49.62	0.312	52.05	*	*	*	*	*	*
0.818	54.59	0.635	53.81	0.624	49.72	0.632	49.81	0.636	50.41	0.636	50.41
0.818	54.59	0.628	52.33	0.655	52.81	0.634	48.92	0.652	48.56	0.652	48.56

Tab. 34 K^+ - und Ca^{2+} -Lösungskonzentrationen $c_{t,K}$, $c_{t,Ca}$ zum Zeitpunkt t des Batchversuchs bei verschiedenen Startkonzentrationen C_K , C_{Ca} (vgl. Gl. 2.40, S. 22) und Reaktionszeiten, Bv Enderich

		Reaktionszeit (d)									
0		0.005		0.021		0.042		0.083		0.333	
C_K	C_{Ca}	$c_{1,K}$	$c_{1,Ca}$	$c_{2,K}$	$c_{2,Ca}$	$c_{3,K}$	$c_{3,Ca}$	$c_{4,K}$	$c_{4,Ca}$	$c_{5,K}$	$c_{5,Ca}$
(mmol L ⁻¹)						(mmol L ⁻¹)					
0.000	6.62	0.007	1.89	0.010	1.81	0.011	1.95	0.012	1.90	0.013	1.95
0.000	6.62	0.008	1.83	0.010	2.03	0.011	1.87	0.012	1.88	0.013	1.94
0.005	6.62	0.006	1.85	0.003	1.90	0.009	1.98	0.009	2.04	0.009	2.05
0.005	6.62	0.007	2.03	0.005	2.12	0.008	2.13	0.008	2.45	0.009	2.18
0.005	6.62	0.005	2.23	*	*	*	*	0.009	1.94	*	*
0.026	6.62	0.015	1.78	*	*	*	*	0.013	1.87	*	*
0.026	6.62	0.011	1.80	*	*	*	*	0.019	1.91	*	*
0.102	6.62	0.049	1.88	*	*	*	*	0.042	1.84	*	*
0.102	6.62	0.046	1.96	*	*	*	*	0.041	1.84	*	*
0.205	6.62	0.090	1.90	0.081	2.23	0.073	2.00	0.077	2.25	0.075	2.10
0.205	6.62	0.084	1.86	0.084	2.20	0.076	2.12	0.076	2.15	0.077	2.13
0.205	6.62	0.103	2.23	*	*	*	*	0.076	1.93	*	*
0.205	6.62	0.105	2.22	*	*	*	*	0.080	1.69	*	*
0.205	6.62	0.093	2.08	*	*	*	*	*	*	*	*
0.409	6.62	0.175	1.95	*	*	*	*	0.164	1.83	*	*
0.409	6.62	0.158	1.88	*	*	*	*	0.137	1.81	*	*
0.818	6.62	0.438	1.94	0.342	2.26	0.328	2.24	0.318	2.20	0.321	2.15
0.818	6.62	0.429	1.93	0.323	2.20	0.319	2.16	0.298	2.16	0.286	2.09
0.818	6.62	0.413	2.03	*	*	*	*	*	*	*	*
0.818	6.62	0.436	1.98	*	*	*	*	*	*	*	*
0.000	14.62	0.007	7.24	0.008	10.13	0.012	9.98	0.014	9.32	0.014	9.34
0.000	14.62	0.007	9.80	*	*	0.013	9.66	0.013	9.22	0.019	9.11
0.005	14.62	0.024	9.17	0.006	10.17	0.006	9.90	0.005	9.70	0.008	9.92
0.005	14.62	0.021	9.30	0.005	10.34	0.005	9.84	0.012	8.69	0.007	9.78
0.026	14.62	0.027	9.15	*	*	*	*	0.028	8.99	*	*
0.026	14.62	0.028	9.10	*	*	*	*	0.027	9.04	*	*
0.102	14.62	0.070	9.19	*	*	*	*	0.068	9.16	*	*
0.102	14.62	0.070	9.31	*	*	*	*	0.066	9.15	*	*
0.205	14.62	0.129	10.16	0.116	9.27	0.105	10.03	0.103	9.46	0.098	9.97
0.205	14.62	0.127	10.30	0.105	9.43	0.109	10.45	0.102	10.02	0.102	10.34
0.409	14.62	0.245	9.23	*	*	*	*	0.218	9.09	*	*
0.409	14.62	0.250	9.26	*	*	*	*	0.223	9.27	*	*
0.818	14.62	0.475	10.71	0.419	10.51	0.409	10.56	0.406	10.52	0.396	10.11
0.818	14.62	0.495	11.23	0.442	11.08	0.407	10.51	0.405	10.54	0.402	9.94
0.000	54.62	0.014	45.55	0.017	46.87	0.017	42.44	0.018	43.19	0.019	46.06
0.000	54.62	0.013	44.35	0.017	45.28	0.018	40.31	0.017	44.52	*	*
0.005	54.62	0.027	50.56	0.009	54.35	0.009	53.43	0.009	52.01	0.012	53.98
0.005	54.62	0.029	51.69	0.008	53.72	0.008	49.73	0.008	50.30	0.012	52.12
0.026	54.62	0.038	50.94	*	*	*	*	0.042	51.20	*	*
0.026	54.62	0.043	51.50	*	*	*	*	0.044	51.81	*	*
0.102	54.62	0.093	51.78	*	*	*	*	0.102	51.75	*	*
0.102	54.62	0.090	51.10	*	*	*	*	0.094	51.61	*	*
0.205	54.62	0.162	51.60	0.143	53.13	0.136	50.77	0.138	52.69	0.151	54.94
0.205	54.62	0.168	50.38	0.139	52.18	*	*	0.139	52.04	0.142	51.70
0.409	54.62	0.310	51.38	*	*	*	*	0.314	51.40	*	*
0.409	54.62	0.305	50.24	*	*	*	*	0.307	51.21	*	*
0.818	54.62	0.666	54.80	0.638	51.66	0.591	52.23	0.605	53.75	0.585	51.50
0.818	54.62	0.661	53.80	0.592	52.05	0.592	52.04	0.612	53.39	0.620	55.02
0.818	54.62	0.632	52.17	*	*	*	*	0.621	51.89	*	*
0.818	54.62	0.603	53.99	*	*	*	*	0.614	51.21	*	*

Tab. 34 (Fortsetzung)

		Reaktionszeit (d)									
0		1		3		7		14		21	
C_K	C_{Ca}	$C_{6,K}$	$C_{6,Ca}$	$C_{7,K}$	$C_{7,Ca}$	$C_{8,K}$	$C_{8,Ca}$	$C_{9,K}$	$C_{9,Ca}$	$C_{10,K}$	$C_{10,Ca}$
$(mmol L^{-1})$		$(mmol L^{-1})$									
0.000	6.62	0.013	1.92	0.023	1.97	0.030	1.98	0.032	2.31	0.032	2.22
0.000	6.62	0.013	1.955	0.020	1.99	*	*	0.032	2.22	*	*
0.005	6.62	0.011	2.07	0.011	1.81	0.015	2.02	0.019	2.10	0.028	2.14
0.005	6.62	0.012	2.22	0.012	1.81	0.016	2.15	0.018	2.22	0.022	2.25
0.005	6.62	0.010	1.89	0.013	2.27	*	*	*	*	*	*
0.026	6.62	0.023	1.81	0.027	1.87	*	*	0.054	1.79	*	*
0.026	6.62	0.022	1.88	0.017	1.77	*	*	0.076	1.92	*	*
0.102	6.62	0.046	1.88	0.047	1.82	*	*	0.076	1.82	*	*
0.102	6.62	0.049	1.77	0.045	1.83	*	*	0.079	1.89	*	*
0.205	6.62	0.079	2.21	0.076	1.90	0.073	2.27	0.084	2.32	0.079	2.18
0.205	6.62	0.073	2.16	0.069	1.81	0.077	2.27	0.086	2.27	0.087	2.24
0.205	6.62	0.073	1.93	0.074	2.22	*	*	*	*	*	*
0.205	6.62	0.076	1.77	0.075	2.23	*	*	*	*	*	*
0.205	6.62	0.075	2.06	0.078	1.90	*	*	*	*	*	*
0.409	6.62	0.141	1.87	0.131	1.94	*	*	*	*	*	*
0.409	6.62	0.124	1.81	0.115	1.93	*	*	*	*	*	*
0.818	6.62	0.311	2.16	0.288	2.16	0.298	2.24	0.295	2.00	0.292	2.21
0.818	6.62	0.289	2.16	0.285	2.23	0.278	2.15	0.294	2.17	0.271	2.08
0.818	6.62	0.286	2.03	0.283	2.10	*	*	*	*	*	*
0.818	6.62	0.287	1.88	0.278	1.85	*	*	*	*	*	*
0.000	14.62	0.018	10.20	0.028	9.50	0.033	9.94	0.032	9.17	0.041	9.39
0.000	14.62	0.022	9.83	*	*	0.027	10.05	0.032	8.88	0.040	9.22
0.005	14.62	0.008	9.69	0.009	9.55	0.020	9.15	0.023	9.05	0.028	9.58
0.005	14.62	0.012	9.84	0.010	9.38	0.014	8.93	*	*	0.030	9.25
0.026	14.62	0.029	9.50	0.034	9.67	*	*	0.100	9.70	*	*
0.026	14.62	0.031	9.57	0.039	9.70	*	*	0.117	10.17	*	*
0.102	14.62	0.065	9.65	0.070	9.59	*	*	*	*	*	*
0.102	14.62	0.066	9.63	0.072	9.63	*	*	*	*	*	*
0.205	14.62	0.101	9.63	0.100	9.50	0.096	9.32	0.097	9.36	0.100	9.56
0.205	14.62	0.101	9.84	0.103	9.35	0.093	9.23	0.094	9.40	0.098	9.35
0.409	14.62	0.200	9.76	0.198	9.95	*	*	*	*	*	*
0.409	14.62	0.194	9.74	0.193	9.85	*	*	*	*	*	*
0.818	14.62	0.389	9.87	0.368	9.60	0.376	9.78	0.372	9.40	0.380	9.62
0.818	14.62	0.415	10.44	0.385	10.09	0.383	10.10	0.376	9.54	0.369	9.50
0.000	54.62	0.019	48.41	0.029	46.47	0.027	45.61	0.033	49.28	0.046	47.58
0.000	54.62	0.020	44.71	*	*	0.034	47.17	0.034	50.06	0.035	48.24
0.005	54.62	0.019	52.71	0.023	53.72	0.015	50.20	0.033	49.70	0.028	49.27
0.005	54.62	0.016	51.87	0.018	53.14	0.018	50.23	0.028	48.69	0.022	46.39
0.026	54.62	0.053	50.67	0.061	52.90	*	*	0.148	53.04	*	*
0.026	54.62	0.056	51.90	0.065	51.58	*	*	0.140	50.94	*	*
0.102	54.62	0.103	51.40	0.110	53.79	*	*	*	*	*	*
0.102	54.62	0.093	50.57	0.108	53.06	*	*	*	*	*	*
0.205	54.62	0.137	51.79	0.138	50.88	0.140	52.51	0.148	50.05	0.146	49.65
0.205	54.62	0.145	50.83	0.139	49.85	0.143	50.03	0.143	49.44	0.140	49.53
0.409	54.62	0.293	51.35	0.300	51.46	*	*	*	*	*	*
0.409	54.62	0.294	51.41	0.297	49.78	*	*	*	*	*	*
0.818	54.62	0.576	49.68	0.548	49.89	0.559	54.11	0.555	51.25	0.543	52.08
0.818	54.62	0.584	52.39	0.566	50.66	0.554	51.11	0.555	50.59	0.538	50.85
0.818	54.62	0.589	52.39	0.549	51.41	*	*	*	*	*	*
0.818	54.62	0.576	51.61	0.564	49.61	*	*	*	*	*	*

Tab. 35 Kombinationen von K^+ - und Ca^{2+} -Lösungskonzentrationen, bei denen die in Abb. 25 (S. 120) für 7 min bzw. 336 h Adsorptionszeit graphisch ermittelten Aktivitätenverhältnisse AR_0 bestehen und es zu gleichem Ein- und Austausch von K^+ in den untersuchten Bodenproben kommt ($AR_{0-7 \text{ min}}$: 0.32 bzw. $0.33 \cdot 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{0.5}$ für Ap bzw. Bv (Endenich); $AR_{0-336 \text{ h}}$: 0.98 bzw. $1.07 \cdot 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{0.5}$ für Ap bzw. Bv (Endenich))

	K ⁺ -Lösungskonzentrationen (mmol·L ⁻¹)			
	Ap		Bv	
	7 min Adsorptionszeit		504 h Adsorptionszeit	
2 mM Ca ²⁺	0.013	0.014	0.041	0.045
10 mM Ca ²⁺	0.028	0.029	0.086	0.090
50 mM Ca ²⁺	0.056	0.058	0.172	0.188

Tab. 36 Desorption von K^+ in 2 mM, 10 mM und 50 mM Ca^{2+} -Hintergrundlösung nach vorheriger Adsorptionsphase (7 min, 72 h bzw. 504 h) mit Zugabekonzentrationen von 0.005, 0.20 und 0.82 mmol·L⁻¹ K^+ , jeweils in 2 mM, 10 mM und 50 mM Ca^{2+} -Lösung; Ap und Bv (Endenich), pH 5.1 bzw. 5.8

Ap (Endenich)	2 mM Ca ²⁺ Adsorption			10 mM Ca ²⁺ Adsorption			50 mM Ca ²⁺ Adsorption		
	7min	72h	504h	7min	72h	504h	7min	72h	504h
	K ⁺ -Lösungskonzentration (mmol L ⁻¹)								
Zugabe: 0.005 mmol L⁻¹ K⁺									
0,5 h Des.	0,006	0,011	0,006	0,003	0,021	0,006	0,005	0,008	0,006
	0,006	0,014	0,006	0,003	0,018	0,005	0,005	0,010	0,007
48 h Des.	0,014	0,017	0,007	0,015	0,029	0,012	0,015	0,028	0,005
	0,017	0,020	0,006	0,014	0,030	0,014	0,019	0,030	0,006
168 h Des.	0,033	0,022	0,012	0,054	0,039	0,018	0,058	0,048	0,012
	0,035	0,023	0,012	0,051	0,041	0,014	0,060	0,046	0,010
504 h Des.	0,041	0,040	0,024	0,069	0,051	0,018	0,067	0,055	0,012
	0,041	0,038	0,018	0,066	0,050	0,014	0,065	0,057	0,018
Zugabe: 0.20 mmol L⁻¹ K⁺									
0,5 h Des	0,056	0,056	0,039	0,054	0,048	0,042	0,043	0,062	0,042
	0,054	0,052	0,039	*	*	*	0,047	0,060	0,048
48 h Des	0,073	0,060	0,042	0,078	0,084	0,048	0,073	0,100	0,054
	0,072	0,064	*	*	*	*	0,077	0,104	0,058
168 h Des	0,090	0,076	0,044	0,116	0,100	0,054	0,146	0,128	0,066
	*	*	*	*	*	*	0,137	0,120	0,062
504 h Des	0,104	0,100	0,078	0,124	0,116	0,060	0,159	0,136	0,061
	0,102	*	0,058	*	*	*	0,155	0,138	0,067

Fortsetzung von Tab. 36

Ap (Endenich)	2 mM Ca ²⁺			10 mM Ca ²⁺			50 mM Ca ²⁺		
	7min	72h	504h	7min	72h	504h	7min	72h	504h
K ⁺ -Lösungskonzentration (mmol L ⁻¹)									
Zugabe: 0.82 mmol L⁻¹ K⁺									
0,5 h Des	0,257	0,234	0,186	0,246	0,595	0,192	0,252	0,267	0,186
	0,252	0,243	0,193	0,264	0,577	0,181	0,246	0,270	0,198
48 h Des	0,255	0,294	0,191	0,264	0,367	0,198	0,300	0,373	0,211
	0,269	0,294	0,204	0,270	0,337	0,204	0,288	0,361	0,210
168 h Des	0,302	0,313	0,208	0,379	0,373	0,198	0,403	0,403	0,217
	0,322	0,319	0,198	0,373	0,379	0,192	0,409	0,415	0,216
504 h Des	0,379	0,361	0,218	0,415	0,397	0,210	0,451	0,433	0,222
	0,373	0,373	0,206	0,403	0,403	0,234	0,427	0,436	0,215

Bv (Endenich)	2 mM Ca ²⁺			10 mM Ca ²⁺			50 mM Ca ²⁺		
	7min	72h	504h	7min	72h	504h	7min	72h	504h
K ⁺ -Lösungskonzentration (mmol L ⁻¹)									
Zugabe: 0.005 mmol L⁻¹ K⁺									
0,5 h Des	0,010	0,016	0,006	0,003	0,015	0,005	0,006	0,008	0,004
	0,015	*	*	0,003	0,015	0,008	0,007	0,009	0,003
48 h Des	0,023	0,017	0,009	0,009	0,024	0,012	0,014	0,024	0,005
	0,027	*	*	0,008	0,025	0,006	0,015	0,026	0,005
168 h Des	0,026	0,022	0,008	0,039	0,033	0,006	0,053	0,036	0,005
	0,027	0,027	0,006	0,042	0,032	0,005	0,050	0,034	0,006
504 h Des	0,034	0,030	0,012	0,040	0,039	*	0,055	0,041	0,007
	0,036	0,033	0,018	0,048	0,038	*	0,056	0,041	0,006
Zugabe: 0.20 mmol L⁻¹ K⁺									
0,5 h Des	0,042	0,049	0,019	0,048	0,051	0,042	0,043	0,052	0,042
	0,042	0,045	0,019	0,054	0,051	0,036	0,042	0,050	0,042
48 h Des	0,050	0,055	0,029	0,072	0,068	0,042	0,064	0,084	0,048
	0,048	0,050	0,034	0,059	0,068	0,042	0,065	0,080	0,055
168 h Des	0,067	0,060	0,029	0,092	0,080	0,042	0,129	0,100	0,055
	*	0,065	*	0,096	0,080	0,048	0,124	0,100	0,056
504 h Des	0,075	0,075	0,039	0,104	0,088	0,048	0,141	0,116	0,054
	*	0,070	*	0,103	0,088	0,048	0,142	0,112	0,054
Zugabe: 0.82 mmol L⁻¹ K⁺									
0,5 h Des	0,174	0,150	0,174	0,204	0,219	0,180	0,222	0,245	0,186
	0,171	0,141	0,174	0,208	0,207	0,168	0,219	0,242	0,180
48 h Des	0,174	0,168	0,210	0,228	0,270	0,174	0,246	0,300	0,196
	0,175	0,174	0,192	0,214	0,270	0,174	0,258	0,307	0,191
168 h Des	0,204	0,180	0,210	0,326	0,307	0,174	0,349	0,343	0,192
	0,188	0,186	0,192	0,310	0,294	0,168	0,339	0,337	0,183
504 h Des	0,216	0,216	0,222	0,331	0,319	0,186	0,407	0,373	0,198
	0,222	0,222	0,198	0,319	0,325	0,180	0,409	0,367	0,193

Tab. 37 Gemessene und geschätzte Parameter sowie statistische Kenngrößen der Anpassungen des Zwei-Regionen-Modells an Br^- -Durchbruchkurven mit unterschiedlicher Fließgeschwindigkeit (Diffusion in Zylinder; HPLC-Pumpe, Ap, Eendenich; Erläuterung der Symbole in Tab. 15, S. 148)

	dx-2a	B1	dx-2b	L5	B2	B4-2	B4-1
q ($cm\ d^{-1}$)	7,63	15,47	38,16	68,75	68,75	68,75	68,75
v ($cm\ d^{-1}$)	16,14	39,49	86,85	169,1	251,5	160,0	187,4
θ_{ges}	0,496	0,411	0,496	0,502	0,425	0,462	0,462
θ_{im}	0,023	0,019	0,057	0,096	0,152	0,032	0,095
θ_{im}/θ_{ges}	0,046	0,047	0,115	0,191	0,357	0,069	0,206
D ($cm^2\ d^{-1}$)	5,31	10,23	13,86	13,81	45,49	46,53	12,54
$D_{im,S}$ (d^{-1})	0,15	1,81	4,59	9,97	19,73	15,16	24,73
$D_{im,eff}$ ($cm^2\ d^{-1}$)	5,31	10,23	13,86	13,81	45,49	46,53	12,54
Korr. $\theta_{im} - D_{im,S}$	0,444	0,957	0,758	0,657	0,864	0,932	0,929
Stand.abw. σ_{Br} ($mmol\ L^{-1}$)	0,025	0,033	0,018	0,008	0,013	0,019	0,017

	B5	dx-2c	dx-2d	dx-2e	dx-4	dx-3
q ($cm\ d^{-1}$)	68,75	76,32	114,6	152,8	171,9	229,2
v ($cm\ d^{-1}$)	204,2	175,5	298,8	349,3	428,7	646,9
θ_{ges}	0,475	0,496	0,496	0,496	0,487	0,487
θ_{im}	0,125	0,061	0,112	0,059	0,086	0,133
θ_{im}/θ_{ges}	0,263	0,123	0,226	0,119	0,177	0,272
D ($cm^2\ d^{-1}$)	15,29	49,23	62,11	45,23	25,70	41,09
$D_{im,S}$ (d^{-1})	21,16	4,36	15,44	8,90	43,76	132,3
$D_{im,eff}$ ($cm^2\ d^{-1}$)	15,29	49,23	62,11	45,23	25,70	41,09
Korr. $\theta_{im} - D_{im,S}$	0,916	0,714	0,861	0,132	-0,141	0,925
Stand.abw. σ_{Br} ($mmol\ L^{-1}$)	0,021	0,019	0,018	0,303	0,025	0,011

* Schätzparameter

** unter der Annahme, daß sich das immobile Wasser in Poren mit einem mittleren Radius von $2.5 \cdot 10^{-5}\ cm$ befindet

Tab. 38 Bromid-Influentkonzentrationen sowie skalierte Meßwerte der Bromid-Durchbruchskurven; HPLC-Pumpe, Säulenlänge 5 cm, Ap, Eendenich

dx-1a		dx-1b				dx-1c			
Influent	Br	Influent		Br		Influent		Br	
(d)	c_0 (mmol L ⁻¹)	(d)	c_0 (mmol L ⁻¹)	(d)	c_0 (mmol L ⁻¹)	(d)	c_0 (mmol L ⁻¹)	(d)	c_0 (mmol L ⁻¹)
0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0
0,000	2	0,000	2	0,000	2	0,000	2	0,000	2
2,751	2	0,998	2	0,998	2	0,368	2	0,368	2
2,751	0	0,998	0	0,998	0	0,368	0	0,368	0
5,502	0	1,996	0	1,996	0	0,736	0	0,736	0
Effluent	Br	Effluent	Br	Effluent	Br	Effluent	Br	Effluent	Br
(PV)	c/c ₀	(PV)	c/c ₀	(PV)	c/c ₀	(PV)	c/c ₀	(PV)	c/c ₀
0,099	0,000	5,845	1,002	0,100	0,000	4,499	0,990	0,100	0,000
0,198	0,000	5,944	1,002	0,600	0,000	4,599	0,992	0,498	0,000
0,297	0,001	6,043	0,997	0,700	0,086	4,699	1,001	0,598	0,007
0,396	0,000	6,142	1,003	0,800	0,125	4,799	1,009	0,697	0,029
0,495	0,000	6,241	1,010	0,900	0,263	4,899	0,995	0,797	0,123
0,594	0,000	6,340	1,012	1,000	0,466	4,999	1,002	0,896	0,291
0,693	0,055	6,439	0,983	1,100	0,601	5,099	0,980	0,996	0,490
0,793	0,117	6,539	0,845	1,200	0,768	5,199	0,999	1,096	0,656
0,892	0,310	6,638	0,651	1,300	0,822	5,299	0,993	1,195	0,773
0,991	0,671	6,737	0,322	1,400	0,899	5,399	1,003	1,295	0,886
1,090	0,820	6,836	0,236	1,500	0,949	5,498	0,999	1,394	0,896
1,189	0,892	6,935	0,156	1,600	0,966	5,598	0,995	1,494	0,912
1,288	0,950	7,034	0,064	1,700	0,975	5,698	1,009	1,594	0,935
1,387	0,998	7,133	0,050	1,800	0,991	5,898	0,999	1,693	0,958
1,486	0,998	7,430	0,020	1,899	0,994	5,998	0,989	1,793	0,954
1,585	1,003	7,529	0,012	1,999	0,998	6,098	0,984	1,892	0,982
1,684	0,998	7,628	0,009	2,099	1,000	6,198	0,995	1,992	1,003
1,783	1,008	7,727	0,007	2,199	1,016	6,298	1,003	2,092	0,979
1,882	0,993	7,826	0,006	2,299	1,005	6,398	0,986	2,191	0,991
1,981	1,017	7,926	0,005	2,399	0,996	6,498	0,921	2,291	1,002
2,080	1,014	8,025	0,004	2,499	1,012	6,598	0,752	2,390	0,986
2,180	1,019	8,124	0,003	2,599	0,994	6,698	0,542	2,490	0,975
2,279	0,986	8,223	0,002	2,699	0,988	6,798	0,401	2,590	0,999
2,378	1,024	8,322	0,002	2,799	0,990	6,898	0,285	2,689	0,993
2,477	1,010	8,421	0,000	2,899	1,007	6,998	0,224	2,789	0,984
2,576	1,005	8,520	0,000	2,999	1,004	7,098	0,198	2,888	0,988
2,675	1,032			3,099	1,002	7,198	0,146	2,988	0,989
2,774	1,021			3,199	0,994	7,298	0,109	3,088	0,996
2,873	1,012			3,299	0,998	7,398	0,082	3,187	0,999
2,972	0,990			3,399	1,005	7,498	0,062	3,287	0,983
3,071	1,001			3,499	1,001	7,598	0,045	3,386	1,005
3,170	1,010			3,599	0,991	7,698	0,032	3,486	0,987
3,269	1,009			3,699	0,999	7,798	0,015	3,586	0,981
3,368	1,000			3,799	0,999	7,898	0,014	3,685	0,993
3,467	1,008			3,899	0,995	7,998	0,007	3,785	0,997
5,251	0,995			3,999	1,000	8,098	0,005	3,884	1,000
5,350	1,000			4,099	0,997	8,198	0,002	3,984	0,986
5,449	0,995			4,199	0,982	8,298	0,001	4,084	0,997
5,548	1,000			4,299	1,003	8,398	0,000	4,183	0,991
5,647	0,998			4,399	0,988			4,283	1,004
5,746	0,991							4,382	0,999
								4,482	1,002

Fortsetzung von Tab. 38

dx-1c (Forts.)		dx-1d		B4-1		dx-1e	
		Influent	Br	Influent	Br	Influent	Br
		(d)	c_0 (mmol L ⁻¹)	(d)	c_0 (mmol L ⁻¹)	(d)	c_0 (mmol L ⁻¹)
		0,000	0	0,000	0	0,000	0
		0,000	2	0,000	2	0,000	2
		0,215	2	0,130	2	0,089	2
		0,215	0	0,130	0	0,089	0
		0,430	0	0,260	0	0,178	0
Effluent	Br	Effluent	Br	Effluent	Br	Effluent	Br
(PV)	c/c ₀	(PV)	c/c ₀	(PV)	c/c ₀	(PV)	c/c ₀
4,582	0,998	0,200	0,000	4,300	0,996	0,200	0,000
4,681	0,999	0,300	0,001	4,400	1,024	0,400	0,000
4,781	0,991	0,400	0,001	4,500	1,013	0,600	0,000
4,880	0,995	0,500	0,003	4,600	0,998	0,800	0,000
4,980	1,004	0,600	0,040	4,700	0,994	1,000	0,016
5,080	1,013	0,700	0,147	5,700	0,985	1,200	0,152
5,179	0,997	0,800	0,346	5,800	1,003	1,400	0,451
5,279	1,003	0,900	0,508	5,900	0,994	1,600	0,719
5,378	1,004	1,000	0,661	6,000	0,981	1,800	0,873
5,578	1,009	1,100	0,780	6,100	1,000	2,000	0,940
5,677	0,999	1,200	0,824	6,200	1,003	2,200	0,980
5,777	0,989	1,300	0,869	6,300	0,993	2,400	0,989
5,876	1,000	1,400	0,885	6,400	0,992	2,600	0,986
5,976	1,002	1,500	0,901	6,500	0,991	2,800	1,006
6,076	1,000	1,600	0,914	6,600	0,995	3,000	0,997
6,175	1,010	1,700	0,919	6,700	0,978	3,200	1,003
6,275	0,987	1,800	0,931	6,800	0,974	3,400	0,993
6,374	0,980	1,900	0,943	6,900	0,888	3,600	1,007
6,474	0,894	2,000	0,967	7,000	0,677	3,800	0,999
6,574	0,783	2,100	0,976	7,100	0,549	4,000	1,004
6,673	0,658	2,200	0,977	7,200	0,449	4,200	0,995
6,773	0,551	2,300	0,984	7,300	0,355	4,400	0,991
6,872	0,439	2,400	0,989	7,400	0,272	4,600	0,998
6,972	0,340	2,500	0,992	7,500	0,202	4,800	0,987
7,072	0,252	2,600	0,987	7,600	0,162	5,000	0,864
7,171	0,199	2,700	0,975	7,700	0,113	5,200	0,623
7,271	0,150	2,800	0,970	7,800	0,091	5,400	0,399
7,370	0,117	2,900	0,969	7,900	0,087	5,600	0,236
7,470	0,080	3,000	0,991	8,000	0,080	5,800	0,134
7,570	0,052	3,100	0,996	8,100	0,065	6,000	0,064
7,669	0,050	3,200	1,011	8,200	0,060	6,200	0,043
7,769	0,034	3,300	1,003	8,300	0,056	6,400	0,022
7,868	0,025	3,400	0,974	8,400	0,053	6,600	0,015
7,968	0,027	3,500	0,991	8,500	0,041	6,800	0,013
8,068	0,017	3,600	0,981	8,600	0,039	7,000	0,009
8,167	0,013	3,700	0,981	8,700	0,027	7,200	0,004
8,267	0,012	3,800	0,992	8,800	0,023	7,600	0,000
8,366	0,009	3,900	0,997	8,900	0,015	7,800	0,001
8,466	0,009	4,000	1,008	9,000	0,017	8,000	0,000
8,566	0,008	4,100	1,009			8,200	0,001
8,665	0,000	4,200	1,020			8,400	0,000

Fortsetzung von Tab. 38

B1*		B5		dx-2a		dx-2b	
Influent (d)	Br c_0 (mmol L ⁻¹)	Influent (d)	Br c_0 (mmol L ⁻¹)	Influent (d)	Br c_0 (mmol L ⁻¹)	Influent (d)	Br c_0 (mmol L ⁻¹)
0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0
0,000	2	0,000	2	0,000	2	0,000	2
1,562	2	0,120	2	1,387	2	0,402	2
1,562	0	0,120	0	1,387	0	0,402	0
3,124	0	0,240	0	2,774	0	0,804	0
Effluent (PV)	Br c/c ₀	Effluent (PV)	Br c/c ₀	Effluent (PV)	Br c/c ₀	Effluent (PV)	Br c/c ₀
0,640	0,100	0,167	0,000	0,064	0,000	0,032	0,000
0,930	0,380	0,333	0,000	0,257	0,000	0,610	0,000
1,090	0,750	0,500	0,000	0,449	0,027	0,802	0,021
1,310	0,910	0,667	0,000	0,642	0,171	0,995	0,101
1,760	0,980	0,833	0,000	0,834	0,416	1,187	0,314
2,210	1,010	1,000	0,030	1,027	0,607	1,380	0,591
2,660	0,990	1,167	0,226	1,219	0,775	1,572	0,778
3,100	0,990	1,333	0,448	1,412	0,818	1,765	0,895
3,450	0,990	1,500	0,652	1,604	0,897	1,957	0,943
4,050	1,000	1,667	0,805	1,797	0,939	2,150	0,941
4,460	0,990	1,833	0,897	1,989	0,956	2,342	0,955
5,110	0,980	2,000	0,940	2,182	0,968	2,728	0,978
5,660	0,820	2,167	0,958	2,375	0,979	2,920	0,991
5,880	0,470	2,333	0,976	2,567	0,996	3,113	0,986
6,240	0,170	2,500	0,962	2,760	0,995	3,305	0,982
6,550	0,020	2,667	0,980	2,952	1,006	3,498	0,991
6,990	0,000	2,833	1,007	3,145	0,984	3,690	0,993
		3,000	0,987	3,337	0,998	3,883	1,003
		3,167	0,992	3,530	0,975	4,075	0,982
		3,333	0,998	3,722	0,988	4,268	0,980
		3,500	0,988	3,915	0,996	4,460	1,004
		3,667	1,001	4,107	0,979	4,653	0,988
		3,833	0,995	4,300	1,002	4,845	0,968
		4,000	1,005	4,492	0,983	5,038	0,989
		4,167	1,009	4,685	0,897	5,230	0,996
		4,333	1,005	4,877	0,721	5,423	1,025
		4,500	0,913	5,070	0,530	5,616	1,005
		4,667	0,780	5,263	0,328	5,808	1,022
		4,833	0,585	5,455	0,206	6,001	1,013
		5,000	0,411	5,648	0,113	6,386	1,010
		5,167	0,295	5,840	0,038	6,578	1,011
		5,333	0,225	6,033	0,037	6,771	1,008
		5,500	0,121	6,225	0,023	6,963	0,995
		5,667	0,082	6,418	0,015	7,156	0,880
		5,833	0,062	6,610	0,000	7,348	0,625
		6,000	0,047	6,803	0,000	7,541	0,445
		6,167	0,024			7,733	0,294
		6,333	0,000			7,926	0,187
		6,500	0,000			8,118	0,107
		6,667	0,000			8,311	0,045
		6,833	0,000			8,503	0,029
						8,696	0,027
						8,889	0,024
						9,081	0,020
						9,466	0,000
						9,851	0,000

* Säulenlänge abweichend 11.2 cm

Fortsetzung von Tab. 38

dx-2c				B4-2				dx-2d	
Influent	Br			Influent	Br	Influent	Br		
(d)	c₀ (mmol L⁻¹)			(d)	c₀ (mmol L⁻¹)	(d)	c₀ (mmol L⁻¹)		
0,000	0			0,000	0	0,000	0		
0,000	2			0,000	2	0,000	2		
0,192	2			0,196	2	0,170	2		
0,192	0			0,196	0	0,170	0		
0,384	0			0,392	0	0,340	0		
Effluent	Br	Effluent	Br	Effluent	Br	Effluent	Br	Effluent	Br
(PV)	c/c₀	(PV)	c/c₀	(PV)	c/c₀	(PV)	c/c₀	(PV)	c/c₀
0,032	0,000	9,274	0,025	0,400	0,000	0,193	0,000	10,718	0,051
0,610	0,000	9,466	0,002	0,800	0,000	0,449	0,000	10,974	0,039
0,995	0,128	9,851	0,007	1,000	0,020	0,706	0,022	11,231	0,035
1,380	0,546	10,044	0,005	1,200	0,209	0,963	0,214	11,488	0,015
1,765	0,792	10,236	0,000	1,400	0,425	1,219	0,493	11,744	0,017
2,150	0,888	10,429	0,008	1,600	0,630	1,476	0,687	12,001	0,012
2,342	0,916	11,006	0,000	1,800	0,817	1,733	0,779	12,258	0,013
2,535	0,951	11,199	0,003	2,000	0,891	1,989	0,836	12,515	0,013
2,728	0,954	11,391	0,004	2,200	0,932	2,246	0,913	12,771	0,010
2,920	0,955	11,777	0,001	2,400	0,937	2,503	0,953	13,028	0,012
3,113	0,949	12,162	0,000	2,600	0,975	2,760	0,982	13,285	0,000
3,305	0,957			2,800	0,983	3,016	0,994	14,568	0,000
3,498	0,939			3,000	0,991	3,273	0,998		
3,690	0,967			3,200	1,001	3,530	1,000		
3,883	0,975			3,400	0,975	3,786	1,010		
4,075	0,983			3,600	0,994	4,043	0,996		
4,268	0,977			3,800	1,008	4,300	1,003		
4,460	0,943			4,000	1,004	4,557	1,005		
4,653	0,955			4,200	1,002	4,813	1,000		
4,845	0,982			4,400	0,989	5,070	1,000		
5,038	0,996			4,600	1,003	5,327	1,005		
5,230	0,985			4,800	0,992	5,583	1,003		
5,423	0,982			5,000	0,991	5,840	1,000		
5,808	0,983			5,200	0,996	6,097	1,000		
6,001	0,987			5,400	1,003	6,354	1,016		
6,193	0,973			5,600	1,003	6,610	1,003		
6,386	0,980			5,800	1,008	6,867	1,006		
6,578	1,011			6,000	1,014	7,124	1,010		
6,771	0,977			6,200	0,993	7,380	1,000		
6,963	0,954			6,400	0,985	7,637	1,000		
7,156	0,909			6,600	1,004	7,894	1,004		
7,348	0,686			6,800	0,948	8,151	0,989		
7,541	0,470			7,000	0,787	8,407	0,999		
7,733	0,296			7,200	0,547	8,664	1,002		
7,926	0,195			7,400	0,395	8,921	0,918		
8,118	0,134			7,600	0,283	9,177	0,591		
8,311	0,114			7,800	0,203	9,434	0,360		
8,503	0,076			8,000	0,099	9,691	0,242		
8,696	0,051			8,200	0,062	9,947	0,154		
8,889	0,036			8,400	0,016	10,204	0,111		
9,081	0,026			8,600	0,000	10,461	0,071		
				9,000	0,000				

Fortsetzung von Tab. 38

dx-2e		dx-3		dx-4	
Influent (d)	Br c_0 (mmol L ⁻¹)	Influent (d)	Br c_0 (mmol L ⁻¹)	Influent (d)	Br c_0 (mmol L ⁻¹)
0,000	0	0,000	0	0,000	0
0,000	2	0,000	2	0,000	2
0,101	2	0,072	2	0,084	2
0,101	0	0,072	0	0,084	0
0,202	0	0,144	0	0,168	0
Effluent (PV)	Br c/c ₀	Effluent (PV)	Br c/c ₀	Effluent (PV)	Br c/c ₀
0,107	0,000	0,523	0,000	0,245	0,000
0,321	0,013	1,046	0,000	0,490	0,000
0,535	0,198	1,569	0,160	0,735	0,008
0,749	0,506	2,092	0,761	0,980	0,007
0,963	0,684	2,614	0,972	1,226	0,025
1,176	0,834	2,876	0,991	1,471	0,320
1,390	0,921	3,137	0,988	1,716	0,689
1,604	0,942	3,399	1,005	1,961	0,881
1,818	0,958	3,660	1,029	2,206	0,925
2,246	0,964	3,922	0,995	2,451	0,960
2,460	0,965	4,183	1,000	2,696	0,999
2,674	0,958	4,444	0,993	2,941	0,982
3,102	0,974	4,706	1,002	3,186	0,978
3,957	0,977	4,967	0,982	3,432	0,985
4,171	0,998	5,229	1,009	3,677	0,991
4,599	0,980	5,490	0,997	3,922	0,989
4,813	0,999	5,752	1,003	4,167	1,022
5,027	0,985	6,013	1,021	4,412	1,022
5,454	0,985	6,275	1,000	4,657	1,001
5,668	1,006	6,536	1,001	4,902	1,012
5,882	1,002	6,797	0,994	5,147	1,003
6,096	0,990	7,059	1,020	5,392	1,010
6,738	0,976	7,320	1,012	5,638	1,019
6,952	0,960	7,582	1,007	5,883	0,990
7,166	0,718	7,843	0,983	6,128	1,026
7,380	0,383	8,105	1,007	6,373	1,021
7,594	0,205	8,366	0,787	6,618	0,999
7,807	0,114	8,627	0,408	6,863	1,009
8,021	0,059	8,889	0,165	7,108	0,945
8,235	0,024	9,150	0,051	7,353	0,754
8,449	0,015	9,412	0,012	7,843	0,289
8,663	0,023	9,673	0,000	8,334	0,047
8,877	0,013	9,935	0,000	8,579	0,011
9,305	0,013	10,196	0,000	8,824	0,010
9,519	0,012	10,458	0,000	9,069	0,000
9,733	0,000	10,719	0,000	9,804	0,000
9,946	0,014	10,980	0,004		
10,160	0,012	11,242	0,001		
10,374	0,012	11,503	0,000		
10,588	0,012	11,765	0,000		
10,802	0,000				
11,016	0,000				
11,230	0,000				
11,444	0,001				
11,658	0,000				
12,085	0,000				
12,513	0,000				

Tab. 39 Meßwerte der Influent- und Effluentkonzentration von Br^- , Zn^{2+} und Ca^{2+} für Versuch **N2** ($\rho = 1.43 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) und **F4** ($\rho = 1.43 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), Ap Eendenich

N2 Influent					F4 Influent				
(d)	Br $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Influent (d)	Zn $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	(d)	Br $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Influent (d)	Zn $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$
0	0	0	0	2	0	0	0	0	2
0	2	0	0,65	2	0	2	0	0,30	2
0,81	2	19,54	0,65	2	0,42	2	7,09	0,30	2
0,81	0	19,54	0	2	0,42	0	7,09	0	2
1,6	0	70	0	2	0,80	0	20	0	2
		70	0	0			20	0	0
N2 Effluent					F4 Effluent				
(PV)	Br c/c_0	(d)	Zn $c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca $c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	(PV)	Br c/c_0	(d)	Zn $c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca $c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$
0,00	0,00	0,00	0,000	2,10	0,26	0,00	0,03	0,000	2,01
0,19	0,00	0,27	0,000	2,15	0,52	0,03	0,66	0,000	2,31
0,39	0,00	0,81	0,000	2,58	0,79	0,15	1,28	0,000	2,40
0,19	0,00	1,63	0,000	2,63	1,05	0,45	2,00	0,000	2,22
0,19	0,00	2,71	0,000	2,60	1,31	0,78	2,63	0,000	2,25
0,39	0,00	3,80	0,000	2,58	1,58	0,91	2,94	0,039	2,25
0,58	0,03	4,88	0,000	2,64	1,84	0,96	3,32	0,132	2,22
0,78	0,15	5,97	0,000	2,74	2,10	0,97	3,75	0,210	2,20
0,97	0,39	7,06	0,050	2,59	2,36	0,98	3,94*	0,223	2,16
1,17	0,63	8,14	0,190	2,42	2,63	0,99	5,00	0,200	2,20
1,36	0,81	9,23	0,316	2,29	2,89	1,01	5,07	0,225	2,18
1,56	0,90	10,31	0,408	2,27	3,15	0,99	5,13	0,228	2,10
1,75	0,93	11,40	0,457	2,15	3,41	1,00	5,21	0,239	2,16
1,95	0,95	12,48	0,519	2,09	3,68	1,01	5,26	0,233	2,15
2,14	0,97	13,57	0,545	2,08	3,94	1,01	5,30	0,245	2,16
2,34	0,99	14,65	0,567	2,07	4,20	1,00	5,40	0,250	2,16
2,53	1,00	15,74	0,565	2,03	4,47	1,01	5,49	0,246	2,07
2,73	1,00	16,82	0,572	2,04	4,73	1,01	5,74	0,262	2,06
2,92	1,00	17,91	0,568	1,98	4,99	0,99	6,18	0,272	2,08
3,12	1,00	19,00	0,581	2,01	5,25	1,00	7,12	0,273	2,00
3,31	1,00	19,27	0,582	2,00	5,51	0,96	7,43	0,248	1,82
3,51	0,99	19,54	0,578	2,00	5,78	0,78	7,74	0,232	1,73
3,70	0,98	19,81	0,593	2,00	6,04	0,44	8,06	0,242	1,80
3,90	0,88	20,08	0,445	1,65	6,31	0,13	8,37	0,242	1,80
4,09	0,68	20,35	0,482	1,68	6,56	0,07	8,65	0,245	1,83
4,29	0,45	20,89	0,501	1,71	6,83	0,03	8,77	0,238	1,81
4,48	0,31	21,44	0,502	1,68	7,09	0,01	8,81	0,234	1,79
4,68	0,23	21,98	0,505	1,68	7,35	0,00	8,87	0,234	1,80
4,87	0,11	22,52	0,500	1,64			8,93	0,238	1,85
5,07	0,08	23,07	0,492	1,61			8,99	0,232	1,83
5,26	0,05	23,61	0,482	1,57			9,06	0,240	1,93
5,46	0,04	23,88	0,477	1,56			9,18	0,234	1,84
5,65	0,00	24,68	0,474	1,70			9,37	0,228	1,92
5,85	0,00	25,28	0,440	1,63			9,56	0,209	1,89
		25,86	0,430	1,69			9,71	0,197	1,94
		26,66	0,381	1,57			10,03	0,164	1,97
		27,35	0,393	1,69			10,34	0,129	1,93
		27,77	0,371	1,73			10,65	0,109	1,99
		28,19	0,333	1,67			10,96	0,089	2,03
		28,61	0,334	1,84			11,59	0,062	1,96
		29,03	0,295	1,76			11,90	0,055	2,06
		29,34	0,281	1,79			12,22	0,041	1,99
		29,76	0,267	1,89			12,81	0,040	1,97
		30,18	0,252	1,92			13,12	0,033	2,06
		30,60	0,232	1,95			13,44	0,030	1,98
		30,92	0,217	1,95			13,75	0,026	2,04
		31,23	0,205	1,96			14,06	0,024	2,04
		31,65	0,182	2,02			14,69	0,020	2,04
		32,49	0,154	1,94			15,44	0,015	1,96

* Flußunterbrechung
von 1 d bei
bei $t = 3,96 \text{ d}$

Tab. 40 Meßwerte der Influent- und Effluentkonzentration von Br^- , Zn^{2+} und Ca^{2+} für Versuch **F3** ($\rho = 1.41 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) und **F2** ($\rho = 1.44 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), Ap Eendenich

F3 Influent					F2 Influent				
(d)	Br $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	(d)	Zn $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	(d)	Br $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	(d)	Zn $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$
0	0	0	0	2	0	0	0	0	2
0	2	0	0,30	2	0	2	0	0,30	2
0,25	2	6	0,30	2	0,24	2	8,46	0,30	2
0,25	0	6	0	2	0,24	0	8,46	0	2
0,50	0	20	0	2	0,50	0	20	0	2
		20	0	0			20	0	0
F3 Effluent					F2 Effluent				
(PV)	Br c/c_0	(d)	Zn $c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca $c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	(PV)	Br c/c_0	(d)	Zn $c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca $c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$
0,02	0,00	0,03	0,000	2,00	0,01	0,00	0,03	0,002	2,00
0,28	0,00	0,24	0,000	2,08	0,42	0,02	0,28	0,001	2,14
0,55	0,06	0,51	0,000	2,35	0,50	0,04	0,84	0,002	2,24
0,81	0,18	0,72	0,000	2,35	0,58	0,11	1,13	0,001	2,22
1,08	0,39	0,93	0,000	2,39	0,66	0,21	1,41	0,001	2,35
1,35	0,62	1,20	0,000	2,35	0,75	0,32	1,94	0,004	2,29
1,61	0,78	1,41	0,001	2,29	0,83	0,42	2,19	0,016	2,25
1,88	0,87	1,62	0,004	2,32	0,91	0,60	2,44	0,032	2,19
2,14	0,91	1,83	0,016	2,23	0,99	0,68	2,69	0,050	2,16
2,41	0,96	2,00	0,030	2,21	1,07	0,77	2,94	0,076	2,15
2,68	0,98	2,13	0,052	2,18	1,15	0,78	3,19	0,117	2,06
2,94	1,00	2,35	0,083	2,17	1,23	0,86	3,44	0,159	2,14
3,21	0,99	2,67	0,151	2,08	1,40	0,87	3,69	0,193	2,11
3,47	1,00	3,16	0,227	2,03	1,48	0,89	3,94	0,209	2,10
3,74	1,01	3,35	0,242	2,01	1,64	0,92	4,03	0,215	2,01
4,01	0,99	3,64	0,261	2,00	1,72	0,93	4,09	0,230	1,97
4,27	0,88	3,91	0,270	1,97	1,89	0,94	4,13*	0,241	2,19
4,54	0,61	4,12	0,282	2,02	1,97	0,96	6,16	0,229	2,09
4,80	0,33	4,28	0,281	2,03	2,13	0,98	6,19	0,220	1,99
5,07	0,22	4,76	0,280	1,94	2,29	0,98	6,20	0,212	1,95
5,34	0,14	4,99	0,290	2,00	2,54	0,99	6,24	0,209	1,92
5,60	0,08	5,16	0,287	2,00	3,11	1,00	6,25	0,217	1,93
5,87	0,05	5,38	0,283	1,98	3,59	1,00	6,26	0,235	1,95
6,13	0,03	5,55	0,286	1,89	3,68	0,93	6,28	0,244	2,01
6,40	0,01	5,83	0,281	1,90	3,76	0,96	6,31	0,237	2,00
6,67	0,00	6,00	0,281	1,67	3,84	0,79	6,44	0,245	1,95
		6,16	0,249	1,70	3,92	0,69	6,72	0,262	1,98
		6,32	0,251	1,79	4,00	0,64	7,00	0,259	1,98
		6,52	0,254	1,79	4,08	0,50	7,53	0,279	2,04
		6,74	0,252	1,80	4,16	0,44	8,03	0,275	1,98
		6,96	0,255	1,80	4,25	0,32	8,38	0,273	1,93
		7,18	0,248	1,79	4,33	0,26	8,50	0,273	1,91
		7,51	0,240	1,84	4,41	0,18	8,53	0,269	1,90
		7,87	0,222	1,87	4,49	0,16	8,56	0,250	1,74
		8,02	0,201	1,89	4,57	0,12	8,59	0,248	1,75
		8,13	0,190	1,88	4,65	0,10	8,69	0,249	1,76
		8,40	0,152	1,94	4,73	0,09	8,75	0,246	1,73
		8,59	0,123	1,92	4,82	0,07	8,81	0,242	1,70
		8,99	0,108	1,92	4,90	0,06	8,88	0,245	1,72
		9,36	0,074	1,90	5,06	0,05	9,16	0,248	1,70
		9,69	0,061	1,89	5,22	0,04	9,34	0,252	1,65
		10,11	0,049	1,95	5,39	0,03	9,53	0,248	1,66
		10,36	0,043	1,94	5,87	0,01	9,84	0,238	1,64
		10,71	0,041	2,06			10,06	0,221	1,64
		10,96	0,033	2,04			10,31	0,203	1,61
		11,22	0,032	2,03			10,56	0,184	1,67
		11,49	0,029	2,02			10,88	0,164	1,69
		11,76	0,027	2,09			11,19	0,138	1,77
		12,02	0,023	2,04			11,78	0,100	1,97
		13,88	0,016	2,08			12,19	0,073	1,94

* Flußunterbrechung
von 2 d bei
bei t = 4,2 d

Tab. 41 Meßwerte der Influent- und Effluentkonzentration von Br^- , Zn^{2+} und Ca^{2+} für Versuch **V1** ($\rho = 1.40 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) und **V2** ($\rho = 1.43 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), Ap Eendenich

V1 Influent					V2 Influent				
(d)	Br $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	(d)	Zn $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	(d)	Br $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	(d)	Zn $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$
0	0	0	0	50	0	0	0	0	10
0	2	0	0,29	50	0	2	0	0,29	10
0,41	2	4,20	0,29	50	0,25	2	5,16	0,29	10
0,41	0	4,20	0	50	0,25	0	5,16	0	10
0,80	0	10	0	50	0,50	0	20	0	10
		10	0	0			20	0	0
V1 Effluent (PV)					V2 Effluent (PV)				
(PV)	Br c/c_0	(d)	Zn $c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca $c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	(PV)	Br c/c_0	(d)	Zn $c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca $c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$
0,00	0,00	0,09	0,000	50,01	0,00	0,00	0,19	0,001	10,46
0,04	0,00	0,27	0,014	50,31	0,00	0,00	0,39	0,012	10,35
0,22	0,00	0,36	0,024	50,19	0,01	0,00	0,78	0,073	10,46
0,41	0,01	0,54	0,207	50,51	0,22	0,00	0,97	0,135	10,38
0,60	0,02	0,62	0,238	50,22	0,43	0,09	1,36	0,218	10,33
0,78	0,10	0,80	0,260	49,84	0,64	0,22	1,56	0,248	10,25
0,97	0,31	0,89	0,259	49,74	0,85	0,39	1,95	0,263	10,20
1,16	0,58	1,07	0,271	50,32	1,06	0,56	2,14	0,271	10,24
1,34	0,77	1,34	0,271	50,17	1,27	0,66	2,53	0,272	10,25
1,53	0,88	1,43	0,272	50,35	1,48	0,76	2,73	0,273	10,19
1,72	0,93	1,61	0,272	49,98	1,69	0,85	3,12	0,275	9,88
1,90	0,93	1,69	0,272	50,09	1,90	0,87	3,31	0,274	10,06
2,09	0,94	1,87	0,275	50,49	2,11	0,88	3,70	0,273	10,15
2,28	0,98	1,96	0,274	50,09	2,32	0,92	3,99	0,272	9,97
2,46	0,97	2,14	0,277	49,68	2,53	0,91	4,29	0,278	10,00
2,65	0,97	2,23	0,274	48,96	2,74	0,96	4,48	0,277	10,10
2,84	0,97	2,41	0,281	50,65	2,95	0,97	4,87	0,275	10,07
3,03	0,97	2,50	0,278	50,33	3,16	0,96	5,06	0,277	10,08
3,21	0,98	2,68	0,278	50,19	3,37	0,97	5,26	0,268	9,68
3,40	0,98	2,76	0,277	50,19	3,58	0,99	5,32	0,264	9,53
3,59	0,99	2,94	0,280	49,87	3,79	0,99	5,42	0,267	9,61
3,77	0,98	3,03	0,277	49,97	4,00	1,00	5,45	0,265	9,68
3,96	0,98	3,21	0,276	50,05	4,21	1,00	5,48	0,269	9,78
4,15	0,99	3,30	0,275	50,51	4,42	1,00	5,51	0,273	9,80
4,33	0,97	3,48	0,277	50,64	4,63	0,95	5,55	0,268	9,84
4,52	0,98	3,57	0,277	50,22	4,84	0,81	5,58	0,266	9,90
4,71	0,98	3,75	0,276	50,56	5,05	0,57	5,61	0,262	9,92
4,89	0,98	3,83	0,277	50,41	5,26	0,38	5,65	0,254	10,02
5,08	1,01	4,01	0,276	49,89	5,47	0,22	5,68	0,243	9,67
5,27	0,99	4,10	0,276	50,25	5,68	0,11	5,71	0,236	9,87
5,45	1,01	4,28	0,276	51,15	5,89	0,06	5,75	0,222	9,69
5,64	1,00	4,37	0,276	49,96	6,10	0,03	5,84	0,188	9,69
5,83	1,00	4,55	0,114	50,21			5,90	0,167	9,84
6,01	1,00	4,64	0,074	50,21			6,04	0,127	9,93
6,20	1,00	4,82	0,038	50,03			6,10	0,109	9,80
6,39	0,99	4,90	0,031	49,86			6,43	0,066	9,87
6,57	0,98	5,08	0,021	49,67			6,62	0,048	9,98
6,76	0,87	5,17	0,018	49,58			7,01	0,030	10,07
6,95	0,62	5,35	0,016	50,11			7,21	0,025	10,02
7,13	0,44	5,44	0,013	50,03			7,60	0,019	10,08
7,32	0,29	5,62	0,011	50,23			7,79	0,016	10,10
7,51	0,19	5,71	0,012	50,45			8,18	0,012	10,19
7,69	0,11	5,89	0,009	50,18			8,38	0,010	10,12
7,88	0,04	5,97	0,009	50,34			8,77	0,010	10,14
8,07	0,03	6,15	0,008	49,83			8,96	0,008	10,14
8,25	0,03	6,24	0,009	50,42			9,35	0,007	10,09
8,44	0,02	6,42	0,007	50,39			9,54	0,007	10,04
8,63	0,00	6,51	0,007	50,72			9,93	0,007	10,19
9,00	0,00	6,78	0,006	50,36			10,32	0,005	9,97

Tab. 42 Meßwerte der Influent- und Effluentkonzentration von Br^- , Zn^{2+} und Ca^{2+} für Versuch **B2** ($\rho = 1.44 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) und **L5** ($\rho = 1.44 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), Ap Eendenich

B2 Influent					L5 Influent				
(d)	Br $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	(d)	Zn $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	(d)	Br $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	(d)	Zn $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$
0	0	0	0	1,90	0	0	0	0	2
0	2	1,87	0,00	1,90	0	2	0	0,65	2
0,21	2	1,87	0,77	1,90	0,18	2	2,41	0,65	2
0,21	0	3,72	0,77	1,90	0,18	0	2,41	0	2
0,50	0	3,72	0	1,90	0,40	0	20	0	2
		10	0	1,90			20	0	0
		10	0	0					
B2 Effluent (PV)					L5 Effluent (PV)				
(PV)	Br c/c_0	(d)	Zn $c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca $c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	(PV)	Br c/c_0	(d)	Zn $c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca $c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$
0,00	0,00	0,02	0,000	1,94	0,00	0,00	0,00	0,000	2,00
0,21	0,00	0,18	0,000	2,00	0,09	0,00	0,19	0,001	2,60
0,45	0,00	0,35	0,000	1,97	0,48	0,01	0,33	0,002	2,57
0,69	0,10	0,51	0,000	2,00	0,61	0,02	0,47	0,005	2,58
0,93	0,39	0,67	0,000	2,09	0,74	0,05	0,54	0,006	2,54
1,17	0,59	0,83	0,000	2,14	0,87	0,13	0,68	0,016	2,50
1,40	0,76	0,99	0,000	2,22	1,00	0,30	0,82	0,041	2,49
1,64	0,83	1,16	0,000	2,28	1,13	0,49	0,96	0,083	2,47
1,88	0,92	1,32	0,001	2,30	1,26	0,63	1,09	0,165	2,41
2,12	0,95	1,36	0,019	2,36	1,39	0,75	1,23	0,286	2,42
2,36	0,96	1,51	0,092	2,27	1,52	0,80	1,37	0,387	2,18
2,60	0,98	1,73	0,251	2,27	1,65	0,83	1,51	0,480	2,12
2,84	1,00	1,99	0,389	2,13	1,79	0,89	1,65	0,547	2,06
3,08	1,00	2,26	0,459	1,99	1,92	0,90	1,79	0,568	1,98
3,31	0,99	2,47	0,516	1,93	2,05	0,94	1,93	0,572	1,94
3,55	0,99	2,65	0,549	1,85	2,18	0,95	2,07	0,593	1,99
3,79	1,00	2,82	0,546	1,75	2,31	0,96	2,14	0,609	2,02
4,27	1,00	3,00	0,533	1,77	2,44	0,96	2,28	0,604	1,96
4,51	1,00	3,17	0,487	1,71	2,70	0,98	2,41	0,611	2,02
4,75	1,00	3,35	0,438	1,72	2,96	0,99	2,55	0,502	1,66
5,22	1,01	3,52	0,397	1,69	3,35	0,99	2,69	0,457	1,50
5,46	1,01	3,70	0,348	1,61	3,61	1,01	2,83	0,464	1,52
5,70	1,01	3,87	0,309	1,59	3,87	1,00	2,97	0,444	1,52
5,94	1,00	4,05	0,280	1,62	4,13	0,99	3,11	0,447	1,54
6,18	1,00	4,22	0,248	1,64	4,39	0,98	3,25	0,422	1,58
6,66	1,00	4,43	0,220	1,67	4,65	1,01	3,39	0,382	1,61
6,90	1,00	4,61	0,190	1,72	4,92	1,00	3,53	0,333	1,67
7,37	0,93	4,78	0,160	1,72	5,31	0,99	3,66	0,289	1,76
7,61	0,82	4,96	0,134	1,72	5,57	0,98	3,80	0,239	1,70
7,85	0,56	5,13	0,112	1,74	5,70	0,86	4,01	0,174	1,78
8,09	0,37	5,31	0,094	1,80	5,83	0,72	4,15	0,148	1,79
8,33	0,24	5,48	0,080	1,80	5,96	0,52	4,29	0,131	1,78
8,57	0,12	5,66	0,067	1,83	6,09	0,36	4,43	0,111	1,86
8,81	0,08	5,83	0,057	1,80	6,22	0,25	4,57	0,095	1,87
9,04	0,06	6,01	0,049	1,84	6,35	0,18	4,84	0,073	1,83
9,28	0,04	6,18	0,043	1,87	6,48	0,13	4,98	0,061	1,82
9,52	0,00	6,36	0,037	1,90	6,61	0,11	5,12	0,058	1,91
9,76	0,00	6,53	0,033	1,93	6,74	0,08	5,26	0,049	1,89
10,00	0,00	6,71	0,029	1,93	6,87	0,07	5,33	0,047	1,91
		6,88	0,025	1,96	7,00	0,06	5,47	0,043	1,93
		7,06	0,023	2,00	7,13	0,05	5,61	0,042	1,93
		7,23	0,021	1,94	7,39	0,04	5,89	0,032	1,90
		7,41	0,020	2,00	7,52	0,03	6,03	0,030	1,90
		7,65	0,018	2,04	7,79	0,02	6,16	0,027	1,91
		7,83	0,016	1,99	7,92	0,02	6,23	0,027	1,95
		8,00	0,015	1,98	8,05	0,02	6,37	0,023	1,96
					8,31	0,02	6,44	0,022	1,94
					8,83	0,01	6,58	0,020	1,97

Tab. 43 Meßwerte der Influent- und Effluentkonzentration von Br^- , Zn^{2+} und Ca^{2+} für Versuch **L2** ($\rho = 1.40 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) und **V4** ($\rho = 1.43 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), AhBt Frankenf.

L2 Influent					V4 Influent				
(d)	Br $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Influent (d)	Zn $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	(d)	Br $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Influent (d)	Zn $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$
0	0	0	0	2	0	0	0	0	10
0	2	0	0,26	2	0	2	0	0,29	10
0,14	2	2,84	0,26	2	0,23	2	4,83	0,29	10
0,14	0	2,84	0	2	0,23	0	4,83	0	10
0,50	0	12	0	2	0,50	0	100	0	10
		12	0	0			100	0	0
Effluent (PV)					Effluent (PV)				
(PV)	Br c/c_0	Effluent (d)	Zn $c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca $c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	(PV)	Br c/c_0	Effluent (d)	Zn $c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca $c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$
0,00	0,00	0,00	0,000	2,00	0,19	0,00	0,10	0,003	10,15
0,06	0,00	0,34	0,001	2,29	0,37	0,01	0,28	0,001	10,28
0,21	0,01	0,53	0,001	2,31	0,56	0,05	0,47	0,037	10,19
0,36	0,04	0,72	0,000	2,26	0,75	0,15	0,66	0,135	10,18
0,50	0,08	0,91	0,000	2,28	0,93	0,41	0,85	0,241	10,13
0,65	0,30	1,09	0,000	2,12	1,12	0,70	1,04	0,262	9,96
0,80	0,54	1,22	0,003	2,23	1,31	0,81	1,23	0,265	10,00
0,94	0,70	1,28	0,011	2,22	1,49	0,90	1,42	0,270	10,00
1,09	0,81	1,34	0,027	2,22	1,68	0,94	1,61	0,274	10,22
1,24	0,88	1,41	0,047	2,18	1,87	0,96	1,80	0,273	10,20
1,39	0,93	1,47	0,068	2,10	2,05	1,00	1,99	0,274	10,20
1,53	0,96	1,59	0,091	2,10	2,24	1,00	2,18	0,271	10,08
1,68	0,96	1,72	0,112	2,11	2,43	1,00	2,37	0,277	10,10
1,83	0,96	1,97	0,153	2,18	2,61	1,00	2,56	0,278	10,06
1,98	0,97	2,22	0,187	2,19	2,80	0,99	2,75	0,277	9,99
2,12	0,97	2,47	0,203	2,10	2,99	1,00	2,94	0,274	9,98
2,27	0,99	2,72	0,220	2,08	3,17	1,00	3,13	0,275	9,99
2,42	0,99	2,97	0,200	1,84	3,36	1,01	3,32	0,280	10,13
2,56	1,01	3,09	0,205	1,79	3,55	0,98	3,51	0,275	10,20
2,71	0,99	3,22	0,209	1,80	3,73	0,98	3,70	0,276	10,15
2,86	0,87	3,40	0,211	1,76	3,92	0,98	3,89	0,277	10,17
3,01	0,61	3,53	0,219	1,82	4,11	0,95	4,08	0,279	10,11
3,15	0,37	3,59	0,219	1,78	4,29	0,69	4,27	0,271	10,05
3,30	0,21	3,65	0,221	1,78	4,48	0,46	4,45	0,275	10,11
3,45	0,14	3,72	0,219	1,79	4,67	0,30	4,64	0,276	10,22
3,60	0,10	3,78	0,221	1,77	4,85	0,21	4,83	0,277	10,13
3,74	0,08	3,85	0,219	1,78	5,04	0,12	5,02	0,271	9,89
3,89	0,07	3,91	0,211	1,77	5,23	0,05	5,09	0,279	9,98
4,04	0,06	3,97	0,206	1,84	5,41	0,01	5,15	0,280	9,95
4,18	0,05	4,04	0,197	1,88	5,60	0,00	5,21	0,282	9,75
4,33	0,05	4,10	0,179	1,84	5,79	0,00	5,28	0,276	9,70
4,48	0,04	4,16	0,165	1,86			5,34	0,276	9,68
4,63	0,04	4,23	0,149	1,86			5,40	0,277	9,84
4,77	0,03	4,29	0,126	1,85			5,47	0,268	9,78
4,92	0,03	4,35	0,113	1,89			5,53	0,246	9,86
5,07	0,02	4,42	0,090	1,99			5,59	0,206	9,94
5,21	0,01	4,54	0,096	1,98			5,65	0,161	9,96
5,36	0,01	4,79	0,060	1,95			5,72	0,117	9,88
5,51	0,01	5,04	0,051	1,97			5,78	0,083	9,86
5,66	0,00	5,29	0,041	1,96			5,84	0,062	9,90
		5,54	0,032	1,96			5,91	0,045	9,96
		5,79	0,029	1,96			6,16	0,017	9,95
		6,04	0,024	1,96			6,73	0,005	10,09
		6,29	0,020	1,98			7,30	0,003	10,00
		6,42	0,018	1,94			7,87	0,001	10,04
		6,67	0,016	2,09			8,43	0,001	10,23
		6,92	0,014	2,10			9,00	0,000	10,14
		7,04	0,013	2,07			9,57	0,001	10,23
		7,92	0,004	1,98			10,71	0,000	10,04

Tab. 44 Meßwerte der Influent- und Effluentkonzentration Br^- , Zn^{2+} und Ca^{2+} für Versuch **V3** ($\rho = 1.42 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), AhBt Frankenforst, und **V7** ($\rho = 1.41 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), Bv Eendenich

V3 Influent					V7 Influent				
(d)	Br $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	(d)	Zn $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	(d)	Br $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	(d)	Zn $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$
0	0	0	0	50	0	0	0	0	2
0	2	0	0,29	50	0	2	0	0,29	2
0,29	2	4,05	0,29	50	0,22	2	5,23	0,29	2
0,29	0	4,05	0	50	0,22	0	5,23	0	2
0,60	0	20	0	50	0,50	0	20	0	2
		20	0	0			20	0	0
V3 Effluent					V7 Effluent				
(PV)	Br c/c_0	(d)	Zn $c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca $c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	(PV)	Br c/c_0	(d)	Zn $c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca $c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$
0,00	0,00	0,10	0,003	49,89	0,00	0,00	0,00	0,000	2,00
0,04	0,00	0,19	0,004	50,50	0,18	0,02	0,27	0,000	2,25
0,27	0,00	0,29	0,180	49,88	0,37	0,03	0,54	0,001	2,26
0,50	0,00	0,39	0,253	49,74	0,55	0,05	1,08	0,000	2,26
0,73	0,03	0,48	0,264	50,10	0,73	0,23	1,35	0,000	2,31
0,96	0,36	0,58	0,269	50,21	0,92	0,57	1,62	0,001	2,26
1,18	0,69	0,67	0,269	50,39	1,10	0,66	1,80	0,004	2,28
1,41	0,84	0,77	0,271	50,36	1,29	0,73	2,07	0,049	2,20
1,64	0,93	0,87	0,274	51,14	1,47	0,84	2,34	0,118	2,15
1,87	0,97	0,96	0,275	50,69	1,65	0,87	2,61	0,175	2,12
2,10	0,97	1,25	0,272	50,23	1,84	0,89	2,88	0,209	2,09
2,33	0,99	1,54	0,276	50,23	2,02	0,92	3,15	0,227	2,06
2,56	1,00	1,83	0,271	49,77	2,20	0,93	3,42	0,243	2,07
2,79	1,01	2,12	0,271	50,57	2,39	0,94	3,69	0,250	1,99
3,01	1,00	2,41	0,280	50,57	2,57	0,98	3,96	0,256	2,02
3,24	1,01	2,70	0,279	49,48	2,75	0,96	4,23	0,266	2,03
3,47	0,99	2,99	0,275	50,37	2,94	0,98	4,50	0,272	2,02
3,70	0,99	3,18	0,274	50,19	3,12	1,01	4,78	0,269	2,03
3,93	0,99	3,28	0,282	50,05	3,30	0,99	5,05	0,271	2,01
4,16	0,99	3,37	0,284	50,40	3,49	0,98	5,32	0,267	1,97
4,39	0,98	3,47	0,280	49,75	3,67	1,01	5,50	0,241	1,75
4,62	0,99	3,57	0,280	49,81	3,85	1,01	5,68	0,241	1,76
4,84	0,98	3,66	0,284	49,57	4,04	1,00	5,86	0,242	1,74
5,07	1,01	3,76	0,275	50,58	4,22	1,00	6,04	0,243	1,74
5,30	0,99	3,86	0,271	50,19	4,40	0,70	6,22	0,242	1,75
5,53	0,94	3,95	0,270	50,22	4,59	0,40	6,40	0,242	1,74
5,76	0,84	4,05	0,271	49,64	4,77	0,17	6,52	0,245	1,69
5,99	0,68	4,14	0,047	50,02	4,96	0,08	6,61	0,241	1,76
6,22	0,42	4,24	0,022	49,89	5,14	0,04	6,70	0,238	1,78
6,44	0,21	4,34	0,013	50,27	5,32	0,02	6,79	0,234	1,75
6,67	0,10	4,43	0,010	50,02	5,51	0,00	6,94	0,228	1,77
6,90	0,05	4,53	0,005	49,34	5,69	0,00	7,21	0,191	1,84
7,13	0,03	4,63	0,006	49,78	5,87	0,00	7,48	0,153	1,86
7,36	0,01	4,72	0,003	48,96	6,06	0,00	7,75	0,122	1,87
7,59	0,01	4,82	0,006	49,38			8,02	0,103	1,92
7,82	0,01	4,92	0,005	50,35			8,29	0,085	1,92
8,05	0,00	5,01	0,002	49,89			8,56	0,070	1,90
8,27	0,00	5,11	0,003	50,03			8,83	0,058	1,94
8,50	0,00	5,20	0,001	49,92			9,10	0,049	1,96
8,73	0,00	5,30	0,000	49,74			9,37	0,041	1,93
8,96	0,00	5,40	0,000	49,58			9,64	0,035	1,99
		5,49	0,000	49,45			9,91	0,030	1,98
		5,69	0,000	49,55			10,18	0,026	1,98
		5,88	0,000	49,29			10,72	0,021	1,94
		6,17	0,001	50,36			11,26	0,016	1,98
		6,26	0,002	50,76			12,25	0,012	1,96

Tab. 45 Meßwerte der Influent- und Effluentkonzentration von Br^- , Zn^{2+} und Ca^{2+} für Versuch **V6** ($\rho = 1.42 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) und **V5** ($\rho = 1.42 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), Bv Eendenich

V6 Influent					V5 Influent				
(d)	Br $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	(d)	Zn $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	(d)	Br $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	(d)	Zn $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$
0	0	0,28	0,00	10	0	0	0,18	0	50
0	2	0,28	0,29	10	0	2	0,18	0,29	50
0,26	2	5	0,29	10	0,24	2	4,73	0,29	50
0,26	0	5	0	10	0,24	0	4,73	0	50
0,60	0	20	0	10	0,60	0	10	0	50
		20	0	0			10	0	0
V6 Effluent					V5 Effluent				
(PV)	Br c/c_0	(d)	Zn $c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca $c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	(PV)	Br c/c_0	(d)	Zn $c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca $c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$
0,00	0,00	0,10	0,000	10,35	0,00	0,00	0,09	0,003	50,90
0,67	0,03	0,39	0,002	10,45	0,00	0,00	0,36	0,003	50,64
0,87	0,23	0,69	0,000	10,29	0,00	0,00	0,64	0,162	50,51
1,08	0,40	0,98	0,030	10,44	0,18	0,00	0,91	0,245	49,83
1,28	0,55	1,08	0,049	10,28	0,37	0,00	1,18	0,262	50,43
1,48	0,68	1,18	0,083	10,15	0,55	0,00	1,46	0,271	50,67
1,69	0,75	1,28	0,123	10,11	0,73	0,23	1,73	0,271	49,97
1,89	0,82	1,37	0,153	10,10	0,92	0,39	2,00	0,274	50,79
2,09	0,89	1,47	0,190	10,32	1,10	0,53	2,28	0,276	49,95
2,30	0,92	1,57	0,218	10,45	1,28	0,64	2,55	0,274	49,88
2,50	0,96	1,67	0,231	10,14	1,47	0,72	2,82	0,275	49,71
2,71	0,98	1,77	0,239	10,03	1,65	0,77	3,10	0,277	50,01
2,91	0,97	1,86	0,247	10,12	1,83	0,80	3,37	0,275	50,04
3,11	0,98	2,06	0,253	10,21	2,02	0,84	3,64	0,272	49,99
3,32	0,99	2,45	0,260	10,06	2,20	0,90	3,92	0,281	49,85
3,52	1,00	2,85	0,266	10,03	2,38	0,88	4,19	0,272	48,70
3,72	0,99	3,24	0,273	10,18	2,56	0,93	4,46	0,273	49,01
3,93	0,99	3,63	0,278	10,28	2,75	0,92	4,77	0,274	48,39
4,13	1,00	4,22	0,278	10,10	2,93	0,96	4,83	0,273	48,08
4,34	1,00	5,23	0,277	9,93	3,11	0,95	4,86	0,262	48,56
4,54	1,03	5,73	0,272	9,90	3,30	0,95	4,89	0,239	48,54
4,74	0,99	5,76	0,261	9,86	3,48	0,99	4,92	0,219	48,99
4,95	0,90	5,79	0,244	9,84	3,66	1,00	4,95	0,182	49,04
5,15	0,62	5,82	0,231	9,86	3,85	1,00	4,98	0,158	49,03
5,35	0,39	5,89	0,204	9,93	4,03	1,01	5,01	0,139	49,40
5,56	0,28	5,95	0,178	10,00	4,21	1,00	5,04	0,120	49,22
5,76	0,19	6,02	0,155	10,03	4,40	0,74	5,07	0,107	49,10
5,97	0,13	6,08	0,131	9,94	4,58	0,37	5,10	0,097	50,09
6,17	0,07	6,28	0,095	10,25	4,76	0,16	5,13	0,089	49,38
6,37	0,03	6,48	0,066	10,08	4,95	0,08	5,22	0,066	49,58
6,58	0,01	6,67	0,052	10,22	5,13	0,05	5,31	0,055	50,13
6,78	0,00	6,87	0,040	10,18	5,31	0,03	5,41	0,042	49,08
6,98	0,00	7,07	0,034	9,85	5,50	0,02	5,56	0,031	49,68
7,19	0,00	7,26	0,032	9,90	5,68	0,02	5,83	0,023	50,10
7,39	0,00	7,46	0,026	9,91	5,86	0,01	6,10	0,019	50,03
7,59	0,00	7,66	0,023	10,04	6,05	0,01	6,38	0,015	50,17
7,80	0,00	7,85	0,021	10,03	6,23	0,00	6,65	0,012	49,02
8,00	0,00	8,05	0,019	10,07	6,41	0,00	6,92	0,011	49,48
8,21	0,00	8,24	0,018	10,11			7,20	0,010	49,43
		8,44	0,016	10,14			7,56	0,010	49,30
		8,73	0,014	10,15			7,83	0,010	49,88
		9,03	0,012	10,14			8,11	0,008	50,06
		9,32	0,011	10,13			8,38	0,007	49,82
		9,62	0,011	10,05			8,65	0,007	49,38
		9,91	0,010	10,19			8,93	0,007	50,58
		10,21	0,008	10,06			9,20	0,005	50,50
		10,50	0,008	9,92			9,47	0,005	50,33
		10,99	0,007	9,72			10,39	0,004	49,90

Tab. 46 Meßwerte der Influent- und Effluentkonzentration von Br^- , K^+ und Ca^{2+} für Versuch **W1** ($\rho = 1.41 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) und **W2** ($\rho = 1.42 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), Ap Eendenich

W1 Influent					W2 Influent				
(d)	Br $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	(d)	K $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	(d)	Br $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	(d)	K $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$
0	0	0	0	2	0	0	0	0	2
0	2	3,72	0	2	0	2	3,63	0	2
0,23	2	3,72	0,42	2	0,23	2	3,63	0,42	2
0,23	0	11,46	0,42	2	0,23	0	14,04	0,42	2
0,50	0	11,46	0	2	0,50	0	14,04	0	2
		20	0	2			20	0	2
		20	0	0			20	0	0
W1 Effluent					W2 Effluent				
(PV)	Br c/c_0	(d)	K $c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca $c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	(PV)	Br c/c_0	(d)	K $c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca $c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$
0,22	0,00	3,68	0,000	2,04	0,21	0,00	3,75	0,009	2,00
0,43	0,00	4,24	0,000	2,14	0,41	0,00	4,10	0,012	2,16
0,65	0,00	4,34	0,010	2,11	0,62	0,00	4,29	0,019	2,15
0,86	0,00	4,52	0,033	2,08	0,83	0,06	4,39	0,046	2,13
1,08	0,00	4,62	0,104	2,03	1,04	0,36	4,48	0,089	2,09
1,30	0,12	4,80	0,295	2,01	1,24	0,68	4,57	0,126	2,11
1,51	0,38	4,90	0,310	2,00	1,45	0,87	4,67	0,182	2,04
1,73	0,60	5,09	0,341	2,00	1,66	0,95	4,76	0,228	2,02
1,94	0,74	5,27	0,368	2,00	1,87	1,01	6,90	0,234	2,05
2,16	0,83	5,37	0,377	1,98	2,07	1,01	6,98	0,272	2,03
2,38	0,90	5,55	0,385	1,99	2,28	1,00	7,04	0,294	2,06
2,59	0,90	5,84	0,393	1,98	2,49	1,00	7,26	0,325	1,99
2,81	0,96	6,12	0,401	2,00	2,69	1,00	7,51	0,354	1,97
3,02	0,96	6,40	0,397	2,01	2,90	1,00	7,89	0,370	1,98
3,24	0,98	6,68	0,399	1,99	3,11	1,01	8,35	0,384	2,04
3,46	0,99	6,96	0,404	1,99	3,32	0,98	9,10	0,392	2,02
3,67	0,98	7,24	0,415	2,00	3,73	0,94	9,85	0,395	2,00
3,89	1,00	8,55	0,417	2,01	3,94	0,83	10,42	0,406	2,00
4,10	1,01	9,68	0,412	2,03	4,15	0,56	10,89	0,397	2,00
4,32	0,99	11,09	0,413	2,01	4,35	0,35	11,54	0,404	2,04
4,54	0,88	11,46	0,409	1,98	4,56	0,20	12,01	0,403	1,98
4,75	0,53	11,55	0,401	1,97	4,77	0,09	13,04	0,420	2,04
4,97	0,22	11,65	0,398	2,00	4,97	0,06	13,42	0,408	1,99
5,18	0,09	11,74	0,400	1,90	5,18	0,00	13,89	0,411	2,01
5,40	0,02	11,84	0,390	1,90	5,39	0,00	13,98	0,418	2,00
5,83	0,01	12,02	0,347	1,86	5,60	0,00	14,17	0,429	1,92
5,62	0,00	12,12	0,291	1,87			14,26	0,384	1,87
		12,21	0,243	1,90			14,35	0,319	1,90
		12,30	0,196	1,92			14,45	0,271	1,94
		12,49	0,137	1,96			14,54	0,263	1,96
		12,59	0,117	1,95			14,64	0,220	1,98
		12,68	0,102	1,96			14,73	0,168	1,97
		12,77	0,092	1,95			14,82	0,148	1,98
		12,87	0,084	1,98			15,01	0,120	1,98
		13,15	0,060	1,98			15,10	0,103	1,96
		13,24	0,057	1,99			15,20	0,092	1,99
		13,43	0,049	1,99			15,29	0,082	1,99
		13,52	0,045	2,00			15,57	0,059	1,97
		13,62	0,043	2,01			15,95	0,047	2,00
		13,71	0,044	2,01			16,32	0,044	2,01
		13,90	0,036	2,01			16,70	0,035	2,01
		13,99	0,034	2,01			17,07	0,034	2,00
		14,09	0,033	2,01			17,45	0,086	1,98
		14,56	0,026	2,00			17,82	0,055	1,97
		15,40	0,018	2,02			18,20	0,030	2,02
		15,87	0,015	1,99			18,57	0,021	2,01
		17,65	0,008	2,03			19,14	0,015	1,99
		18,59	0,011	1,98			19,98	0,007	1,98

Tab. 47 Meßwerte der Influent- und Effluentkonzentration von Br^- , K^+ und Ca^{2+} für Versuch **X1** ($\rho = 1.42 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) und **X3** ($\rho = 1.40 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), Ap Eendenich

X1 Influent					X3 Influent				
(d)	$c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	(d)	$c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca	(d)	$c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	(d)	$c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca
0	0	0	0	10	0	0	0	0	50
0	2	3,22	0	10	0	2	4,23	0	50
0,54	2	3,22	0,41	10	0,54	2	4,23	0,42	50
0,54	0	6,55	0,41	10	0,54	0	8,17	0,42	50
1	0	6,55	0	10	1	0	8,17	0	50
		15	0	10			20	0	50
		15	0	0			20	0	0
X1 Effluent					X3 Effluent				
(PV)	c/c_0	(d)	$c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca	(PV)	c/c_0	(d)	$c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca
0,45	0,00	3,20	0,025	10,80	0,44	0,00	4,17	0,026	50,05
0,90	0,00	3,44	0,023	10,80	0,88	0,00	4,32	0,034	50,01
1,35	0,00	3,56	0,045	10,94	1,32	0,00	4,47	0,026	49,50
1,80	0,00	3,62	0,083	11,09	1,76	0,00	4,55	0,019	51,00
2,25	0,64	3,68	0,138	10,96	2,20	0,16	4,62	0,113	50,00
2,71	0,95	3,74	0,199	10,96	2,64	0,44	4,70	0,206	49,14
3,16	0,98	3,80	0,247	11,04	3,08	0,96	4,77	0,300	51,51
3,61	1,00	3,86	0,285	10,65	3,97	1,01	4,85	0,347	51,00
4,06	0,96	4,11	0,358	10,48	4,41	1,00	4,92	0,368	49,60
4,51	1,01	4,29	0,374	10,70	4,85	0,99	5,00	0,370	49,45
4,96	1,01	4,47	0,400	10,42	5,29	1,01	5,15	0,389	50,04
5,41	0,99	4,65	0,387	10,24	5,73	0,99	5,45	0,398	50,22
5,86	0,99	4,83	0,381	10,37	6,17	0,99	5,83	0,403	49,26
6,31	1,03	5,01	0,374	9,99	6,61	1,01	6,28	0,404	50,01
6,76	1,01	5,19	0,392	10,35	7,05	1,01	6,66	0,406	50,21
7,21	1,02	5,43	0,395	10,30	7,49	1,00	6,89	0,412	50,50
7,66	1,00	5,61	0,387	9,70	7,93	0,99	7,27	0,403	50,64
8,12	0,99	5,80	0,379	10,16	8,37	0,98	7,42	0,404	49,84
8,57	1,01	6,04	0,394	10,05	8,81	0,99	7,57	0,409	50,56
9,02	1,02	6,22	0,401	9,77	9,25	0,92	7,80	0,423	47,08
9,47	1,01	6,34	0,384	9,91	9,69	0,53	7,95	0,414	49,32
9,92	0,71	6,40	0,380	9,74	10,13	0,23	8,10	0,411	50,57
10,37	0,27	6,52	0,365	9,59	10,57	0,05	8,25	0,387	49,88
10,82	0,09	6,64	0,309	9,86	11,01	0,00	8,32	0,379	49,40
11,27	0,00	6,70	0,246	9,95	11,46	0,00	8,40	0,318	49,96
11,72	0,00	6,82	0,175	9,35	11,90	0,01	8,48	0,241	49,74
12,17	0,00	6,94	0,112	9,01	12,36	0,00	8,55	0,175	49,29
12,62	0,00	7,06	0,095	9,17			8,63	0,137	48,98
		7,12	0,080	9,35			8,70	0,109	50,27
		7,31	0,061	9,30			8,78	0,088	49,54
		7,49	0,055	9,58			8,93	0,059	49,53
		7,61	0,050	9,39			9,08	0,054	49,86
		7,73	0,046	9,71			9,23	0,040	50,18
		7,91	0,041	9,84			9,53	0,024	49,54
		8,09	0,041	9,59			9,91	0,028	48,52
		8,21	0,036	9,66			10,14	0,021	49,38
		8,39	0,037	9,65			10,37	0,021	49,60
		8,51	0,036	9,65			10,59	0,022	50,88
		8,63	0,032	9,61			10,89	0,009	50,68
		8,81	0,030	9,81			11,12	0,018	49,60
		9,00	0,046	9,75			11,35	0,006	49,87
		9,36	0,029	9,86			11,65	0,010	49,19
		9,60	0,021	9,90			12,03	0,004	50,38
		9,84	0,023	9,75			12,33	0,004	49,69
		10,08	0,024	9,59			12,56	0,005	49,84
		10,32	0,021	9,74			12,78	0,007	49,55
		10,81	0,023	9,85			13,54	0,007	49,92
		11,29	0,031	9,99			14,30	0,008	49,90

Tab. 48 Meßwerte der Influent- und Effluentkonzentration von Br^- , K^+ und Ca^{2+} für Versuch **W4** ($\rho = 1.43 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) und **X2** ($\rho = 1.43 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), Bv Eendenich

W4 Influent					X2 Influent				
(d)	Br $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	(d)	K $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca	(d)	Br $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	(d)	K $c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca
0	0	0	0	2	0	0	0	0	10
0	2	2,87	0	2	0	2	3,34	0	10
0,25	2	2,87	0,42	2	0,54	2	3,34	0,41	10
0,25	0	9,75	0,42	2	0,54	0	5,95	0,41	10
0,50	0	9,75	0	2	1	0	5,95	0	10
		20	0	2			15	0	10
		20	0	0			15	0	0
W4 Effluent (PV)					X2 Effluent (PV)				
Br c/c_0	(d)	K $c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca		Br c/c_0	(d)	K $c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	Ca	
0,43	0,00	2,82	0,002	2,10	0,43	0,00	3,12	0,027	9,78
0,85	0,00	3,38	0,005	2,13	0,85	0,00	3,23	0,016	10,07
1,28	0,07	3,57	0,008	2,09	1,28	0,07	3,34	0,012	10,13
1,70	0,82	3,94	0,017	2,16	1,70	0,82	3,46	0,014	10,15
2,13	0,96	4,13	0,039	2,13	2,13	0,96	3,57	0,022	10,11
2,55	0,97	4,22	0,057	2,12	2,55	0,97	3,63	0,047	10,12
2,98	0,96	4,28	0,064	2,10	2,98	0,96	3,68	0,069	9,87
3,40	1,00	4,32	0,063	2,08	3,40	1,00	3,74	0,094	9,89
3,83	0,98	4,41	0,088	2,10	3,83	0,98	3,80	0,121	9,91
4,25	1,01	4,47	0,109	2,10	4,25	1,01	3,85	0,139	9,38
4,68	1,00	4,50	0,138	2,11	4,68	1,00	3,91	0,172	9,90
5,10	0,99	4,57	0,152	2,09	5,10	0,99	3,97	0,186	9,79
5,53	1,00	4,60	0,169	2,09	5,53	1,00	4,02	0,198	9,78
5,95	1,00	4,69	0,229	2,06	5,95	1,00	4,08	0,219	9,86
6,38	1,02	4,78	0,332	2,02	6,38	1,02	4,19	0,250	9,95
6,80	1,02	4,88	0,359	2,00	6,80	1,02	4,31	0,263	9,90
7,23	0,98	5,16	0,385	1,99	7,23	0,98	4,42	0,283	9,92
7,65	1,02	5,44	0,393	2,00	7,65	1,02	4,53	0,302	9,92
8,08	1,02	5,72	0,387	1,98	8,08	1,02	4,65	0,310	9,68
8,50	0,86	6,47	0,393	1,99	8,50	0,86	4,76	0,325	9,72
8,93	0,41	7,03	0,397	1,95	8,93	0,41	4,99	0,352	9,79
9,35	0,11	7,60	0,403	2,00	9,35	0,11	5,16	0,377	10,10
9,78	0,00	8,16	0,397	2,01	9,78	0,00	5,33	0,368	10,09
10,21	0,00	8,53	0,411	2,03	10,21	0,00	5,50	0,374	10,06
10,63	0,00	9,19	0,408	2,01	10,63	0,00	5,67	0,382	10,02
11,06	0,00	9,75	0,407	1,97	11,06	0,00	5,84	0,393	9,41
11,48	0,00	10,03	0,392	1,85	11,48	0,00	6,01	0,409	9,96
11,91	0,00	10,13	0,386	1,87	11,91	0,00	6,07	0,369	10,08
		10,22	0,351	1,87			6,12	0,353	9,88
		10,32	0,300	1,92			6,24	0,277	9,69
		10,41	0,261	1,92			6,35	0,205	9,65
		10,50	0,226	1,90			6,52	0,148	9,47
		10,60	0,198	1,87			6,75	0,133	9,59
		10,69	0,172	1,95			6,97	0,098	9,51
		10,78	0,145	1,93			7,20	0,079	9,79
		10,97	0,110	1,96			7,43	0,058	9,91
		11,07	0,096	1,95			7,66	0,051	9,69
		11,25	0,075	1,95			7,88	0,041	9,74
		11,35	0,069	1,97			8,11	0,040	9,51
		11,54	0,054	1,95			8,34	0,029	9,94
		11,91	0,036	1,96			8,56	0,031	10,22
		12,38	0,028	2,03			8,79	0,042	9,97
		12,57	0,026	2,05			9,02	0,027	9,82
		13,18	0,018	2,00			9,24	0,023	9,88
		13,41	0,015	2,01			9,47	0,021	9,92
		13,79	0,013	2,04			9,70	0,023	9,89
		14,35	0,012	2,07			9,93	0,023	9,96
		15,00	0,009	1,95			10,15	0,020	9,92
		15,94	0,008	1,95			10,61	0,021	9,91

Tab. 49 Meßwerte der Influent- und Effluentkonzentration von Br^- , K^+ und Ca^{2+} für Versuch X4 ($\rho = 1.43 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), Bv Eendenich

X4	Influent	Br	Influent	K	Ca
	(d)	$c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	(d)	$c_0 \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	
	0	0	0	0	50
	0	2	2.99	0	50
	0.16	2	2.99	0.42	50
	0.16	0	5.88	0.42	50
	0.50	0	5.88	0	50
			20	0	50
			20	0	0
	Effluent	Br	Effluent	K	Ca
	(PV)	c/c_0	(d)	$c \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	
	0.00	0.00	2.83	0.000	50.00
	0.14	0.00	3.01	0.001	51.38
	0.31	0.04	3.07	0.008	51.63
	0.47	0.17	3.13	0.014	51.08
	0.64	0.37	3.19	0.034	50.85
	0.81	0.60	3.25	0.090	50.29
	0.97	0.76	3.31	0.136	50.86
	1.14	0.85	3.37	0.167	50.63
	1.31	0.90	3.43	0.215	50.36
	1.47	0.93	3.55	0.259	50.51
	1.64	0.94	3.61	0.272	51.25
	1.81	0.96	3.68	0.285	50.75
	2.17	0.97	3.74	0.294	49.97
	2.33	0.97	3.86	0.317	50.54
	2.50	0.97	3.92	0.322	51.08
	2.67	0.97	3.98	0.333	50.60
	2.83	0.98	4.16	0.360	50.03
	3.00	0.96	4.22	0.368	50.46
	3.17	0.79	4.40	0.372	50.14
	3.33	0.59	4.53	0.381	49.72
	3.50	0.42	4.65	0.379	49.94
	3.67	0.29	4.77	0.391	50.23
	3.83	0.20	4.89	0.401	50.35
	4.00	0.14	5.01	0.402	51.16
	4.17	0.11	5.13	0.403	51.34
	4.33	0.09	5.25	0.411	50.91
	4.50	0.07	5.38	0.393	50.09
	4.67	0.06	5.50	0.411	50.78
	4.83	0.06	5.62	0.407	50.66
	5.00	0.05	5.68	0.417	49.98
	5.17	0.05	5.80	0.405	50.31
	5.33	0.05	5.92	0.410	51.58
	5.50	0.04	6.04	0.378	49.24
	5.67	0.04	6.10	0.236	49.48
	5.83	0.04	6.16	0.183	50.19
	6.00	0.04	6.23	0.149	49.33
	6.17	0.04	6.29	0.135	49.29
			6.35	0.114	49.05
			6.41	0.099	49.61
			6.47	0.100	49.55
			6.53	0.080	48.61
			6.59	0.071	49.78
			6.65	0.068	50.04
			6.77	0.062	50.76
			6.95	0.051	50.01
			7.08	0.042	49.13
			7.20	0.036	50.02
			7.44	0.038	49.56
			7.50	0.030	49.60