

Sorptionsverhalten organo-mineralischer Bodenbestandteile
gegenüber umweltrelevanten Radionukliden

Vom Fachbereich Geowissenschaften und Geographie
der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Maren Gilles
geboren am 19.04.1969 in Düsseldorf

1998

Referenten: Prof. Dr. W. R. Fischer, Prof. Dr. R. Michel

Korreferent: Dr. Böttcher

Tag der Promotion: 17.07.1998

Nothing that is worth knowing can be taught.

OSCAR WILDE

Danksagung

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1996 bis Mai 1998 am Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie der Universität Hannover unter Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Michel in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. W. R. Fischer, Institut für Bodenkunde der Universität Hannover, angefertigt.

Herrn Prof. Dr. R. Michel danke ich für die Betreuung meiner Arbeit und seine ständige Diskussionsbereitschaft. Für die Möglichkeit, diese Arbeit sehr selbständig durchführen zu können, für die gute Zusammenarbeit und die interessanten Fachgespräche, die meine Kenntnisse rund um Strahlenschutz und Radioökologie erweitert haben, möchte ich mich herzlich bedanken.

Bei Herrn Prof. Dr. W. R. Fischer bedanke ich mich für die Betreuung und sein stetes Interesse an meiner Arbeit. Besonders danken möchte ich ihm für zahlreiche interessante Diskussionen, die zur Untersuchung und Klärung bodenkundlicher Fragestellungen beigetragen haben und für die Möglichkeit, jederzeit auf die technische Ausstattung seines Institutes zurückgreifen zu können.

Herrn Dr. Böttcher möchte ich für die Übernahme des Korreferates herzlich danken.

Mein spezieller Dank gilt Herrn Dr. J. Bors für die umfassende fachliche Betreuung während meiner gesamten Arbeit. Für seine fortwährende Diskussionsbereitschaft, die Unterstützung bei bodenkundlichen und radioökologischen Problemen und seinen Einsatz für meine Arbeit danke ich ihm ganz herzlich.

Frau Dr. R. Ellerbrock, Frau I. Lenné, Frau M. Meder und Herrn R. Rath vom Zentrum für Agrarlandschafts- und Landnutzungsforschung in Müncheberg danke ich für die Zusammenarbeit. Durch die Gewinnung des Probenmaterials und die Bestimmung von Textur, KAK, Oberflächenladung, die chemische Analyse und die Aufnahme der FT-IR-Spektren stand mir eine große Zahl gut charakterisierter Proben zur Verfügung, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Herrn Dr. A. Gorny als einem der geistigen Väter dieser Arbeit danke ich für die interessanten Gespräche, die mir vor allem in der Anfangsphase der Promotion über diverse Hürden geholfen haben.

Für die kompetente und jederzeit spontane Unterstützung bei der Laborarbeit möchte ich Herrn K.-H. Iwannek herzlich danken. Ich danke ihm außerdem für die Durchführung eines Teils der Iodmessungen und die Probenvorbereitung der Röntgenpräparate.

Herrn Dr. D. Jakob danke ich für zahlreiche Diskussionen rund um Iod und Huminstoffe und seine ständige Hilfsbereitschaft.

Meiner Laborkollegin Frau M. Gorny danke ich für die freundliche Zusammenarbeit in unserem Labor. Bei Herrn Dipl.-Phys. W. Botsch möchte ich mich außerdem für die nette Hilfe bei diversen PC-technischen Problemen bedanken.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Zentrums für Strahlenschutz und Radioökologie danke ich für die gute Zusammenarbeit und das freundliche Arbeitsklima.

Herzlich danken möchte ich an dieser Stelle auch Herrn Prof. Dr. R. Michel, Herrn Prof. Dr. W. R. Fischer, Herrn Dr. J. Bors, Herrn Dr. D. Jakob und Herrn D. Beltz für die sorgfältige Durchsicht des Manuskriptes.

Herrn Dr. S. Dultz vom Institut für Bodenkunde danke ich für die interessanten mineralogischen Diskussionen. Herrn Dr. J. Beyer, Institut für Bodenkunde und Dr. T. Gesing, Institut für Mineralogie danke ich für die Unterstützung bei den Röntgenmessungen und der Interpretation der Röntgendiffraktogramme.

Meinem Freund Jochen danke ich für seine Unterstützung und vor allem seine Geduld in der Endphase dieser Arbeit.

Mein größter Dank gilt meinen Eltern, die mich zu jeder Zeit unterstützt und ermutigt haben und ohne die ich dies alles nicht erreicht hätte. Dafür möchte ich ihnen von ganzem Herzen danken.

Diese Arbeit wurde aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Kurzzusammenfassung

Der Beitrag organo-mineralischer Komponenten (OMK) zum Sorptionsvermögen des Feinbodens gegenüber biologisch relevanten Radionukliden der Elemente Iod, Technetium, Cäsium und Strontium wurde am Beispiel von vier typischen Ackerböden des norddeutschen Tieflandes untersucht. Dazu wurden natürliche OMK aus den A_p-Horizonten der Böden mittels Ultraschalldispersion und Größenfraktionierung (Fraktionen < 2 µm sowie Fein-, Mittel- und Grobschluff) isoliert. Die mineralische Komponente der OMK wurde durch Zerstörung der organischen Substanz gewonnen. Die OMK, ihre mineralischen Komponenten und die Feinböden wurden bodenkundlich, chemisch und mineralogisch charakterisiert (Bestimmung von Textur, pH, C_{org}-Gehalt, KAK, mineralogischer Zusammensetzung, Oberfläche, Oberflächenladung). Zur Abschätzung der Migration wurde in Batch-Versuchen das Sorptionsverhalten der Proben untersucht und Verteilungskoeffizienten, Sorptionsisothermen und Selektivitätskoeffizienten ermittelt. Es zeigte sich, daß organo-mineralische Komponenten eine wichtige Rolle bei der Sorption von Strontium und Iod spielen, ihr Beitrag zur Sorption von Cäsium dagegen gering ist. Über die Beteiligung der OMK an der Technetiumsorption war aufgrund der geringen Sorption dieses Elementes am Boden keine eindeutige Aussage möglich. Die OMK aus den vier verschiedenen Böden unterschieden sich hinsichtlich ihres Sorptionsverhaltens nicht wesentlich voneinander, so daß eine Übertragbarkeit der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse auf andere Böden möglich sein sollte.

Stichwörter: Organo-mineralische Komponenten, Sorption, Radioökologie

Abstract

The contribution of organo-mineral complexes (OMK) to the sorption behaviour of soil against hazardous radionuclides of the elements iodine, technetium, cesium and strontium was investigated with samples of four typical soils of Northern Germany. Natural OMK from the A_p were isolated by ultrasonic vibration and dispersion (clay < 2 μm, silt). The mineral component of the OMK was gained by destruction of the organic substance. The OMK, their mineral components and the complete soils were characterized geologically and chemically (texture, pH, C_{org}, CEC, mineralogical composition, surface, surface charge). The migration capacity was investigated in batch experiments. Sorption isotherms, distribution coefficients and selectivity parameters were determined. It was evident that OMK play an important role in the sorption of strontium and iodine, while their contribution to the cesium sorption is small. Their influence on the sorption of technetium wasn't cleared totally because of the very small sorption capacity of the soils against this element. Comparison of the four different soils shows only small differences in the sorption behaviour of the OMK so that it should be possible to transfer the results of this work to other soils.

Key words: organo-mineral complexes, sorption, radioecology

We used to think that if we knew one, we knew two, because one and one are two.
We are finding that we must learn a great deal more about „and“.

SIR ARTHUR STANLEY EDDINGTON

Abkürzungsverzeichnis

Bezeichnung der Bodenproben:

- 1 Kolluvial geprägter Pseudogley aus Bölkendorf, Choriner Endmoränenbogen
- 2 Auenton aus Golzow, Oderbruch
- 3 Pararendzina aus Querfurt, Magdeburger Börde
- 4 Schwarzerde aus Etzdorf, Magdeburger Börde

Definition der untersuchten Bodenbestandteile $< 2 \mu\text{m}$

- A Bodentone: Mineralanteil des Feinbodens, isoliert durch Korngrößenfraktionierung nach Zerstörung von Carbonaten und organischer Substanz
- B Organo-mineralische Komponenten (OMK): isoliert durch Korngrößenfraktionierung ohne Zerstörung von Carbonaten und organischer Substanz
- C Mineralische Bestandteile der organo-mineralischen Komponenten: isoliert durch Zerstörung der organischen Substanz in den OMK

- A_0 Ausgangsaktivität [Bq]
- A_i Aktivität der Lösung nach Inkubation [Bq]
- a_i chemische Aktivität einer Ionensorte [mol/l]
- C_{org} organischer Kohlenstoffgehalt [%]
- C_t Gesamtkohlenstoffgehalt [%]
- d Basisabstand der Silikatschichten [nm]
- E_i Äquivalentanteil des Ions i in der Lösung
- \tilde{E}_i Äquivalentanteil des Ions i am Austauscher
- f_i Aktivitätskoeffizient

FT-IR Fourier-Transformed-Infrared

HDPy⁺Hexadecylpyridiniumkation

I Ionenstärke

K_G Selektivitätskoeffizient nach Gapon

KAK	Kationenaustauschkapazität [mmol/kg]
m	Masse bzw. Einwaage [g]
L	Löslichkeitsprodukt [g/l]
N _t	Gesamtstickstoffgehalt [%]
OMK	Organo-mineralische Komponenten
ppm	Parts per Million
Q	pH-abhängige Oberflächenladung [mmol/kg]
R _d	Verteilungskoeffizient [ml/g]
R _f	Retardationsfaktor
S	Sand
SSA	Spezifische Oberfläche (Specific Surface Area) [m ² /g]
T	Ton
T _{1/2}	physikalische Halbwertszeit
T _{phys}	physikalische Halbwertszeit
T _{biol}	biologische Halbwertszeit
U	Schluff
fU	Feinschluff
gU	Grobschluff
mU	Mittelschluff
V	Volumen [ml]
[X] _l	Konzentration des Ions X in Lösung [mmol/ml]
[X] _s	Gehalt des sorbierten Ions X am Austauscher [mmol/g]
z _i	Ladung des Ions i
ξ	Schichtladung
]OH	oberflächenständige OH-Gruppe (]: Fe, Si, Al,...)

1 Einleitung

Durch den globalen Fallout enthalten die meisten Böden heute neben ihrem Inventar an natürlichen Radionukliden auch unterschiedliche Mengen künstlich erzeugter Radionuklide. Migrationsparameter zum Langzeitverhalten der Radionuklide sind daher von Bedeutung, um ihre Ausbreitung in kontaminierten Böden abzuschätzen und um die Eignung geologischer Barrieren in der Nähe von Deponien für radioaktive Abfälle zu beurteilen.

Die Migration von Radionukliden in Böden wird von verschiedenen, z.T. gegenläufig wirksamen Faktoren beeinflusst, wobei Sorptionsprozesse am Boden zu einer Verlangsamung der Ausbreitung führen. Wie stark ein bestimmtes Element sorbiert wird, hängt dabei sowohl von seiner chemischen Speziation als auch vom Boden selber ab. Die mineralogische Zusammensetzung und die organische Substanz des Bodens, welche die Ionenaustauschkapazität hauptsächlich bedingen, haben einen wesentlichen Einfluß auf dessen Sorptionseigenschaften.

Von besonderem Interesse ist die Untersuchung solcher Radionuklide, die sich durch lange Halbwertszeiten, hohe Spaltausbeuten sowie der selektiven Anreicherung in bestimmten menschlichen Organen auszeichnen. Dazu gehören verschiedene Isotope der Elemente Iod, Technetium, Cäsium und Strontium. Letztere liegen im Boden kationisch vor, während Iod und Technetium in verschiedenen Spezies auftreten.

Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, daß Kationensorption vor allem an Tonmineralen und organischer Bodensubstanz, Anionensorption an Oxiden und Hydroxiden stattfindet. Dabei werden in Böden der gemäßigt-humiden Zone Kationen deutlich besser sorbiert als Anionen.

Ein Großteil der in Böden vorkommenden organischen Substanz liegt gebunden an die Mineralteilchen der Ton- und Feinschlufffraktion vor. Diese organo-mineralischen Komponenten (OMK) stellen als Multiadsorbenssysteme den überwiegenden Teil der Sorptionsplätze im Oberboden zur Verfügung. Während ihre Einzelkomponenten relativ gut charakterisiert sind, sind Kenntnisse über Art und Eigenschaften organo-mineralischer Komponenten als Gesamtheit noch lückenhaft. Zu ihrem Sorptionsvermögen gegenüber langlebigen Spaltprodukten liegen kaum Veröffentlichungen vor.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, das Sorptionsvermögen natürlicher organo-mineralischer Komponenten, die mit schonenden Methoden aus dem Feinboden gewonnen wurden, zu untersuchen. Durch den Vergleich mit den Sorptionseigenschaften des Feinbodens sollte die Bedeutung der organo-mineralischen Komponenten für das Sorptionsverhalten des Feinbodens beurteilt werden.

2 Das Verhalten von Radionukliden in der Umwelt

Radioaktivität ist ein natürliches Phänomen unserer Umwelt. Primordiale Radionuklide kommen auf der Erdoberfläche vor. Es sind Radionuklide, die bei der Nukleosynthese der Elemente entstanden sind und hinreichend lange Halbwertszeiten haben, um bis heute in der Materie des Sonnensystems zu überdauern. Primordiale Uran- und Thoriumisotope sind die Ausgangskerne radioaktiver Zerfallsreihen, die auch kurzlebige Radionuklide enthalten und über α - und β -Zerfall in stabile Bleiisotope zerfallen. Zusätzlich werden Radionuklide als kosmogene Radionuklide durch Wechselwirkungen der kosmischen Teilchenstrahlung mit Materie der Lufthülle der Erde gebildet.

Mit der Entdeckung der Kernspaltung und ihrer nachfolgenden militärischen und friedlichen Nutzung in diesem Jahrhundert begann die Freisetzung künstlich erzeugter Radionuklide. Vor allem in den fünfziger und sechziger Jahren gelangten als Folge des globalen Fallouts oberirdischer Kernwaffenexperimente Spaltprodukte in die Atmosphäre. Bei Unfällen in kerntechnischen Einrichtungen wurden ebenfalls radioaktive Substanzen emittiert, wobei der größte Beitrag aus dem Reaktorunfall von Tschernobyl im Jahr 1986 stammt.

Nach ihrer Freisetzung werden die Radionuklide zum Teil sehr weiträumig in der Atmosphäre verteilt und durch Niederschläge in Böden und Oberflächengewässer eingetragen. Von dort können sie auf unterschiedlichen Pfaden zum Menschen gelangen. Heute enthalten die meisten Böden wegen des globalen Fallouts unterschiedlich hohe Gehalte anthropogener radioaktiver Stoffe. Als Folge der Nukliddeposition aus der Atmosphäre und der Emission in die Hydrosphäre ist auch eine Kontamination des Grundwassers möglich. Kenntnisse über die Fixierung, die Verlagerung und die chemische Umwandlung biologisch relevanter Radionuklide sind deshalb von großer Bedeutung im Hinblick auf nachträgliche Schutzmaßnahmen, aber auch im Bewußtsein einer möglichen Wiederholung der unkontrollierten Freisetzung und Ausbreitung künstlicher Radionuklide in die Umwelt.

2.1 Biologisch relevante Radionuklide in der Umwelt

Den zahlreichen nützlichen Einsatzmöglichkeiten radioaktiver Substanzen (Energiegewinnung, Medizin etc.) steht ihre Gefährlichkeit bei nicht sachgemäßer Handhabung gegenüber. Die Exposition eines Organismus mit ionisierender Strahlung aus radioaktiven Quellen kann zu

biologischen Schädigungen führen, deren Ausmaß neben Strahlungsart und -energie von der aufgenommenen Dosis abhängt. Die chemische Form der Radionuklide und der Expositionspfad tragen zur Höhe der Dosis bei. Unter Berücksichtigung dieser Faktoren werden die Radionuklide daher in unterschiedliche Gefährdungsklassen eingeteilt. Biologisch besonders kritisch sind Nuklide, die dicht ionisierende Strahlung aussenden und lange Halbwertszeiten haben [Vog92].

2.1.1 Entstehung langlebiger Spaltprodukte und ihre Verbreitung in der Umwelt

Zahlreiche biologisch relevante Radionuklide entstehen bei der Kernspaltung von ^{235}U , ^{233}U oder ^{239}Pu mit Neutronen in Kernkraftwerken und in nuklearen Waffen. Bei der Spaltung von ^{235}U mit Neutronen läuft folgende Reaktion ab:



wobei S.P. für ein Gemisch mehrerer Spaltprodukte steht und ν die Neutronenausbeute des Prozesses angibt.

Das Produktgemisch enthält mehrere hundert verschiedene Radionuklide. Nuklide mit bestimmten Neutronen- bzw. Protonenzahlen sind besonders stabil und zwar dann, wenn diese Werte nahe den magischen Zahlen (2, 8, 20, 50, 82, 126) annehmen. Nach dem Schalenmodell des Atomkernes sind die Kernschalen bei diesen Teilchenzahlen aufgefüllt. Aus diesem Grund werden bei der Spaltung von Uran Isotope nahe den Massenzahlen 90-100 und 133-143 mit besonders hoher Wahrscheinlichkeit gebildet (s. Abb. 2.1). Von besonderer

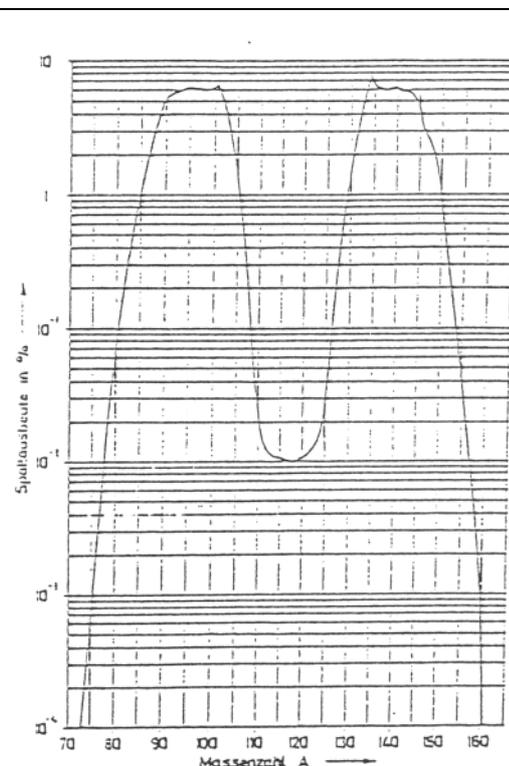


Abb. 2.1: Spaltausbeute der ^{235}U -Spaltung mit thermischen Neutronen

Bedeutung sind die Isotope ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{99}Tc , ^{129}I , ^{131}I , ^{134}Cs und ^{137}Cs [Lie91]. Ihre hohe

Bildungswahrscheinlichkeit und ihre biologische Relevanz (vgl. Tabelle 2.3) machen Untersuchungen zu ihrem Langzeitverhalten interessant. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit speziell diese Elemente untersucht.

Künstlich erzeugte Radionuklide sind in den letzten Jahrzehnten aus unterschiedlichen Quellen in die Atmosphäre gelangt. Große Aktivitäten wurden zwischen 1945 und 1964¹ in oberirdischen Kernwaffenexperimenten freigesetzt und durch Luftströmungen über beide Erdhalbkugeln verteilt. Inzwischen ist der größte Teil der damals emittierten Nuklide zerfallen, nur ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs und einige Plutoniumisotope sind immer noch in größeren Mengen auf der Erde meßbar [Bun97]. Tabelle 2.1 zeigt die im Jahre 1995 gemessenen Restaktivitäten langlebiger Nuklide aus dem Kernwaffen-Fallout in einem Boden in Bayern.

Tabelle 2.1: Inventar künstlicher Radionuklide im Boden in Neuherberg/Bayern als Folge des Fallouts oberirdischer Kernwaffenexperimente [Bun97]

Nuklid	T _{1/2} [a]	Zerfallsart	Aktivität [Bq/m ²] im Jahr 1995
⁹⁰ Sr	28,6	β	1500
¹²⁹ I	1,5*10 ⁷	β	0,09
¹³⁷ Cs	30,2	β (γ)	2000
²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	2,4*10 ⁴	α	55
²⁴¹ Pu	14,4	β	160
²⁴¹ Am	432,6	α	18

Aus kerntechnischen Anlagen gelangen im Normalbetrieb nur vernachlässigbare Mengen radioaktiver Stoffe in die Umgebung. Bei Unfällen können jedoch einige Radionuklide in erheblichem Umfang emittiert werden [Bun97].

Der bislang schwerste Unfall ereignete sich im April 1986 im Kernkraftwerk Tschernobyl, als der Reaktor bei einem Test instabil wurde und explodierte. Bei dem anschließenden Brand des Graphitmoderators wurden über mehrere Tage große Mengen an Spaltprodukten in die Umgebung emittiert. Gase und Staubpartikel wurden mit dem Wind in nördliche Richtung verweht und zuerst in Schweden nachgewiesen. Durch Ausbreitung der kontaminierten Wolke kam es zu weiterem Fallout in anderen Gebieten Europas. So ist z.B. in Bayern heute noch in einigen Regionen ein stark erhöhter Untergrund meßbar². Die höchsten Kontaminationen

¹ Beginn des Atomteststoppabkommens

² Dieser wird größtenteils vom ¹³⁷Cs verursacht, dessen Inventar durch den Tschernobyl-Fallout in den untersuchten Böden verachtfacht wurde [Bun97].

betreffen die 30-km-Zone um das Kraftwerk sowie weite Gebiete der Ukraine und Weißrußlands [Bay96]. Über die in München und Berlin wenige Tage nach dem Unfall deponierten Aktivitäten aus dem Tschernobyl-Fallout gibt Tabelle 2.2 Auskunft. Die kurzlebigen Nuklide sind inzwischen zerfallen, während die ^{90}Sr - und ^{137}Cs -Aktivitäten kaum abgenommen haben.

Tabelle 2.2: Radionuklide im Boden in München und Berlin am 30.04.1986 als Folge des Tschernobyl-Fallouts nach [Bay96]

Nuklid	$T_{1/2}$	Zerfallsart	Aktivität [Bq/m ²]	
			München	Berlin
^{89}Sr	51 d	β	2200	890
^{90}Sr	28,5 a	β	210	76
^{99}Mo	60 h	β (γ)	9600	270
^{103}Ru	39 d	β (γ)	27000	7800
^{106}Ru	368 d	β	6900	2000
$^{129\text{m}}\text{Te}$	34 d	β (γ)	30000	2000
$^{132}\text{Te}/^{132}\text{I}$	76 h	β (γ)	123000	4900
^{131}I	8 d	β (γ)	92000	8500
^{133}I	21 h	β (γ)	3700	n.n.
^{134}Cs	2,1 a	β (γ)	10400	1200
^{137}Cs	30,2 a	β (γ)	19000	2300
$^{140}\text{Ba}/^{140}\text{La}$	13 d	β (γ)	12000	1600
^{144}Ce	285 d	β (γ)	400	n.n.
^{238}Pu	87,7 a	α	0,014	n.n.
^{239}Pu	$2,4 \cdot 10^4$ a	α	0,040	n.n.

Durch Niederschläge werden die Radionuklide aus der Luft ausgewaschen. Sie gelangen ins Meer oder werden im Boden und auf den Blättern von Pflanzen abgelagert. Nuklide im Boden werden zum Teil von den Pflanzen über die Wurzeln aufgenommen. Durch den Verzehr pflanzlicher und tierischer Produkte nimmt der Mensch über den Pfad Boden-Pflanze-Tier radioaktive Stoffe mit seiner Nahrung auf. Wie lange diese in welchem Teil des Körpers eingelagert werden, hängt davon ab, in welcher chemischen Form sie vorliegen. Neben der physikalischen Halbwertszeit ($T_{1/2}$ bzw. T_{phys}) ist daher auch die biologische Halbwertszeit von Interesse. Sie gibt an, nach welcher Zeit ein bestimmtes Nuklid zur Hälfte wieder aus dem

Körper ausgeschieden worden ist³. Da viele Nuklide nur sehr langsam in tiefere Bodenschichten wandern, kann ein sehr hoch kontaminiertes Gebiet aufgrund der langen Halbwertszeiten einiger Isotope für sehr große Zeiträume sogar unbewohnbar sein.

Tabelle 2.3: Künstlich erzeugte Radionuklide in der Umwelt [Pfe95]

Nuklid	T _{phys}	Bildungswahrscheinlichkeit*[%]	Zerfallsart/ Energie	Anreicherung in ... (T _{biol} dort)
⁸⁹ Sr	51 d	4,764	β ⁻ 1,5 MeV	Knochen (4000 d)
⁹⁰ Sr	28,6 a	5,835	β ⁻ 0,5 MeV	Knochen (4000 d)
⁹⁹ Tc	2,1*10 ⁵ a	6,161	β ⁻ 0,3 MeV	unspezifisch
¹²⁹ I	1,6*10 ⁷ a	0,7787	β ⁻ 0,2 MeV γ 40 keV	Schilddrüse (120 d)
¹³¹ I	8 d	2,885	β ⁻ 0,6/0,8 MeV γ 364/637 keV	Schilddrüse (120 d)
¹³⁴ Cs	2,1 a	7,738	β ⁻ 0,7 MeV γ 605/796 keV	Muskeln, Weichteilgewebe (Erwachsene: bis 100 d)
¹³⁷ Cs	30,2 a	6,236	β ⁻ 0,5/1,2 MeV	Muskeln, Weichteilgewebe (Erwachsene: bis 100 d)

* Isobarenausbeute (%) bei der Spaltung von ²³⁵U mit thermischen Neutronen

Die in Tabelle 2.3 aufgeführten Radionuklide können aufgrund ihrer langen Halbwertszeiten, ihrer Energie und ihrer z. T. sehr selektiven Anreicherung in bestimmten Körperteilen und Organen als Leitnuklide hinsichtlich der Strahlenexposition des Menschen angesehen werden.

Die wichtigsten Isotope des Strontiums sind ⁸⁹Sr und ⁹⁰Sr. Beides sind β⁻-Strahler mit einer Maximalenergie von 1,5 bzw. 0,5 MeV. In unserer Umwelt ist langlebiges ⁹⁰Sr noch aus den oberirdischen Kernwaffenexperimenten der 60er Jahre zu finden. Strontium verhält sich aufgrund seiner chemischen Ähnlichkeit zum Calcium im menschlichen Körper wie dieses. Es wird bevorzugt in Knochen eingebaut, wo es mit einer biologischen Halbwertszeit von ca. elf Jahren verbleibt. Die daraus resultierende Strahlenbelastung des Knochenmarks kann zu Schädigungen des blutbildenden Systems und damit zu Leukämie führen [Who83].

³ Für ein Nuklid existieren u. U. mehrere biologische Halbwertszeiten, je nachdem, wie es im Körper verteilt wird [Vog92]. Bei starker Anreicherung in einem einzigen Organ kann zur Berechnung der Folgedosis eine effektive Halbwertszeit angegeben werden, die sich aus physikalischer und biologischer Halbwertszeit

zusammensetzt:
$$\frac{1}{T_{\text{eff}}} = \frac{1}{T_{\text{phys}}} + \frac{1}{T_{\text{biol}}}$$

Iod ist ein leichtflüchtiges und daher sehr mobiles Element, das in der Umwelt in einer Vielzahl verschiedener Spezies vorkommen kann (als elementares Iod, Iodid, Iodat, organisch gebundenes Iod). Bei der Kernspaltung entsteht eine Vielzahl von Iodisotopen, von denen für die Folgedosen jedoch nur das ^{131}I und einige kurzlebige Iodisotope von Bedeutung sind [Who83]. Die Isotope emittieren β^- - und γ -Strahlung. Iod kommt auch natürlich als stabiles ^{127}I auf der Erde vor⁴ und ist als solches an der Synthese der Schilddrüsenhormone Thyroxin und Triiodthyronin beteiligt [Cho95]. Daher wird auch radioaktives Iod bevorzugt in der Schilddrüse angereichert. Vor allem bei Kindern kann die erhöhte Strahlenbelastung wegen ihrer hohen Zellteilungsrate zu Schilddrüsenkrebs führen⁵.

Langlebiges ^{99}Tc entsteht ebenfalls als Spaltprodukt in Kernreaktoren. In der medizinischen Diagnostik wird das kurzlebige Isomere $^{99\text{m}}\text{Tc}$ verwendet⁶, welches unter Aussendung von γ -Strahlung in ^{99}Tc zerfällt.

Ein hoher Beitrag zur Strahlenexposition nach Fallsituationen stammt von den Isotopen ^{134}Cs und ^{137}Cs , beides β^- -Strahler mit Halbwertszeiten von 2,1 bzw. 30,2 Jahren. Cäsium ist chemisch dem homologen Kalium sehr ähnlich und wird im menschlichen Organismus wie dieses transportiert. So gelangt Cäsium über die Körperflüssigkeiten vor allem in das Weichteil- und Muskelgewebe, wo es mit einer biologischen Halbwertszeit von maximal 100 Tagen (für einen männlichen Erwachsenen) ausgeschieden wird [Vog92]. Zusätzlich ist in solchen Situationen die durch die Cäsiumisotope verursachte externe Strahlung ein wichtiger Expositionspfad.

2.1.2 Strahlenexposition des Menschen

Die Strahlenexposition des Menschen setzt sich aus natürlicher und zivilisatorischer Exposition zusammen. Natürliche Exposition wird verursacht durch die kosmische, die terrestrische und die interne Strahlung. Der größte Beitrag zur zivilisatorischen Exposition stammt in Deutschland aus der medizinischen Diagnostik. Die durchschnittliche natürliche effektive

⁴ In geringen Mengen kommt in der Natur auch ^{129}I als Produkt der Uran-Spontanspaltung und durch Wechselwirkung von Xenon mit kosmischer Strahlung vor.

⁵ Gleichzeitig findet Iod gerade wegen dieser selektiven Anreicherung in der Medizin Anwendung bei der Schilddrüsendiagnostik und bei der Strahlentherapie von Schilddrüsenkarzinomen.

⁶ Einige Kerne zerfallen nach Aussendung von Teilchenstrahlung nicht direkt in den Grundzustand, sondern zunächst in einen energetisch angeregten Zustand, aus dem sie durch Emission von γ -Strahlung in den Grundzustand übergehen. Man spricht von Kernisomerie, wenn die Halbwertszeit des angeregten Zustandes größer als 0,1 s ist und die γ -Strahlung deshalb nicht mehr gleichzeitig mit der Teilchenstrahlung ausgesandt wird.

Jahresdosis⁷ beträgt in der Bundesrepublik pro Person 2,4 mSv, die aus zivilisatorischen Quellen 1,6 mSv [Vog92]. Die einzelnen Beiträge sind in Tabelle 2.4 zusammengestellt.

Tabelle 2.4: Mittlere effektive Jahresdosen des Menschen durch natürliche und zivilisatorische Strahlenexposition [Vog92]

Quelle	mittlere effektive Dosis* [mSv/a]
Kosmische Strahlung	0,3
Terrestrische Strahlung	0,5
Inhalation von Radon	1,3
Inkorporierte Radionuklide	0,3
Natürliche Exposition gesamt	2,4
Medizin	1,5
Kerntechnische Einrichtungen	< 0,01
Kernwaffen-Fallout	< 0,01
Tschernobyl-Fallout	0,02
Zivilisatorische Exposition gesamt	1,6
Mittlere Strahlenexposition gesamt	4,0

* für Ganzkörperexposition

Kosmische Strahlung ist eine hochenergetische Teilchenstrahlung (Protonen, α -Teilchen,...), die aus der Sonne emittiert wird (solare kosmische Strahlung) und aus dem interstellaren Raum zu uns kommt (galaktische kosmische Strahlung). Die durch die kosmische Strahlung erzeugte effektive Dosis hängt sehr stark von der Höhe ab, da sie von der atmosphärischen Lufthülle der Erde abgeschirmt wird. Sie beträgt z. B. in Meereshöhe nur 0,035 μ Sv, in 12 km Höhe dagegen 8 μ Sv pro Stunde.

Terrestrische Strahlung stammt aus den natürlichen radioaktiven Stoffen der Erdkruste. Den größten Beitrag zur Exposition verursachen die langlebigen primordialen Radionuklide aus den ²³⁸Uran- und ²³²Thorium-Zerfallsreihen sowie das ⁴⁰Kalium. Die externe Strahlenexposition, die durch Gammastrahler erzeugt wird, schwankt in Abhängigkeit vom Untergrundgestein regional sehr stark. Gesteine mit hoher natürlicher Aktivität sind uran- und thoriumhaltiger Granit und

⁷ Die effektive Dosis H_{eff} ist die Summe der Produkte $H_T \cdot w_T$, wobei die Teilkörperdosis H_T die von einem exponierten Organ aufgenommene Dosis und der Gewebewichtungsfaktor w_T dessen Empfindlichkeit berücksichtigt. Ihre Angabe erfolgt in Sv, die biologische Wirksamkeit verschiedener Strahlungsarten ist darin bereits gewichtet.

Schiefer sowie Feldspäte und Tone aufgrund ihrer hohen Kaliumgehalte⁸ [Vog92]. Die mittleren Aktivitäten häufiger natürlicher Radionuklide im Boden sind Tabelle 2.5 zu entnehmen.

Tabelle 2.5: Vorkommen natürlicher Radionuklide in Böden [Bun97]

Nuklid	$T_{1/2}$	Zerfallsart	Gehalt im Boden [Bq/kg]
⁴⁰ K	$1,3 \cdot 10^9$ a	β (γ)	0,2 – 2000
⁸⁷ Rb	$4,7 \cdot 10^{10}$ a	β	~ 7
²³⁸ U	$4,5 \cdot 10^9$ a	α	8 – 110
²³⁵ U	$7 \cdot 10^8$ a	α (γ)	~ 2
²³⁴ U	$2,5 \cdot 10^5$ a	α	9 – 120
²³⁰ Th	$8 \cdot 10^4$ a	α (γ)	~ 100
²³² Th	$1,4 \cdot 10^{10}$ a	α (γ)	4 – 78
²¹⁰ Po	138 d	α	8 – 200
²²⁶ Ra	1600 a	α (γ)	7 - 180

Den größten Teil zur natürlichen Strahlenexposition des Menschen tragen ²²²Radon und seine Folgeprodukte (²³⁸U-Zerfallsreihe) durch Inhalation bei. Die Lunge erhält eine durchschnittliche effektive Teilkörperdosis von 10,8 mSv und trägt damit 1,3 mSv zur durchschnittlichen effektiven Jahresdosis bei. Über den Ingestionspfad nimmt der Mensch radioaktive Elemente mit seiner Nahrung auf, die mittlere Jahresdosis beträgt 0,3 mSv, schwankt jedoch individuell sehr stark mit den Ernährungsgewohnheiten.

Ionisierende Strahlung anthropogenen Ursprungs erhöht die effektive Jahresdosis im Mittel um 1,6 mSv pro Person, wobei der Hauptanteil aus medizinischen Anwendungen stammt. Diese Dosen schwanken im Einzelfall allerdings sehr stark. Emissionen kerntechnischer Einrichtungen tragen im Mittel mit weniger als 0,01 mSv zur effektiven Jahresdosis bei, die Belastung durch den Tschernobyl-Fallout betrug 1991 in Deutschland⁹ durchschnittlich 0,02 mSv [Bmu92].

⁸ In Kerala, Indien, werden auf Monazitsanden (thoriumhaltig) Extremwerte bis 40 mSv/a effektive Dosis gemessen [Vog92].

⁹ Einige Gebiete des bayerischen Waldes sind durch den Tschernobyl-Fallout stärker belastet, s. Tab. 2.2.

Ein wesentlicher Beitrag der Exposition durch den Tschernobyl-Fallout stammt von ^{137}Cs (Tabelle 2.6). Beispielsweise verursachte es in der Voralpenregion im ersten Jahr nach dem Fallout eine zusätzliche effektive Dosis von ca. 0,65 mSv, berechnet auf die Gesamtlebenszeit ergeben sich 2,2 mSv.

Tabelle 2.6: Flächendepositionen und effektive Dosen im ersten Jahr nach der Deposition sowie für die gesamte Lebenszeit eines Erwachsenen, verursacht durch ^{137}Cs aus dem Tschernobyl-Fallout in verschiedenen Gebieten Deutschlands nach [Bay96]

Gebiet	Flächendeposition ^{137}Cs [kBq/m ²]	Einjahresfolgedosis [mSv]	Lebenszeitdosis [mSv]
Voralpenregion	32	0,65	2,20
Südlich der Donau	16	0,35	1,30
Nördlich der Donau	4	0,17	0,55

2.1.3 Biologische Schädigung durch ionisierende Strahlung

Ionisierende Strahlung kann Schädigungen an Organismen verursachen. Trifft ionisierende Strahlung auf eine Zelle, so kommt es zu Wechselwirkungen mit den Zellbestandteilen. Da Zellen zu ca. drei Vierteln aus Wasser bestehen, wird ein Großteil der Energie bereits dort absorbiert, ohne Zellmoleküle zu schädigen. Ein geringer Teil der Strahlung trifft direkt auf die Zellmoleküle. Dabei entstehen reaktive Radikale, die biologische Veränderungen auslösen können [Cho95].

Am empfindlichsten gegenüber ionisierender Strahlung sind Zellen mit hohen Teilungsraten wie die blutbildenden Organe, die Gonaden und die Augen sowie Embryonen. Bei hohen Strahlendosen erfolgt die Schädigung im Rahmen deterministischer Strahlenschäden überwiegend als Frühschaden. Stochastische Strahlenschäden treten erst nach längerer Latenzzeit auf¹⁰.

Besonders ernsthafte Schäden treten als Folge von Wechselwirkungen mit der DNA der Keimzellen auf, da eine Veränderung der Erbanlagen möglich ist (genetische Strahlenschäden). Wird nur ein einzelner Strang der Doppelhelix beschädigt, kann die Zelle diesen häufig durch interne Reparaturmechanismen fehlerfrei wiederherstellen. Schwerwiegender sind Doppelstrangbrüche, vor allem, wenn sie während der teilungsintensiven Mitosephase der Zelle

¹⁰ Bei deterministischen somatischen Strahlenschäden hängt die Schwere der Schädigung, bei stochastischen somatischen Strahlenschäden die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer Schädigung von der Dosis ab. Für

aufzutreten. Die Folge fehlerhafter Stellen in der DNA sind Mutationen, die zu Schäden bei den nachkommenden Generationen führen können.

Das Ausmaß einer Schädigung hängt von der aufgenommenen Dosis ab. Für Zellen höherer Organismen sind die letalen Dosen wesentlich geringer als für Zellen niedriger Organismen. Während für menschliche Zellen bereits wenige Gray tödlich wirken, werden Enzyme aufgrund ihrer einfacheren Bauweise erst im Kilograybereich geschädigt [Cho95].

In den vorherigen Kapiteln wurde bereits erläutert, welche Quellen die Exposition des Menschen verursachen. Einen wichtigen Expositionspfad stellt hierbei der Boden dar. Im folgenden Kapitel (2.2) werden daher zunächst der Aufbau von Böden und ihre Eigenschaften behandelt, um in Kapitel 2.3 das Verhalten von Radionukliden in Böden zu betrachten.

2.2 Aufbau und Eigenschaften von Böden

Böden entstehen durch die Verwitterung von Gesteinen und organischer Substanz. Verschiedene Standortfaktoren wie die Eigenschaften des Ausgangsgesteins, Klima, Wasser, Fauna und Flora sowie weitere Parameter führen zur Entwicklung verschiedener Bodentypen mit unterschiedlichen pedogenen Merkmalen. Die Bodenbildung ist ein Prozeß, der Jahrtausende dauert und niemals abgeschlossen ist, denn alle Böden entwickeln sich durch die äußeren Einflüsse permanent weiter. Aufgrund ihrer vielfältigen Nutzung als Ackerböden, Baufläche, Waldböden, Erholungsgebiet u.v.m. dienen Böden dem Menschen als wichtige Lebensgrundlage. Viele Böden werden heute jedoch durch Schadstoffimmissionen, z.B. anthropogene Radionuklide, zunehmend belastet. Die Wechselwirkungen von Radionukliden mit Böden wurden und werden daher intensiv untersucht. Um das Verhalten der Radionuklide besser zu verstehen, ist es notwendig, nicht nur den Boden als Gesamtheit, sondern auch seine Einzelkomponenten zu betrachten. Wesentliche Eigenschaften von Böden werden bestimmt von ihrer mineralogischen Zusammensetzung, der organischen Substanz und den Bodenorganismen. Eine besondere Bedeutung kommt hierbei den organo-mineralischen Komponenten als Träger zahlreicher Sorptionsstellen von Böden zu (vgl. Kap. 2.2.3). Das folgende Kapitel gibt einen Überblick über die Tonminerale als wichtige Bestandteile organo-mineralischer Komponenten, in Kap. 2.2.2 wird auf die organische Substanz eingegangen.

2.2.1 Struktur und Eigenschaften von Bodentonmineralen

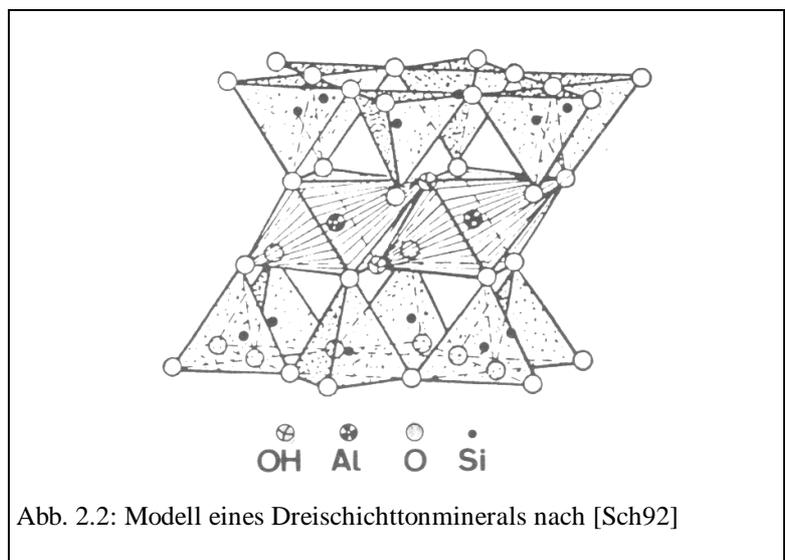
Zu den mineralischen Komponenten von Böden gehören neben den Oxiden und Hydroxiden die Tonminerale. Sie kommen überwiegend in der Fraktion $< 2 \mu\text{m}$ vor und sind neben der organischen Substanz sehr reaktive Bestandteile des Bodens. Korngröße und Quellfähigkeit der Minerale beeinflussen das Bodengefüge, die Wasserdurchlässigkeit, die Bearbeitbarkeit und die Erosionsanfälligkeit. Ihr Sorptionsvermögen gegenüber Kationen, Anionen und neutralen Molekülen ermöglicht die Speicherung wichtiger Pflanzennährstoffe und die Fixierung von Schadstoffen. Die Eigenschaften von Ton- und Lehmböden werden daher wesentlich von der Zusammensetzung ihrer Tonminerale bestimmt [Jas93].

Tonminerale bestehen aus Tetraeder- und Oktaederschichten von Sauerstoffatomen, deren Zwischenräume mit Kationen (überwiegend Silicium, Aluminium, ferner Eisen, Magnesium, Calcium etc.) besetzt sind. Kationen mit einem relativ kleinen Ionenradius wie Silicium

befinden sich in den Tetraederzentren, größere wie Aluminium oder Eisen in den Oktaederzentren [Jas93].

Die Tetraeder sind über gemeinsame Sauerstoffatome eckenverknüpft, die Oktaeder kantenverknüpft. Tetraeder- und Oktaederschichten sind wiederum über gemeinsame Sauerstoffatome miteinander verbunden, der Aufbau wiederholt sich periodisch in alle Raumrichtungen. Je nach ihrer Stapelfolge werden Zweischichttonminerale mit einer regelmäßigen Folge von je einer Tetraeder- und einer Oktaederschicht oder Dreischichttonminerale mit der Folge Tetraeder-Oktaeder-Tetraederschicht unterschieden (Abb. 2.2) [Mül92].

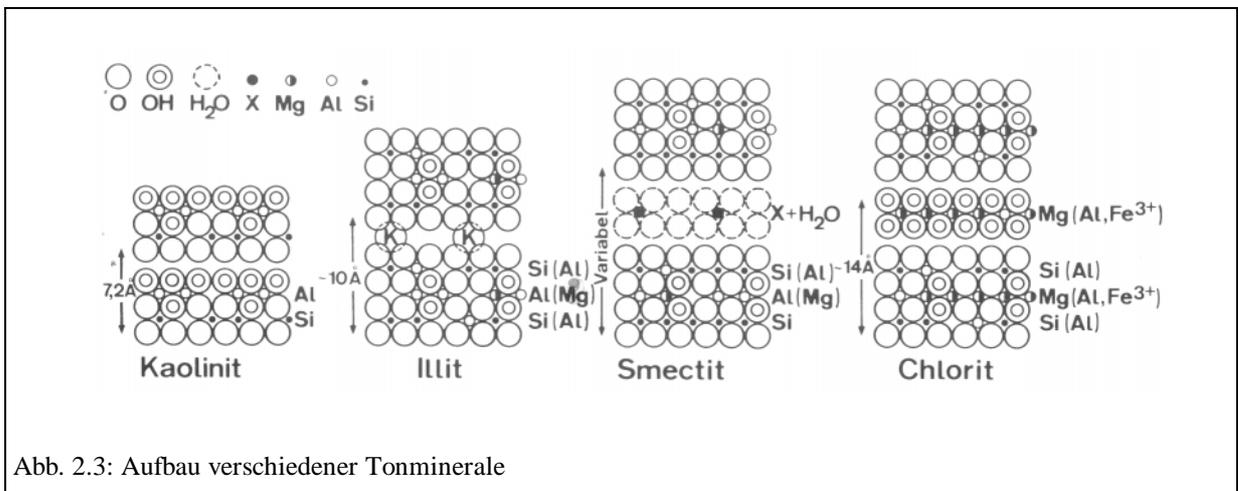
In den Böden gemäßigt-humider Klimate, wie den Lößböden und den Auen-sedimenten des nordostdeutschen Tieflandes, dominieren Dreischichttonminerale, vor allem Illit und Smectit. Ferner kommen in Böden Vermiculite und Chlorite sowie Kaolinite vor (Abb. 2.3). Es treten stets Gemische verschiedener Tonminerale auf [Sch92].



Die Tonminerale der Böden sind aufgrund ihrer Genese kleiner und von geringerer Kristallinität als Lagerstättentonminerale. Ihre Zusammensetzung, Schichtladung und Basisabstände können über kurze räumliche Entfernungen sehr variieren. Diese Eigenschaften sind Ursache für die hohe Reaktivität der Bodentonminerale [Sch92].

Während der Entstehung und Umwandlung von Dreischichttonmineralen tritt isomorpher Ersatz (Austausch höherwertiger Zentralkationen gegen niederwertigere) auf. Daraus resultiert eine negative Überschußladung, die als Schichtladung ξ der Silikatschichten bezeichnet wird. Zum Ladungsausgleich lagern Tonminerale daher Kationen in ihren Zwischenschichten ein, die gleichzeitig für einen festen Zusammenhalt der Silikatschichten sorgen. Die Höhe der Schichtladung hängt vom Mineraltyp ab, es werden niedriggeladene Smectite ($\xi=0,2-0,6$ Ladungsäquivalente pro halber Formeleinheit), hochgeladene Vermiculite ($\xi=0,6-0,9$) und Glimmer ($\xi=1,0$) unterschieden. Kaolinite besitzen keine Schichtladung, ihre Silikatschichten

werden durch Wassermoleküle zusammengehalten. Die negative Ladung der Zwischenschichten ist unabhängig von äußeren Parametern und wird deshalb als permanente Ladung



bezeichnet [Jas93].

Da die Zwischenschichtkationen in der Regel austauschbar sind, ändert sich der Abstand zwischen den Basisflächen zweier Silikatschichten, der sogenannte Basisabstand d_{001} , in Abhängigkeit von der Höhe der Schichtladung des Minerals und der Art des eingelagerten Kations. Der Basisabstand läßt sich röntgendiffraktometrisch ermitteln und erlaubt die Bestimmung des Mineraltyps (s.u.).

Von der permanenten Ladung ist die pH-Wert-abhängige variable Ladung zu unterscheiden, die aus den dissoziierbaren Gruppen vom Typ $]-OH$ ($] = Si, Al, Fe, C...$) resultiert¹¹. Diese werden bei hohen pH-Werten deprotoniert und stellen damit Austauschplätze für Kationen zur Verfügung. Bei niedrigem pH-Wert werden sie zunehmend protoniert und stehen für einen Kationenaustausch nicht mehr zur Verfügung [Sch92]. Dagegen nimmt die variable Ladung bei sinkendem pH-Wert aufgrund der zunehmenden Protonierung positive Werte an, so daß Anionen bei niedrigen pH-Werten besser gebunden werden.

Die Summe aller austauschbaren Kationen in einem Tonmineral bzw. einem Boden bildet die Kationenaustauschkapazität (KAK), angegeben in $mmol_c/kg^{12}$. Sie steigt mit der Oberfläche und der Schichtladung eines Minerals. Kaolinite haben nur eine äußere Oberfläche und besitzen deshalb je nach pH-Wert niedrige Kationenaustauschkapazitäten (ca. 30 bis 150 $mmol_c/kg$).

¹¹ allgemeine Bezeichnung für Gruppen des Typs Fe-OH, Si-OH, C-OH etc.,] steht für einen Platz an der festen Oberfläche

¹² c = charge

Aufweitbare Dreischichttonminerale wie Smectite und Vermiculite besitzen neben ihrer äußeren Oberfläche eine sehr große innere Oberfläche. Ihre KAK ist daher wesentlich höher, sie beträgt für Smectite ca. 700 bis 1300 mmol/kg, für Vermiculite ca. 1500 bis 2000 mmol/kg [Sch92].

In Böden liegt stets ein Gemisch verschiedener Tonminerale vor, dessen Zusammensetzung sich je nach Boden qualitativ und quantitativ deutlich voneinander unterscheidet. Die Eigenschaften eines Bodens lassen sich deshalb durch Kenntnis seiner mineralogischen Zusammensetzung besser verstehen.

Zur Bestimmung des Mineraltyps wird die unterschiedliche Aufweitbarkeit der Tonminerale ausgenutzt. Durch Belegung der Probe mit verschiedenen anorganischen Kationen und organischen Verbindungen (i.d.R. Glycerin) ändern sich die Basisabstände auf bestimmte, für jeweils einen Mineraltyp charakteristische Werte. Diese lassen sich röntgendiffraktometrisch aus den Basisreflexen ermitteln. Der Zusammenhang zwischen Basisreflex und Basisabstand ist über die Braggsche Gleichung gegeben.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (2.2)$$

n: Ordnung des Reflexes

λ : Meßwellenlänge [nm]

d: Basisabstand [nm]

θ : Glanzwinkel

Nach einer häufig verwendeten Methode werden die Proben mit Kalium, Magnesium oder Glycerin belegt und auf Objektträger pipettiert, wo sie sedimentieren. Eine Kombination unterschiedlich belegter Präparate derselben Probe erlaubt die qualitative Mineralanalyse [Jas93]. Tabelle 2.7 gibt die Basisabstände verschiedener Tonminerale in Abhängigkeit von der Belegung an.

Tabelle 2.7: Basisabstände [nm] von Tonmineralen bei unterschiedlicher Belegung

Mineral	Mg-belegt	Mg-belegt +Glycerin	K-belegt	K-belegt, auf 550°C erhitzt
Kaolinit	0,7	0,7	0,7	zerstört
Illit	1,0	1,0	1,0	1,0
Smectit	1,4	1,8	1,2	1,0
Vermiculit	1,4	1,4 oder 1,8	1,0	1,0
Chlorit	1,4	1,4	1,4	1,4

2.2.2 Organische Bodensubstanz

Ein wichtiger Bestandteil von Böden ist seine organische Substanz, die zusammen mit den Tonmineralen seine Eigenschaften ganz entscheidend bestimmt. Aufgrund ihrer strukturellen Vielfalt enthält die organische Bodensubstanz zahlreiche reaktive Gruppen und kann viele Reaktionen eingehen.

Ist eine eindeutige Charakterisierung der Bodentonminerale schon nicht einfach, so sind Angaben zur Struktur der organischen Substanz eines Bodens noch schwieriger. Der Reichtum an unterschiedlichsten organischen Bausteinen macht eine exakte Analyse der Struktur unmöglich, und wäre, gelänge es, doch nur eine Momentaufnahme, denn die organische Substanz befindet sich unter dem Einfluß von Klima, Bodenorganismen und Nutzung in ständigem Umbau [Aik85].

Dieses Kapitel soll daher lediglich einen kurzen Einblick in die Vielzahl der im Boden vorhandenen organischen Verbindungen und die an ihnen ablaufenden Reaktionen vermitteln.

Nach Scheffer und Schachtschabel [Sch92] gehören zur organischen Bodensubstanz „alle in und auf dem Mineralboden befindlichen abgestorbenen pflanzlichen und tierischen Stoffe sowie deren Umwandlungsprodukte“.

Die Umwandlung der organischen Substanz, z. B. aus einem Pflanzenrest, verläuft über mehrere Stufen und besteht aus Zersetzung, Humifizierung (Umwandlung in Huminstoffe) und Mineralisierung (vollständiger Abbau zu anorganischen Stoffen).

Für die hohe Reaktivität der organischen Bodensubstanz sind in der Hauptsache die Huminstoffe verantwortlich. Nach der Isolierung bilden Huminstoffe Teilchen einer Größe von weniger als 2 µm und haben deshalb eine sehr große reaktive Oberfläche. Neben schwer

abbaubaren Substanzen wie Cellulose und Lignin enthalten Huminstoffe vor allem Strukturelemente aromatischer Alkohole und Carbonsäuren, Saccharide, Aminosäuren sowie N- und S-haltiger Heterozyklen. An ihren sauren funktionellen Gruppen (in erster Linie OH- und COOH-Gruppen) laufen Ionenaustausch-, Komplexierungs- und Pufferungsreaktionen ab. Durch den Austausch von Protonen gegen andere Kationen können Schadstoffe wie z.B. Schwermetalle und Radionuklide gebunden werden. Die Kationenaustauschkapazität der Huminstoffe ist im allgemeinen wesentlich höher als die reiner Tonminerale, sie beträgt ca. 1800 bis 3000 mmol_c/kg [Sch92].

Huminstoffe lassen sich anhand ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in Säuren und Laugen in einzelne Fraktionen trennen. Die alkalilösliche, nicht säurefällbare Fraktion der Fulvosäuren ist von hellbrauner bis gelber Färbung und hat ein relativ geringes Molekulargewicht (800-9000). Fulvosäuren enthalten eine Vielzahl an Carboxylgruppen, aber nur wenige aromatische Bestandteile. Die dunkelbraune, säurefällbare Fraktion der Huminsäuren zeichnet sich durch ein höheres Molekulargewicht (1.000-100.000) und einen größeren Anteil aromatischer Verbindungen aus [Aik85].

2.2.3 Organo-mineralische Komponenten

Aufgrund ihrer Struktur sind Tonminerale in der Lage, mit organischen Substanzen Verbindungen unterschiedlicher Eigenschaften und Stabilität zu bilden. Bindungspartner können verschiedenste organische Substanzen natürlichen oder anthropogenen Ursprungs wie Huminstoffe, Aminosäuren, Zucker oder Proteine, Kohlenwasserstoffe oder als Pestizide verwendete Stoffe sein [Mor70, The79]. Wegen der großen Zahl der möglichen Reaktionen zwischen mineralischer und organischer Substanz existiert eine Vielzahl unterschiedlicher Aggregate. Diese kommen in Böden als natürliche organo-mineralische Verbindungen vor oder werden künstlich hergestellt und für technische Zwecke verwendet. In diesem Kapitel wird der Schwerpunkt auf die Beschreibung natürlicher organo-mineralischer Verbindungen von Böden gelegt. Wegen ihres breiten Einsatzbereiches werden jedoch zu Beginn auch einige technische Verwendungsmöglichkeiten organo-mineralischer Verbindungen vorgestellt.

Als Abdichtmaterialien und Füllstoffe in Haus- und Sondermülldeponien finden modifizierte Tonminerale Einsatz, da sie anorganische und organische Schadstoffe zu binden vermögen [Hol96]. Bentonite, die teilweise als Füllstoffe in Endlagern für radioaktive Abfälle verwendet werden, besitzen zwar ein hohes Sorptionsvermögen für Kationen, nicht jedoch für Anionen.

Eine Verbesserung der Sorptionseigenschaften durch entsprechende Modifizierung ist daher wünschenswert. Diesen Ansatz verfolgen Bors *et al.* [Bor92c] durch Belegung von Lagerstättentonmineralen mit organischen Kationen. So zeigten organophile Bentonite und Vermiculite, die mit Hexadecylpyridiniumkationen belegt worden waren, ein stark erhöhtes Sorptionsvermögen gegenüber Radioiodid [Bor90, Bor94]. Durch die Belegung der Mineralzwichenschichten mit dem Hexadecylpyridinium-Kation werden auf den Oberflächen der Zwischenschichten positiv geladene Austauschplätze geschaffen, an denen z.B. Iod als Iodid gebunden werden kann.

Organisch aktivierte Bentonite werden ferner als Adsorptionsmittel für hydrophobe Substanzen in der Waschmittelindustrie, bei der Luftreinigung von organischen Lösungsmitteln sowie in der Katalysatortechnik verwendet [Jas93]. Weitere Anwendung finden organisch modifizierte Tonminerale als Dispergierungsmittel von Fetten und Salben, als Verdicker von Farben und Lacken oder als Säulenmaterial in der Gaschromatographie.

Auch in vielen Böden ist ein großer Teil der organischen Substanz an die Mineralteilchen der Ton- und Feinschlufffraktion assoziiert und bildet mit diesen stabile organo-mineralische Verbindungen. Derartige Aggregate werden als organo-mineralische Komplexe bzw. als Organo-Ton-Komplexe, in der englischsprachigen Literatur als Organo-mineral Complexes oder Clay-Organic-Complexes bezeichnet [Mor70, The79, Zie78]. Dabei ist der Begriff Komplex nicht im Sinne einer chemischen Verbindung zu verstehen, sondern beinhaltet die komplexe Struktur der Aggregate. Im Rahmen dieser Arbeit werden derartige Verbindungen als organo-mineralische Komponenten (abgekürzt OMK) bezeichnet, der rein mineralische Teil dieser Aggregate als mineralische Komponente.

Organo-mineralische Komponenten haben einen erheblichen Einfluß auf die Eigenschaften von Böden. So erhöhen sie die Gefügestabilität und das Wasserbindungsvermögen durch die Bildung stabiler Aggregate. Der Abbau der organischen Substanz wird durch die Bindung an die Tonminerale verlangsamt und auf diese Weise das Nährstoffangebot des Bodens durch die Stabilisierung eines großen Pools nährstoffreichen Materials gesichert [And84, Mor70, The79].

Zwischen den mineralischen und den organischen Komponenten der OMK treten je nach ihrer Struktur unterschiedliche Bindungsformen auf [Mor70]. So werden Kationen durch Ionenaustausch an die negativ geladenen Mineraloberflächen gebunden und polare, nichtionische Moleküle über Ion-Dipol-Bindungen an die freien Elektronenpaare des Silikatsauerstoffatoms koordiniert. Stabile Bindungen entstehen durch van-der-Waal'sche und

kovalente Kräfte. Wasserstoffbrücken verbinden organische und anorganische Komponente, wobei polyvalente Metallkationen als verbrückende Bindungspartner beteiligt sein können [Hay86]. Verbindungen diesen Typs werden von Edwards und Bremner [Edw67] als Mikroaggregate bezeichnet. Stabile Komplexe entstehen durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen Lewis-sauren Gruppen der organischen Substanz und den als Lewis-Basen reagierenden Tonmineralen. Silicium, Aluminium und die Übergangsmetalle wie z. B. Eisen sind aufgrund ihrer freien d-Orbitale n-Akzeptoren und treten mit freien Elektronenpaaren des Stickstoffs, Schwefels, Sauerstoffs oder Phosphors der organischen Substanz in Wechselwirkung [Som89, Zie78].

Eine Besonderheit ist die Bindung von Anionen, zu denen auch polymere Huminstoffmoleküle gehören, an mineralischen Oberflächen. Wegen der Abstoßung durch die negativ geladenen Tonmineraloberflächen werden Anionen überwiegend an den Ecken der Minerale gebunden, wobei die Bindung stark pH-abhängig ist (vgl. Kap.2.2). Oberhalb des Ladungsnullpunktes werden nur geringe Mengen organischer Anionen gebunden, in zunehmend sauren Lösungen steigt ihr Anteil [Lag87].

Aufgrund der Vielzahl verschiedener Struktureinheiten in organo-mineralischen Komponenten treten die genannten Bindungsformen gleichzeitig auf.

Die Entstehung natürlicher organo-mineralischer Verbindungen ist ein langandauernder Prozeß, in den nicht nur physikalische Bodenparameter wie Klima und Wasserversorgung, sondern besonders die Bodenorganismen und die Vegetation involviert sind [Lei93, Sch92]. In Abwesenheit mikrobieller Aktivität ist die Bildung stabiler organo-mineralischer Verbindungen stark herabgesetzt [Bur97]. Alter und Verlagerung der organischen Bodensubstanz lassen sich durch ^{14}C -Datierungen bestimmen. In derartigen Untersuchungen wiesen Anderson *et al.* [And84] in organo-mineralischen Komplexen vor allem relativ junge Huminstoffe (Alter: einige hundert Jahre) nach, was frühere Vermutungen bestätigte, daß Huminstoffgenese und Komplexbildung simultan verlaufen würden [Zie78].

Während die Einzelkomponenten der OMK sehr gut charakterisiert sind, sind Kenntnisse über die organo-mineralischen Komponenten als Ganzes noch lückenhaft. Dies liegt vor allem daran, daß die zerstörungsfreie Gewinnung bodenbürtiger organo-mineralischer Komponenten problematisch ist. Zum einen besteht die Gefahr, daß die organische Substanz bei der Isolierung verändert wird, zum anderen können weniger stabile Aggregate außerhalb des Bodens infolge von Austrocknung oder mechanischer Beanspruchung zerstört werden [Hel64].

Die Gewinnung organo-mineralischer Komponenten aus Böden muß deshalb unter möglichst schonenden Bedingungen durchgeführt werden, wobei anders als bei der Fraktionierung von Tonmineralen auf eine chemische Aufbereitung verzichtet werden sollte. Eine schonende Methode ist die Behandlung mit Ultraschall, mit dessen Hilfe die verkitteten Partikel vorsichtig dispergiert werden¹³. Aus den stabilen Suspensionen lassen sich durch eine anschließende Größenfraktionierung im Schwerfeld oder eine Dichtentrennung¹⁴ die Korngrößenfraktionen gewinnen [Tur79].

Verschiedene Arbeitsgruppen versuchen statt einer Isolierung der organo-mineralischen Verbindungen deren Synthese aus den Einzelkomponenten Tonmineral und organischer Substanz [Tom89, Bun85, Shn67]. Diese Methode bietet den Vorteil, daß die Eigenschaften der eingesetzten Komponenten bereits bekannt sind, was spätere Vergleiche von Edukten und Produkten erleichtert. Ferner läuft die Bildung der Aggregate unter definierten Bedingungen ab und ist somit besser reproduzierbar. Nachteilig ist jedoch, daß diese Produkte mit den natürlichen organo-mineralischen Verbindungen nur begrenzt vergleichbar sind.

Tombácz *et al.* [Tom89] beobachteten, daß die Reaktion zwischen Montmorillonit und Fulvosäuren erheblich vom Elektrolyten und vom pH-Wert beeinflusst wurde. In natriumchloridhaltigen Suspensionen mit niedrigen pH-Werten (ca. 2,5) sorbierte der Montmorillonit mehr Fulvosäure als in elektrolytfreien Systemen bei neutralem pH. Dies läßt sich durch die steigende Anzahl positiv geladener Al-OH_2^+ -Plätze auf der Tonmineraloberfläche erklären.

In der vorliegenden Arbeit wurde sowohl die Isolierung als auch die Synthese organo-mineralogischer Verbindungen verfolgt. Im Vordergrund stand die Gewinnung organo-mineralischer Komponenten aus Böden, um für die anschließenden Untersuchungen natürliches Material zur Verfügung zu haben (Kap. 3.1.3). Ferner wurden „künstliche“ organo-mineralische Komponenten aus Tonmineralen und organischer Bodensubstanz dargestellt und deren Eigenschaften mit denen natürlicher OMK verglichen (Kap. 3.1.5).

¹³ Die Untersuchungen von Edwards und Bremner [Edw67] zeigten, daß Ultraschall-Dispergierung besonders gut für die Gewinnung von OMK geeignet ist. Bei entsprechend kurzen Beschallungszeiten werden, anders als bei chemischen Methoden, nur die verkitteten Partikel dispergiert, nicht jedoch die Primärpartikel zerstört, aus denen die OMK bestehen. Im Vergleich zu anderen Methoden lieferten mit Ultraschall behandelte Proben quantitative Mengen der jeweiligen Fraktion.

¹⁴ Bei der Dichtefraktionierung nach Turchenek und Oades [Tur79] werden die Proben nach der Größenfraktionierung nochmals durch Dispersion in Flüssigkeiten unterschiedlicher Dichte getrennt. So lassen sich leichte und schwere Fraktionen einer Korngröße gewinnen.

2.3 Die Sorption von Radionukliden

Radionuklide gelangen aus unterschiedlichen Quellen in die Atmosphäre und von dort in den Boden. Die folgenden Kapitel behandeln die Bindung von Radionukliden aus dem Fallout in Böden, wobei neben äußeren Faktoren wie dem Klima vor allem das Sorptionsverhalten bestimmter biologisch relevanter Radionuklide betrachtet wird. Anhand von Literaturergebnissen werden bisherige Modelle zur theoretischen Beschreibung der Sorptionsreaktion vorgestellt. Darüber hinaus werden die Berechnung von Verteilungskoeffizienten und Austauschisothermen erläutert.

2.3.1 Das Verhalten von Radionukliden im Boden

Nach einer Deposition von Radionukliden auf der Bodenoberfläche infiltrieren diese in den Boden, sofern sie nicht durch Resuspension zurück in die Luft getragen werden oder mit dem Oberflächenwasser abfließen. Ihr weiteres Verhalten hängt von der chemischen Speziation des Elementes, vom Bodentyp und seiner Textur, der Mineralzusammensetzung und der organischen Substanz ab. Zusätzlich beeinflussen das Klima und die Bodennutzung die weitere Ausbreitung, so daß es durch das Zusammenwirken mehrerer Faktoren zu einer beschleunigten oder verlangsamten Migration der eingetragenen Radionuklide im Boden kommt.

Erhöhte Niederschlagsmengen und ein rascher Sickerwasserfluß, wie er in lockeren Sandböden auftritt, bewirken einen schnellen Transport der Nuklide aus dem Oberboden in tiefere Schichten (konvektiver Transport). In Grundwasserböden ist auf diese Weise zusätzlich mit einer horizontalen Ausbreitung zu rechnen. Wesentlich langsamer ist die Verteilung durch Diffusion. Beide Prozesse finden im Boden gleichzeitig statt, so daß der Transport nicht mehr durch einfache Gleichungen beschrieben werden kann [Bun97].

Wühlende Bodentiere verteilen durch Bioturbationsprozesse ebenso wie der Mensch durch Pflügen des Bodens die Radionuklide über größere Distanzen. Auch durch den Transport innerhalb von Pflanzen werden die Nuklide beim Absterben der Wurzeln in tiefere Schichten verlagert. Schließlich können bei längerer Trockenheit Schrumpfrisse im Boden entstehen, in die kontaminierter Staub eingeweht wird oder kontaminiertes Oberflächenwasser abfließt.

Migrationshemmend wirkt die Sorption der Radionuklide am Boden. Generell werden Kationen sehr viel stärker gebunden als Anionen oder ungeladene Teilchen. Beim Auftreten spezifischer Sorptionsprozesse wird auch die Wanderung von Anionen verlangsamt, z. B. wird

Iod in die organische Substanz von Böden eingebaut [Beh85, Bor88, Bor91]. Fällungsreaktionen schwer löslicher Verbindungen können Nuklide in der oberen Bodenschicht festhalten, z. B. Strontium als schwerlösliches Strontiumcarbonat.

Als Größe für die Rückhaltung einzelner Nuklide in einem bestimmten Boden dient der Retardationsfaktor R_f . Er gibt an, um welchen Faktor die vertikale Migrationsgeschwindigkeit eines Nuklids im Boden gegenüber der mittleren Porenwassergeschwindigkeit verlangsamt ist. Ist die Adsorptionsisotherme linear, wird der Retardationsfaktor konzentrationsunabhängig und es gilt [Bol82]:

$$R_f = 1 + \frac{\rho \cdot R_d}{\theta} \quad (2.3)$$

ρ : Lagerungsdichte des Bodens in g/cm^3

R_d : Verteilungskoeffizient (distribution ratio) in ml/g bzw. cm^3/g

θ : volumetrischer Wassergehalt einer Bodensäule in cm^3/cm^3

Der Verteilungskoeffizient R_d läßt sich gemäß der Reaktion (2.4) herleiten. Er ist definiert als Quotient aus der Konzentration bzw. Aktivität¹⁵ des Nuklids pro Gramm Festsubstanz und der Konzentration bzw. Aktivität pro Milliliter Lösung¹⁶ und wird in ml/g angegeben. Experimentell kann er durch Batchversuche bestimmt werden (vgl. Kap. 3.2.1).



$$R_d = \frac{[X]_s}{[X]_l} \quad (2.5)$$

R_d : Verteilungskoeffizient [ml/g]

$[X]_s$: Radionuklid-Gehalt an der festen Phase nach Gleichwichtseinstellung [mmol/g]

$[X]_l$: Radionuklid-Konzentration in der Lösung nach Gleichwichtseinstellung [mmol/ml]

¹⁵ Konzentration und Aktivität sind in diesem Zusammenhang proportional.

¹⁶ Dieser Koeffizient wird in der Literatur teilweise auch als K_d -Wert bezeichnet, wobei diese Bezeichnung unter Voraussetzung einer Gleichgewichtsreaktion verwendet wird.

Die Radionuklid-Konzentrationen lassen sich aus der Ausgangskonzentration $[X]_0$ des als Träger zugegebenen Nuklides, der Ausgangsaktivität A_0 und der Aktivität des Überstandes A_1 berechnen:

$$[X]_s = [X]_0 \cdot \frac{A_0 - A_1}{A_0} \quad (2.6)$$

$$[X]_l = [X]_0 \cdot \frac{A_1}{A_0} \quad (2.7)$$

Durch Multiplikation mit dem Gesamtvolumen und Division durch die Einwaage ergibt sich der massebezogene Verteilungskoeffizient der Sorption:

$$R_{d, \text{sorb.}} = \frac{(A_0 - A_1)}{A_1} \cdot \frac{V}{m} \quad (2.8)$$

$R_{d, \text{sorb.}}$: Verteilungskoeffizient der Sorption [ml/g]

A_0 : Ausgangsaktivität [Bq]

A_1 : Aktivität im Überstand nach der Inkubation [Bq]

V : Gesamtvolumen der Austauschlösung [ml]

m : Probeinwaage [g]

Da der Verteilungskoeffizient außer von der chemischen Natur des Nuklids noch von einer Vielzahl weiterer Faktoren abhängt (Zusammensetzung der Bodenlösung, Qualität der organischen Substanz, Mineralbestand, Bodenorganismen), sind R_d -Werte jedoch nur vergleichbar, wenn sie aus Experimenten stammen, die unter einheitlichen Bedingungen durchgeführt wurden [Klo95]. Allerdings läßt sich aus bekannten R_d -Werten der Retardationsfaktor größenordnungsmäßig abschätzen. Seine Größe ist ein Maß für die Rückhaltung der Radionuklide im Boden und für die Beurteilung ihres Langzeitverhaltens von Bedeutung.

Die meisten Sorptionsreaktionen sind reversibel und stehen im Gleichgewicht mit der Desorption. In Gegenwart hoher Salzkonzentrationen oder bei starken Niederschlägen muß berücksichtigt werden, daß die sorbierten Nuklide teilweise wieder desorbiert werden. Zur vollständigen Beschreibung des Sorptions- und Migrationsverhaltens einer Spezies muß daher

außer der Sorptionreaktion eines Radionuklides auch seine Desorptionsreaktion untersucht werden.

Wie die Sorption läßt sich die Desorption ebenfalls mit Hilfe eines Verteilungskoeffizienten beschreiben. Dieser wird wie der R_d -Wert der Sorption berechnet, unter Berücksichtigung, daß nach dem Sorptionsschritt eine Restaktivität A_1 im Boden verbleibt:

$$R_{d, \text{desorb.}} = \frac{(A_0 - A_1 - A_{1, \text{des.}}) \cdot V}{A_{1, \text{des.}} \cdot m} \quad (2.9)$$

$R_{d, \text{desorb.}}$: Verteilungskoeffizient der Desorption [ml/g]

A_0 : Ausgangsaktivität [Bq]

A_1 : Aktivität der Lösung nach Inkubation [Bq]

$A_{1, \text{des.}}$: Aktivität der Lösung nach der Desorption [Bq]

V : Volumen [ml]

m : Einwaage [g]

2.3.2 Radionuklidsorption an Böden und organo-mineralischen Komponenten

Das Sorptionsvermögen von Böden und Bodenbestandteilen gegenüber Radionukliden hängt stark davon ab, in welcher chemischen Form das Nuklid im Boden vorliegt. Anionen und Kationen werden nach grundsätzlich verschiedenen Mechanismen sorbiert (vgl. Kap. 2.3.2.4). In einigen Fällen tritt spezifische Sorption auf. Zur besseren Beschreibung des Sorptionsverhaltens von Böden ist es von Vorteil, auch das Sorptionsverhalten ihrer einzelnen (organo-mineralischen und mineralischen) Bestandteile zu untersuchen.

2.3.2.1 Anionensorption an Böden

Verglichen mit der Kationenaustauschkapazität ist die Anionenaustauschkapazität von Böden gering. Anionensorption findet hauptsächlich an Oxiden und Hydroxiden statt, wenn durch Protonierung einer randständigen]-OH-Gruppe ein positiv geladener Adsorptionsplatz entsteht. Deshalb steigt die Anionenaustauschkapazität eines Bodens mit sinkendem pH-Wert an. In einigen Fällen wurde eine spezifische Sorption bestimmter Anionen beobachtet, z. B. für Phosphat oder Iodid [Bor97].

Langlebige Spaltprodukte der Elemente Iod und Technetium entstehen bei der Kernspaltung. Im Boden liegen sie unter aeroben Bedingungen überwiegend anionisch vor. Iodid wird mit Hilfe von Mikroorganismen an der organischen Bodensubstanz spezifisch sorbiert (Kap. 2.3.2.2). Die Sorption des Technetiums ist je nach seiner Speziation sehr unterschiedlich (Kap. 2.3.2.3). Im Rahmen dieser Arbeit wurden Sorptionsexperimente mit Iod und Technetium (als Pertechnetat) gemacht (Kap. 3.2.3 und 3.2.2).

2.3.2.2 Die Sorption von Iod

Iod liegt in Böden unter aeroben Bedingungen überwiegend anionisch als Iodid (teilweise auch als Iodat), elementares Iod oder in Organoiodverbindungen (vor allem als Methyljodid) vor¹⁷. Die Sorption von Iod an Böden verläuft über einen spezifischen Mechanismus unter Beteiligung der Biomasse. Bors *et al.* [Bor92a, Bor91], Pätzold [Pät93] und Muramatsu *et al.* [Mur90] beobachteten eine erhöhte Iodsorption bei steigender Population der Bodenmikroorganismen. Umgekehrt war die Iodsorption stark vermindert, wenn die Mikroorganismen zuvor durch Sterilisierung abgetötet worden waren.

Bisher konnten die Mechanismen, nach denen Iod von Böden sorbiert wird, nicht vollständig aufgeklärt werden. Untersuchungen zeigten jedoch, daß die Sorption überwiegend an der organischen Substanz stattfindet [Beh86]. Wegen des Vorliegens unterschiedlicher Iodspezies ist das Auftreten verschiedener Sorptionsmechanismen wahrscheinlich. So können phenolische Verbindungen, die in der organischen Bodensubstanz häufig vorkommen, über einen enzymatisch kontrollierten Mechanismus iodiert werden [Chr89a, Chr89b]. In Gegenwart von Wasserstoffperoxid wird der Phenolring iodiert, wobei Enzyme der Peroxidase-Gruppe die mehrstufige Reaktion über die Komplexierung des Iods katalysieren.

Die Umwandlung von Iodid in andere Spezies findet vermutlich unter dem Einfluß extrazellulärer Enzyme statt [Beh85].

¹⁷ Da die verschiedenen Iodspezies häufig gleichzeitig vorliegen, sind unter dem Begriff der Iodsorption im Rahmen dieser Arbeit alle Oxidationszustände zu verstehen.

2.3.2.3 Die Sorption von Technetium

Technetium bildet je nach Umgebung sowohl kationische als auch anionische Spezies, von denen einige leichtflüchtig sind. Aufgrund der langen Halbwertszeit des ^{99}Tc ($2,13 \cdot 10^5$ Jahre) ist das Verhalten von Technetium in Böden von Interesse, denn es kann während der Wiederaufarbeitung oder bei der Endlagerung von Kernbrennstoffen freigesetzt werden und in die Umwelt gelangen.

Frühere Untersuchungen von Lieser *et al.* [Lie87, Lie88] zeigten, daß die Sorption von Technetium je nach Oxidationszustand sehr unterschiedlich verläuft. Siebenwertiges Technetium, das unter aeroben Bedingungen in wäßriger Umgebung als Perotechnetat (TcO_4^-) stabil ist, wird nur schwach am Boden gebunden. Dagegen ist die Sorption von vierwertigem Technetium (z. B. in den Verbindungen $\text{Tc}(\text{OH})_4$, $\text{TcO}(\text{OH})_2$), das unter anaeroben Bedingungen in tieferen Bodenhorizonten vorliegt, wesentlich höher.

2.3.2.4 Kationensorption an Böden

Kationensorption findet in Böden an den negativ geladenen Oberflächen der Tonminerale sowie an dissoziierbaren funktionellen Gruppen der organischen Substanz statt. In geringem Ausmaß werden Kationen auch an Oxiden und Hydroxiden sorbiert.

Die Sorption an mineralischen Oberflächen findet in den Zwischenschichten aufgrund der permanenten Ladung sowie an randständigen Gruppen des Typs]-OH statt (z.B. Si-OH , Al-OH). Einen Großteil der Sorptionsplätze stellt die organische Substanz zur Verfügung, die mit verschiedenen funktionellen Gruppen wie Phenol-, Carboxyl- und anderen Gruppen eine Vielzahl negativer Bindungsstellen besitzt. Ihr Beitrag zur KAK ist besonders in Oberböden, in denen die organische Substanz stark angereichert ist, sehr hoch. Vor allem mehrwertige Kationen werden durch Komplexbildung an der organischen Substanz gebunden.

Bei Kationenaustauschreaktionen wird für jedes adsorbierte Kation ein entsprechendes Äquivalent bereits gebundener Kationen desorbiert [Sch92].



Eine Besonderheit einiger Minerale ist ihr spezifisches Bindungsvermögen für bestimmte Alkalkationen, besonders für Kalium und Cäsium. Diese Kationen passen aufgrund ihrer Größe sterisch gut in die Oktaederlücken der Sauerstoffatome und werden daher sehr fest in den Zwischenschichten gebunden. Teilweise kommt es zu einer Fixierung der Kationen, die unter normalen Bedingungen nicht mehr austauschbar sind, wobei die Schichten auf bis zu 1nm kontrahieren [Grü86]. Diese spezifischen Austauschpositionen treten vor allem an den keilförmig aufgeweiteten Rändern von Illiten und an hoch geladenen Dreischichttonmineralen wie den Vermiculiten auf. Kaolinite und niedriggeladene Montmorillonite zeigen kein spezifisches Bindungsvermögen für Kalium bzw. Cäsium [Sch92].

Die Sorption von Cäsium und Strontium an Böden, Tonmineralen und organischer Substanz ist in der Literatur beschrieben. Riise *et al.* [Rii90] extrahierten Strontium und Cäsium aus verschiedenen kontaminierten Böden und stellten dabei fest, daß Cäsium von Mineralböden stärker gebunden wird als von Torf. Strontium zeigte im Vergleich zu Cäsium eine wesentlich höhere Mobilität und Bioverfügbarkeit. Die Untersuchungen von Bunzl und Schimmack [Bun91] zur Cäsium- und Strontiumsorption an den organischen Horizonten von Waldböden bestätigten, daß Cäsium überwiegend an der mineralischen Phase gebunden wird, während Strontium und andere mehrwertige Kationen außerdem über koordinative Bindungen von den Huminstoffen sorbiert werden. Auch Erten *et al.* [Ert88] untersuchten die Sorption von Cäsium und Strontium an Montmorillonit und Kaolinit und stellten fest, daß Cäsium von beiden Mineralen besser sorbiert wurde als Strontium. Im Gegensatz dazu erklärten Baeza *et al.* [Bae95] die von ihnen im Vergleich zu Strontium beobachtete höhere Cäsiumsorption in den A_p -Horizonten verschiedener Bodenproben mit dem höheren C_{org} -Gehalt dieser Proben.

Sorptionsexperimente an Gemischen aus Tonmineralen und Huminstoffen führten Bunzl *et al.* [Bun85] mit Cäsium und Strontium durch. Beim Vergleich experimentell ermittelter und zuvor berechneter Verteilungskoeffizienten der Mischungen stellten sie für Cäsium negative, für Strontium positive Abweichungen von den theoretischen Werten fest. Aufgrund seiner Zweiwertigkeit fungiert Strontium als verbrückendes Kation zwischen Tonmineraloberfläche und organischer Substanz. Cäsium kann mit nur einer Valenz nicht über diesen Mechanismus gebunden werden und wird daher schwächer sorbiert.

Bors *et al.* [Bor97] verglichen die Sorption von Cäsium und Strontium an unbehandeltem und organophilem (mit $HDPy^+$ belegtem) Vermiculit. Unbehandelter Vermiculit sorbierte die

Kationen in größeren Mengen als das organophile Tonmineral, auf dem durch die Positivierung der Oberfläche weniger Kationenaustauschplätze zur Verfügung stehen.

Aufgrund der Sorption am Boden wandern Kationen aus dem Fallout nur sehr langsam in tiefere Bodenschichten. Für die Vorhersage der Tiefenverteilung existieren verschiedene Modelle [Bun97]. Die von Kirchner *et al.* [Kir92] bestimmten Migrationsraten (Tabelle 2.8) wurden mit dem Kompartimentmodell¹⁸ berechnet. Sie beobachteten je nach Boden Wanderungsgeschwindigkeiten von 0,32 bis 0,66 cm pro Jahr für Cäsium und 0,83 bis 1,36 cm pro Jahr für Strontium aus dem Tschernobyl-Fallout.

Tabelle 2.8: Migrationsraten [cm/a] von Cäsium und Strontium aus dem Tschernobyl-Fallout in den A_p-Horizonten drei verschiedener Böden des norddeutschen Tieflandes [Kir92]

Boden	¹³⁷ Cs	⁹⁰ Sr
Eutric Cambisol	0,66±0,15	0,83±0,10
Orthic Podsol	0,32±0,09	0,97±0,12
Eutric Histosol	0,60±0,20	1,36±0,16

Wie diese Literaturergebnisse zeigen, ist das Sorptionsvermögen von Böden und Tonmineralen bereits umfassend untersucht. Dagegen sind Kenntnisse zum Sorptionsvermögen von organo-mineralischen Komponenten noch sehr lückenhaft. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher die Eigenschaften von organo-mineralischen Komponenten näher untersucht und daraus ihr Beitrag zum Sorptionsvermögen des gesamten Bodens beurteilt. Dazu wurden Verteilungskoeffizienten der im Fallout enthaltenen Elemente Cäsium und Strontium mit Hilfe von Batch-Versuchen bestimmt und das Konkurrenzverhalten der beiden Nuklide untersucht. Ferner wurde das Sorptionsvermögen gegenüber dem in Böden häufigen Calciums und die Konkurrenzreaktionen der beiden zweiwertigen Kationen Calcium und Strontium untersucht.

¹⁸ Das Kompartimentmodell teilt den Boden in einzelne Schichten und betrachtet die Aktivitätsverteilung in diesen, ohne daß Einzelheiten der Transportprozesse bekannt sein müssen. Die Migrationsgeschwindigkeit läßt sich über folgende Formel berechnen [Kir92]. Dabei kann sie in jeder Schicht verschieden sein.

$$\frac{dc_i}{dt} = -\lambda \cdot c_i - \frac{\bar{v}_i \cdot \ln 2}{\Delta x_i} \cdot c_i + \frac{\bar{v}_{i-1} \cdot \ln 2}{\Delta x_{i-1}} \cdot c_{i-1} \quad \text{mit } i = 2, \dots \quad (c_i: \text{Radionuklid-Konzentration in Bodenschicht } i,$$

λ : Zerfallskonstante, Δx_i : Schichtdicke des Kompartiments i , \bar{v}_i : Migrationsrate des Radionuklides aus Kompartiment i in Kompartiment $i+1$)

2.3.2.5 Verteilungskoeffizienten ausgewählter Radionuklide

Sheppard *et al.* [She90] haben eine Zusammenstellung der Verteilungskoeffizienten zahlreicher Elemente an unterschiedlichen Böden veröffentlicht. Danach ergab sich folgender Verlauf für die R_d -Werte der fünf in dieser Arbeit untersuchten Elemente:

$$Tc^{VII} < I^{0,-I} < Ca^{II} < Sr^{II} < Cs^{II}$$

In ihren Untersuchungen erhielten sie Verteilungskoeffizienten von Tc, I, Sr und Cs an vier verschiedenen Böden (Sand, Lehm, Ton, organischer Boden). Tabelle 2.9 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 2.9: Verteilungskoeffizienten von Tc, I, Sr und Cs an einem sandigen, lehmigen, tonigen und organischen Boden nach [She90]

R_d [ml/g]	Sand	Lehm	Ton	Organisch
< 1	Tc	Tc		
1 - 10	I	I	Tc, I	Tc
10 - 100	Sr	Sr		I
100 - 1000	Cs		Sr	Sr, Cs
1000 - 10000		Cs	Cs	

Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch Bachhuber *et al.* [Bac85]. In Batch-Versuchen am A_p -Horizont einer Parabraunerde erhielten sie, allerdings in trägerfreier Lösung, die in Tabelle 2.10 aufgeführten Verteilungskoeffizienten (aus 100 Proben).

Tabelle 2.10: Verteilungskoeffizienten verschiedener Elemente im A_p -Horizont einer Parabraunerde

	Median [ml/g]	Mittelwert [ml/g]	Bereich [ml/g]	RDD* [%]
^{137}Cs	8700	8900	5200-16500	28
^{85}Sr	30	29	20-35	17
^{95m}Tc	0,33	0,37	0,15-0,89	52
^{131}I	7,6	8,8	5,2-18	48

* Relative Decile Deviation $RDD(\%) = \frac{0,5 \cdot (x_1 - x_n)}{\text{Median}} \cdot 100$

2.3.2.6 Beschreibung von Sorptionsreaktionen an mineralischen Oberflächen durch Adsorptionsmodelle

Zur Beschreibung von Sorptionsreaktionen an festen Oberflächen existieren verschiedene Modelle, die im wesentlichen auf die thermodynamischen Betrachtungen von Helmholtz, Gouy und Chapman und Stern [Cha13, Gou10, Ste24] zurückgehen. Einfache Sorptionsreaktionen können mit Hilfe von Langmuirschen oder Freundlichschen Adsorptionsisothermen beschrieben werden [Fre22, Lan18]. Zahlreiche Radionuklide werden nach relativ einfachen Mechanismen an mineralischen Oberflächen sorbiert, so daß sich diese Modelle zur Erklärung des Sorptionsprozesses eignen.

a) Die elektrische Doppelschicht

Die Sorption von Ionen an mineralischen Oberflächen läßt sich als Grenzflächenreaktion zwischen zwei Phasen beschreiben. Kationen aus der Bodenlösung reichern sich an der Phasengrenze zur negativ geladenen Tonmineraloberfläche an. Durch die Entstehung einer solchen Adsorptionsschicht kommt es zu Konzentrations- und Ladungsverschiebungen innerhalb eines kleinen Bereiches der Bodenlösung, was zur Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht und einem elektrischen Feld mit dem Oberflächenpotential führt [Bol82].

Basierend auf den Überlegungen von Helmholtz sowie Gouy und Chapman berücksichtigt das Sternsche Modell mehrere Adsorptionsschichten. Direkt an der Mineraloberfläche sind die Kationen in der starren Stern-Schicht gebunden. Daran schließt sich eine diffuse Schicht an, in der die Kationenkonzentration exponentiell nach außen hin abnimmt. Die Anionenkonzentration in der Stern-Schicht ist nahe Null und steigt mit zunehmender Entfernung vom Austauscherkomplex an. Die Gleichgewichtslösung beginnt dort, wo Kationen- und Anionenkonzentration gleich groß ist (s. Abb. 2.4) [Wed87].

b) Beschreibung der Sorptionsgleichgewichte anhand von Sorptionsisothermen

Sorptionsisothermen dienen ursprünglich zur Beschreibung der Gasadsorption an festen Oberflächen als Funktion des Gasdruckes bei einer konstanten Temperatur. Sie eignen sich jedoch ebenfalls zur Beschreibung der Sorption von Ionen an mineralischen Oberflächen.

Sehr häufig läßt sich die Sorptionsreaktion mit Hilfe der Langmuirschen Sorptionsisotherme beschreiben. Das Modell geht davon aus, daß die Sorption monomolekular ist und die Sorptionsplätze äquivalent sind. Wechselwirkungen zwischen benachbarten sorbierten Teilchen werden ausgeschlossen, die Sorptionsenergie ist somit unabhängig vom Belegungsgrad. Nach Langmuir läßt sich die sorbierte Menge q als Funktion der Konzentration c der Ionen in Lösung beschreiben [Lan18].

$$q = \frac{k \cdot Q \cdot c}{(1+k \cdot c)} \quad (2.11)$$

Q : Sorptionskapazität des Austauschers [mmol/kg]

k : Konstante für die Bindungsstärke eines Sorptionsplatzes

Im Bereich niedriger Konzentrationen steigt die Isotherme quasi linear mit der Steigung $k \cdot Q$ an. Für höhere Konzentrationen nähert sie sich einem Sättigungswert Q . Im Bereich hoher Konzentrationen gilt also

$$\lim_{c \rightarrow \infty} q = Q \quad (2.12)$$

Ein anderer, auf Freundlich [Fre22] zurückgehender Ansatz berücksichtigt die Abnahme der Adsorptionsenergie mit steigendem Belegungsgrad, was auf Wechselwirkungen zwischen

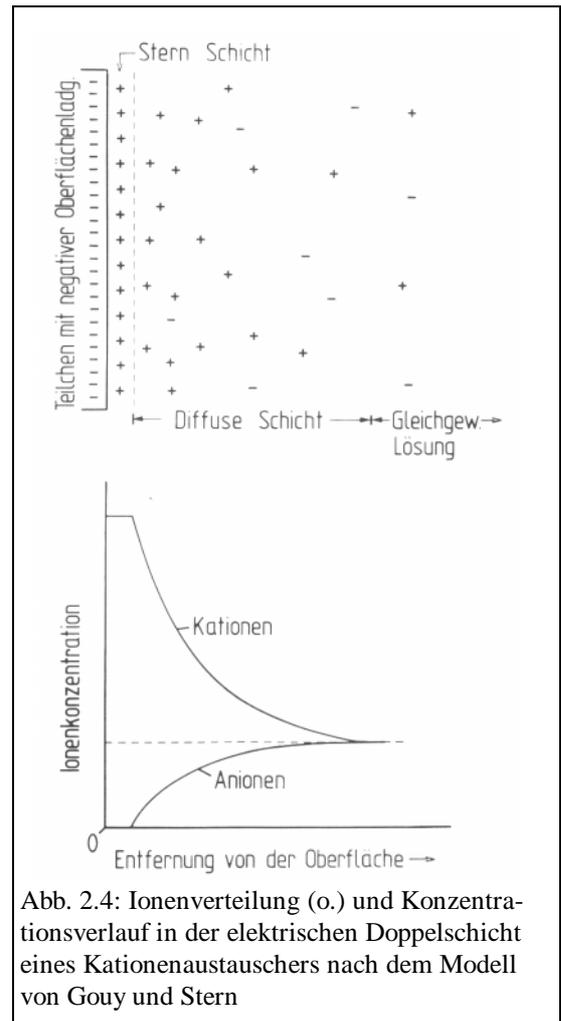


Abb. 2.4: Ionenverteilung (o.) und Konzentrationsverlauf in der elektrischen Doppelschicht eines Kationenaustauschers nach dem Modell von Gouy und Stern

benachbarten sorbierten Teilchen zurückzuführen ist. Die Sorptionsplätze sind damit nicht mehr voneinander unabhängig [Bol82]. Zwischen Konzentration und Belegung besteht die Beziehung

$$q = k \cdot c^{1/n} \quad (2.13)$$

k, n : systemspezifische Konstanten

Tatsächlich sind die Sorptionsplätze an mineralischen Oberflächen und Böden nicht äquivalent, es sind mindestens drei verschiedene Arten von Sorptionsplätzen zu unterscheiden: die durch isomorphen Ersatz in den Zwischenschichten der Tonminerale auftretenden negativen Bindungsstellen; dissoziierte, randständige]-OH-Gruppen und dissoziierbare funktionelle Gruppen der organischen Substanz, wobei letztere wiederum aufgrund ihrer strukturellen Unterschiede eine Vielzahl energetisch verschiedener Sorptionsplätze besitzt.

Obwohl die Modelle relativ einfache Voraussetzungen zugrunde legen, zeigen zahlreiche Beispiele aus der Praxis, daß die Kationensorption an Böden hinreichend gut mit dem Langmuirschen oder dem Freundlichschen Modell beschreibbar ist. Brunauer *et al.* [Bru67] erklären diese Beobachtung damit, daß die Sorptionswärme an energetisch heterogenen Oberflächen mit steigendem Belegungsgrad sinkt, während die zunehmenden Wechselwirkungen zwischen den sorbierten Teilchen zu einer Erhöhung der Sorptionsenergie führen. Die beiden gegenläufigen Effekte kompensieren sich teilweise und für einen Teil der Isotherme resultiert eine konstante Sorptionsenergie.

Sorptionsisothermen werden durch Auftragen der sorbierten Menge gegen die Lösungskonzentration des Radionuklids erhalten. Sie erlauben Aussagen zum Sorptionsmechanismus und die Abschätzung der Austauschkapazitäten von Böden.

Die Berechnung der Nuklidkonzentration in der Gleichgewichtslösung erfolgt direkt aus der Aktivität des Überstandes:

$$[X]_l = [X]_l^0 \cdot \frac{A_1}{A_0} \quad (2.14)$$

mit $[X]_l$ als Konzentration des Elementes im Überstand nach der Inkubation und $[X]_l^0$ als Ausgangskonzentration des Elementes, wobei üblicherweise die Konzentration der Trägerlösung eingesetzt wird.

Die Element- bzw. Aktivitätskonzentration im Boden $[X]_s$ läßt sich nun im quasilinearen Bereich durch Multiplikation mit dem R_d -Wert berechnen:

$$[X]_s = R_d \cdot [X]_l \quad (2.15)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Ansatz von Langmuir ebenfalls zur Beschreibung der experimentell ermittelten Sorptionsisothermen verwendet. Die Sorption der untersuchten Kationen Cäsium, Strontium und Calcium ließ sich gut damit beschreiben.

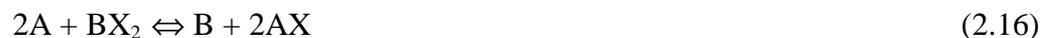
2.3.2.7 Selektivität

Da im Boden nie eine Ionenart allein auftritt, kommt es zu Konkurrenzreaktionen zwischen den Ionen der Bodenlösung um die Austauschplätze eines Bodens. Welche Ionen bevorzugt gebunden werden, hängt einerseits von der Zusammensetzung der Bodenlösung, andererseits vom Austauscher selber ab. Die Bevorzugung eines bestimmten Kations durch den Austauscher wird als Selektivität bezeichnet. Größe und Ladung eines Kations bestimmen dessen relativen Eintausch. Austauscher mit negativ geladener Oberfläche binden bevorzugt höherwertige Kationen (Wertigkeitseffekt). Bei Ionen gleicher Wertigkeit werden die Kationen mit größerem Radius bevorzugt, denn sie besitzen aufgrund ihrer geringeren Ladungsdichte eine niedrigere Hydratationsenergie und damit eine dünnere Hydrathülle als ihre kleineren Homologen, was dazu führt, daß große Kationen leichter sorbiert werden (Hydratationseffekt) [Sch92, S.99]. Wertigkeitseffekt und Hydratationseffekt verhalten sich bei Kationen unterschiedlicher Größe und Wertigkeit gegenläufig. So wird beispielsweise beim Konkurrenzverhalten des Kationenpaares Cäsium/Strontium der Einfluß der höheren Ladung des Strontiumkations von der geringeren Hydratationsenergie des relativ großen Cäsiumkations ($r_{Cs^+} = 167 \text{ pm}$, $r_{Sr^{2+}} = 118 \text{ pm}$) kompensiert [Sch92]. Welches Kation bevorzugt wird, hängt allerdings auch immer von der Struktur des Austauschers ab und läßt sich daher eindeutig nur durch Sorptionsexperimente entscheiden. Cäsium wird aufgrund seiner Größe besonders gut von aufweitbaren Tonmineralen (Illiten, Vermiculiten, s.o.) gebunden, da es sterisch gut in die Oktaederlücken der Sauerstoffatome paßt (spezifische Sorption, vgl. Kap.

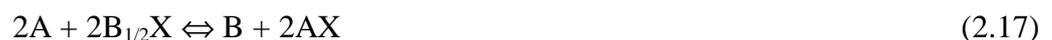
2.3.2.4). Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Konkurrenzverhalten des Ionenpaares Cäsium/Strontium untersucht, da diese Elemente wesentliche Bestandteile des nuklearen Fallouts darstellen. Kenntnisse der Selektivität eines Bodens gegenüber verschiedenen Elementen ermöglichen eine bessere Abschätzung des Langzeitverhaltens von Stoffgemischen.

Zur mathematischen Beschreibung des relativen Eintaushes zweier konkurrierender Kationen wird in der Bodenkunde üblicherweise der Gapon-Selektivitätskoeffizient verwendet [Sch92]. Dieser läßt sich aus dem Massenwirkungsgesetz herleiten [Bol82].

Die Austauschreaktion von Kation A (Ladung $z_A = 1$) gegen Kation B (Ladung $z_B = 2$) an einer Oberfläche X läßt sich durch folgende Reaktionsgleichung beschreiben:



Stöchiometrisch kann diese Gleichung auch ausgedrückt werden als



Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion lautet also:

$$K_{\text{ex}} = \frac{[AX]^2 \cdot [B]}{[A]^2 \cdot [B_{1/2}X]^2} \quad (2.18)$$

wobei [A] und [B] die Konzentrationen der Ionen A und B in der Lösung sind, für die die Aktivitäten a_A bzw. a_B eingesetzt werden¹⁹.

Die Aktivitäten lassen sich mit Hilfe der Aktivitätskoeffizienten f_i berechnen, wobei gilt

$$a_i = f_i \cdot c_i \quad (2.19)$$

Die Aktivitätskoeffizienten werden über die Davies-Gleichung ermittelt [Dav62]:

¹⁹ Bei Konzentrationen von 10^{-3} mol/L und höher ist die tatsächlich wirksame Konzentration aufgrund sterischer und elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen den Ionen reduziert. Daher wird statt dessen die Aktivität a verwendet [Wed87]. Die Konzentration wird bereits vorher reduziert, muß aber erst ab 10^{-3} mol/L berücksichtigt werden.

$$\log f_i = -0,5 \cdot z_i^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,3 \cdot I \right) \quad (2.20)$$

worin die Ionenstärke I als

$$I = 0,5 \cdot \sum c_i \cdot z_i^2 \quad (2.21)$$

definiert ist [Wed87].

Für die am Austauscher gebundenen Mengen der jeweiligen Ionenart werden die Äquivalentanteile \tilde{E}_i eingeführt [Pes94], wobei $m_{A,B}$ die Massen der Elemente A bzw. B sind:

$$\tilde{E}_A = [AX] = \frac{m_A}{m_A + 2m_B} \quad (2.22)$$

$$\tilde{E}_B = [B_{\frac{1}{2}}X] = \frac{m_B}{m_A + 2m_B} \quad (2.23)$$

Durch Einsetzen der Aktivitäten und der Äquivalentanteile in Gleichung 2.18 ergibt sich so für die Gleichgewichtskonstante der Reaktion 2.16:

$$K_{\text{ex}} = \frac{m_A^2 \cdot a_B}{m_B^2 \cdot a_A} \quad (2.24)$$

Der Gaponkoeffizient ist für den Fall $z_A = 1$ und $z_B = 2$ definiert als die Wurzel aus der Gleichgewichtskonstanten K_{ex} :

$$K_{GB}^A = \frac{m_A \cdot \sqrt{a_B}}{m_B \cdot a_A} \quad (2.25)$$

Die allgemeine Gleichung für mono- oder bivalenten Austausch lautet [Bol82]:

$$K_{GB}^A = \frac{m_A \cdot \sqrt{z_B} \sqrt{a_B}}{m_B \cdot \sqrt{z_A} \sqrt{a_A}} \quad (2.26)$$

Aus der Größe des Gaponkoeffizienten läßt sich sehen, welches Ion bevorzugt eingetauscht wird. Ist der Gaponkoeffizient K_{GB}^A größer als eins, so wird Ion A bevorzugt, ist er kleiner als eins, wird Ion B bevorzugt gebunden. Ein Gaponkoeffizient von eins bedeutet, daß keines der beiden Ionen bevorzugt wird. In diesem Fall spricht man von unspezifischem Austausch.

Unspezifische Austauschisothermen lassen sich theoretisch berechnen. Der Äquivalentanteil des Ion A in der Gleichgewichtslösung, E_A , läßt sich als Funktion der Äquivalentmenge am Austauscher \tilde{E}_A darstellen [Spo81].

$$E_A = \left[1 + \frac{2}{\Gamma \cdot \text{TN}} \cdot \left(\frac{1}{\tilde{E}_A^2} - \frac{1}{\tilde{E}_A} \right) \right]^{-1/2} \quad (2.27)$$

$$\Gamma = \frac{f_A^2}{f_B}$$

TN: totale Normalität der Austauschlösung.

Durch Darstellung von unspezifischer und experimentell ermittelter Austauschisotherme in einem Diagramm läßt sich die Selektivität in Abhängigkeit von der Ionenkonzentration beschreiben: verläuft die Austauschisotherme des Ions A oberhalb der unspezifischen Austauschisotherme, entspricht dies einem höheren Äquivalentanteil von Ion A am Austauscher als nach der theoretischen Kurve berechnet. In diesem Fall wird Ion A vom Austauscher bevorzugt. Verläuft sie unterhalb der unspezifischen Austauschisotherme, so wird Ion B bevorzugt, dessen Äquivalentanteil am Austauscher geringer als erwartet ist.

Der Gaponkoeffizient wurde für ideale binäre Mischungen entwickelt. Im Boden konkurrieren normalerweise mehr als zwei Kationen miteinander. Außerdem ist der Boden als polyfunktionaler Austauscher zu betrachten, dessen Austauschplätze nicht gleichwertig sind.

Für viele Fälle beschreiben die hier verwendeten Gleichungen jedoch die realen Zusammenhänge in erster Näherung ausreichend [Bol82, Spo81].

3 Experimenteller Teil

3.1 Untersuchungsmaterial

3.1.1 Auswahl und Probenahme

Um ein möglichst breites Spektrum unterschiedlicher Böden in die Untersuchungen einzubeziehen, wurden vier Böden verschiedenen Typs ausgewählt, die sich bei gleicher Nutzungsart (Ackerbau) hinsichtlich ihrer mineralogischen Zusammensetzung deutlich unterscheiden.

Im Einzelnen wurden ein sandreiches Pseudogley-Kolluvium aus Bölkendorf (Boden 1), ein Auenton aus dem Oderbruch (Boden 2) sowie eine Pararendzina aus Querfurt (Boden 3) und eine Schwarzerde aus Etzdorf (Boden 4) aus Löß aus der Magdeburger Börde verwendet. Die Schwarzerde zeichnet sich durch einen höheren C_{org} -Gehalt aus als die Pararendzina.

Der Standort Bölkendorf liegt im südöstlichen Brandenburg am Choriner Endmoränenbogen. Über einer Parabraunerde hat sich dort am Hangfuß ein Kolluvium gebildet.

Die Böden der Magdeburger Börde stammen aus dem Gebiet der Querfurter Platte, östlich von Halle. Am Standort Querfurt erfolgte die Probenahme aus der Catena Z, es handelt sich hier um eine Pararendzina, die sich aus weichselzeitlichem Löß über Muschelkalkgestein gebildet hat [DBG95]. Der Standort Etzdorf liegt am Rande des ehemaligen Braunkohletagebaugesbietes Etzdorf. Auf saalezeitlichem Geschiebemergel hat sich dort eine weichselzeitliche Lößdecke gebildet. Der Boden repräsentiert eine typische Schwarzerde. Alle Böden wurden zum Zeitpunkt der Probenahme ackerbaulich genutzt.

Beprobt wurden jeweils die A_p -Horizonte bei einer maximalen Entnahmetiefe von 30 cm. Die entnommenen Proben wurden an der Luft getrocknet und auf 2 mm gesiebt, um den Feinbodenanteil ohne Steine und Wurzelreste zu erhalten. Anschließend wurde ein Teil der Feinböden für anschließende Experimente gefriergetrocknet, ein anderer Teil zur Isolierung der feineren Fraktionen eingesetzt.

3.1.2 Charakterisierung der Böden

Die Charakterisierung der Böden²⁰ erfolgte durch Bestimmung der Textur nach der Pipettemethode [DIN 66 115], des pH-Wertes in 0,01-M Calciumchloridlösung, der Carbonat- und C_t-Gehalte (und aus deren Differenz die C_{org}-Gehalte), des N_t-Gehaltes nach Kjeldahl sowie der KAK nach Wada und Harada²¹ [Wad69] und der Eisen-, Aluminium- und Mangangehalte. Tabelle 3.1 zeigt die Textur der vier Feinböden, Tabelle 3.2 bodenkundliche Parameter.

Tabelle 3.1: Textur der vier Feinböden, Angaben in [%],
Fein-, Mittel- und Grobsandanteile (fS, mS, gS), Fein-, Mittel- und Grobschluffanteile (fU, mU, gU); Gesamtsand-, Gesamtschluff- und Gesamttonanteile jeweils in Fettdruck

Nr.	Standort	Bodenart	ΣT	fU	mU	gU	ΣU	fS	mS	gS	ΣS
1	Bölkendorf	Sl	9,3	3,5	7,3	17,7	28,5	35,9	21,0	5,3	62,2
2	Golzow	Tl	46,9	6,7	6,0	13,0	25,7	22,0	4,9	0,5	27,4
3	Querfurt	Ul	21,6	7,1	22,5	42,6	72,2	3,8	2,0	0,4	6,2
4	Etzdorf	Ul	20,1	6,2	22,0	48,6	76,8	2,5	0,5	0,1	3,1

Tabelle 3. 2: Bodenkundliche Parameter der A_p-Horizonte der Feinböden

Nr.	Standort	Bodenform	Bodenart	pH	C _{org} [%]	KAK [mmol/kg]	N _t [%]
1	Bölkendorf	Pseudogley-Kolluvium	Sl	6,9	0,9	76±4	0,1
2	Golzow	Auenton Eutric Fluvisol	Tl	6,4	1,9	322±24	0,2
3	Querfurt	Pararendzina aus Löß	Ul	7,0	1,1	189±3	0,1
4	Etzdorf	Schwarzerde aus Löß	Ul	6,6	2,0	196±4	0,2

Die pH-Werte der Böden bewegen sich im neutralen Bereich zwischen 6,4 - 7,0. Bei diesen pH-Werten ist bereits ein großer Teil der variablen Ladung für die Kationensorption wirksam²². Die C_{org}-Gehalte liegen zwischen 0,9% für den kolluvialen Boden (1) und 2% für die Etzdorfer Schwarzerde. Der Auenton (2) besitzt in Übereinstimmung mit seinem hohen Tongehalt (46,9%) auch die höchste KAK der untersuchten Böden (322 mmol/kg).

²⁰ Die Charakterisierung der Böden wurde vom ZALF e.V. in Müncheberg durchgeführt.

²¹ 1g Probe wird sechsmal mit je 10 ml 0,1-M BaCl₂-Lsg. (pH 8,1) gewaschen, geschüttelt, zentrifugiert, dreimal nachgewaschen, die Probe anschließend sechsmal mit je 10 ml 0,1-M MgCl₂-Lsg. geschüttelt, zentrifugiert und in den gesammelten Überständen die Bariumkonzentration gemessen.

²² Definitionsgemäß ist die KAK_{pot} bei pH 7 gleich der KAK_{eff} [Sch92, S.105].

Entsprechend seines geringen Tongehaltes von 9,3% ist die KAK des kolluvialen Bodens mit 76 mmol/kg am niedrigsten. Die KAK der Schwarzerde Etzdorf (Boden 3) ist mit 189 mmol/kg nicht signifikant niedriger als die der Pararendzina Querfurt (196 mmol/kg). Da die beiden Böden bei vergleichbarer mineralogischer Zusammensetzung (Tabelle 3.12) unterschiedliche C_{org} -Gehalte aufweisen (Querfurt 1,1%, Etzdorf 2%) sollten ihre KAK jedoch verschieden hoch sein²³. Daß dieses nicht zu beobachten ist, kann auf qualitative Unterschiede der organischen Substanz zurückgeführt werden.

FT-IR-spektroskopische Aufnahmen an Heißwasserextrakten der Feinböden wiesen ebenfalls auf Unterschiede in der Struktur der organischen Substanz hin (Abb. 3.1). Zur Aufnahme der Spektren wurden Kaliumbromid-Preßlinge aus der durch Heißwasserextraktion der Feinböden gewonnenen organischen Substanz hergestellt (2 mg Heißwasserextrakt plus 200 mg KBr). Alle vier Spektren wurden auf die Polysaccharid-Gehalte genormt, so daß die angegebenen Transmissionen relativ sind.

Die FT-IR-Spektren weisen in den Bereichen 3400 cm^{-1} , 1680 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} und 1100 bis 1000 cm^{-1} Absorptionsbanden auf, die durch die Absorption alkyliischer bzw. phenolischer OH-Gruppen, Carboxyl- bzw. Carbonylgruppen, tertiärer CH-Gruppen und tertiärer OH- bzw. C-O-C-Gruppen der Polysaccharide hervorgerufen werden. Dabei zeigen sich insbesondere im Bereich der OH-Gruppen, der Carboxyl- bzw. Carbonylgruppen und der tertiären OH-Gruppen Unterschiede in den Absorptionsintensitäten der jeweiligen Spektren der Böden. Den höchsten Gehalt alkyliischer und phenolischer OH-Gruppen enthält demnach die Pararendzina (Boden 3). Die Gehalte in den übrigen Böden sinken in der Reihenfolge Auenton > Kolluvium > Schwarzerde. Die Pararendzina enthält ebenfalls die meisten Carboxyl- und Carbonylgruppen. Die schmale, sehr intensive Bande bei 1400 cm^{-1} stammt von dem Auenton und wird durch hohe Gehalte an tertiären CH-Gruppen verursacht.

²³ Ein Großteil der KAK ist in den polaren funktionellen Gruppen der organischen Substanz lokalisiert, vgl. Kap. 2.2.2

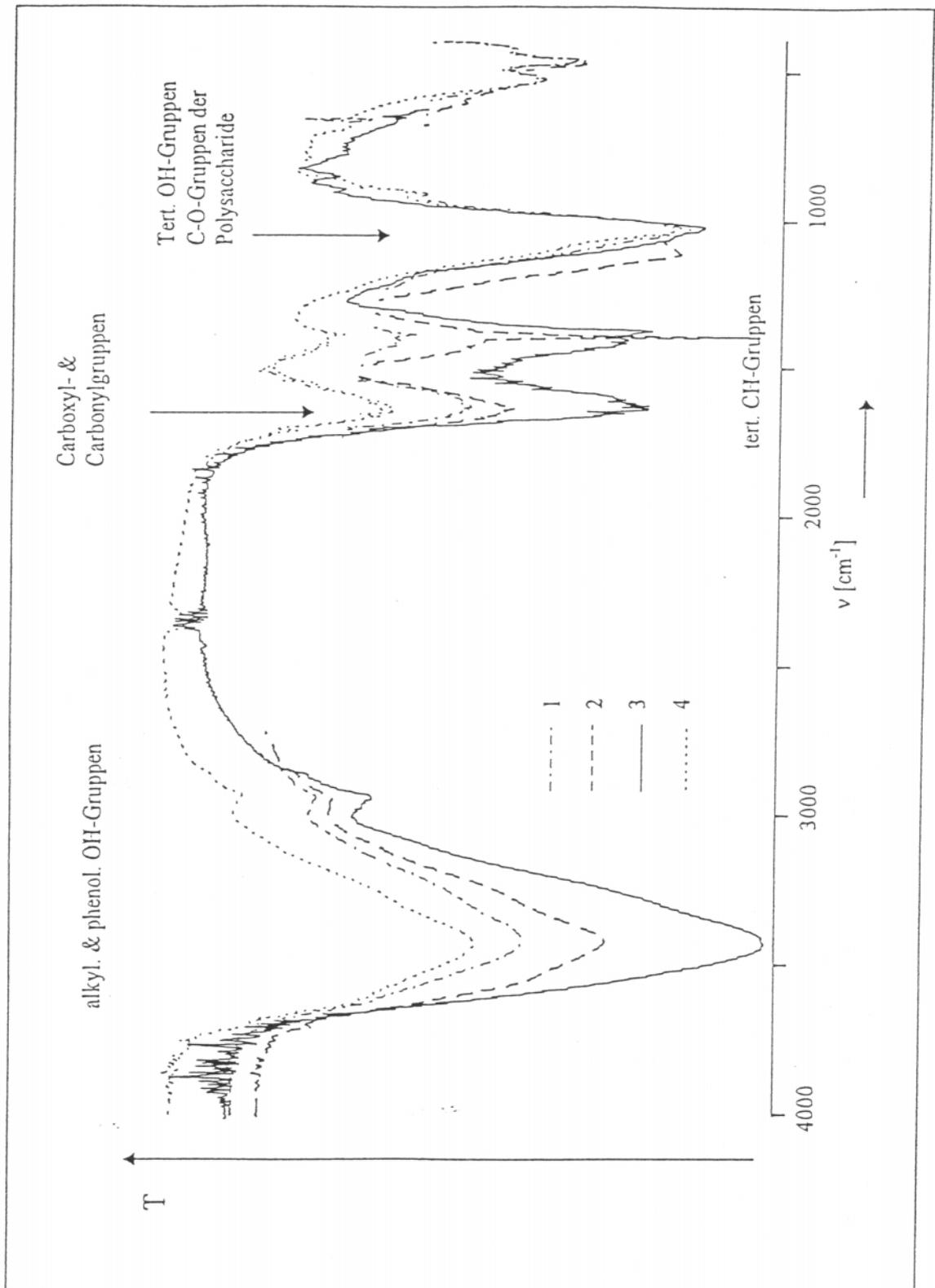


Abb. 3.1: FT-IR-Spektren der Heißwasserextrakte der vier Feinböden

Eisen-, Aluminium- und Mangangehalte

Eisen und Mangan sind essentielle Pflanzennährstoffe. Bei sinkenden pH-Werten (unterhalb pH 5) erscheinen diese Elemente in ihrer zweiwertigen Form zunehmend im Kationenbelag des Bodens. Vor allem in humusreichen Horizonten, wie den hier untersuchten A_p-Horizonten treten sie wegen der dort herrschenden reduktiven Verhältnissen häufig auf. In Böden betragen die Eisengehalte üblicherweise 2000 bis 50.000 mg/kg, die Mangangehalte 20 bis 800 mg/kg [Sch92].

Auch Aluminium wird bei sinkendem pH-Wert zunehmend freigesetzt. Bereits geringe Mengen sind toxisch für die Wurzeln vieler Pflanzen, Schäden treten z.B. bei landwirtschaftlichen Kulturpflanzen bei Al-Konzentrationen von 0,1 mg/l Bodenlösung auf.

An Eisen- und Aluminiumoxiden findet Anionensorption durch Protonierung randständiger Fe-OH oder Al-OH-Gruppen statt. Bei der spezifischen Anionensorption, die bei einer Reihe von Anionen auftritt, werden diese durch Ligandenaustausch an Oxiden und Silikaten des Eisens bzw. Aluminiums über O-(Al,Fe)-Brücken gebunden (vgl. Kap. 3.2.2, Iodabsorption).

Von den Feinböden wurden die Gehalte an dithionit- und oxalatlöslichem Eisen, Aluminium und Mangan bestimmt, sowie deren Gesamtgehalte nach einem Königswasseraufschluß (Tabelle 3.3).

Tabelle 3.3: Eisen-, Aluminium- und Mangangehalte der Böden 1 bis 4 nach Oxalat- und Dithionitextraktion bzw. Königswasseraufschluß

Nr.	Standort	Methode	Fe [mg/kg]	Al [mg/kg]	Mn [mg/kg]
1	Bölkendorf	Oxalat	920	330	180
		Dithionit	2700	370	160
		KWA	10250	8800	270
2	Golzow	Oxalat	5000	880	380
		Dithionit	4760	840	310
		KWA	27330	42600	490
3	Querfurt	Oxalat	1070	800	360
		Dithionit	5050	580	290
		KWA	19260	19100	490
4	Etzdorf	Oxalat	1100	890	400
		Dithionit	5200	660	470
		KWA	21550	22800	630

Die Gesamteisengehalte betragen ca. 10.000 mg/kg bis 30.000 mg/kg und bewegen sich damit im normalen Bereich. Etwa 20% davon entfällt auf dithionitlösliches Eisen (das sind v.a. Oxide), die Gehalte an oxalatlöslichem Eisen (v.a. Ferrihydrit) betragen 5 - 20%.

Mit 300 bis 600 mg/kg sind die Mangengehalte vergleichsweise hoch. Größtenteils handelt es sich um Manganoxide, die mit Oxalat extrahierbar sind.

Der gesamte Anteil an Aluminium liegt zwischen 10.000 und 40.000 mg/kg. Hiervon ist jedoch der größte Teil in den Tonmineralen oder Aluminiumoxiden fixiert. Lediglich geringe Mengen (max. 900 mg/kg) ließen sich mit Dithionit bzw. Oxalat extrahieren. Zwar wären diese Mengen bereits toxisch für die Pflanzenwurzeln, bei den neutralen pH-Werten der hier untersuchten Böden ist die Aluminiumkonzentration der Bodenlösung jedoch geringer.

3.1.3 Gewinnung von natürlichen organo-mineralischen Komponenten und Bodentonen²⁴

Organo-mineralische Komponenten (OMK) leisten einen wichtigen Beitrag zum Sorptionsvermögen von Böden (vgl. Kap. 2.2.3 und 2.3.2). Ihre Eigenschaften werden von den mineralischen und organischen Bestandteilen bestimmt, lassen sich aber nicht einfach additiv aus diesen zusammensetzen, da die Bindungsform innerhalb der Aggregate deren Eigenschaften ebenfalls beeinflusst. Während Tonminerale und organische Bodenbestandteile in der Literatur als Einzelkomponenten gut charakterisiert sind, wurden natürliche organo-mineralische Verbindungen in ihrer Gesamtheit als "Komplexe" weit weniger intensiv untersucht. Um dies zu erreichen, wurden organo-mineralische Komponenten der Tonfraktion $< 2 \mu\text{m}$ mit schonenden Methoden aus den vier Feinböden isoliert (Fraktion B). Ferner wurden die reinen Bodentonminerale nach zwei unterschiedlichen Verfahren gewonnen (Fraktionen A und C), wie in Tabelle 3.4 beschrieben (vgl. auch Fließschema, Anhang I).

Zur Erfassung der mineralischen Bestandteile $< 2 \mu\text{m}$ des Feinbodens wurden in Anlehnung an DIN 66 115 zunächst die Carbonate mit Natriumacetat und die organische Substanz mit Wasserstoffperoxid zerstört, um das Verkitten der Teilchen während der anschließenden Größenfraktionierung zu verhindern. Durch Sedimentation im Schwerefeld wurde die Korngrößenfraktion $< 2 \mu\text{m}$ erhalten (Methode A).

Die organo-mineralischen Komponenten $< 2 \mu\text{m}$ der Böden wurden nach vorheriger Dispergierung mittels Ultraschall [Edw67] durch eine Korngrößenfraktionierung erhalten (Methode B).

Um festzustellen, ob sich die nach Methode A gewonnenen Bodentone von den mineralischen Bestandteilen der organo-mineralischen Komponenten unterscheiden, wurde aus diesen die

²⁴Die Fraktionierungen wurden am ZALF e.V. in Müncheberg von Frau Lenné durchgeführt.

mineralische Komponente durch Zerstörung der organischen Substanz mit Wasserstoffperoxid isoliert (Methode C).

Tabelle 3.4: Kurzbeschreibung der Methoden zur Gewinnung der Bodentone, der organo-mineralischen Komponenten und deren mineralischer Komponenten aus den untersuchten Böden²⁵

Methode A Bodentone		Methode B Organo-mineralische Komponenten		Methode C Mineralische Komponenten der OMK	
1.	Carbonatzerstörung mit Natriumacetat bei pH 4	1.	Ultraschalldispersierung der Probe in Wasser		
2.	Entfernung der organischen Substanz mit H ₂ O ₂	2.	Größenfraktionierung auf < 2 µm		
3.	Dispersierung mit Natriumpyrophosphat	3.	Ausfällung der OMK mit MgCl ₂		
4.	Größenfraktionierung auf < 2 µm			4.	Behandlung der Hälfte der nach Methode B gewonnenen OMK mit H ₂ O ₂ zur Zerstörung der organischen Substanz
5.	Ausfällung der Bodentone mit MgCl ₂			5.	Ausfällung der mineralischen Komponenten mit MgCl ₂

Die organo-mineralischen Komponenten der Fein-, Mittel- und Grobschlufffraktion wurden analog gewonnen (vgl. Kap. 3.1.4).

3.1.4 Charakterisierung der OMK und der Bodentone

Von den einzelnen Komponenten wurden jeweils die KAK nach Wada und Harada [Wad69], die C_{org}- und Carbonatgehalte, die Eisen-, Aluminium- und Mangangehalte sowie die mineralogische Zusammensetzung bestimmt (Tabelle 3.5 bis 3.12).

Die in Tabelle 3.5 aufgeführten Werte für die KAK der Komponenten < 2 µm sind insgesamt höher (379 - 887 mmol/kg) als die KAK der Feinböden (76 - 322 mmol/kg). Diese Ergebnisse bestätigen, daß die KAK der Feinböden überwiegend durch die Bodenbestandteile < 2 µm bestimmt wird (vgl. Kap. 2.2).

²⁵ Genaue Methodenvorschrift siehe Anhang.

Tabelle 3.5: KAK [mmol_c/kg] und C_{org}-Gehalte [%] der aus den Feinböden 1 - 4 gewonnenen Komponenten < 2 µm; (C_{org}-Gehalte in Klammern gesetzt)

Komponente	Bölkendorf (1)	Golzow (2)	Querfurt (3)	Etzdorf (4)
A (Ton)	887±8 (0,5)	623±11 (0,6)	676±2 (0,4)	745±13 (0,6)
B (OMK)	420±18 (4,1)	572±7 (2,3)	577±10 (3,2)*	563±11 (4,3)
C (OMK-Ton)	379±14 (0,3)	563±7 (0,1)	455±10 (0,5)**	423±3 (0,3)

* Carbonatgehalt: 0,2 %

** Carbonatgehalt: 0,1 %

Ein Vergleich der KAK der Komponenten < 2 µm zeigt, daß die Bodentone (A) die höchste KAK aller untersuchten Proben aufweisen (623 - 887 mmol/kg), während die KAK der mineralischen Komponenten der OMK (C) mit 379 - 563 mmol/kg deutlich geringer sind. Der größte Unterschied ist bei dem sandigen Boden (1) zu beobachten (887 zu 379 mmol/kg), beim Auenton (2) dagegen tritt die geringste Differenz auf (623 zu 562 mmol/kg). Offensichtlich haben die unterschiedlichen Methoden der Isolierung bei dem sandigen Boden einen Einfluß auf die Tonmineralzusammensetzung der Komponenten A und C. Vermutlich ist ein Teil der hochgeladenen Tonminerale in diesem Boden durch die organische Substanz zu Aggregaten > 2 µm verkittet und verbleibt damit bei einer Korngrößenfraktionierung, welche ohne vorherige Zerstörung der organischen Substanz erfolgt (Methode C), in der Schlufffraktion. Diese Tonminerale, die in den Komponenten C fehlen, sind in den Bodentonen (A) enthalten und verursachen in diesen die höheren Austauschkapazitäten, da die Bodentone nach der Zerstörung der organischen Substanz gewonnen werden. Somit ist eine Verkittung mineralischer Bestandteile wie bei Komponente C nicht möglich. Diese verbleiben nach Methode A also nicht teilweise in der Schlufffraktion, sondern werden alle in der Fraktion < 2 µm erfaßt. Das erklärt die hohen Austauschkapazitäten des Bodentons 1A im Vergleich zu der niedrigen KAK der Komponente 1C. Nach Röntgendiffraktionsmessungen an den Fraktionen A und C wurden in Probe 1C geringe Mengen eines Smectits gefunden, der in Probe 1A nicht nachweisbar war (Tabelle 3.12). Möglicherweise trägt dieser ebenfalls zur geringeren KAK der Probe 1C mit bei.

Die KAK der organo-mineralischen Komponenten (B) sind höher als die KAK der Komponenten C, was sich anhand des relativ hohen Anteils an organischer Substanz in den Fraktionen B (2,3 - 4,3 %) erklären läßt. Wird die organische Substanz in diesen Komponenten zerstört (Komponente C), sinkt die KAK. Die größten Unterschiede zwischen den

Komponenten B und C sind bei den beiden Böden der Magdeburger Börde (3 und 4) zu beobachten. Die Verringerung der KAK von der Komponente B zur Komponente C beträgt maximal 140 mmol/kg (Boden 4), was einer Abnahme von 23% entspricht.

In Tabelle 3.6 sind die relative Abnahme der KAK von der Fraktion B zur Fraktion C in mmol_c/kg und der C_{org}-Verlust als Gramm C_{org} je Kilogramm Boden dargestellt. Aus diesen Werten läßt sich der Beitrag der organischen Substanz zur KAK berechnen. Beim Kolluvium (Boden 1) beträgt die KAK der organischen Substanz 1,1 mmol_c/g, beim Auenton (Boden 2) nur 0,4 mmol_c/g. Bei der Pararendzina (Boden 3) und der Schwarzerde (Boden 4) ist sie dagegen mit 4,5 bzw. 3,5 mmol_c/g deutlich höher. In der Literatur ist die durchschnittliche KAK von Huminstoffen mit 1,8 bis 3 mmol_c/g angegeben [Sch92]. Demnach ist die KAK der organischen Substanz in den Böden 1 und 2 geringer als erwartet.

Tabelle 3.6: relative Abnahme der KAK [mmol_c/kg] je Gramm C_{org} bezogen auf den C_{org}-Verlust zwischen den OMK (B) und ihren mineralischen Anteilen (C)

	Kolluvium (1)	Auenton (2)	Pararendzina (3)	Schwarzerde (4)
$\Delta C_{\text{org}} \text{ (B/C)}$ [g/kg]	38	22	27	40
$\Delta \text{KAK} \text{ (B/C)}$ [mmol _c /kg]	41	9	122	140
$\Delta \text{KAK} : \Delta C_{\text{org}} = \text{KAK} \text{ (C}_{\text{org}})$ [mmol _c /g]	1,1	0,4	4,5	3,5

Dies deutet darauf hin, daß mit der Zerstörung der organischen Substanz nicht nur Sorptionsplätze verloren gehen, sondern solche auch an den verbleibenden mineralischen Komponenten freigesetzt werden. Vermutlich werden diese Plätze in den Komponenten B von organischen Verbindungen besetzt und stehen für einen Austausch nicht zur Verfügung. Dadurch wird der relative KAK-Verlust gesenkt und die tatsächliche KAK der organischen Substanz wäre höher als berechnet. Derartige Beobachtungen machten auch Helling *et al.* [Hel64] beim Vergleich der KAK organo-mineralischer Komplexe mit der KAK des Tons und der organischen Substanz. Die KAK der intakten organo-mineralischen Komplexe war stets niedriger als die Summe der KAK der einzelnen Komponenten.

Wegen ihrer Bedeutung für die Eigenschaften eines Bodens wurden die organo-mineralischen Komponenten der Tonfraktion noch weiter fraktioniert, um den Fein-, Mittel- und Grobtonanteil getrennt untersuchen zu können. Aufgrund der nach dieser Fraktionierung erhaltenen geringen Mengen wurden zunächst nur die C_{org}-Gehalte der Fraktionen bestimmt (Tabelle 3.7).

Tabelle 3.7: C_{org}-Gehalte der OMK der Tonfraktionen

C _{org} [%]	Größe [µm]	1B	2B	3B	4B
Feinton	< 0,2	3,8	1,9	2,6	3,7
Mittelton	0,2 - 0,63	4,9	2,7	3,6	4,6
Grobton	0,63 - 2	4,7	3,6	4,0	5,4

Die höchsten C_{org}-Gehalte finden sich demnach im Grob- und Mittelton, die niedrigsten im Feinton. In der Literatur wird von gegenläufigen Beobachtungen berichtet [Sch92]. Zwar ist es möglich, daß die hier untersuchten Böden Ausnahmen sind, es kann allerdings auch sein, daß die Fraktionierung aufgrund der verkittenden Wirkung der organischen Substanz nicht vollständig war. Aus diesem Grund wurden diese Fraktionen nicht näher charakterisiert, sondern lediglich ihr Sorptionsverhalten gegenüber Cäsium untersucht (vgl. Kap 3.2.4.2.).

Auch der Schluffanteil enthält organo-mineralische Komponenten, die einen nicht unerheblichen Beitrag zur der KAK eines Bodens leisten. Den größten Anteil daran hat wegen seiner großen Oberfläche der Feinschluff der Korngröße 2 bis 6,3 µm. Die Fraktionen Fein- (fU), Mittel- (mU) und Grobschluff (gU) wurden nach denselben Verfahren (A, B, C) gewonnen wie die Tonfraktion. Analog dazu erfolgt die Bezeichnung der aus dem Schluff isolierten Komponenten als A*, B* und C* (Tabelle 3.8). Von den einzelnen Fraktionen wurde die KAK nach Wada und Harada bestimmt [Wad69].

Tabelle 3.8: KAK der Schlufffraktionen der Fraktionen A*, B* und C* der Böden 1 - 4 [mmol_c/kg]

Komponente	Boden 1			Boden 2			Boden 3			Boden 4		
	fU	mU	gU	fU	mU	gU	fU	mU	gU	fU	mU	gU
A*	39	23	8	105	48	17	98	45	18	107	31	13
B*	142	61	11	342	183	32	297	86	18	295	86	20
C*	84	30	-	56	-	-	161	39	-	149	-	-

fU: 2-6,3µm; mU: 6,3-20µm, gU: 20-63µm

Es zeigt sich, daß die KAK der Schlufffraktionen zwar kleiner ist als die der Tonfraktionen (Tabelle 3.5). Da der Schluffgehalt der Böden jedoch außer im Auenton höher ist als ihr Tongehalt, sind diese Fraktionen insbesondere bei der Schwarzerde und der Pararendzina in nicht unerheblichem Maße an der KAK der Feinböden beteiligt. Dies gilt vor allem für die Feinschlufffraktion; die Mittel- und Grobschlufffraktionen weisen geringere KAK auf. Die KAK der mineralischen Komponenten (C*) sind bei den Böden 1, 3 und 4 größer als die KAK der Bodentone (A*), was auf die unterschiedlichen Gewinnungsmethoden zurückzuführen ist.

Die relativen Unterschiede zwischen den Komponenten B* und C* sind im Vergleich zu den entsprechenden Differenzen bei den Tonfraktionen B und C höher. So ist die KAK der Komponente 2B* mit 342 mmol/kg fast sechsmal höher als die der Komponente 2C* (56 mmol/kg). Bei Pararendzina und Schwarzerde ist die KAK der organo-mineralischen Komponenten (B*) immer noch doppelt so hoch wie die ihrer mineralischen Komponenten (C*). Dies legt den Schluß nahe, daß die organische Substanz an der KAK des Schluffs wesentlich größere Bedeutung hat als an der KAK der Tonfraktion. Aus diesem Grund wurden die C_{org}-Gehalte der Fraktionen B* und C* des Feinschluffs bestimmt (Tabelle 3.9).

Tabelle 3.9: C_{org}-Gehalte des Feinschluffs

C _{org} [%]	Boden 1	Boden 2	Boden 3	Boden 4
B*	4,3	4,2	3,7	4,8
C*	0,3	0,5	1,0	0,5

Die Unterschiede in den C_{org}-Gehalten zwischen den Proben 1B* und 1C* sind etwa so hoch wie zwischen den Proben 1B bzw. 1C. Probe 2B* weist dagegen einen deutlich höheren C_{org}-Gehalt auf als Probe 2B, während die C_{org}-Gehalte der Proben 2C* und 2C nur um 0,4% differieren. Dies stimmt mit der Beobachtung einer ungewöhnlich hohen KAK der Probe 2B* von 342 mmol/kg überein. Bei der Pararendzina und der Schwarzerde gibt es keine relativen Unterschiede im Anteil organischer Substanz an den Ton- bzw. Feinschlufffraktionen, die Unterschiede in den KAK sind hier offenbar qualitativer Art.

Die absolute KAK einer Korngrößenfraktion sagt alleine nichts über ihre Bedeutung im gesamten Boden aus. So leistet eine hohe KAK in der Tonfraktion eines tonarmen Bodens zur gesamten KAK dieses Bodens nur einen geringen Beitrag, während sie in tonigen Böden einen erheblichen Einfluß auf dessen Eigenschaften nimmt. Die KAK der OMK der einzelnen Fraktionen wurden deshalb in Relation zum Mengenanteil der OMK im Boden gesetzt. Zur Berechnung wurden folgende Gleichungen verwendet und die Ergebnisse in Tabelle 3.10 zusammengefaßt:

$$KAK_{ges} = \Sigma KAK_i \cdot x_i \% / 100 = KAK_T \cdot (x_T \% + KAK_U \cdot x_U \% + KAK_S \cdot x_S \%) / 100 \quad (3.1)$$

$$x_{rel} = \frac{KAK_i}{KAK_{ges}} \cdot x_i \quad (3.2)$$

x_i: Texturanteil des Tons (x_T), des Schluffs (x_U) bzw. des Sandes (x_S) in [%]

Tabelle 3.10: Relative Anteile x_{rel} [%] der einzelnen Fraktionen an der gesamten KAK eines Bodens, berechnet aus den KAK der OMK (B, B*) und der Textur

	Boden 1	Boden 2	Boden 3	Boden 4
Ton	51,4	83,3	65,9	57,7
fU	6,5	7,1	11,2	9,3
mU	5,9	3,4	10,2	9,7
gU	2,6	1,3	4,1	5,0

Im sandigen Boden 1 bestimmt die Tonfraktion nur die Hälfte der KAK, während sie beim Auenton mehr als 80% ausmacht. Bei den beiden Böden der Magdeburger Börde (3 und 4) wird ein Großteil der KAK (ca. 60%) vom Ton bestimmt, doch auch dem Schluff kommt eine große Bedeutung zu, sein Beitrag zur KAK beträgt ca. 25%. Durch diese Ergebnisse wird deutlich, daß Kationenaustausch in einigen Böden zu einen nicht vernachlässigbaren Teil durch die Schlufffraktionen bestimmt wird.

Auch von sämtlichen Fraktionen A, B und C wurde der Gehalt an Eisen, Aluminium und Mangan bestimmt. An dieser Stelle sind der Übersichtlichkeit halber nur die Ergebnisse für die OMK aufgeführt (Tabelle 3.11), die Meßwerte für die Fraktionen A und C befinden sich im Anhang IV, Tab. A.1 und A.2. Die Eisen- und Aluminiumgehalte der Fraktionen A und C sind ähnlich hoch wie die der Fraktionen B. Lediglich die Mangangehalte der Fraktionen A sind niedriger als in den Fraktionen B und C.

Tabelle 3.11: Eisen-, Aluminium- und Mangangehalte der OMK der Fraktionen < 2 μm in g/kg

	1B	2B	3B	4B
Eisen Ox	6200	6000	2930	3500
Dith	19700	5500	16700	14700
KWA	64500	42100	65200	59850
Aluminium Ox	2500	1800	3300	3200
Dith	2100	650	1650	1800
KWA	63000	74200	75600	77320
Mangan Ox	480	290	850	1000
Dith	450	240	1000	1050
KWA	760	420	1450	1550

Verglichen mit den Feinböden sind die Elemente Eisen, Aluminium und Mangan in den jeweiligen OMK stark angereichert. Eisen und Mangan kommen häufig in humusreichen Fraktionen vor. Die hohen C_{org} -Gehalte der OMK gegenüber den Feinböden erklären diese Ergebnisse. Eisen ist ferner als Fe(III)-Oxid in Silikaten und organo-mineralischen Verbindungen und damit in der Tonfraktion angereichert [Sch92, S. 279]. Das gleiche gilt für Aluminium, das als Zentralion in den Sauerstoffpolyedern der Tonminerale vorkommt.

An Oxiden und Silikaten des Eisens und Aluminiums findet Anionensorption statt (vgl. Kap. 2.3.2.1). Die hohen Gehalte dieser Elemente in den OMK sind daher bei der Iodsorption von Bedeutung (vgl. Kap. 3.2.2).

Für die KAK und die permanente Oberflächenladung eines Bodens spielt seine mineralogische Zusammensetzung eine entscheidende Rolle [Jas93]. Um die einzelnen Tonminerale der untersuchten Böden qualitativ und semiquantitativ zu erfassen, wurden unterschiedlich vorbelegte Proben der A- und der C-Komponenten röntgendiffraktometrisch untersucht. Belegt wurden sie nach Dultz mit Kalium, Magnesium und Glycerin [Dul93]. Die Messungen erfolgten mit dem STOE STADI P Pulverdiffraktometersystem bei einer Meßwellenlänge von $\text{CuK}_\alpha = 0,15418 \text{ nm}$. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.12 zusammengefaßt.

Tabelle 3.12: Anteile der Minerale an der Zusammensetzung der Komponenten A und C der vier untersuchten Böden:
++++ > 50%; +++ 30-50%; ++ 10-30%; + < 10%

Komponente	Mineral	Kolluvium* (Boden 1)	Auenton (Boden 2)	Pararendzina* (Boden 3)	Schwarzerde* (Boden 4)
A	Illit	+++	+	++	+++
	Kaolinit	++	++	+	++
	Smectit		++++	++	+
	Vermiculit	+++		++	+
C	Illit	+++	+	++	+++
	Kaolinit	++	++	+	++
	Smectit	+	++++	++	+
	Vermiculit	+++		++	+

* die Proben enthalten außerdem Wechsellagerungen zwischen Illit und Vermiculit (d_{001} -Reflexe wurden zwischen 1,0 nm und 1,4 nm beobachtet)

Alle vier untersuchten Böden enthalten in unterschiedlichen Mengenanteilen Illit, Kaolinit, Smectit und teilweise Vermiculit. In den Böden 1, 3 und 4 wurden wechselgelagerte Minerale aus illitischen und vermiculitischen Anteilen gefunden. Der sandige Boden (1) enthält als Hauptbestandteile Illit und Vermiculit und daneben Kaolinit. Dieser Boden besteht demnach überwiegend aus hochgeladenen Mineralen. In der mineralischen Komponente 1C wurden ferner geringe Mengen eines Smectits gefunden, der in den Bodentönen 1A nicht nachweisbar war. Diese Unterschiede können Ursache für die hohe KAK der Komponente 1A sein. Der Auenton (2) besteht in der Hauptsache aus Smectiten, ferner sind Kaolinit und geringe Mengen Illit enthalten. Somit besteht der Auenton überwiegend aus niedriggeladenen Mineralen, was erklärt, warum die KAK der Komponente 2A niedriger ist als die von 1A (Tabelle 3.5). In den

beiden Böden der Magdeburger Börde wurden alle genannten Mineraltypen gefunden. Der Querfurter Boden (3) enthält mittlere Anteile von Illit, Smectit und Vermiculit, aber nur geringe Mengen Kaolinit. Der Etzdorfer Boden (4) besteht vor allem aus Illit und Kaolinit neben geringen Mengen Smectit und Vermiculit. Pararendzina und Schwarzerde sind von ihrer Mineralzusammensetzung her relativ ähnlich, was sich auch in ihren KAK bemerkbar macht und sich durch eine ähnliche Genese erklären läßt (die Probenahmestandorte Querfurt und Etzdorf liegen nicht weit voneinander entfernt).

Während sich die mineralogische Zusammensetzung der untersuchten Böden sichtlich voneinander unterscheidet, gab es nur geringe Unterschiede zwischen den A- und C-Komponenten der Böden 2, 3 und 4. Die Röntgendiffraktogramme der jeweiligen Komponenten ähneln sich sehr, daher kann davon ausgegangen werden, daß die Gewinnungsmethode bei diesen Böden keinen Einfluß auf die mineralogische Zusammensetzung hatte.

3.1.5 Darstellung synthetischer organo-mineralischer Verbindungen

Um genauere Kenntnisse über die natürlichen organo-mineralischen Komponenten zu erhalten, wurde versucht, organo-mineralische Modellsubstanzen aus bodenbürtiger organischer Substanz und Lagerstättentonmineralen sowie Bodentonmineralen herzustellen. Hierbei ist es von Interesse, ob sich die beiden Komponenten miteinander verbinden, inwieweit sich die Eigenschaften (Aussehen, KAK, C_{org}) der so erhaltenen Aggregate von denen der Ausgangskomponenten unterscheiden und ob es hinsichtlich des Sorptionsverhaltens Ähnlichkeiten zwischen diesen synthetisch hergestellten organo-mineralischen Verbindungen und den auf natürliche Weise gewonnenen gibt.

Bei derartigen Versuchen ist die Auswahl einer geeigneten organischen Komponente problematisch. Kommerziell erhältliche Huminstoffe sind nur sehr begrenzt mit Huminstoffen aus belebten Böden vergleichbar, da bei ihrer Gewinnung und Lagerung weitreichende Strukturveränderungen auftreten. Als weiterer Einflußfaktor kann der Luftsauerstoff erwähnt werden. Auch durch die Behandlung mit Säuren und Laugen erfährt die organische Substanz erhebliche Veränderungen [Dan74]. Außerdem wird je nach verwendetem Extraktionsmittel nur ein Teil der organischen Bodensubstanz erfaßt, so daß niemals das gesamte Spektrum der organischen Substanz gewonnen wird.

Für Vorversuche wurden die vier Böden mit 0,1-M Pyrophosphatlösung bei pH 10 extrahiert und durch Ausfällen mit Salzsäure bei pH 2 eine organische Komponente erhalten.

Als mineralische Komponente wurden zwei Lagerstättentonminerale ausgewählt, ein technischer Vermiculit der Firma Dämmstoff GmbH mit hoher Schichtladung ($> 0,6$ pro halber Formeleinheit) und der Wyoming-Bentonit MX-80 (enthält 75 % Na-Montmorillonit) der American Colloid Company mit oktaedrischer Ladungsverteilung und niedriger Schichtladung ($\sim 0,3$ pro halber Formeleinheit). Der Vermiculit wurde nach mechanischer Zerkleinerung durch Sedimentation im Schwerfeld fraktioniert und die Fraktion $< 2 \mu\text{m}$ in die Untersuchungen einbezogen. Der Bentonit ist in der Literatur gut charakterisiert [Mül83] und wurde direkt eingesetzt. Von den Tonmineralen wurden die KAK nach Wada und Harada bestimmt [Wad69]. Die KAK des Vermiculits beträgt $1009 \pm 20 \text{ mmol}_c/\text{kg}$, die des Bentonits $714 \pm 10 \text{ mmol}_c/\text{kg}$ (Tabelle 3.13).

3.1.5.1 Darstellung synthetischer organo-mineralischer Komponenten aus Lagerstättentonmineralen und organischer Bodensubstanz

Herkömmliche Verfahren, die für die Herstellung von Alkylammonium-Tonen genutzt werden [Bor92c, Fav91], erwiesen sich für die Darstellung synthetischer organo-mineralischer Verbindungen als nicht brauchbar, da sich die eingesetzte organische Bodensubstanz unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht quantitativ lösen ließ. Mechanische Gemische aus organischer Bodensubstanz und Ton lieferten inhomogene Produkte, die bei Wasserzugabe wieder in ihre Komponenten zerfielen. Bessere Ergebnisse wurden durch Arbeiten im Rotationsverdampfer erzielt. Je 150 mg organische Bodensubstanz (entsprechend 5% der Mineraleinwaage) wurden in 50 ml synthetischem Bodenwasser²⁶ suspendiert, diese mit 3 g Vermiculit bzw. Bentonit versetzt und das Wasser bei 40°C langsam abdestilliert. Die stetige Durchmischung während der Entfernung des Lösungsmittels ermöglichte eine gleichmäßige Belegung der Oberfläche. Der Rückstand wurde gefriergetrocknet. Mit Vermiculit wurden optisch homogene Produkte erhalten, während bei Verwendung von Bentonit inhomogene Mischungen entstanden. Vermutlich enthielt der Bentonit noch Bestandteile $> 2 \mu\text{m}$. Vermiculit und Bentonit wurden nach der o.g. Methode mit organischer Bodensubstanz aus der Etzdorfer Schwarzerde (Pyrophosphatextrakte²⁷) belegt und die KAK dieser synthetischen organo-mineralischen Komponenten bestimmt.

²⁶ Zusammensetzung des Synthetischen Bodenwassers s. Kap. 3.2.2

²⁷ Extraktion s. Anhang II

Tabelle 3.13: KAK der synthetischen organo-mineralischen Komponenten und ihrer Bestandteile

Probe	KAK [mmol/kg]	theoret. KAK [mmol/kg]
Vermiculit	1009	-
Bentonit MX-80	714	-
org. Bodensubstanz Etzdorf (Pyrophosphat-Extrakt)	615	-
OMK 1*	878	985
OMK 2**	629	704

* hergestellt aus Vermiculit und org. Bodensubstanz Etzdorf, Pyrophosphat-Extrakt

** hergestellt aus Bentonit und org. Bodensubstanz Etzdorf, Pyrophosphat-Extrakt

Unter der Annahme, daß keine Wechselwirkungen zwischen Tonmineral und organischer Substanz stattfinden, müßte sich die KAK des Gemisches aus der Summe der relativen Anteile der KAK der eingesetzten Einzelkomponenten ergeben. Theoretisch betrüge die KAK der synthetischen OMK 1 aus Vermiculit und organischer Substanz 985 mmol/kg, die der OMK 2 aus Bentonit 704 mmol/kg. Tatsächlich wurden jedoch in beiden Fällen niedrigere Werte von 878 bzw. 629 mmol/kg gemessen (Tabelle 3.13). Offensichtlich wurde ein Teil der organischen Substanz an die Tonminerale koordiniert, es hat eine Wechselwirkung stattgefunden, bei der ein Teil der Kationenaustauschplätze durch organische Substanz blockiert wird [Lei93]. Dies könnte zum Beispiel so aussehen, wie in Abb. 3.2 modellhaft dargestellt.

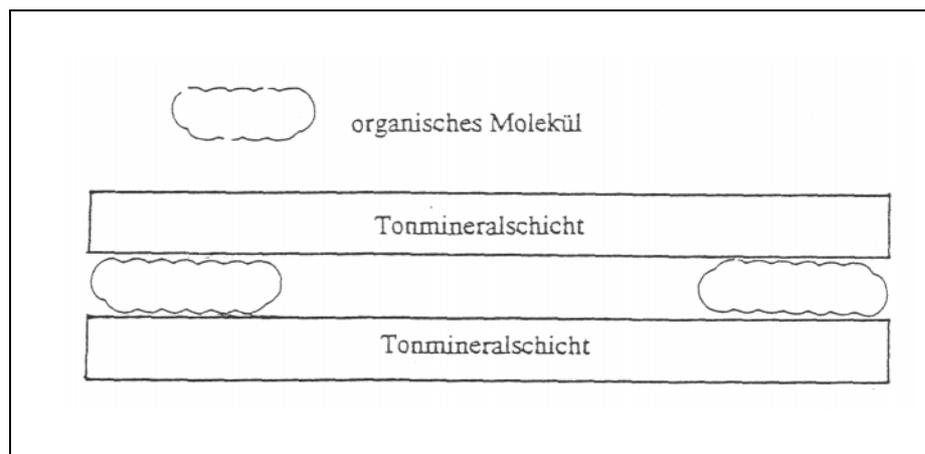


Abb. 3.2: Blockierung der Zwischenschichten eines Tonminerals durch Einlagerung organischer Substanz am Rand

3.1.5.2 Darstellung synthetischer organo-mineralischer Komponenten aus Bodentonmineralen und organischer Bodensubstanz

Die mineralischen Bestandteile von Böden bestehen aus einer Mischung verschiedener Tonminerale. Daher waren die Assoziate aus Lagerstättentonmineralen und natürlicher organischer Bodensubstanz mit den bodenbürtigen organo-mineralischen Komponenten nur begrenzt vergleichbar. Bessere Resultate sind zu erwarten, wenn Bodentonminerale eingesetzt werden, die direkt aus Böden isoliert wurden. Synthetische organo-mineralische Verbindungen aus Bodentonmineralen (Fraktionen C) und organischer Substanz wurden wie oben beschrieben im Rotationsverdampfer dargestellt.

Die Ausbeuten der Pyrophosphatextrakte schwankten stark zwischen den einzelnen Böden, die Aschegehalte (Werte s. Anhang IV, Tab. A.3) sind sehr hoch, was dafür spricht, daß ein großer Teil der auf diese Weise extrahierten Huminstoffe an Mineralteilchen gebunden war. Dies stimmt mit den Ergebnissen von Anderson *et al.* [And84] überein. Die KAK der Aggregate sind in Tabelle 3.14 aufgeführt.

Tabelle 3.14: KAK der synthetischen OMK aus Bodentonmineralen und organischer Bodensubstanz

synthetische OMK	KAK [mmol/kg]
Bölkendorf	305
Golzow	490
Querfurt	424
Etzdorf	362

Auch die Aggregate aus Bodentonmineralen und organischer Bodensubstanz haben geringere KAK als die Minerale (C) allein. Dies ist wieder ein Hinweis darauf, daß die beiden Komponenten in Wechselwirkung treten und Bindungsstellen der Minerale durch organische Substanz belegt werden. Vermutlich handelt es sich hier überwiegend um elektrostatische Wechselwirkungen, da die Reaktionszeit kurz und die Bedingungen schonend waren, so daß die Bildung kovalenter Bindungen wenig wahrscheinlich ist. Unterschiede zwischen natürlichen und künstlichen OMK bestehen zum einen in der KAK, zum anderen in der wesentlich geringeren Stabilität der synthetischen Aggregate in wäßriger Umgebung. Ursache hierfür sind die stoffliche Zusammensetzung der verwendeten organischen Substanz sowie die völlig verschiedenen Entstehungsprozesse. Insgesamt machen diese Ergebnisse deutlich, daß die synthetischen Aggregate den natürlichen OMK nur in begrenztem Umfang ähneln. Bessere

Ergebnisse sind zu erwarten, wenn mineralische und organische Komponenten in Gegenwart von Bodenorganismen gemischt werden oder noch nicht humifiziertes Material mit Mineralen in einem Reaktor für längere Zeiträume verrottet wird. Entsprechende Verfahren werden von anderen Arbeitsgruppen untersucht [Bur97]. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurde der Schwerpunkt der Untersuchungen auf die bodenbürtigen OMK gelegt.

3.1.6 Bestimmung der Oberfläche

Bei der Bestimmung der Oberfläche von Tonmineralen muß neben der äußeren Oberfläche, die durch Stickstoffadsorption nach BET [Bru67] gemessen werden kann, auch die innere Oberfläche der aufweitbaren Minerale bestimmt werden. Die Zwischenschichten sorbieren nur polare Stoffe wie z.B. Wasser oder Ethylenglykol. Die gesamte Oberfläche einer mineralischen Probe kann daher bestimmt werden, wenn eine monomolekulare Schicht einer geeigneten Substanz daran sorbiert wird. In dieser Arbeit wurde die Oberfläche durch Wasserdampfsorption nach Madsen und Kahr [Mad93] bestimmt.

Dazu wurden die getrockneten, mit Calcium belegten Proben im Exsikkator über einer gesättigten Kaliumacetatlösung (23% rel. Luftfeuchte) bzw. einer gesättigten Kochsalzlösung (75% rel. Luftfeuchte) bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt. Bei diesen Luftfeuchtigkeiten sorbieren Tonminerale eine Monoschicht Wasser (bei 23% rel. Feuchte) bzw. eine Doppelschicht Wasser (bei 75% rel. Feuchte) [Kah97]. Nach dieser Methode werden sowohl innere als auch äußere Oberflächen erfaßt. Ein Gramm adsorbierte Monoschicht Wasser belegt nach Farrer [Far82] eine Fläche von 3500 m², so daß die gesamte Oberfläche nach folgender Gleichung berechnet werden kann:

$$SSA = 3500 \cdot W_m \quad (3.3)$$

SSA: Spezifische Oberfläche [m²/g]

W_m: relative Masse der monomolekularen Wasserschicht [g/g]

Die bei den verschiedenen Luftfeuchtigkeiten erhaltenen Ergebnisse waren vergleichbar. In Tabelle 3.15 sind daher nur die Werte für eine Monoschichtbelegung angegeben.

Tabelle 3.15: Oberflächen [m^2/g] der Bodenproben, bestimmt durch Wasserdampfadsorption bei 23% rel. Feuchte (Mittelwerte aus je drei Proben)

	Boden 1	Boden 2	Boden 3	Boden 4
Feinboden	28±1	124±2	69±3	78±6
B	153±1	217±10	217±13	223±10
C	146±17	207±13	172±17	169±15

Die Oberflächen der Feinböden sind mit 28 bis 124 m^2/g am niedrigsten, wobei die Oberfläche mit den KAK bzw. dem Tongehalt der Proben korreliert. Die Probe mit dem höchsten Tongehalt (Boden 2) hat naturgemäß die größte Oberfläche. Entsprechend höher sind die Oberflächen der organo-mineralischen und der mineralischen Komponenten. Nach Scheffer und Schachtschabel [Sch92, S.91] liegt die Oberfläche von Böden je nach ihrer Zusammensetzung zwischen wenigen m^2 bis ca. 500 m^2/g .

Die organo-mineralischen Komponenten 2B, 3B und 4B haben bei vergleichbaren KAK auch ähnlich große Oberflächen. Probe 1B hat in Analogie zu ihrer geringeren KAK auch eine kleinere Oberfläche als die übrigen OMK. Die Oberflächen der mineralischen Komponenten sind - wie auch ihre KAK - etwas geringer als die der OMK. Dies läßt sich auf die höheren C_{org} -Gehalte der organo-mineralischen Komponenten zurückführen. Organische Substanz hat eine größere Oberfläche als Tonminerale [Sch92, S.91]. Da die organische Substanz in den OMK jedoch einen Teil der mineralischen Oberflächen besetzt, sind die Unterschiede zu den mineralischen Komponenten z.T. nur gering (Proben 1B und 1C sowie 2B und 2C). Allerdings wurde die gewählte Methode ursprünglich für Tonminerale entwickelt, ein Teil der organischen Substanz wurde bei der Oberflächenbestimmung deshalb möglicherweise nicht erfaßt (hydrophobe Struktureinheiten).

Ein Vergleich der Oberflächen der mineralischen Komponenten (C) mit Literaturwerten zeigt, daß die gemessenen Oberflächen insgesamt relativ niedrig sind. So hat Probe 2C nur eine Oberfläche von 207 m^2/g , obwohl sie mehr als 50% Smectit enthält. Smectite haben eine durchschnittliche Oberfläche von 600 - 800 m^2/g [Sch92]. Probe 1C enthält größere Mengen Vermiculit (30 bis 50%), der eine Oberfläche von ca. 600 - 700 m^2/g hat [Sch92]. Die gemessene Oberfläche beträgt 146 m^2/g und ist damit trotz der Illit- und Kaolinitanteile, beides Minerale mit einer geringen Oberfläche, relativ niedrig. Möglicherweise wurde bei der Methode nicht die gesamte innere Oberfläche erfaßt, denn ein Teil der inneren Oberflächen ist erst in Suspensionen zugänglich, wenn die Mineralteilchen aufblättern. Andererseits können die

Literaturwerte lediglich als Richtwerte angenommen werden, so daß die untersuchten Proben durchaus geringere Oberflächen besitzen können.

3.2 Sorptionsexperimente

Migrationsparameter von Radionukliden im Boden werden bei der Erstellung von Sicherheitsanalysen in der Umgebung von Deponien für radioaktive Abfälle und auch zur Abschätzung der Transportgeschwindigkeiten in kontaminierten Böden benötigt. Die Migration wird durch die hydraulischen Eigenschaften des Systems Sediment/Bodenlösung sowie durch die Sorption der Radionuklide am Boden beschrieben. Durch Sorptionsprozesse wird der Transport der Nuklide, ausgedrückt durch den Retardationsfaktor, verlangsamt (vgl. Kap. 2.3.1). Das Sorptionsvermögen eines Systems kann anhand von Feldversuchen oder im Labor untersucht werden. Feldversuche sind naturnah, allerdings sind die Versuche aus Strahlenschutzgründen auf Radionuklide aus dem Fallout beschränkt, weshalb kurzlebige Nuklide nicht ausreichend erfaßt werden können. Ein weiterer Nachteil von Feldversuchen ist die eingeschränkte Kontrolle der Parameter. Äußere Einflüsse wie Klimaschwankungen oder eine veränderte Population der Bodenmikroorganismen machen die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse schwierig.

Die Ergebnisse aus Laborverfahren sind allerdings nur begrenzt auf natürliche Systeme übertragbar. Dem steht der Vorteil gegenüber, daß sich die Parameter wesentlich leichter kontrollieren und variieren lassen. Dadurch wird die Reproduzierbarkeit erhöht. Übliche Labormethoden zur Bestimmung der Sorptionsparameter sind Batch-Versuche, bei denen die Bodenprobe mit radioaktivem Tracer dotiert und bis zur Gleichgewichtseinstellung geschüttelt wird.

3.2.1 Methodik der Batch-Versuche²⁸

Für die Batch-Versuche wurden je 200 mg gefriergetrocknete Probe in einem 30-ml-Zentrifugenröhrchen aus Polypropylen eingewogen und mit 10 ml Austauschlösung versetzt²⁹.

²⁸ Bis auf die jeweils beschriebenen Ausnahmen wurden alle Batch-Versuche unter diesen Bedingungen angesetzt.

²⁹ Von Interesse bei Batch-Versuchen ist neben der Konzentration des Sorbens auch die Konzentration des Bodens in der Trägerlösung. Diese Größe wird als Masse-zu-Volumen-Verhältnis bzw. m/V-Ratio bezeichnet. In der Praxis werden häufig m/V-Ratios zwischen 0,2/10 und 5/10 verwendet. Je höher der m/V-Ratio ist, umso besser werden die natürlichen Verhältnisse beschrieben, wobei allerdings auch ein m/V-Ratio von 5/10 noch deutlich unterhalb realer Bedingungen liegt und lediglich bei Grundwasserböden oder starken Regenfällen erreicht wird. Höhere Einwaagen sind jedoch unter Labormaßstäben nicht sinnvoll, da sie eine homogene Vermischung während des Schüttelvorganges erschweren und damit u. U. nicht alle Sorptionsplätze zur Verfügung stehen. Ferner erfordert eine hohe Einwaage große Probemengen, die zwar von den hier untersuchten Feinböden, nicht jedoch von den Bodenfraktionen zur Verfügung standen.

Diese Lösung enthielt das zu untersuchende Element als inaktiven Träger in unterschiedlichen Konzentrationen. Die Ansätze wurden mit radioaktivem Tracer dotiert, Tabelle 3.16 zeigt die verwendeten Radionuklide mit ihren Halbwertszeiten und Zerfallsprodukten, sowie die Energie der gemessenen Strahlung. Aus Gründen des Strahlenschutzes wurden überwiegend kurzlebige Isotope der untersuchten Elemente eingesetzt; diese verhalten sich chemisch genauso wie ihre langlebigen bzw. inaktiven Isotope.

Tabelle 3.16 In den Batch-Versuchen verwendete Radionuklide mit Halbwertszeit ($T_{1/2}$) sowie Zerfallsart und -produkt

Nuklid	$T_{1/2}$	Art und Energie der gemessenen Strahlung	Zerfallsprodukt (stabil)
^{45}Ca	164 d	β^- $E_{\max} = 0,257 \text{ MeV}$	^{45}Sc
^{85}Sr	65 d	γ 514,0 keV	^{85}Rb
$^{95\text{m}}\text{Tc}$	65 d	γ 204,1/582,1/835,1 keV	^{95}Mo
^{125}I	60 d	γ (des $^{125\text{m}}\text{Te}$) 27,2/27,4/31,0/35,6 keV	^{125}Te
^{134}Cs	2 a	γ 604,7/802,0 keV	^{134}Ba

Die verschlossenen Röhren wurden auf einem Reziprok-Horizontal-Schüttler bei einer konstanten Temperatur von 20° C bis zur Gleichgewichtseinstellung geschüttelt. In der Regel wurden Dreifachproben, beim Iod z.T. Vierfachproben angesetzt. Die Trennung von fester und flüssiger Phase erfolgte durch fünfminütige Zentrifugation bei 20000 g. Aus dem Überstand wurde ein Aliquot entnommen und auf ein Petrischälchen mit zwei Lagen Aktivkohlefilter (für die Messung der Nuklide von I, Tc, Cs, Sr) bzw. in ein Glasvial mit 10 ml Szintillationscocktail (für die Calciummessung) pipettiert. Die Aktivität der γ -Strahler ^{85}Sr , $^{95\text{m}}\text{Tc}$, ^{125}I und ^{134}Cs wurde an einem Gammaskpektrometer mit Natriumiodiddetektor bestimmt, die Detektion des β -Strahlers ^{45}Ca erfolgte im Liquid Scintillation Counter (vgl. Kap. 3.2.4.6). Die Verteilungskoeffizienten wurden gemäß Gleichung (2.8) berechnet.

In Batchversuchen können Wandeffekte, Abrieb durch zu starkes Schütteln oder die Bildung von Kolloiden zu systematischen Fehlern führen. Die Kolloidbildung wurde durch Messung der Probe vor und nach Filtration durch ein Sterilfilter des Porendurchmessers 0,2 μm (Sartorius "Minisart") überprüft. Keiner der untersuchten Analyten bildete unter den Versuchsbedingungen Kolloide > 0,2 μm (vgl. Kap. 3.2.7) mit Ausnahme des Strontiums. Mechanische Teilchenzerkleinerung während des Schüttelns konnte ebenfalls ausgeschlossen werden.

Wiederholte Messungen nach kürzeren und längeren Schüttelzeiten zeigten keine Veränderung der Sorption, so daß möglicher Abrieb vernachlässigt werden kann. Aktivitätsverluste durch Wandsorption oder während der Präparation lassen sich durch mitlaufende Blindproben erfassen. In jedem Versuch wurden deshalb Blindproben eingesetzt, die nur Austauschlösung und Tracer ohne Sediment enthielten und genauso behandelt wurden wie die übrigen Proben. Eine ausführliche Fehlerbetrachtung befindet sich in Kapitel 3.4.

3.2.2 Die Sorption von Iod

In natürlichen Systemen wird die Iodsorption von Bodenmikroorganismen beeinflusst (Kap. 2.3.2.2). Temperaturänderungen, übermäßige Trockenheit, Düngung oder Schadstoffeinträge können die Lebensbedingungen und damit die Population der Bodenmikroorganismen stark verändern. Die Sorption von Iod sinkt oder steigt daher in Abhängigkeit von diesen Faktoren.

3.2.2.1 Probenvorbereitung

Im Laborversuch besteht die Möglichkeit, unabhängig von solchen biologischen Einflüssen zu arbeiten, indem sterile Bodenproben verwendet werden. Zur Sterilisierung von Böden werden verschiedene Methoden angewandt: zu den häufigsten gehören Autoklavieren, Trocknen, Begasen mit Chloroform oder Bestrahlen mit ionisierender Strahlung. Die Effektivität dieser Methoden ist allerdings unterschiedlich. Wolf *et al.* [Wol89] fanden auch nach zweistündigem Autoklavieren ebenso wie nach Chloroform-Begasung und Trocknung überlebende Pilze und Bakterien in den untersuchten Böden. Ferner beobachteten sie Strukturänderungen der mineralischen Bestandteile des Bodens infolge Autoklavierens. Eine Veränderung der organischen Substanz ist aufgrund der Erhitzung auf 120° C ebenfalls zu erwarten. Das Sterilisieren mit γ -Strahlung scheint am besten geeignet, da es einerseits eine nahezu vollständige Abtötung der Mikroorganismen gewährleistet, andererseits dennoch relativ schonend ist und die Struktur des Bodenkörpers nicht wesentlich verändert [Wol89].

Die in den Sorptionsexperimenten eingesetzten Proben wurden durch γ -Bestrahlung mit einer ^{60}Co -Quelle bei einer Dosis von 60 kGy sterilisiert³⁰. Sämtliche benötigte Arbeitsgeräte und Lösungen wurden autoklaviert, die radioaktive Iodlösung durch ein Membranfilter der Stärke 0,2 μm sterilfiltriert. Zur Vermeidung von Kontaminationen aus der Raumluft erfolgte die

³⁰ Die Bestrahlungen wurden am Hahn-Meitner-Institut in Berlin durchgeführt.

Durchführung der Sterilexperimente in einer Clean-Bench. Nach Versuchsende wurden zur Kontrolle der Sterilität Proben entnommen und auf Nährboden (Agar Standard I) ausgestrichen. Die Meßergebnisse nicht steriler Proben wurden verworfen.

3.2.2.2 Iodsorption an den Feinböden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst parallel an sterilen und feldfrischen Proben der vier Feinböden Sorptionsexperimente durchgeführt. Dies diente zur Abschätzung, wie stark die Mikroflora im Einzelfall an der Iodsorption beteiligt war. Die Vorbereitung der sterilen Proben und Arbeitsgeräte erfolgte wie oben beschrieben.

Als Referenzproben wurden feldfrische Proben eingesetzt und analog zu den sterilen Proben behandelt. Das Ansetzen der Batchversuche erfolgte wie unter 3.2.1 beschrieben mit 10^{-8} -M Kaliumiodidlösung als Träger. Die Probeentnahme erfolgte nach vier, sieben und neunzehn Tagen (Tabelle 3.17 und Abb. 3.3).

Tabelle 3.17: Verteilungskoeffizienten [ml/g] für Radioiod in sterilen und nicht sterilen Proben der Feinböden nach unterschiedlichen Inkubationszeiten

Boden	R_d [ml/g] nach 4 d	R_d [ml/g] nach 7 d	R_d [ml/g] nach 19 d
1 steril	3,5±0,4	3,3±0,3	3,6±0,3
1 nicht steril	17,2±1,4	17,9±3,1	21,1±2,7
2 steril	0,3±0,3	0,5±0,3	1,5±1,0
2 nicht steril	5,5±0,3	5,8±0,1	6,9±0,2
3 steril	0,7±0,1	0,9±0,1	0,9±0,1
3 nicht steril	14,7±0,5	23,6±0,5	36,1±1,1
4 steril	5,1±0,1	5±0,2	5,8±0,3
4 nicht steril	24,5±1	28±1	35,3±1,4

Der Einfluß der Bodenmikroorganismen auf die Iodsorption war in Übereinstimmung mit den Literaturergebnissen [Bor92a, Beh96] auch an den hier untersuchten Feinböden deutlich erkennbar. Die Iodsorption war nach neunzehn Tagen an den feldfrischen Proben mit R_d -Werten zwischen 5,5 und 36,1 ml/g signifikant höher als an den sterilen Proben, deren R_d -Werte nur zwischen 0,9 und 4,8 ml/g lagen. Gute Sorptionseigenschaften gegenüber Iod zeigten besonders die feldfrischen Proben der Pararendzina und der Schwarzerde, aber auch der kolluviale Boden, erkennbar an den hohen R_d -Werten von 21,1 bis 36,1 ml/g. Der Auenton sorbierte im feldfrischen Zustand nur wenig Iod, sein R_d -Wert war mit 5,5 ml/g relativ niedrig.

Dies läßt sich aufgrund seines hohen Tonanteils und des damit verbundenen hohen negativen Ladungsüberschusses erklären. Iod liegt überwiegend als Iodid vor, so daß es zur Abstoßung des Anions durch die Tonmineraloberflächen kommt.

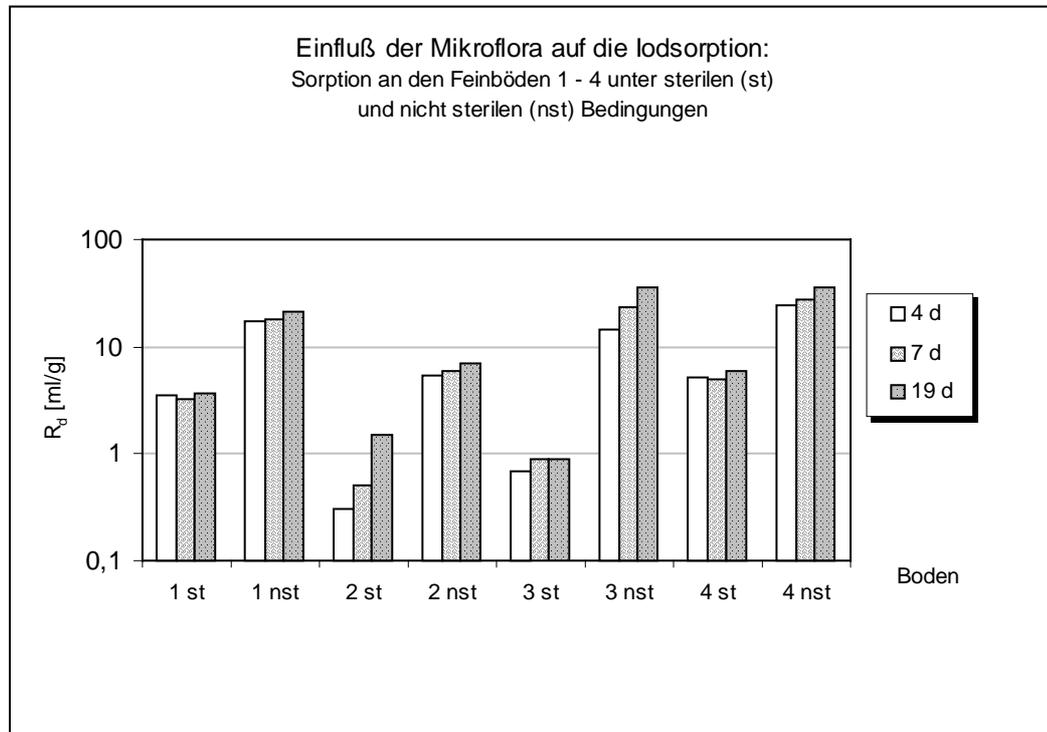


Abb. 3.3: Einfluß der Mikroflora auf die Sorption von Iod an den vier Feinböden unter sterilen und nicht sterilen Bedingungen

Die Ergebnisse zeigten ferner, daß bei sterilen Proben das Gleichgewicht der Sorptionsreaktion bereits nach vier Tagen erreicht wird, die R_d -Werte unterscheiden sich nicht signifikant von denen nach neunzehn Tagen Inkubationszeit. Dagegen hatte sich bei nicht sterilen Proben auch nach neunzehn Tagen noch kein Gleichgewicht eingestellt. Zur genaueren Untersuchung der Gleichgewichtseinstellung wurden sterile und feldfrische Proben des Feinbodens < 2mm in parallelen Sorptionsexperimenten eingesetzt und die R_d -Werte der IodSORPTION nach einer Schütteldauer von 1, 2, 5, 7, 13, 20 und 27 Tagen bestimmt. Tabelle 3.18 und Abb. 3.4 zeigen den zeitlichen Verlauf der IodSORPTION.

Tabelle 3.18: Zeitlicher Verlauf der R_d -Werte [ml/g] der IodSORPTION an sterilen und nicht sterilen Proben der Pararendzina Querfurt (Boden 3)

Zeit [d]	1	2	5	7	13	20	27
steril	2,4±0,4	2,3±0,2	2,5±0,1	2,6±0,1	2,8±0,1	3,0±0,2	3,3±0,3
feldfrisch	10,6±1,7	20,2±1,4	30,6±2,7	36,6±3,0	57,4±4,0	66±9	78±8

Bei den sterilen Proben war die Sorptionsreaktion bereits nach einem Tag im Gleichgewichtszustand, während die feldfrischen Proben stetig mehr Iod sorbierten und sich auch nach 27 Tagen noch kein Gleichgewicht eingestellt hatte. Durch Bilanzierung der eingesetzten Iodmengen ließ sich feststellen, daß bei feldfrischen Proben nach einem Monat praktisch kein Iod mehr in der Lösung war. Es hatte ein vollständiger Einbau des angebotenen Iods in den feldfrischen Boden durch die Mikroorganismen stattgefunden. Der leichte Anstieg der R_d -Werte bei den sterilen Proben ist darauf zurückzuführen, daß sich das Masse-Volumen-Verhältnis des Versuchsansatzes wegen der Entnahme von Lösung änderte.



Abb. 3.4: Einfluß der Mikroflora auf die Gleichgewichtseinstellung der IodSORPTION, zeitlicher Verlauf der R_d -Werte an feldfrischem, autoklaviertem und bestrahltem Feinboden

Die Unterschiede zwischen den R_d -Werten steriler und feldfrischer Proben betragen mehrere Größenordnungen (Tabelle 3.17 und 3.18). Dies läßt erkennen, daß die IodSORPTION überwiegend durch biologische Parameter (Mikroorganismen) bestimmt wird, die physikochemische Sorptionsreaktion (Anionenaustausch an organischer und anorganischer Substanz) dagegen nur gering ist. In der Literatur wird häufig von IodSORPTIONsexperimenten an feldfrischen Böden berichtet. Rein physikochemische Einflüsse auf die Sorption können so nicht getrennt betrachtet werden. Ziel der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche war deshalb die Untersuchung der mikrofloraunabhängigen physikochemischen Sorptionsreaktionen.

Sorptionsexperimente wurden sowohl an den Feinböden als auch an den organo-mineralischen Komponenten und den mineralischen Bestandteilen der Tonfraktion durchgeführt. Sämtliche im Folgenden beschriebenen Experimente erfolgten unter sterilen Bedingungen.

3.2.2.3 Einfluß der Vorbehandlung

Parallele Experimente an den Feinböden und den $OMK < 2 \mu m$ zeigten zunächst, daß die Feinböden deutlich mehr Iod sorbierten als die OMK. Dies ist aus mehreren Gründen nicht schlüssig. In den OMK ist die organische Substanz, welche den Großteil der Sorptionsstellen zur Verfügung stellt, im Vergleich zum Feinboden angereichert. Während die organische Substanz im Feinboden maximal 2% beträgt, enthalten die OMK zwischen 2,3 und 4,3% C_{org} . Ferner sind die ebenfalls an der Sorption beteiligten Eisenoxide in den OMK im Vergleich zu den Feinböden stark angereichert (vgl. Tabelle 3.3 und 3.11).

Die Ursache wurde in der unterschiedlichen Vorbehandlung der beiden Proben vermutet. Während die OMK im Laufe der Fraktionierung mehrmals mit Wasser gewaschen worden sind, wurden die Feinböden lediglich gefriergetrocknet. In den Feinböden waren also noch wasserlösliche Substanzen vorhanden. Dabei kann es sich z. B. um Ausscheidungsprodukte der Mikroorganismen handeln, die aufgrund ihrer Struktur Bindungsplätze für Iod zur Verfügung stellen. Bei der Zentrifugation können diese Stoffe in den Bodensatz gelangen und die Aktivität der Lösung würde verringert. Zur Überprüfung dieser Annahme wurden unbehandelte und vorextrahierte Bodenproben in parallelen Sorptionsexperimenten eingesetzt. Die gefriergetrockneten, sterilisierten Feinböden wurden vor Versuchsbeginn dreimal mit je 10 ml synthetischem Bodenwasser³¹ gewaschen und das Waschwasser verworfen. Anschließend wurden sterile Sorptionsexperimente an den vorbehandelten Böden, an nicht vorbehandelten Böden und an den OMK durchgeführt. Als Elektrolytlösung wurde synthetisches Bodenwasser verwendet. Die Probenahme erfolgte nach fünf Tagen. Tabelle 3.19 enthält die R_d -Werte der Proben aus je drei parallelen Ansätzen und die pH-Werte der Suspensionen bei Versuchsende. Alle Ansätze wurden unter sterilen Bedingungen durchgeführt.

³¹ Zusammensetzung des synthetischen Bodenwassers nach Bors *et al.* [Bor91] in mmol/l:
 $Na^+ : 6,47; K^+ : 2,45; Mg^{2+} : 1,81; Ca^{2+} : 6,85; Cl^- : 13,7; NO_3^- : 1,81; SO_4^{2-} : 8,92$

Tabelle 3.19: R_d -Werte [ml/g] der Iodadsorption am Feinboden und an OMK mit und ohne Vorbehandlung des Bodens sowie mittlere pH-Werte der Suspension bei Versuchsende

	Boden 1	pH	Boden 2	pH	Boden 3	pH	Boden 4	pH
Feinboden ohne Vorbehandlung	17,0±1,0	5,7	12,7±1,3	6,4	68±3	7,2	43±3	6,7
Feinboden mit Vorbehandlung	10,9±1,3	5,8	7,0±0,9	6,2	60±10	7,0	23±3	6,6
OMK < 2 µm [B]	6,3±2,2	6,1	3,5±0,7	5,8	11,7±1,3	7,3	17,2±1,5	6,6
mineral. Komp. < 2 µm [C]	0,8±0,1	-	-	-	-	-	8,0±1,1	

Die R_d -Werte der unbehandelten und der extrahierten Feinböden unterschieden sich zum Teil erheblich. Boden 1 (Kolluvium) wies unbehandelt einen R_d -Wert von 17,0 ml/g auf, nach Extraktion mit synthetischem Bodenwasser sank dieser auf 10,9 ml/g. Bei Boden 4 (Schwarzerde) nahm der R_d -Wert sogar von 43 auf 23 ml/g ab. Die Ergebnisse bestätigten, daß die unbehandelten Proben aller vier Böden mehr Iod sorbierten, als die vorextrahierten Bodenproben. Das bedeutet, daß Iod teilweise an wasserlöslichen Substanzen gebunden wird (z.B. den Fulvosäuren), die unter Feldbedingungen u.U. mit dem Regenwasser ausgewaschen werden. Allerdings muß auch berücksichtigt werden, daß diese Substanzen, sofern es sich um Ausscheidungsprodukte von Mikroorganismen handelt, ständig nachgebildet werden. Auf diese Weise kann im Boden ein Teil des Iods durch Niederschläge leichter in tiefere Bodenschichten gelangen, als andere Nuklide, die an wasserunlösliche Substanzen gebunden sind.

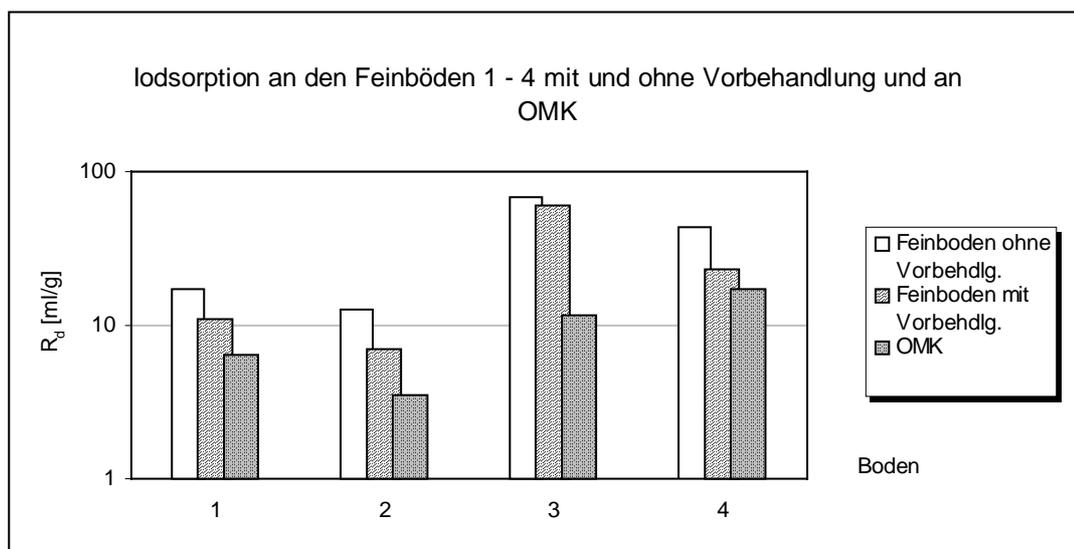


Abb. 3.5: Einfluß der Vorbehandlung auf die Iodadsorption

Wie die Ergebnisse zeigen, besteht zwischen der Menge der organischen Substanz und den R_d -Werten offenbar keine Korrelation. Die Pararendzina (Boden 3) und die Schwarzerde (Boden

4) sorbieren deutlich mehr Iod als der Auenton (2) und der kolluviale Boden (1). Auch bei den OMK wurde kein solcher Zusammenhang beobachtet. Wahrscheinlich spielt die Qualität der organischen Substanz eine größere Rolle als ihre Quantität. Die OMK hatten trotz ihrer hohen C_{org} -Gehalte sehr niedrige Verteilungskoeffizienten, sie betragen nur 3,5 bis 17,2 ml/g. Die Feinböden hatten nach der Vorextraktion R_d -Werte von 10,9 bis 60 ml/g. Die mineralischen Komponenten (Fraktionen C) sorbierten kaum Iod, die R_d -Werte konnten nur für die Proben 1C und 4C ermittelt werden, die anderen Proben lieferten keine befriedigenden Ergebnisse. Mit R_d -Werten von 0,8 bzw. 8 ml/g war die Iodsorption deutlich niedriger als an den OMK, rein mineralische Komponenten sorbieren kaum Iod. Die Iodsorption findet demnach überwiegend an der organischen Substanz statt.

Abschließend lassen sich diese Beobachtungen folgendermaßen zusammenfassen:

- Die Sorption von Iod findet überwiegend an der organischen Substanz statt, wobei nicht deren Quantität, sondern vielmehr die Qualität das Ausmaß der Sorption bestimmt.
- Die organo-mineralischen Komponenten sind an der Iodsorption nicht in dem erwarteten Umfang beteiligt.
- Iod wird zum Teil an wasserlöslichen Substanzen des Bodens gebunden (z.B. kolloidal).

3.2.3 Die Sorption von Technetium

Wie Iod ist auch Technetium ein Element mit einer ausgeprägten Redoxchemie. Unter aeroben Bedingungen bildet sich siebenwertiges anionisches Perotechnetat (TcO_4^-), unter anaeroben Bedingungen vierwertiges Technetiumoxid bzw. -hydroxid ($\text{TcO}(\text{OH})_2$ bzw. $\text{TcO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), das in wäßriger Lösung kationisch vorliegt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Sorption von siebenwertigem Perotechnetat untersucht, da Technetium überwiegend in dieser Form im Oberboden vorliegt.

Über den Einfluß der Bodenmikroorganismen auf die Perotechnetatsorption ist nichts bekannt. Deshalb wurden analog zu den Iodexperimenten sterile und nicht sterile Proben des Feinbodens mit synthetischem Bodenwasser als Elektrolytlösung und $^{95\text{m}}\text{Tc}$ (als TcO_4^-) als Tracer angesetzt. Zur Vermeidung einer Perotechnetatsorption an wasserlöslichen Bestandteilen wurden die Proben zunächst mit synthetischem Bodenwasser vorextrahiert (Tabelle 3.20).

Tabelle 3.20:

Einfluß der Mikroflora auf die Pertechneatsorption³²

	R_d [ml/g]
Boden 1 steril	$1,3 \pm 0,3$
Boden 1 nicht steril	$0,5 \pm 0,5$
Boden 2 steril	$3,7 \pm 1,1$
Boden 2 nicht steril	$0,6 \pm 0,6$
Boden 4 steril	$0,7 \pm 0,7$
Boden 4 nicht steril	$2,4 \pm 0,3$

Weder sterile noch feldfrische Bodenproben sorbieren Pertechneat besonders gut. Die R_d -Werte sind mit maximal 3,7 ml/g (Pararendzina Etzdorf) äußerst niedrig. Eine Beteiligung der Bodenmikroorganismen an der Sorption findet nicht statt, bzw. ist aufgrund der ohnehin geringen Sorption nicht zu erkennen.

In weiteren Experimenten wurde unter nicht sterilen Bedingungen mit einer erhöhten Einwaage und mit destilliertem Wasser zur Vermeidung von Konkurrenzeffekten durch andere Anionen gearbeitet. Doch auch unter diesen Bedingungen nahm die Pertechneataktivität in der Lösung nicht signifikant ab.

Ferner wurde untersucht, ob eine Pertechneatsorption in Fraktionen mit erhöhtem C_{org} -Gehalt wie den organo-mineralischen Komponenten stattfindet. Daher wurden parallel Proben des Feinbodens und der organo-mineralischen Komponenten in Sorptionsexperimenten eingesetzt.

Die R_d -Werte der Etzdorfer Proben betragen $1,1 \pm 0,4$ ml/g (Feinboden 4) bzw. $1,6 \pm 1,3$ ml/g (OMK 4B) und unterscheiden sich damit nicht signifikant voneinander. An den OMK findet ebenfalls nur eine sehr geringe Pertechneatsorption statt. Diese Verteilungskoeffizienten stimmen mit den Ergebnissen von Lieser *et al.* [Lie87] überein, die Verteilungskoeffizienten von ca. 0,3 ml/g an verschiedenen Sedimenten beobachteten.

Es konnte gezeigt werden, daß das Sorptionsvermögen von Böden gegenüber siebenwertigem Technetium äußerst gering ist. Da Technetium im Oberboden zunächst in dieser Form vorliegt, wird es bei einer Kontamination relativ schnell in tieferliegende Bodenschichten wandern, wo es in einen anderen Oxidationszustand übergehen und je nach Bedingungen besser gebunden werden kann.

³² Für die Böden 2 und 3 wurden ebenfalls Messungen gemacht, hier war die Sorption jedoch so gering, daß eine Angabe aufgrund der hohen Fehler nicht sinnvoll ist.

3.2.4 Kationensorption

Ein Großteil der Kationenaustauschkapazität von Böden befindet sich in den Korngrößenfraktionen $< 2 \mu\text{m}$ der organo-mineralischen Komponenten. Das Sorptionsvermögen dieser Fraktionen gegenüber Kationen ist deshalb hoch. Ihre KAK wird durch die Tonminerale und die organische Substanz bestimmt. Dabei verhalten sich die einzelnen angebotenen Kationen hinsichtlich ihrer Sorption sehr unterschiedlich (s.u.).

Die Kationensorption an Böden verläuft in der Regel über Ionenaustausch in den Zwischenschichten der Tonminerale und an polaren funktionellen Gruppen der organischen Substanz (vgl. Kap. 2.3.2.4). Aufgrund der hohen Anzahl negativ geladener Bindungsstellen im Boden ist die Kationenaustauschkapazität wesentlich höher als die Anionenaustauschkapazität.

Die langlebigen Radionuklide der Elemente Cäsium und Strontium leisten aufgrund ihrer Halbwertszeit und ihrer hohen Spaltausbeute in den ersten hundert bis tausend Jahren nach dem atmosphärischen Fallout den Hauptbeitrag zur Strahlenexposition (Kap. 2.1.1). Beide Elemente liegen im Boden kationisch vor. Ihre Sorption dort läßt sich durch die Messung von Verteilungskoeffizienten mit Hilfe von Batch-Versuchen ermitteln und daraus ihr Langzeitverhalten abschätzen.

Das relativ große Cäsiumkation ($r = 167 \text{ pm}$) paßt geometrisch gut in die Oktaederlücken der Sauerstoffatome in den Zwischenschichten der aufweitbaren Tonminerale. Es wird in Form einer spezifischen Sorption gebunden, die als innere Komplexbildung beschrieben werden kann (vgl. Kap. 2.3.2.4). Diese spezifischen Bindungsstellen treten vor allem an den keilförmig aufgeweiteten Rändern von Illiten und an hoch geladenen aufweitbaren Dreischichttonmineralen (Vermiculiten) auf. Mehrwertige Kationen wie Strontium werden gut an der organischen Substanz gebunden, da sie in den polymeren Strukturen als Brückenkation fungieren können [Bun91, Röm90].

In systematischen Untersuchungen an den Feinböden und den aus ihnen gewonnenen Fraktionen wurden zunächst Sorptionsexperimente mit einzelnen Elementen (Cs, Sr) durchgeführt und die Verteilungskoeffizienten bestimmt. Unter Verwendung der entsprechenden Trägersubstanzen in unterschiedlichen Konzentrationen wurden Sorptionsisothermen gemessen, welche Rückschlüsse auf den Sorptionsmechanismus erlauben. Da in Böden niemals ein Kation allein auftritt und auch durch den Fallout meistens ein Nuklidgemisch eingetragen wird, treten Konkurrenzreaktionen zwischen den Kationen auf. Deshalb wurde die Selektivität

zwischen Cäsium und Strontium durch Ermittlung von Austauschisothermen und Selektivitätskoeffizienten untersucht.

3.2.4.1 Mechanismus der Kationensorption

In der Regel verläuft die Sorption von Kationen als Ionenaustausch an Tonmineralen oder organischer Substanz. Zur Überprüfung wurden Sorptionsexperimente an magnesiumbelegten Proben mit Radiocäsium durchgeführt. Die in der Gleichgewichtslösung enthaltenen Magnesiumäquivalente sowie die am Austauscher gebundenen Cäsiumäquivalente wurden bestimmt und miteinander verglichen. Diese Äquivalente müssen übereinstimmen, wenn Ionenaustausch vorliegt, da für jedes eingetauschte Cäsiumion ein Äquivalent Magnesiumionen ausgetauscht werden muß. Je 200 mg magnesiumbelegter Feinboden der Böden 1 und 2 wurden mit 10 ml 0,01-M Cäsiumchloridlösung und ^{134}Cs als Tracer geschüttelt. Nach einer Inkubationszeit von fünf Tagen wurden die ^{134}Cs -Aktivitäten im Überstand γ -spektrometrisch gemessen und daraus die Cäsiumgehalte in der Gleichgewichtslösung berechnet. Die Magnesiumgehalte wurden durch AAS bestimmt. Aus den Cäsiumgehalten in der Gleichgewichtslösung wurden die am Austauscher gebundenen Mengen berechnet, die den ausgetauschten Magnesiumäquivalenten entsprechen³³ (Tabelle 3.21).

Tabelle 3.21: Ausgetauschte Magnesiumäquivalente in der Gleichgewichtslösung, berechnet aus den am Boden gebundenen Cäsiummengen bzw. gemessen durch AAS

	gegen Cs ausgetauschtes Mg [mg/l] berechnet nach Formel (A.1) aus den ^{134}Cs -Aktivitäten der Gleichgewichtslösung	Mg im Überstand [ppm] durch AAS gemessen (gerätebedingter Fehler max. 1 mg/l)
Boden 1, Probe 1	105±5	97±1
Boden 1, Probe 2	117±5	112±1
Boden 1, Probe 3	122±5	105±1
Boden 2, Probe 1	680±5	583±1
Boden 2, Probe 2	693±5	577±1
Boden 2, Probe 3	729±5	603±1

Die Magnesiumgehalte in der Gleichgewichtslösung stimmen mit den eingetauschten Cäsiumäquivalenten gut überein. Für je zwei sorbierte Cäsiumionen wurde ein Magnesiumion

³³ Meßwerte und Berechnung s. Anhang IV, Tab. A.4

ausgetauscht. Diese Ergebnisse bestätigen, daß die Cäsiumsorption über einen Ionenaustausch abläuft.

3.2.4.2 Die Sorption von Cäsium

a) Einfluß der Bodenmikroorganismen auf die Cäsiumsorption

Cäsium wird von einigen Bodenmikroorganismen, vor allem von Pilzen, angereichert. Da die Mikroflora sich vor allem im Oberboden in größerer Menge befindet, wurde in diesem Bereich die stärkste Bindung des Cäsiums durch Mikroorganismen beobachtet. Diese Immobilisierung tritt in Konkurrenz zur Cäsiumfixierung durch einige Tonminerale [Ols90, Röm90].

In Vorversuchen wurde zunächst überprüft, ob die Mikroflora die Cäsiumsorption am Boden verändert. Dazu wurden parallele Experimente mit sterilen und feldfrischen Proben der Feinböden unter den gleichen Bedingungen wie die Sterilexperimente bei der Iodsorption durchgeführt (vgl. Kap. 3.2.2.1). Als Träger wurde eine 0,01-M Cäsiumchloridlösung verwendet, als Tracer ^{134}Cs .

Aus den sterilen und den nicht sterilen Versuchsansätzen wurden jeweils Proben in Zeitabständen von 3, 10 und 16 Tagen entnommen und die Aktivität der Lösung gemessen. Wie beim Iod wurden auch hier Steriltests zur Kontrolle durchgeführt.

Tabelle 3.22: Einfluß der Mikroflora auf die Cäsiumsorption am Feinboden, R_d -Werte in [ml/g] nach einer Inkubationszeit von drei, zehn bzw. sechzehn Tagen

	3 d	10 d	16 d
Boden 1 steril	5,3±0,5	5,2±0,3	5,6±0,3
Boden 1 feldfrisch	4,8±0,2	4,6±0,04	5,5±0,1
Boden 2 steril	100±5	103±2	109±12
Boden 2 feldfrisch	97±16	87±5	92±9
Boden 3 steril	15±1	16±1,4	17±0,5
Boden 3 feldfrisch	16±0,7	15±1,2	17±0,4
Boden 4 steril	14±0,8	15±0,2	16±0,2
Boden 4 feldfrisch	14±0,5	14±0,9	17±1

Aus Tabelle 3.22 und Abb. 3.6 läßt sich gut erkennen, daß die Cäsiumsorption in keiner Weise von der Mikroflora beeinflusst wurde. Die Verteilungskoeffizienten der sterilen und feldfrischen

Proben unterscheiden sich nicht signifikant voneinander. Somit konnten die weiteren Cäsiumexperimente unter nicht-sterilen Bedingungen fortgeführt werden.

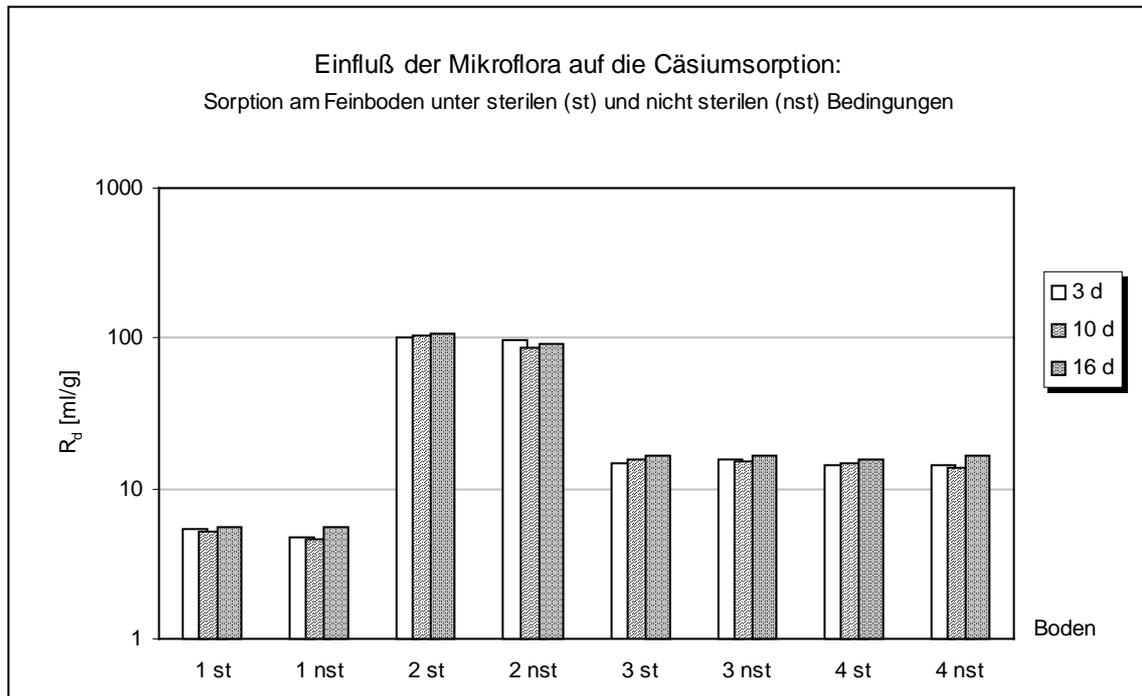


Abb. 3.6: Einfluß der Mikroflora auf die Sorption von Cäsium; gemessen an sterilen und feldfrischen Proben der Feinböden 1 - 4

Bereits aus diesen Meßwerten ließen sich deutliche Unterschiede im Sorptionsverhalten der einzelnen Böden gegenüber Cäsium erkennen. Die Verteilungskoeffizienten des kolluvialen Bodens (1) waren mit Werten von ca. 5 ml/g sehr niedrig, dieser sandige Boden sorbierte die Cäsiumkationen in Übereinstimmung mit seiner geringen KAK von 76 mmol/kg nur schlecht. Der Auenton (2) mit einem Tonanteil von fast 50 % und einer KAK von 322 mmol/kg zeigte dagegen mit R_d -Werten von ca. 100 ml/g eine sehr starke Sorption, die Verteilungskoeffizienten der Pararendzina (3) und der Schwarzerde (4) bewegten sich mit 14 bis 17 ml/g im mittleren Bereich, beide Böden sorbierten Cäsium etwa gleich gut.

Ferner wurde beobachtet, daß sich das Gleichgewicht bereits nach drei Tagen eingestellt hatte. Signifikante Unterschiede zwischen den R_d -Werten nach drei bzw. nach sechzehn Tagen waren nicht zu erkennen. In weiteren Experimenten wurde der Zeitpunkt der Gleichgewichtseinstellung genauer untersucht. Dazu wurden Proben der vier Feinböden mit einer 0,01-M Cäsiumchloridlösung angesetzt und die Aktivität in der Lösung jeweils nach 2h, 23h, 48h, 73h, 145h, 241h und 478h gemessen. Die langen Schüttelzeiten wurden gewählt, um zu überprüfen, ob langes Schütteln zu einer Teilchenverkleinerung bzw. Oberflächenvergrößerung infolge mechanischen Abriebs führt. Stellvertretend für alle vier untersuchten Böden ist in Tabelle 3.23

und in Abb. 3.7 der zeitliche Verlauf der Cäsiumsorptions an der Schwarzerde Etzdorf anhand der Verteilungskoeffizienten dargestellt. Bei den anderen Proben ist der Verlauf vergleichbar.

Tabelle 3.23: Gleichgewichtseinstellung der Cäsiumsorptions am Beispiel der Schwarzerde Etzdorf durch Angabe der R_d -Werte [ml/g], feldfrische (ff) sowie gefriergetrocknete (gg) Proben des Feinbodens < 2 mm

	2 h	23 h	48 h	73 h	145 h	241 h	478 h
Boden 4 ff	15,1±0,4	15,7±0,7	15,6±0,5	14,4±0,3	16,3±0,4	15,4±0,5	15,8±0,5
Boden 4 gg	17,4±0,1	17,0±0,2	17,9±0,7	14,7±0,1	18,0±0,5	17,1±0,3	17,3±0,7

Die Gleichgewichtseinstellung der Cäsiumsorptions ist bereits nach wenigen Stunden erreicht. Längeres Schütteln bewirkt keine signifikanten Veränderungen der Verteilungskoeffizienten. Die Konstanz der R_d -Werte über einen Zeitraum von fast drei Wochen (478h) zeigt, daß längeres Schütteln nicht zu einer Teilchenverkleinerung (erkennbar an höheren R_d -Werten) führt. Bei den weiteren Experimente wurden aus praktischen Gründen Schüttelzeiten von vier bis fünf Tagen gewählt. Erten *et al.* [Ert88] beobachteten dagegen, daß die Cäsiumsorptions an Illiten und Montmorilloniten erst nach vier bis fünf Tagen im Gleichgewicht war.

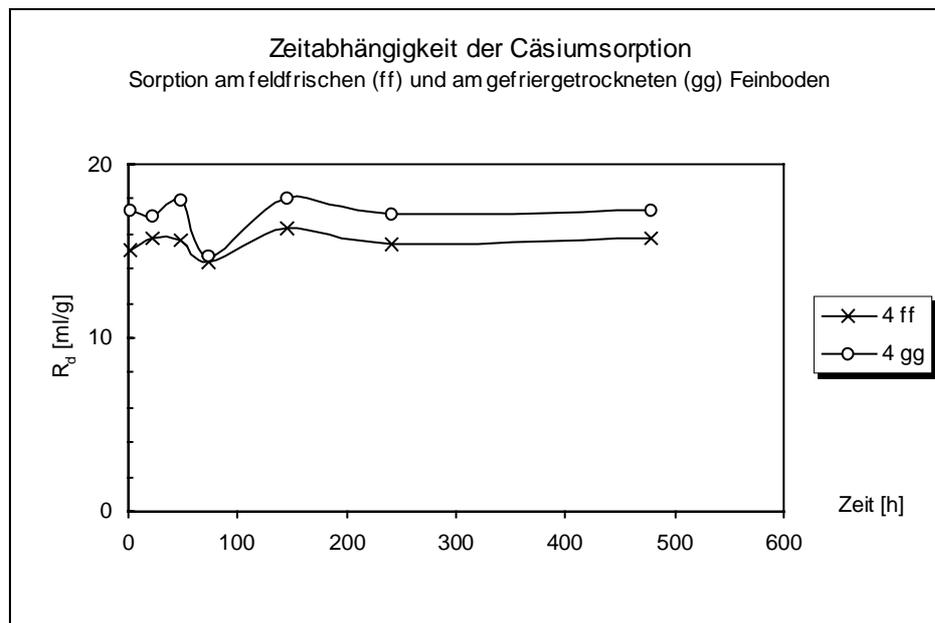


Abb. 3.7: Zeitlicher Verlauf der Cäsiumsorptions

b) Cäsiumsorptions am Feinboden und seinen Komponenten

Das Sorptionsvermögen eines Bodens gegenüber Kationen wird vor allem durch seine Tonfraktion bestimmt, um so mehr, wenn sie einen hohen Tongehalt aufweist, weil die Kationensorption oft mit diesem korreliert. Cäsium wird aus strukturellen Gründen besonders gut von aufweitbaren Tonmineralen sorbiert. Daher ist es von Interesse, welchen Beitrag die organo-mineralischen Komponenten im Vergleich zu den mineralischen Komponenten zum Sorptionsvermögen des Feinbodens leisten. Um dies zu beurteilen, wurde das Sorptionsverhalten der vier Feinböden und ihrer Fraktionen A, B und C untersucht. Dazu wurden Batch-Versuche wie unter 3.2.1 beschrieben angesetzt. Die Konzentration der verwendeten Cäsiumchlorid-Trägerlösung betrug 0,01 mol/l. Aus den Meßwerten wurden die Verteilungskoeffizienten ermittelt (Tabelle 3.24)³⁴.

Tabelle 3.24: R_d -Werte [ml/g] der Cäsiumsorptions bei einer Trägerkonzentration von 0,01 mol/l CsCl

R_d [ml/g]	Kolluvium (1)	Auenton (2)	Pararendzina (3)	Schwarzerde (4)
Feinboden	5,3±2,9	59,9±2,9	14,3±0,5	18,5±1,0
Ton (A)	32,2±0,9	86,1±2,0	53,0±1,9	45,3±0,4
OMK (B)	35,6±0,3	92,8±0,9	51,1±1,0	44,4±1,9
OMK-Mineraie (C)	39,5±0,9	97,4±0,7	56,3±1,6	56,4±0,2

Bei den Feinböden war eine Korrelation zwischen den R_d -Werten und ihrer KAK zu beobachten. Die KAK nimmt in der Reihenfolge Boden 1 < Boden 3 < Boden 4 < Boden 2 zu, das gleiche gilt für den Verteilungskoeffizienten, er steigt von 5,3 ml/g beim sandigen Boden (1) bis 59,9 ml/g beim Auenton (2). Die Sorption an der Pararendzina (3) und der Schwarzerde (4) ist erwartungsgemäß etwa gleich groß. Bei Betrachtung der R_d -Werte der OMK fällt ein ähnliches Verhalten auf. Auch hier korreliert der R_d -Wert der Proben 1B, 3B und 4B mit ihrer KAK, er steigt von 35,6 ml/g (1B) auf 44,4 (4B) bzw. 51,1 ml/g (3B), analog dazu verläuft die KAK von 420 mmol_c/kg bis 563 bzw. 577 mmol_c/kg. Die höchsten Verteilungskoeffizienten wurden für den Feinboden 2 und seine Komponenten ermittelt. Die R_d -Werte der Proben waren mit 59,9 bis 97,4 ml/g höher als bei allen anderen Proben. Die Tonfraktion des Bodens 2 besteht zu über 50% aus Smectiten. Dieser bestimmt den Großteil der KAK und kann daher viel Cäsium in seinen Zwischenschichten einlagern.

³⁴ Die R_d -Werte bei anderen Trägerkonzentrationen sind im Anhang IV, Tab. A.5 und A.6 zu finden.

Obwohl Cäsium von illitreichen und vermiculitreichen Böden spezifisch gebunden wird, ist der Verteilungskoeffizient für Boden 1, dem Boden mit den höchsten Gehalten an Illit und Vermiculit, am geringsten. Dies kann für den Feinboden auf seinen geringen Tongehalt zurückgeführt werden (9,3%). Bei den Tonfraktionen spielen offenbar noch andere Faktoren eine Rolle, z. B. könnte bereits Kalium im Vermiculit und Illit fixiert sein und damit einen Cäsiumaustausch besonders erschweren.

c) Sorptionsisothermen

Anhand der Verteilungskoeffizienten konnte das unterschiedliche Sorptionsverhalten der Proben verglichen werden, allerdings waren bisher nur relative Aussagen möglich, da jeweils nur R_d -Werte bei einer konstanten Cäsiumchloridkonzentration betrachtet wurden. Durch Verwendung unterschiedlich konzentrierter Trägerlösungen lassen sich Sorptionsisothermen erstellen, die das Verhalten der Proben bei niedrigen und hohen Cäsiumgehalten zeigen. Die Berechnung der Sorptionsisothermen erfolgte nach den Gleichungen (2.14) und (2.15). Aus der Gestalt der Isothermen kann die Sorptionsreaktion nach einem theoretischen Modell, z. B. nach Langmuir, beschrieben werden. Ihr Verlauf zeigt, ob es sich um monomolekulare Sorption oder Sorption in mehreren Schichten handelt. Aus den Sättigungswerten lassen sich Kationenaustauschkapazitäten abschätzen (Kap. 2.3.2.6).

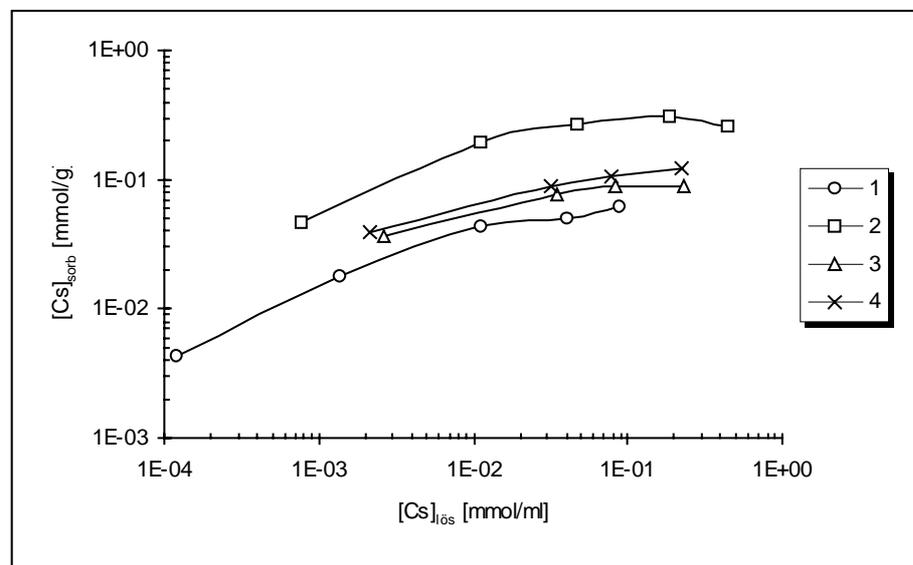


Abb. 3.8: Cäsiumsorption an den Feinböden 1 – 4

Batch-Versuche mit Einwaagen von je 200 mg Probe und 10 ml Trägerlösung der Konzentration 10^{-3} bis $5 \cdot 10^{-1}$ mol/l Cäsiumchlorid wurden für alle Proben angesetzt. Abb. 3.8

bis 3.11 zeigen die Sorptionsisothermen der Feinböden und der Tonfraktionen für Cäsium. Die zugehörigen Meßwerte befinden sich im Anhang (Tab. A.14 bis A.17).

Die Isothermen lassen sich am Beispiel der Abb. 3.9 (Cäsiumsorption an OMK) wie folgt beschreiben: die vier Isothermen steigen in Bereichen geringer Cäsiumchloridkonzentrationen zunächst steil an, flachen mit zunehmender Konzentration ab und erreichen schließlich einen Sättigungswert. Hier hat der Austauscher soviel Cäsium sorbiert, wie unter den Bedingungen maximal möglich ist. Ein ähnlicher Verlauf ist bei den anderen Proben ebenfalls zu beobachten. In den meisten Fällen steigen die Isothermen erst steil, dann flach an und nähern sich einem Grenzwert. Dieser Verlauf deutet auf monomolekulare Sorption hin, die überwiegend nach einem Mechanismus (in diesem Fall Kationenaustausch, vgl. Tabelle 3.21) stattfindet. Im oberen Bereich tritt Sättigung ein, wobei die maximale Anzahl zugänglicher Sorptionsplätze an der Oberfläche belegt ist. Diese entspricht bei Kationenaustausch der KAK.

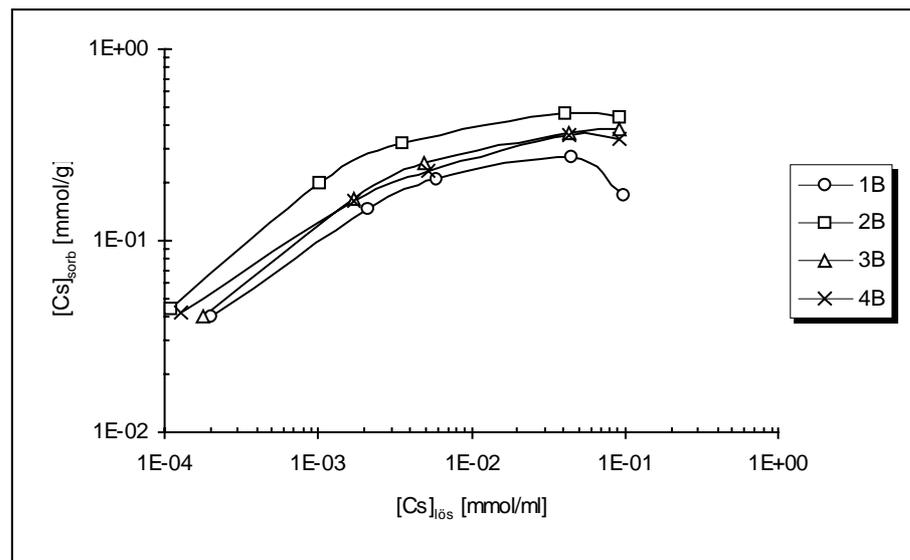


Abb. 3.9: Cäsiumsorption an den OMK 1B - 4B

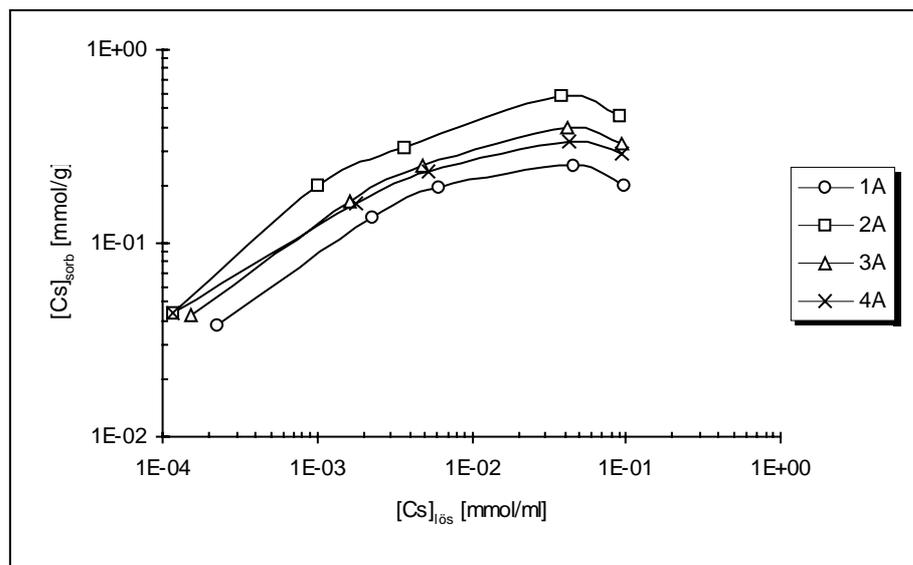


Abb. 3.10: Cäsiumsorption an den Bodentonen 1A - 4A

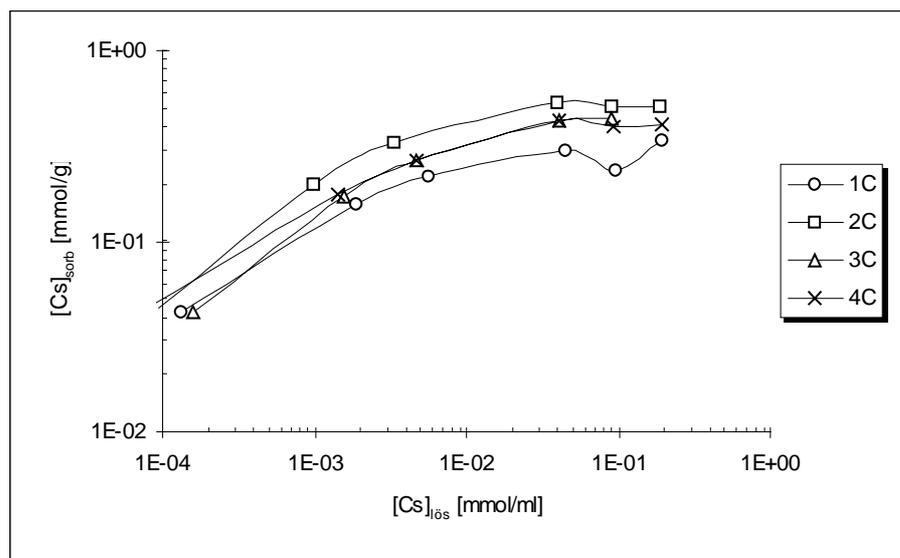


Abb. 3.11: Cäsiumsorption an den mineralischen Komponenten 1C - 4C

Zum besseren Vergleich des Sorptionsverhaltens der einzelnen Fraktionen sind in Abb. 3.12 bis 3.15 jeweils die Sorptionsisothermen eines Bodens und seiner Komponenten einander gegenübergestellt. Daran läßt sich erkennen, daß kaum Unterschiede zwischen den Sorptionsisothermen der drei Tonfraktionen (A, B, C) auftreten, während die Isothermen der Feinböden deutlich davon abweichen. Offenbar ist der Beitrag der organischen Substanz auf die Cäsiumsorption von geringerer Bedeutung als der Beitrag der mineralischen Fraktion.

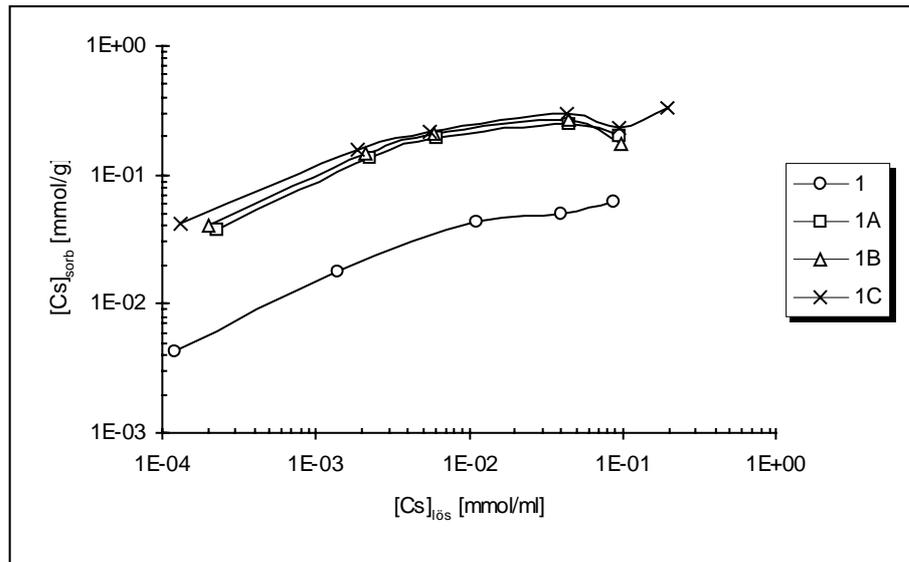


Abb. 3.12: Sorptionsisothermen von Cäsium am Feinboden 1 und seinen Komponenten

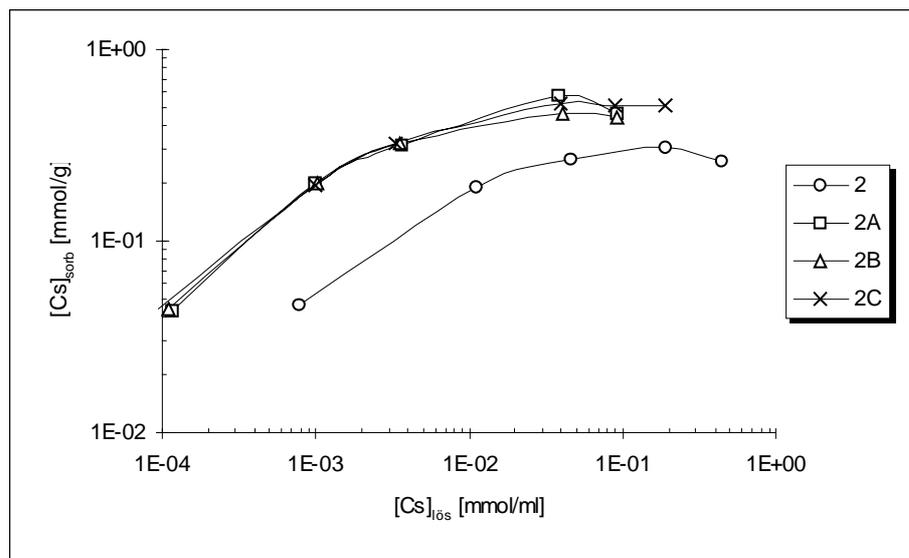


Abb. 3.13: Sorptionsisothermen von Cäsium am Feinboden 2 und seinen Komponenten

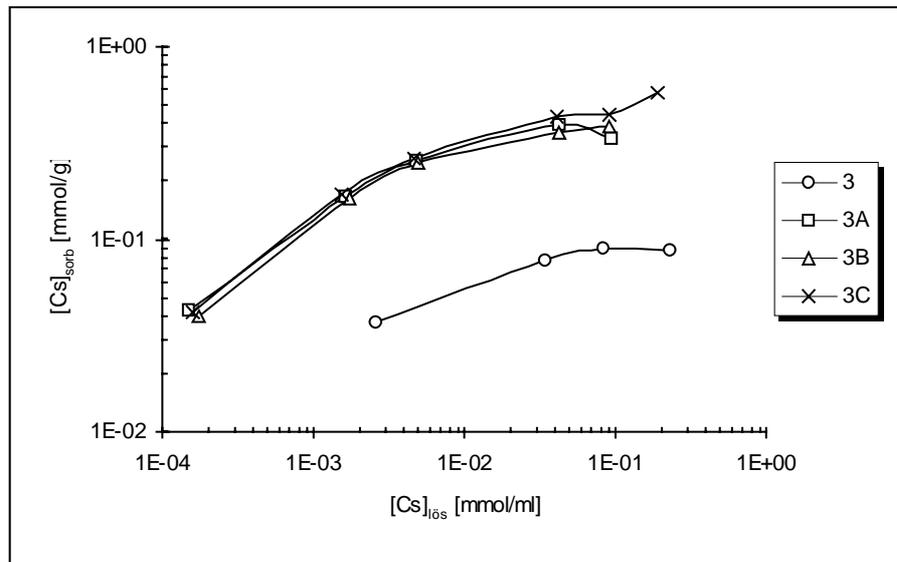


Abb. 3.14: Sorptionsisothermen von Cäsium am Feinboden 3 und seinen Komponenten

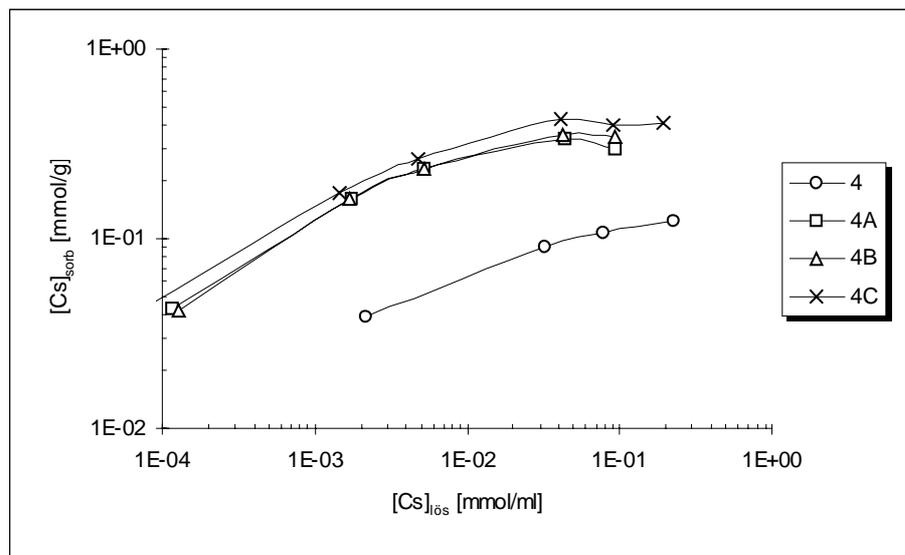


Abb. 3.15: Sorptionsisothermen von Cäsium am Feinboden 4 und seinen Komponenten

Die Meßwerte wurden in Näherungsrechnungen nach dem Langmuirschen Modell eingesetzt [Fis98]. Dem Rechenprogramm liegt folgende Formel zugrunde:

$$[X]_s = [X]_l \cdot k \cdot \frac{[X]_{\max}}{(1 + k + [X]_l)} + [X]_{s,0} \quad (3.4)$$

$k = \frac{k_s}{k_d}$: Geschwindigkeitskonstante der Sorptions-/Desorptionsreaktion

$[X]_{\max}$: Sättigungsgehalt des Kations X [mmol/g]

$[X]_{s,0}$: Menge des sorbierten Kations X vor Versuchsbeginn

Durch Eingabe von Schätzwerten für $[X]_{\max}$, k und $[X]_{s,0}$ macht das Rechenprogramm mit den Meßwerten $[X]_l$ und $[X]_s$ Näherungsrechnungen und paßt eine Kurve nach Langmuir an. In den Abb. 3.16 bis 3.21 sind am Beispiel der Proben 3-3C bzw. 4-4C angepaßte Kurven für die Cäsiumsorptions dargestellt, die durchgezogenen Kurven sind die kalkulierten Werte, die Symbole zeigen die Lage der gemessenen Punkte (Sorptionsisothermen) an.

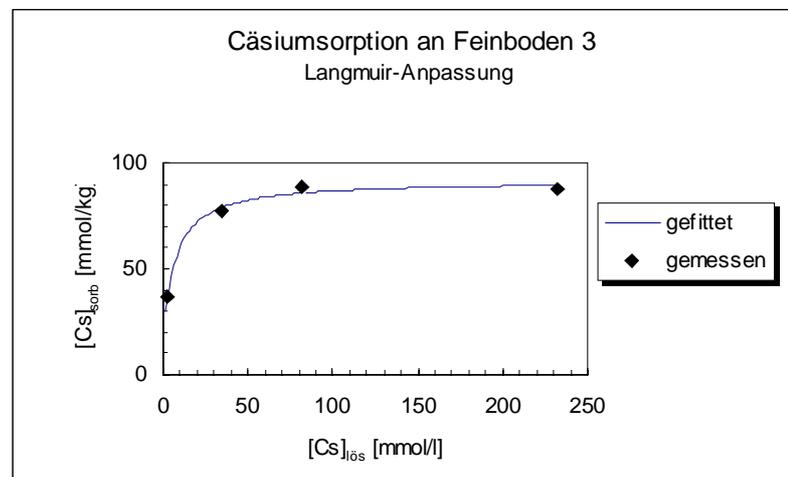


Abb. 3.16: Langmuir-Anpassung Cäsiumsorptions, Pararendzina Querfurt

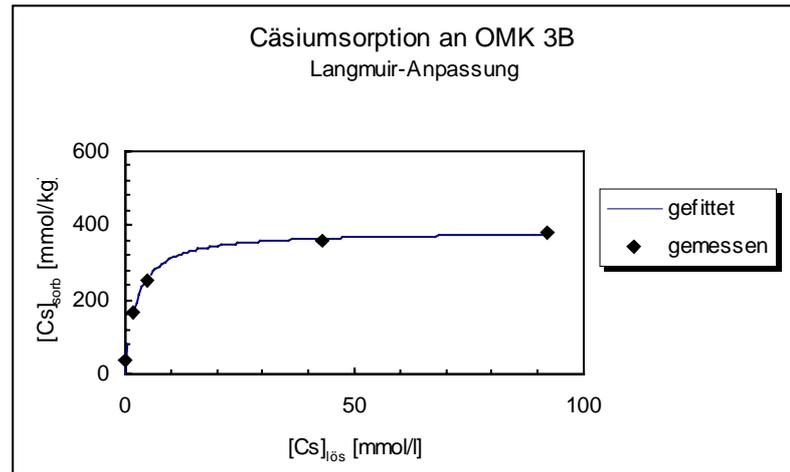


Abb. 3.17: Langmuir-Anpassung Cäsiumsorption, OMK Querfurt

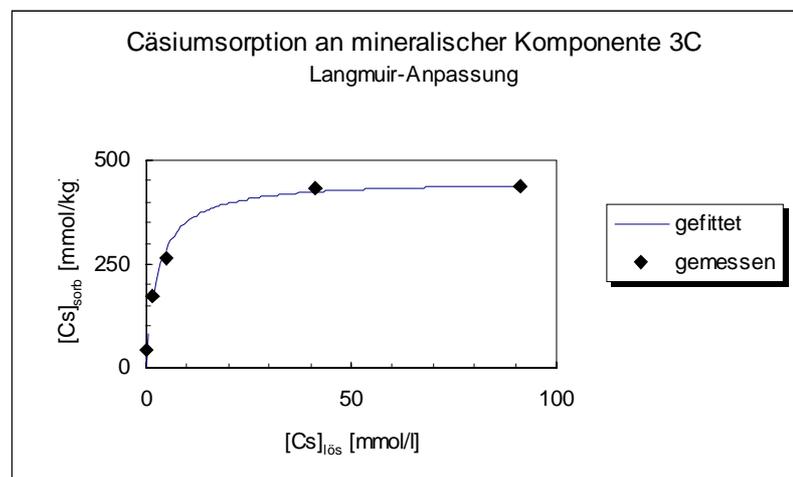


Abb. 3.18: Langmuir-Anpassung Cäsiumsorption, mineralische Komponente Querfurt

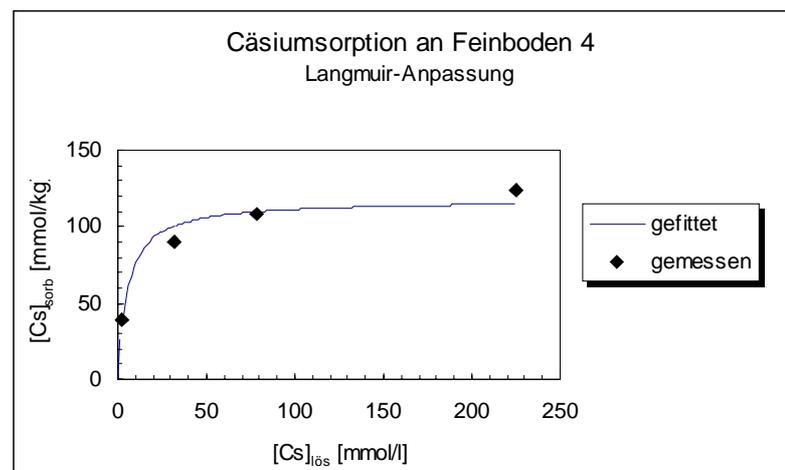


Abb. 3.19: Langmuir-Anpassung Cäsiumsorption, Schwarzerde Etdorf

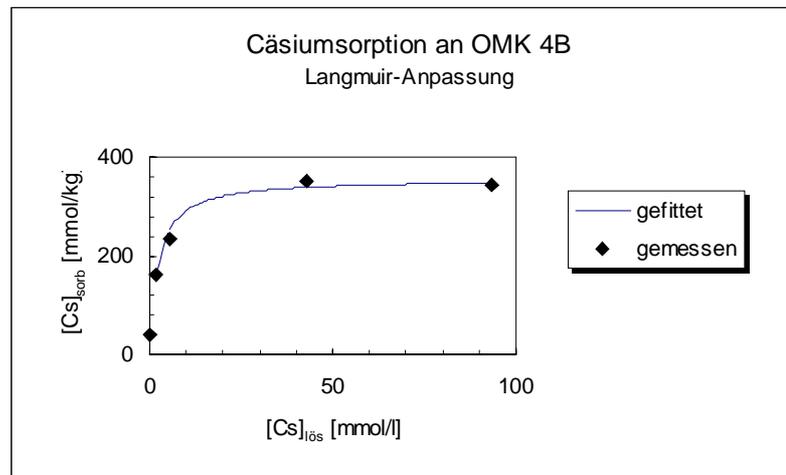


Abb. 3.20: Langmuir-Anpassung Cäsiumsorptionsisotherme, OMK Etzdorf

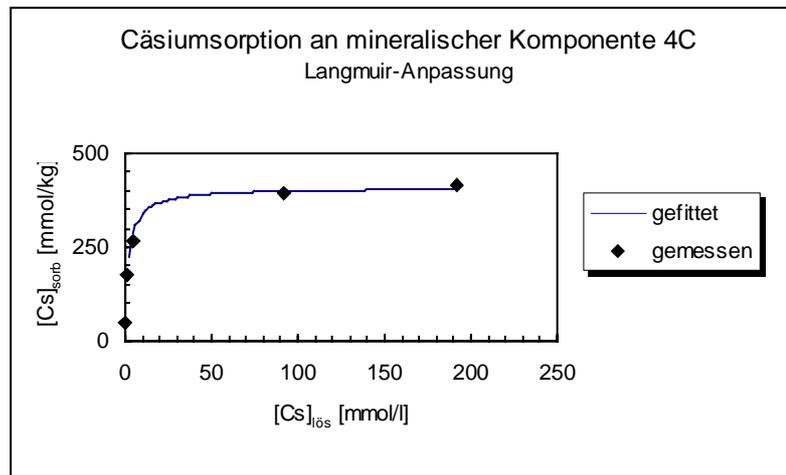


Abb. 3.21: Langmuir-Anpassung Cäsiumsorptionsisotherme, mineralische Komponente Etzdorf

Prinzipiell können alle gemessenen Sorptionsisothermen nach dem Modell von Langmuir beschrieben werden. Dies gilt auch für die hier nicht abgebildeten Proben. Die Anpassung ist für einzelne Proben unterschiedlich gut. In Bereichen geringer Konzentrationen liegen die Meßwerte meistens auf der kalkulierten Kurve, während sie im Bereich hoher Konzentrationen teilweise abweichen.

Durch Extrapolation der in den Näherungsrechnungen erhaltenen Isothermen werden die maximal gebundenen Cäsiummengen, $[Cs]_{max}$, ermittelt. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse den Kationenaustauschkapazitäten gegenübergestellt.

Tabelle 3.25: Von den Proben sorbierte Cäsiummengen, ermittelt durch Extrapolation der Sorptionsisothermen im Vergleich zu ihren KAK [mmol/kg]

Komponente	[mmol/kg]	Kolluvium (1)	Auenton (2)	Pararendzina (3)	Schwarzerde (4)
Feinboden	$[Cs]_{max}$	52	279	75	117
	KAK	76±4	322±24	189±3	196±4
Ton (A)	$[Cs]_{max}$	224	510	373	321
	KAK	887±8	623±11	676±2	745±13
OMK (B)	$[Cs]_{max}$	228	458	386	357
	KAK	420±18	572±7	577±10	563±11
OMK-Minerale (C)	$[Cs]_{max}$	297	528	509	408
	KAK	379±14	563±7	455±10	423±3

Wie bereits bei den im vorherigen Abschnitt diskutierten R_d -Werten wurde bei allen Proben eine Korrelation zwischen KAK und gebundener Cäsiummenge beobachtet. Auffällig war allerdings, daß die absolut sorbierten Cäsiummengen aller Proben etwas geringer waren als ihre KAK, also keine Sättigung erreicht wurde. Diese Beobachtung kann damit erklärt werden, daß es in Gegenwart hoher Cäsiumkonzentrationen zu einem Zusammenklappen einiger Zwischenschichten kommt, so daß ein Teil der Austauschplätze für Cäsium nicht mehr zugänglich ist. Ein derartiges Phänomen wird u.a. von Grütter *et al.* und von Staunton *et al.* beschrieben [Grü86, Sta97]. Anhand von röntgendiffraktometrischen Messungen an den hier untersuchten Proben konnte diese Annahme bestätigt werden (s. u.).

Ungewöhnlich niedrige Sättigungskonzentrationen wurden für die Bodentone (A) gemessen. Die Kurvenanpassung nach Langmuir war in Bereichen hoher Konzentrationen schlecht.

d) Vergleich der Cäsiumsorptions am Grob-, Mittel- und Feinton

Die Kationenaustauschkapazitäten der Grob-, Mittel- und Feintonfraktion unterscheiden sich aufgrund der abnehmenden Oberfläche normalerweise merklich voneinander [Sch92]. Die KAK des Feintons ist in der Regel am höchsten. Daher ist zu erwarten, daß Cäsium an dieser Fraktion am stärksten sorbiert wird. An den Fein-, Mittel- und Grobtonfraktionen der organo-

mineralischen Komponenten wurden deshalb ebenfalls Sorptionsexperimente mit Cäsium durchgeführt und die R_d -Werte in 0,01-M CsCl-Trägerlösung bestimmt³⁵.

Tabelle 3.26: R_d -Werte [ml/g] für die Cäsiumsorption am Fein-, Mittel- und Grobton der OMK in 0,01-M CsCl-Lösung

	1B	2B	3B	4B
Feinton	48±7	106±2	74±5	58±3
Mittelton	32±1	86±8	56±2	53±1
Grobton	19±2	50±3	40±1	38±3

Innerhalb eines Bodens treten deutliche Unterschiede im Sorptionsvermögen der drei Größenfraktionen auf. Die Verteilungskoeffizienten steigen bei allen vier Böden in der Reihenfolge Grobton < Mittelton < Feinton an, d.h. der Feinton sorbiert am meisten, der Grobton am wenigsten Cäsium. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit der oben geäußerten Erwartung, daß der Feinton aufgrund seiner großen Oberfläche die höchste KAK hat. Bei den OMK der Böden 1, 2 und 3 sind eindeutige Abstufungen in den R_d -Werten zu erkennen, der Grobton der Probe 2B hat beispielsweise einen Verteilungskoeffizienten von 50 ml/g, der Mittelton von 86 ml/g und der Feinton von 106 ml/g. Lediglich bei Probe 4B unterscheiden sich die Verteilungskoeffizienten des Fein- und Mitteltons kaum voneinander. Die C_{org} -Gehalte verlaufen umgekehrt proportional zu den R_d -Werten (Tabelle 3.7), was darauf schließen läßt, daß die Cäsiumsorption vor allem an den Tonmineralen stattfindet.

³⁵ Weitere R_d -Werte der Proben befinden sich im Anhang

3.2.4.3 Die Sorption von Strontium

Das zweiwertige Strontiumkation ist mit einem Radius von 118 pm kleiner als das Cäsiumkation ($r = 167$ pm). Weil Strontium nicht wie Cäsium spezifisch von einigen Tonmineralen gebunden wird, ist es mobiler und wandert schneller in tiefere Bodenschichten. Allerdings bildet Strontium einige schwerlösliche Verbindungen, durch die eine weitere Verlagerung des Strontiums verlangsamt werden kann. Strontium wird von Tonmineralen, aber besonders gut von der organischen Substanz gebunden, da es mit dieser aufgrund seiner Zweiwertigkeit stabile Komplexe bilden kann (Kap. 2.3.2.4) [Röm90]. Das Sorptionsvermögen der Bodenproben gegenüber Strontium wurde wie bei Cäsium in Batch-Versuchen ermittelt. Zu Beginn dieser Experimente wurde zunächst die Zeitabhängigkeit der Strontiumsorption untersucht. Je 200 mg Feinboden wurden mit 10 ml 0,01-M Strontiumchloridlösung versetzt, mit ^{85}Sr dotiert und geschüttelt. Nach 2, 23, 48, 73, 145, 241 und 478 Stunden wurden Proben entnommen und die Aktivität der Lösung gemessen. Für die Sorptionsreaktion zeigte sich folgender Verlauf (Tabelle 3.27 und Abb. 3.22):

Tabelle 3.27: Gleichgewichtseinstellung der Strontiumsorption am Beispiel der Etzdorfer Schwarzerde, R_d -Werte [ml/g] nach unterschiedlichen Inkubationszeiten

	2 h	23 h	48 h	73 h	145 h	241 h	478 h
Boden 4 ff	9,3±0,1	8,9±0,1	8,5±0,1	7,8±0,2	7,6±0,1	7,5±0,2	7,2±0,1
Boden 4 gg	10,3±0,4	9,9±0,3	9,5±0,3	8,1±0,1	8,2±0,2	8,0±0,2	7,9±0,3

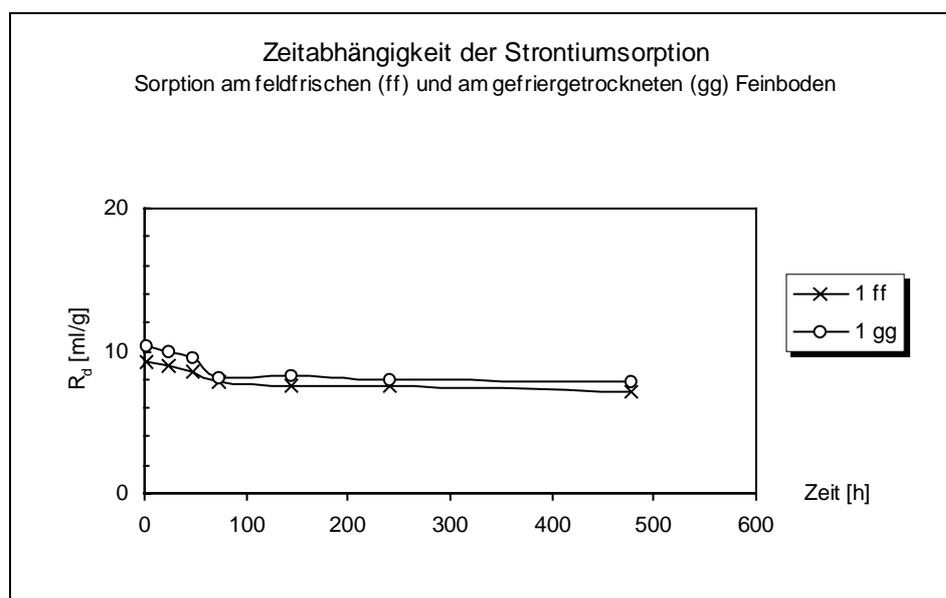


Abb. 3.22: Zeitlicher Verlauf der Strontiumsorption an der Schwarzerde Etzdorf

Wie bei Cäsium hat sich auch bei Strontium das Austauschgleichgewicht bereits nach wenigen Stunden eingestellt. Die R_d -Werte sind nach 2 Stunden etwa genauso hoch wie nach 478 Stunden (ca. 3 Wochen), wobei es keine Unterschiede zwischen feldfrischen und gefriergetrockneten Proben gibt. Auch diese Ergebnisse stehen nicht im Einklang mit Untersuchungen an reinen Tonmineralen, bei denen die Gleichgewichtseinstellung der Strontiumsorptions ca. sieben Tag dauerte [Ert88, Wil97]. Dies läßt sich daraus erklären, daß Strontium im Boden leichter von den organischen als von den mineralischen Komponenten sorbiert wird und die Sorptionsreaktion in Gegenwart organischer Substanz damit schneller abläuft. Auch Unterschiede in den Korngrößen der Proben sowie ihre mineralogische Zusammensetzung können den Zeitpunkt der Gleichgewichtseinstellung beeinflussen. Die Konstanz der R_d -Werte über einen Zeitraum von drei Wochen zeigt weiterhin, daß keine mechanische Zerkleinerung der Proben stattfindet.

Die Rolle der organischen Substanz bei der Strontiumsorptions kann durch einen Vergleich der Verteilungskoeffizienten der Feinböden und der Tonfraktionen ermittelt werden. Dazu wurden die Proben mit einer 0,01-M Strontiumchloridlösung und ^{85}Sr fünf Tage geschüttelt³⁶.

Tabelle 3.28: R_d -Werte [ml/g] der Strontiumsorptions bei einer Trägerkonzentration von 0,01 mol/l

	Boden 1	Boden 2	Boden 3	Boden 4
Feinboden	4,2±1,8	12,9±0,9	11,3±1,0	13,8±3,0
B	21,1±0,8	31,8±1,9	29,1±1,3	35±2,2
C	11,9±0,9	23,9±1,7	25,9±6,7	15,9±2,1

Die Verteilungskoeffizienten der drei Proben eines Bodens korrelieren mit den Kationenaustauschkapazitäten, beide Parameter steigen in der Reihenfolge Feinboden < C < B an. Fraktionen verschiedener Böden lassen sich jedoch nicht miteinander vergleichen. So ist der Verteilungskoeffizient des Bodens 2 mit 12,9 ml/g etwa genauso hoch wie die der Böden 3 und 4, obwohl Boden 2 eine wesentlich höhere KAK besitzt. Die Verteilungskoeffizienten der OMK 2B, 3B und 4B unterscheiden sich ebenfalls signifikant, obwohl ihre KAK übereinstimmt. Der höchste R_d -Wert wurde für Probe 4B beobachtet. Diese Probe hat mit 4,3% auch den höchsten C_{org} -Gehalt. Probe 1B hat zwar mit 4,1% den zweithöchsten C_{org} -Gehalt, aber nur einen Verteilungskoeffizienten von 21,1 ml/g. Hier überwiegt offenbar der Einfluß der KAK, die mit 420 mmol/kg niedriger als die der anderen drei OMK ist. Die organo-mineralischen Komponenten 2B und 3B haben vergleichbare KAK bei unterschiedlichen C_{org} -Gehalten. Ein Unterschied in den Verteilungskoeffizienten konnte jedoch nicht beobachtet werden, so daß

anzunehmen ist, daß nicht nur die Menge, sondern auch die Zusammensetzung der organischen Substanz die Strontiumsorption bestimmt.

Ein deutlicher Unterschied besteht zwischen den Verteilungskoeffizienten der organomineralischen und der mineralischen Komponente. Die OMK sorbierten wesentlich mehr Strontium, was sich darauf zurückführen läßt, daß ein großer Teil des Strontiums über die funktionellen Gruppen der organischen Substanz gebunden wird. Strontium wird wie andere mehrwertige Kationen von schwach sauren funktionellen Gruppen der Huminstoffe komplex gebunden [Bun91, Lie89]. Zu diesen Ergebnissen kamen auch Bunzl [Bun91] und Riise [Rii90], beide Arbeitsgruppen stellten fest, daß Strontium in Böden stärker an der organischen als an der mineralischen Komponenten sorbiert wird, wahrscheinlich über koordinative Bindungen (s. Kap. 2.3.2.4).

Verglichen mit den R_d -Werten der Cäsiumsorption an den entsprechenden Proben sind die R_d -Werte der Strontiumsorption deutlich niedriger. Besonders fällt dies bei den Proben des Bodens 2 auf, der eine ausgeprägte Affinität für Cäsium gezeigt hat. Gegenüber Strontium jedoch ist sein Sorptionsvermögen nicht höher als das der anderen Böden. Ursache hierfür ist die sterische Hinderung des Strontiums wegen seiner größeren Hydrathülle.

Allein durch einen Vergleich der R_d -Werte eines Bodens läßt sich dessen Affinität gegenüber einem bestimmten Kation jedoch nicht eindeutig belegen, da keine exakt gleichen Versuchsbedingungen herrschen. Um dies zu erfüllen, wurden Untersuchungen zur Selektivität der beiden Kationen durchgeführt, die im Kapitel 3.2.4.4 vorgestellt werden.

a) Sorptionsisothermen

Strontium wird wie Cäsium über Ionenaustausch sowie durch Komplexbildung am Boden gebunden. Durch Messung von Sorptionsisothermen läßt sich der Verlauf der Sorptionsreaktion bei unterschiedlichen Konzentrationen des Elementes betrachten. Von allen Feinböden sowie deren einzelnen Fraktionen wurden Sorptionsisothermen für Strontium erstellt (Abb. 3.23 bis 3.25). Als Trägerlösungen wurde Strontiumchlorid im Konzentrationsbereich von $5 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-1}$ mol/l eingesetzt, als Tracer das radioaktive ^{85}Sr verwendet, das über seine γ -Strahlung gut detektierbar ist.

³⁶ Die R_d -Werte bei anderen Trägerkonzentrationen sind im Anhang zu finden.

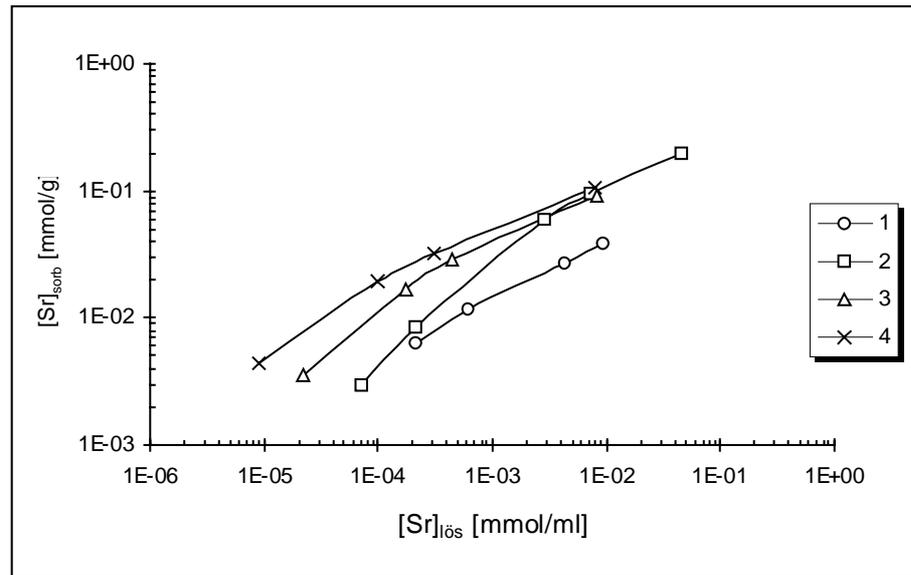


Abb. 3.23: Strontiumsorption an den Feinböden 1 - 4

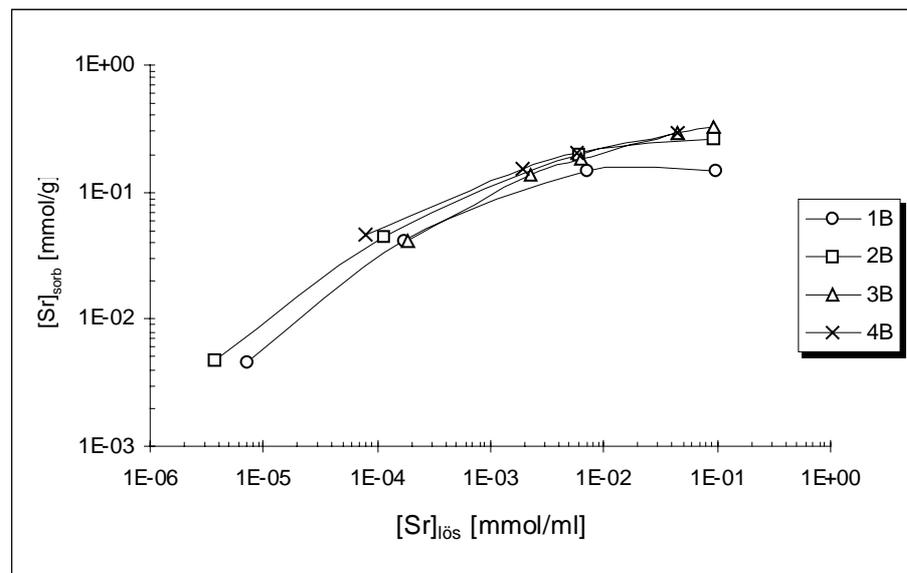


Abb. 3.24: Strontiumsorption an den organo-mineralischen Komponenten

Die Isothermen sind denen des Cäsiums vergleichbar. Bei niedrigen Strontiumkonzentrationen sind sie linear und steigen steil an, flachen mit zunehmenden Konzentrationen ab und nähern sich einem Sättigungswert an, der in den meisten Fällen in der Größenordnung der KAK liegt.

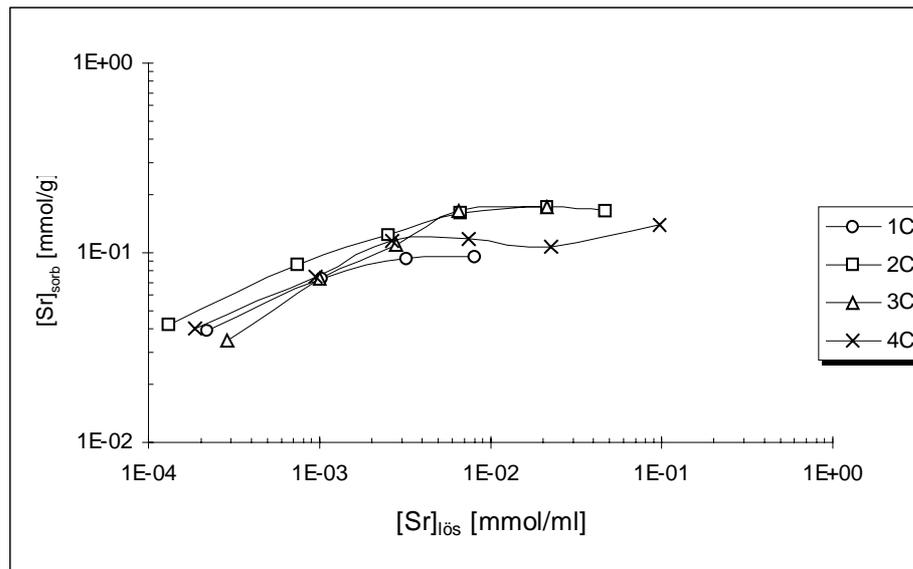


Abb. 3.25: Sorptionsisothermen der Strontiumsorption an den mineralischen Komponenten

Wie bei Cäsium wurden auch hier Näherungsrechnungen mit den Meßwerten durchgeführt. Die angepaßten Kurven sind in Abb. 3.26 bis 3.31 abgebildet.

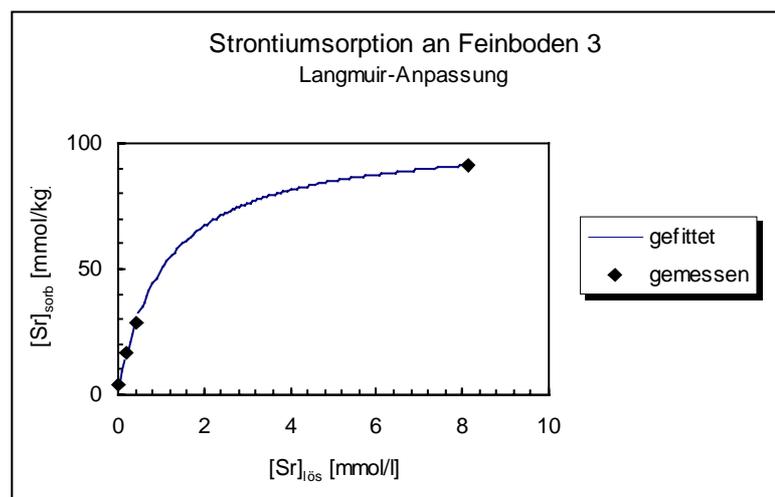


Abb. 3.26: Langmuir-Anpassung Strontiumsorption, Pararendzina Querfurt

Die Meßwerte lassen sich mit dem Langmuirschen Modell beschreiben, wobei in Bereichen höherer Konzentration teilweise Abweichungen auftreten. Als Ursache hierfür kann die Strontiumsorption an der organischen Substanz genannt werden. Durch die strukturell sehr unterschiedlichen Bindungsstellen in der organischen Substanz sowie durch die Möglichkeit der komplexen Bindung treffen die Annahmen von Langmuir vermutlich nicht mehr zu. Es kann nicht mehr vorausgesetzt werden, daß die Sorptionsplätze energetisch gleichwertig sind und keine Wechselwirkungen zwischen den sorbierten Teilchen stattfinden. Möglicherweise findet in der organischen Substanz auch Mehrschichtadsorption statt.

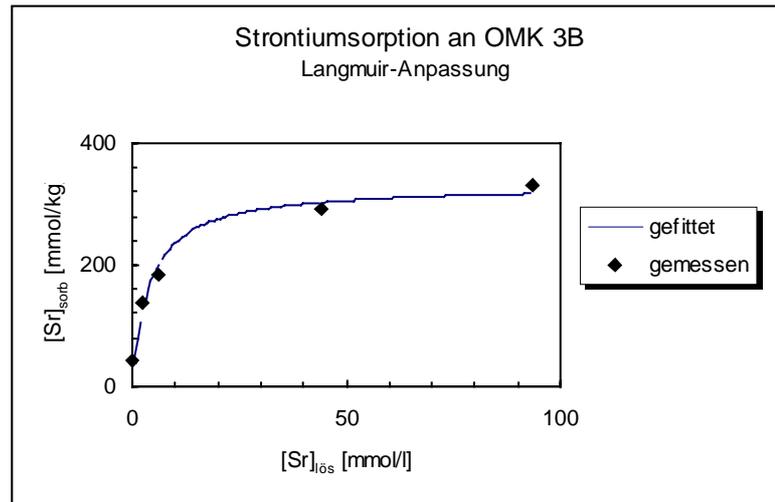


Abb. 3.27: Langmuir-Anpassung Strontiumsorption, OMK Querfurt

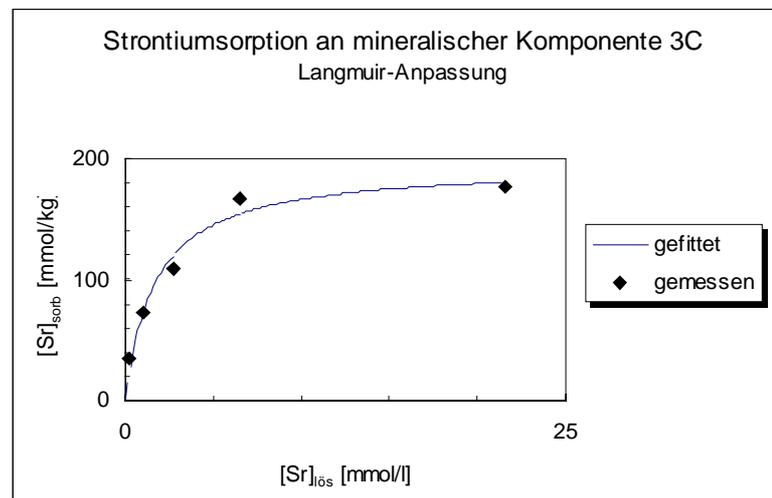


Abb. 3.28: Langmuir-Anpassung Strontiumsorption, mineralische Komponente Querfurt

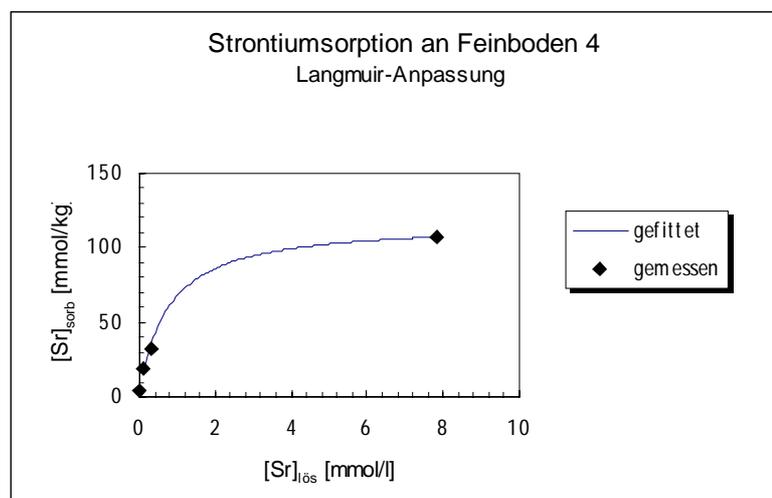


Abb. 3. 29: Langmuir-Anpassung, Schwarzerde Etzdorf

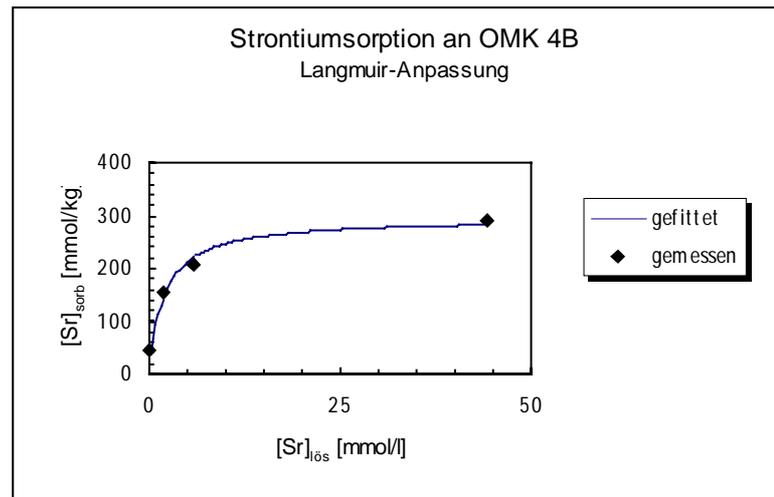


Abb. 3.30: Langmuir-Anpassung Strontiumsorption, OMK Etzdorf

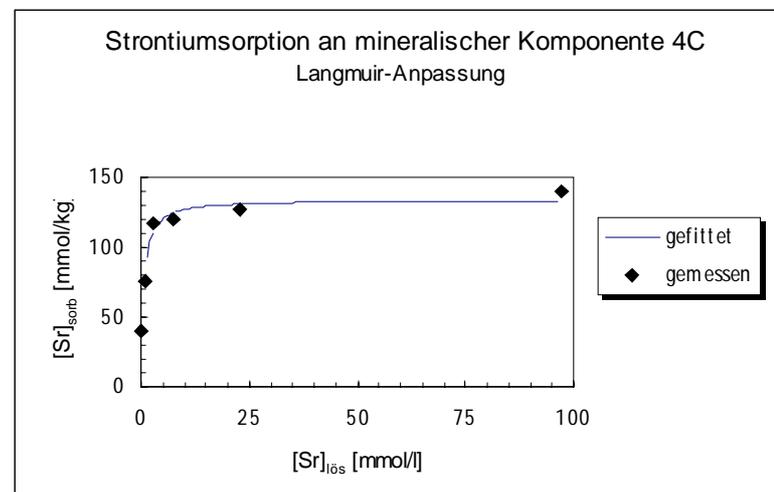


Abb. 3. 31: Langmuir-Anpassung Strontiumsorption, mineralische Komponente Etzdorf

Die Korrelation zwischen den KAK und den kalkulierten Sättigungskonzentrationen sind in Tabelle 3.29 gegenübergestellt. Die sorbierten Strontiummengen sind in mmol_c/kg angegeben, um die Zweiwertigkeit des Strontiums zu berücksichtigen.

Tabelle 3.29: Von den Proben sorbierte Strontiummengen, ermittelt durch Extrapolation der Sorptionsisothermen im Vergleich zu ihren KAK $[\text{mmol}_c/\text{kg}]$

Komponente	$[\text{mmol}_c/\text{kg}]$	Boden 1	Boden 2	Boden 3	Boden 4
Feinboden	$[\text{Sr}]_{\text{max}}$	86	474	206	234
	KAK	76 ± 4	322 ± 24	189 ± 3	196 ± 4
B	$[\text{Sr}]_{\text{max}}$	304	524	660	590
	KAK	420 ± 18	572 ± 7	577 ± 10	563 ± 11
C	$[\text{Sr}]_{\text{max}}$	202	344	390	268
	KAK	379 ± 14	563 ± 7	455 ± 10	423 ± 3

Es fällt auf, daß bei den Feinböden und den OMK eine vollständige Sättigung der Probe mit Strontium erfolgt ist. In einigen Fällen übersteigt die Menge an sorbiertem Strontium sogar die KAK der Probe. Die Ursache hierfür ist in der Ausfällung schwerlöslicher Strontiumverbindungen zu sehen. Strontium bildet in Böden die schwerlöslichen Salze Strontiumcarbonat ($L = 0,01\text{g/l}$) und Strontiumsulfat ($L = 0,1\text{g/l}$). Damit wird ein Teil der eingesetzten Strontiumaktivität aus der Lösung entfernt.

Die mineralischen Fraktionen C sorbieren deutlich weniger Strontium, als rein formal nach ihrer KAK möglich wäre. Dies bestätigt die bereits getroffene Aussage, daß Strontium vor allem an der organischen Substanz gebunden wird. Hier läßt sich erkennen, daß die Eigenschaften aller vier Feinböden durch ihre OMK stärker bestimmt werden als durch ihre mineralischen Anteile.

3.2.4.4 Selektivität gegenüber Cäsium und Strontium

Liegt in einer Lösung ein Gemisch aus zwei oder mehr verschiedenen Kationen vor, so wird meist eines der angebotenen Ionen stärker von einem Austauscher gebunden, als rein stöchiometrisch aus seiner Konzentration in der Lösung zu erwarten wäre. Diese Bevorzugung eines bestimmten Ions durch einen Austauscher wird als Selektivität bezeichnet und kann mit Hilfe des Gaponkoeffizienten beschrieben werden. Nimmt dieser Werte größer als eins an, so wird das betrachtete Ion stärker gegenüber anderen Ionen bevorzugt (vgl. Kap. 2.3.2.7). In Böden tritt stets eine Vielzahl verschiedener Ionen miteinander in Konkurrenz. Wie stark sie sorbiert werden, hängt von ihrem Radius, ihrer Hydratationsenergie und ihrer Wertigkeit ab. Cäsium und Strontium sind häufig beide im Fallout enthalten. Ihr Konkurrenzverhalten an den hier untersuchten Bodenproben wurde daher betrachtet.

a) Untersuchung der Selektivität bei unterschiedlicher Vorbelegung

Die Vorbelegung der Proben mit unterschiedlichen Kationen kann einen Einfluß auf die Selektivität haben. So wurde z. B. beobachtet, daß die Selektivität eines Vermiculits für Lithium gegenüber Natrium mit zunehmender Natriumbelegung anstieg, während sie beim Montmorillonit zunächst konstant blieb und dann abnahm [Jas93]. Es sollte daher geklärt werden, ob bei den untersuchten Proben und den beiden Kationen (Cs^+ , Sr^{2+}) ein ähnlicher Zusammenhang besteht. Außer mit Cäsium und Strontium wurden die Proben mit Magnesium vorbelegt, da dieses leicht austauschbar ist. Untersucht wurden die mineralischen Fraktionen

der vier Böden, 1C bis 4C. Dazu wurden je 200 mg Probe je dreimal mit 10 ml einer 1-M Lösung von CsCl, SrCl₂ bzw. MgCl₂ versetzt, 24 h geschüttelt und am Ende mit destilliertem Wasser salzfrei gewaschen (Kontrolle der Leitfähigkeit). Die derart konditionierten Proben wurden mit einer Austauschlösung geschüttelt, die zu äquivalenten Teilen aus 0,01-M Cäsium- und Strontiumchlorid bestand. Nach einer Schütteldauer von sieben Tagen wurde die Aktivität des Cäsiums und des Strontiums im Überstand gemessen und die Gaponkoeffizienten gemäß Formel 2.25 berechnet.

Tabelle 3.30: Gaponkoeffizienten $K_{G_{Sr}^{Cs}}$ von Cäsium/Strontium an den Fraktionen 1C bis 4C bei unterschiedlicher Vorbelegung

	1C	2C	3C	4C
Mg-vorbelegt	41±1,2	70±2,3	52±0,7	50±1,2
Cs-vorbelegt	33±2,9	44±3,8	28±0,7	31±1,5
Sr-vorbelegt	44±1,1	62±2,7	46±0,6	48±1,2

Die Meßwerte zeigen, daß alle Proben eine höhere Affinität zum Cäsium als zum Strontium haben. Obwohl Strontium zweiwertig ist, wurde Cäsium bevorzugt gebunden. Dies läßt sich aus der Größe und der daraus resultierenden geringeren Ladungsdichte und Hydratationsenergie des Cäsiumkations im Vergleich zum Strontiumkation erklären ($r_{Cs} = 167$ pm, $r_{Sr} = 118$ pm). Die Hydratationsenergie des Cäsiums beträgt nur 314 kJ/mol, die des Strontiums 1425 kJ/mol (Tab. 2.30). Ferner ist Cäsium nur etwas größer als Kalium ($r = 133$ pm), so daß es sehr gut in die napfförmigen Vertiefungen der Sauerstofftetraeder der Tonminerale paßt [Jas93]. Aus diesem Grund kann die Bindung von Cäsium als spezifisch bezeichnet werden.

Nach Scheffer und Schachtschabel [Sch92] ist der relative Eintausch von Cäsium gegenüber NH₄⁺ in einen NH₄⁺-Smectit höher als der Eintausch von Strontium (vgl. Tabelle 3.31).

Tabelle 3.31: Größe, Polarisierbarkeit und Hydratationsenergie von Cäsium, Strontium, Calcium nach [Sch92]

	Cs ⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺
Ionenradius [pm]	167	118	100
Polarisierbarkeit [cm ³]	2,35	0,87	0,54
Hydratationsenergie [kJ/mol]	314	1425	1571
relativer Eintausch *	78	74	74

* in NH₄⁺-Smectit bei Mⁿ⁺/NH₄⁺ in der Gleichgewichtslösung von 1:1

Die Ergebnisse aus Tabelle 3.30 zeigen weiter, daß tatsächlich eine Abhängigkeit des Gaponkoeffizienten von der Vorbelegung zu erkennen ist. So ist der Gaponkoeffizient stets niedriger, wenn eine Probe mit Cäsium vorbelegt war. Probe 1C hat einen Gaponkoeffizienten von 41 bei Magnesiumvorbelegung, bei Strontiumvorbelegung beträgt er 44, aber nur 33 bei Cäsiumvorbelegung. Noch deutlicher ist dies an der Probe 2C mit Gaponkoeffizienten von 70 (Mg^{2+}), 62 (Sr^{2+}) sowie 44 (Cs^+) zu erkennen. Die Vorbelegung mit dem spezifisch sorbierten Element Cäsium hat die Selektivität nicht erhöht, sondern vielmehr gesenkt. Als Ursache hierfür kann die bereits erwähnte Schichtkontraktion einiger Tonminerale in Gegenwart hoher Cäsiumgehalte angenommen werden. Durch die Vorkonditionierung wurde soviel Cäsium sorbiert, daß einige Mineralschichten das zunächst eingesetzte inaktive Cäsium irreversibel fixiert haben. Im anschließenden Versuch stand deshalb nicht mehr die gleiche Anzahl an Austauschplätzen für das angebotene Radiocäsium aus der Mischlösung zur Verfügung. Daraufhin wurde die Schichtkontraktion in Gegenwart von Cäsium mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie untersucht. Die Ergebnisse bestätigten eine Schichtkontraktion und sind in Kap. 3.2.4.5 dargestellt. Magnesium und Strontium zeigen keinen solchen Effekt. Die Probe sorbiert Cäsium bevorzugt, unabhängig davon, mit welchem der zweiwertigen Elemente sie vorbelegt war, die Gaponkoeffizienten ändern sich kaum. Zur Vergleichbarkeit der weiteren Ansätze wurden daher in den folgenden Experimenten ausschließlich Proben verwendet, die mit Magnesium vorbelegt waren.

b) Bestimmung der Austauschisothermen

Durch graphische Darstellung der Gleichgewichtsanteile einer Ionensorte in der Lösung gegen deren Gleichgewichtsanteile am Austauscher werden Austauschisothermen erhalten. Unspezifische Austauschisothermen, die eine Gleichwertigkeit der betrachteten Ionen voraussetzen, lassen sich theoretisch berechnen. Der Vergleich von unspezifischer und experimentell erarbeiteter Austauschisotherme erlaubt Aussagen über den Selektivitätsverlauf einer Ionenart in Abhängigkeit von seiner Konzentration. Austauschisothermen wurden für die Feinböden und die OMK erstellt. Je 200 mg Probe wurden eingewogen, mit 10 ml Austauschlösung und Tracer (^{85}Sr , ^{134}Cs) versetzt und vier Tage geschüttelt. Die Austauschlösungen enthielten bei konstanter Gesamtkonzentration von 0,01 mol/l unterschiedliche Anteile an Cäsiumchlorid und Strontiumchlorid. Verwendet wurden Lösungen mit gestaffelten Äquivalentanteilen von 20 bis 80 % Cäsium bzw. Strontium sowie eine reine Cäsium- und eine reine Strontiumchloridlösung. Aus den gemessenen Cäsium- und Strontiumaktivitäten in der

Gleichgewichtslösung wurden nach den Formeln (2.22) und (2.23) die Cäsiumäquivalentanteile in der Gleichgewichtslösung E_{Cs} und am Austauscher \tilde{E}_{Cs} berechnet und die Ergebnisse in Form von Austauschisothermen dargestellt. Mit Hilfe von Gleichung (2.27) wurde die unspezifische Austauschisotherme für den Cäsium/Strontium-Austausch bei einer Konzentration von 0,01 mol/l berechnet und in das Diagramm eingefügt. Abb. 3.32 und 3.33 zeigen die Austauschisothermen von Cäsium an den Feinböden und den OMK. Die Meßwerte, aus denen diese Abbildungen erstellt wurden sowie eine vollständige Liste der Gaponkoeffizienten befinden sich im Anhang, Tabellen A.11, A.12.

Tabelle 3.32:

Theoretisch berechnete unspezifische Austauschisotherme des Cäsium/Strontium-Austausches bei einer Konzentration von 0,01 mol/l

E_{Cs}	$\tilde{E}_{Cs} 0,01N$
0,01	0,000711
0,1	0,007453
0,2	0,015809
0,3	0,025347
0,4	0,036491
0,5	0,049938
0,6	0,066932
0,7	0,090003
0,8	0,125491
0,9	0,197291
0,925	0,232301
0,95	0,287714
0,975	0,399690
1	1

Bei allen sechs Proben verlaufen die gemessenen Austauschisothermen weit oberhalb der unspezifischen Austauschisotherme. Das bedeutet, daß sowohl die Feinböden als auch ihre OMK eine höhere Affinität zum Cäsium als zum Strontium haben. Ursache für die höhere Eintauschstärke des einwertigen Cäsiums gegenüber dem zweiwertigen Strontium sind seine Größe und seine Hydratationsenergie (s.o.). Die Austauschisothermen verlaufen nahezu linear, mit steigender Konzentration in der Lösung nimmt auch sein Gehalt am Austauscher zu. Für alle Proben zeigt sich ein näherungsweise gleicher Verlauf.

Die Bevorzugung des Cäsiums ist in allen Fällen eindeutig. Selbst in Gegenwart eines deutlichen Strontiumüberschusses (80%) in der Austauschlösung wird Cäsium bevorzugt sorbiert.

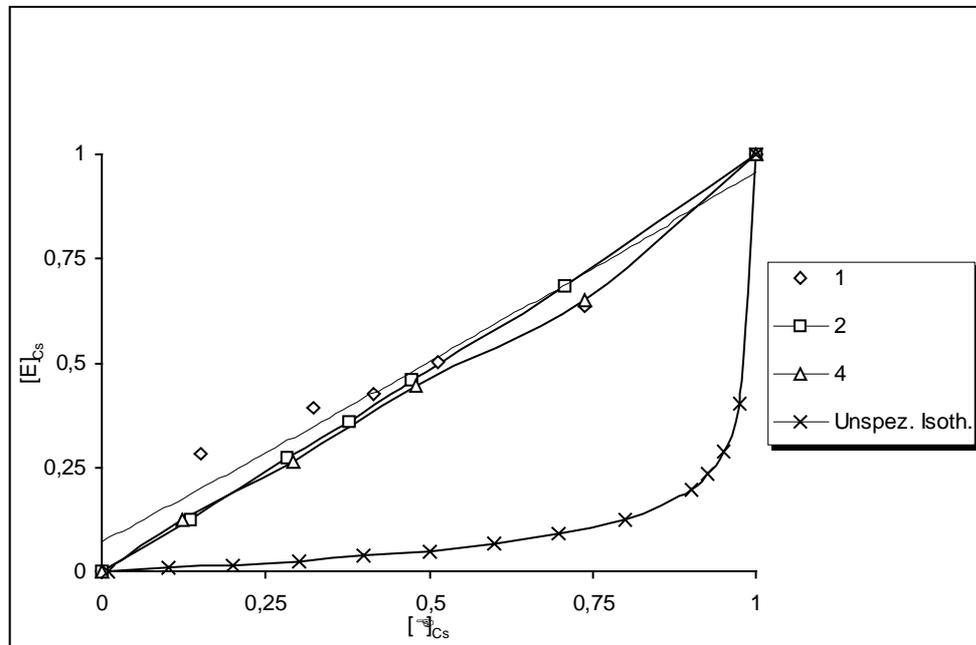


Abb. 3.32: Austauschisothermen der Cäsium/Strontium-Selektivität

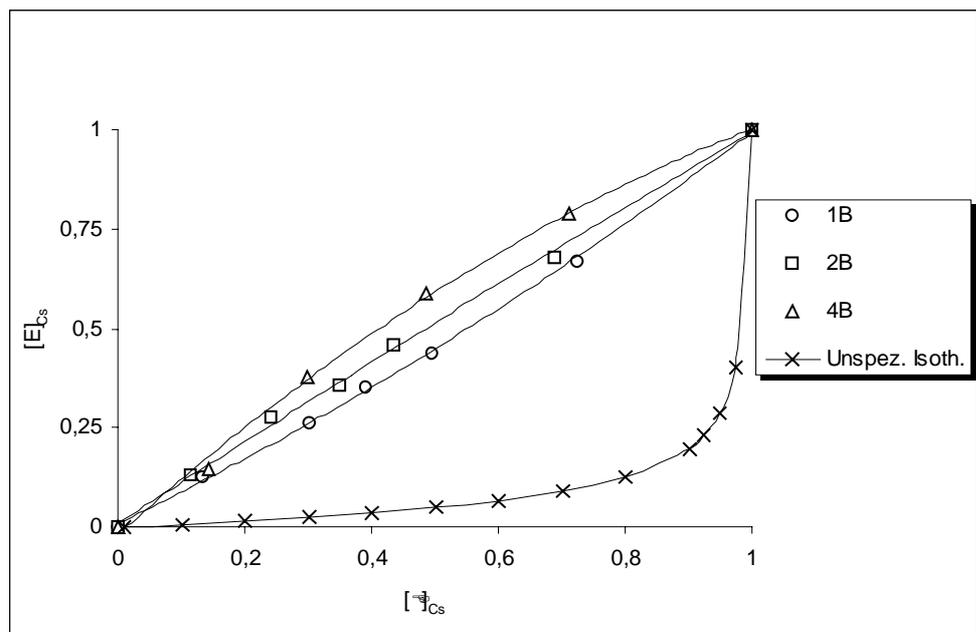


Abb. 3.33: Austauschisothermen der Cäsium/Strontium-Selektivität

3.2.4.5 Aufweitung der Zwischenschichten

Bei der Sorption von Cäsium wurde in mehreren Versuchen ein Verhalten beobachtet, das auf eine Schichtkontraktion hindeutete. So wurde beim Strontium eine beinahe vollständige Sättigung des Austauschers auch in Gegenwart hoher Salzkonzentrationen beobachtet, beim Cäsium jedoch nicht. Ferner war der Gaponkoeffizient einer mit Cäsium vorbelegten Probe niedriger als bei Belegung mit Strontium oder Magnesium. Zur Schichtkontraktion kommt es wegen der spezifischen Sorption des Cäsiums durch bestimmte Tonminerale (s.o.). Das Cäsiumkation kann sich aufgrund seiner Größe der negativen Ladung so stark nähern, daß es sehr fest an die Austauscheroberfläche gebunden wird. Bei der Einlagerung größerer Gehalte kollabieren die Mineralschichten an den Rändern, wodurch weiter innen liegende Sorptionsplätze blockiert werden und für eine Sorption nicht mehr zur Verfügung stehen.

Zur Überprüfung dieser Annahme wurden mehrere Proben der mineralischen Bodenkomponenten 1C, 2C und 4C mit unterschiedlich konzentrierten Cäsium- und Strontiumchloridlösungen konditioniert und ihre Basisabstände mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt. Tabelle 3.33 und 3.34 zeigen am Beispiel der mineralischen Fraktionen 1C und 2C den Einfluß der Ionenart und der Salzkonzentration auf die Basisabstände.

Tabelle 3.33: Basisabstände d_{001} bei Cäsiumbelegung in Abhängigkeit von der Salzkonzentration in der Austauschlösung

Probe, Cäsiumkonzentration	d_{001} [nm]		
1C 10^{-5} mol/l	0,717	1,018	1,405
1C 10^{-4} mol/l	0,713	1,014	1,398
1C 10^{-3} mol/l	0,717	1,018	1,385
1C 10^{-2} mol/l	0,715	1,011	
1C 10^{-1} mol/l	0,717	1,018	
2C 10^{-5} mol/l	0,715		1,398
2C 10^{-4} mol/l	0,722		1,398
2C 10^{-3} mol/l	0,715		1,412
2C 10^{-2} mol/l	0,717		1,209
2C 10^{-1} mol/l	0,722		1,214

Tabelle 3.34: Basisabstände d_{001} bei Strontiumbelegung in Abhängigkeit von der Salzkonzentration in der Austauschlösung

Probe, Strontiumkonzentration	d_{001} [nm]		
1C 10^{-4} mol/l	0,717	1,105	1,405
1C 10^{-3} mol/l	0,715	1,109	1,398
1C 10^{-2} mol/l	0,715	1,105	1,372
1C 10^{-1} mol/l	0,717	1,097	1,405
2C 10^{-4} mol/l	0,715		1,398
2C 10^{-3} mol/l	0,713		1,405
2C 10^{-2} mol/l	0,715	1,277	
2C 10^{-1} mol/l	0,717	1,240	

In Gegenwart hoher Cäsiumchloridkonzentrationen ist eine Schichtkontraktion der Minerale an der Verkleinerung der Basisabstände zu erkennen. Der Vermiculit in der Probe 1C (Schichtabstand 1,4 nm bei 10^{-5} bis 10^{-3} mol/l Cs^+) kontrahiert auf den Schichtabstand des Illits (1,0 nm) bei 10^{-2} und 10^{-1} mol/l. In Probe 2C kontrahiert der Smectit von 1,4 nm auf 1,2 nm bei hohen Cäsiumkonzentrationen. Die 0,7 nm-Peaks stammen vom Kaolinit, dessen Struktur durch die hohen Salzkonzentrationen jedoch nicht beeinflusst wird.

Bei Strontiumbelegung treten in der Probe 1C Reflexe bei 1,1 und bei 1,4 nm auf, welche vom Illit bzw. vom Vermiculit stammen (sowie der Kaolinitpeak bei 0,7 nm). Die Veränderung der Konzentration hat keinen Einfluß auf die Basisabstände. Probe 2C zeigt einen 1,4 nm-Peak von Smectit bei 10^{-4} und 10^{-3} mol/l Sr^{2+} . Dieser sinkt bis auf 1,24 nm bei 10^{-1} mol/l Sr^{2+} . Auch in dieser Probe findet eine leichte Schichtkontraktion statt, jedoch weniger ausgeprägt als bei Cäsiumbelegung. Ursache hierfür ist die größere Hydrathülle des Strontiums. Cäsium wird aufgrund seiner geringen Hydratationsenergie leichter dehydratisiert, so daß die Mineralschichten bei Cäsiumeinlagerung stärker kontrahieren können als bei Strontiumbelegung.

3.2.4.6 Die Sorption von Calcium

Der durchschnittliche Calciumgehalt von Böden liegt zwischen 0,1 und 1,2 %. Calcium ist damit ein häufiges Element. Außer dem natürlichen Vorkommen in Mineralen gelangen größere Calciummengen durch Düngung in den Boden. Radioaktives Calcium, das in Form des langlebigen ^{41}Ca als Aktivierungsprodukt in Böden eingetragen werden kann, trägt nur in geringen Mengen zum Calciuminventar bei. Die meisten calciumhaltigen Minerale sind leicht verwitterbar und daher leicht löslich. Ein Großteil des in Böden vorkommenden Calciums liegt

deshalb in austauschbarer Form vor. Chemisch ist Calcium dem Strontium sehr ähnlich. Es tritt deshalb mit diesem in Konkurrenz, wobei der relative Eintausch beider Kationen an Smectiten vergleichbar ist (vgl. Tabelle 3.31). Dort wurde allerdings nur der jeweilige Eintausch von Calcium bzw. Strontium gegenüber Ammonium beschrieben. In direkten Konkurrenzexperimenten beobachteten Lefèvre *et al.* [Lef96] Selektivitätskoeffizienten um 1,05 für den Strontium-Calcium-Austausch an mechanischen Gemischen aus Silikagel, Calcit, Kaolinit und Smectit. Wegen der komplexeren Zusammensetzung von Böden könnten möglicherweise veränderte Affinitäten gegenüber den beiden konkurrierenden Kationen auftreten. Deshalb wurden Konkurrenzexperimente mit Calcium und Strontium an allen vier Feinböden und an ihren organo-mineralischen Komponenten durchgeführt. Als Tracer wurde der β -Strahler ^{45}Ca verwendet. Da sich dieser nicht am NaI-Szintillationsdetektor messen läßt, sondern über Liquid Scintillation Counting (LSC) nachgewiesen wird, mußte zunächst ein geeignetes Meßverfahren für ^{45}Ca erarbeitet werden³⁷ (s.u.).

Für LSC-Messungen wird die radioaktive Probe mit einem Liquid Scintillation Cocktail gemischt. Dieser Cocktail enthält ein geeignetes organisches Lösungsmittel und eine fluoreszierende Substanz, den Szintillator. Die ionisierende Strahlung der radioaktiven Probe regt die Moleküle des Lösungsmittels an, die ihre Anregungsenergie auf den Szintillator übertragen. Der Szintillator wird dadurch zur Emission von Photonen angeregt, die mit Hilfe eines Photomultipliers verstärkt und sichtbar gemacht werden.

Für ^{45}Ca war es zunächst notwendig, einen geeigneten Cocktail zu finden. Störungen waren vor allem durch das Chlorid aus der Trägerlösung zu erwarten, da Halogene durch ihre Tendenz, leicht Elektronen aufzunehmen, chemische Quencheffekte verursachen³⁸. Problematisch waren auch die hohen Konzentrationen der verwendeten Trägerlösungen, die jedoch wegen der hohen KAK der Proben nötig waren. Generell ist eine hohe Salzfracht in der Lösung wegen möglicher Fällungsreaktionen mit dem Cocktail ungünstig. Ferner mußten Störungen durch weitere Elemente aus dem Boden berücksichtigt werden, die während des

³⁷ Betastrahlung entsteht durch die Umwandlung eines Neutrons in ein Proton, ein Elektron und ein nahezu materielloses Antineutrino. Das Elektron wird als β^- -Teilchen (β^- -Strahlung tritt nur bei künstlichen radioaktiven Elementen auf) aus dem Atomkern emittiert. In diesem Prozeß wird eine bestimmte Energiemenge freigesetzt. Ein Teil dieser Energie wird auf das Elektron übertragen, ein anderer Teil auf das Antineutrino. Da bei jedem Zerfallsprozeß eine unterschiedliche Energiemenge auf das Elektron übertragen wird, wird bei der β^- -Strahlung ein kontinuierliches Spektrum abgestrahlt, dessen Maximalenergie der gesamten bei der Kernumwandlung freigesetzten Energiemenge entspricht.

³⁸ Quencheffekte sind spektrale Störungen wie Färbung, Streuung oder Ausfällung, die zu einer Verminderung der Photonenausbeute und damit einer Verschiebung des Spektrums nach niedrigeren Energien führen. Zur Korrektur dieses Effektes müssen vor Beginn der eigentlichen Messung Kalibrationskurven mit Blindlösungen erstellt werden, die alle störenden Substanzen außer der Probe selber enthalten.

Schütteln in die Trägerlösung gelangen. Vor allem das in Böden häufige ^{40}K kann die Messung beeinflussen.

Die Produkte Ultima Gold LLT, Ultima Gold XR, Wallace Trisafe und Aquasafe 300 Plus wurden auf ihre Calciumverträglichkeit getestet. Als geeigneter Cocktail erwies sich lediglich Ultima Gold LLT. Dieser Cocktail war in der Lage, selbst Lösungen mit einer hohen Salzfracht (bis zu 5 ml 0,1-M Calciumchloridlösung auf 10 ml Cocktail) ohne Trübung aufzunehmen. Zur Erfassung der beschriebenen Quencheffekte wurden für jede Probe mitlaufende Referenzproben gemessen. Diese enthielten jeweils die gleichen Bestandteile wie die Probe (also Boden und entsprechend konzentrierte Trägerlösung), jedoch ohne den radioaktiven Tracer. Der Tracer wurde erst direkt vor der Messung zugegeben und die Ergebnisse als Bezugswerte für die Ausgangsaktivität genommen. Vor Beginn der Konkurrenzexperimente erfolgte die Bestimmung der Verteilungskoeffizienten des Calciums an den Proben 1, 2 und 4 in Batch-Versuchen. Dazu wurden die Proben mit 10 ml 0,01-M Calciumchloridlösung und ^{45}Ca versetzt und vier Tage geschüttelt. Nach dem Zentrifugieren wurde je 1 ml des Überstandes mit 10 ml Ultima Gold LLT gemischt und vor der Messung noch ca. eine Stunde im Dunkeln stehen gelassen, damit die durch das Tageslicht verursachte Anregung des Szintillators abklingen konnte. Die Messung erfolgte im Betarack Liquid Scintillation Counter.

Tabelle 3.35: R_d -Werte der Calcium- und Strontiumsorption für Feinböden und OMK in 0,01-M Trägerlösung

Probe	1	2	4
$R_d \text{ Ca [ml/g]}$	$2,6 \pm 0,7$	$22,6 \pm 0,7$	$14,8 \pm 0,3$
$R_d \text{ Sr [ml/g]}$	$4,2 \pm 1,8$	$12,9 \pm 0,9$	$13,8 \pm 3,0$

Wie bei Cäsium und Strontium korrelieren die R_d -Werte mit der KAK der Proben. Diese Verteilungskoeffizienten sind mit denen des ebenfalls zweiwertigen Strontium vergleichbar. So betrug der R_d -Wert der Probe 1 in 0,01-M Salzlösung für Calcium 2,6 ml/g und für Strontium 4,2 ml/g, bei Probe 4 14,8 ml/g (Ca) gegenüber 13,8 ml/g (Sr). Probe 2 hatte mit 22,6 ml/g einen höheren Verteilungskoeffizienten für Calcium als für Strontium (12,9 ml/g). Diese Werte deuten bereits darauf hin, daß die hier untersuchten Böden für beide Kationen ähnliche Affinitäten besitzen. Um dies zu bestätigen, wurden in anschließenden Experimenten die Selektivitätskoeffizienten für das gleichwertige Ionenpaar $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ ermittelt.

3.2.4.7 Selektivität der Proben gegenüber Calcium und Strontium

Calcium ist mit einem Ionenradius von 100 pm kleiner als Strontium (118 pm) und hat deshalb eine etwas höhere Hydratationsenergie ($H_{Ca} = 1571$ kJ/mol, $H_{Sr} = 1425$ kJ/mol, vgl. Tabelle 3.31). Es ist daher zu erwarten, daß Calcium etwas schlechter eingetauscht wird als Strontium, die Unterschiede sollten jedoch wesentlich geringer sein als beim Ionenpaar Cäsium/Strontium. Die Feinböden unterscheiden sich im Mineralbestand sowohl quantitativ als auch qualitativ. Diese Unterschiede beeinflussen möglicherweise die Selektivität gegenüber Calcium bzw. Strontium. Ferner könnten die Feinböden ein anderes Verhalten als ihre Tonfraktion zeigen, vor allem bei Böden mit geringem Tonanteil. Daher wurden die Selektivitätskoeffizienten für die Feinböden und für ihre organo-mineralischen Komponenten ermittelt. Analog wie bei der Bestimmung der Cs/Sr-Selektivität wurden magnesiumbelegte Proben mit 0,01-M Austauschlösungen verwendet, die zu gleichen Teilen aus Strontium- und Calciumchlorid bestanden. Als Tracer wurden ^{85}Sr und ^{45}Ca eingesetzt. Die Aktivität des ^{85}Sr wurde wie üblich γ -spektrometrisch ermittelt.

Zur Berechnung der Selektivitätskoeffizienten nach Gapon wurde Gleichung (3.5) als spezielle Form der Gleichung (2.26) verwendet.

$$K_{G\text{Sr}}^{\text{Ca}} = \frac{m_{\text{Ca}} \cdot \sqrt{a_{\text{Sr}}}}{m_{\text{Sr}} \cdot \sqrt{a_{\text{Ca}}}} \quad (3.5)$$

$m_{\text{Ca}, \text{Sr}}$: am Austauscher gebundenes Calcium bzw. Strontium in mmol/kg

$a_{\text{Ca}, \text{Sr}}$: Aktivitäten der Kationen in der Gleichgewichtslösung nach Gleichung (2.19)

Für den Gaponkoeffizienten $K_{G\text{Ca}}^{\text{Sr}}$ gilt die analoge Gleichung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.36 aufgeführt.

Tabelle 3.36: Gaponkoeffizienten K_{GSr}^{Ca} und K_{GCa}^{Sr} an den Feinböden und den OMK in 0,01-M Austauschlösung ($SrCl_2 : CaCl_2 = 1:1$)

Probe	K_{GSr}^{Ca}	K_{GCa}^{Sr}
1	2,1±0,5	0,5±0,1
1B	0,26±0,1	4,6±2,4
2	0,35±0,1	3,1±1,3
2B	0,21±0,04	5,0±0,9
3	0,2±0,06	5,7±2,1
3B	0,27±0,05	3,8±0,7
4	0,7±0,1	1,6±0,3
4B	0,14±0,07	8,3±4,2

Es fällt zunächst auf, daß die Selektivitätskoeffizienten von Strontium bei allen untersuchten Proben - außer Probe 1 - größer als eins waren, sie bewegten sich zwischen 1,6 (Probe 4) und 8,3 (Probe 4B). Strontium wird also gegenüber Calcium leichter eingetauscht. Allerdings waren die Gaponkoeffizienten nicht deutlich größer als eins, d.h. die Proben zeigten keine ausgeprägte Affinität für eines der beiden Kationen, wie es beim Cäsium der Fall war. Unterschiede wurden zwischen den einzelnen Proben beobachtet. So zeigte die Probe 4 (Schwarzerde Etzdorf) mit 1,6 einen relativ niedrigen Gaponkoeffizienten für Strontium. Die organo-mineralische Komponente wies mit 8,3 eine deutlich höhere Affinität für Strontium auf, was vermutlich auf die Anreicherung der organischen Substanz in dieser Fraktion zurückzuführen ist. Die Proben 1B, 2, 2B, 3 und 3B unterschieden sich in ihren Selektivitätskoeffizienten kaum. Die Ergebnisse entsprechen der oben getroffenen Annahme aufgrund von Radien und Hydratationsenergien.

Lediglich Boden 1 zeigte eine höhere Selektivität gegenüber Calcium, während seine organo-mineralische Komponente Strontium bevorzugt eintauschte. Dieser kolluviale Boden enthält große Mengen Sand (62,2%) und Schluff (28,5%). Sein Tonanteil hat daher nur einen geringen Einfluß auf die Eigenschaften. Offenbar wird Calcium in den gröberen Fraktionen bevorzugt gebunden. Ähnliche Beobachtungen machten Baston *et. al.* [Bas92]. Die Sorption von Calcium war an Proben mit hohen Sandgehalten teilweise höher als an solchen mit geringen Sandgehalten. Als mögliche Ursache kann die Fällung schwerlöslicher Calciumverbindungen genannt werden, die sich auf den Tonmineralen bilden und die Poren verstopfen.

Am Beispiel der Probe 4C wurde eine Austauschisotherme für den Calcium-Strontium-Austausch erstellt. Dazu wurden die magnesiumbelegten Proben mit 0,01-M Austauschlösungen (Sr/Ca-Verhältnis 20:80, 40:60, 50:50, 60:40, 80:20) versetzt und geschüttelt. Die Austauschisothermen für Ca/Sr bzw. Sr/Ca sind in Abb. 3.34 gemeinsam mit der unspezifischen Austauschisotherme dargestellt, die Meßwerte befinden sich im Anhang, Tab. A.13.

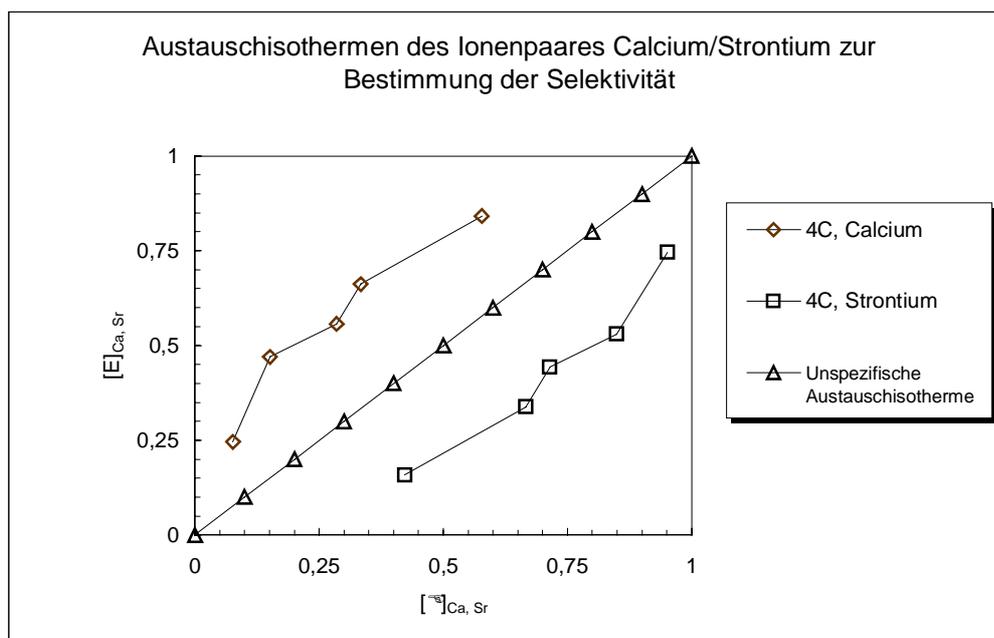


Abb. 3.34: Konkurrenzverhalten des Ionenpaares Calcium/Strontium

Die Isotherme für den unspezifischen Austausch entspricht der diagonalen Geraden. Die Austauschisotherme von Calcium verläuft unterhalb, die von Strontium oberhalb der unspezifischen Isotherme. Damit zeigt sich wiederum die leicht erhöhte Selektivität der Probe gegenüber Strontium. Zur Vervollständigung sind in Tabelle 3.37 die Gaponkoeffizienten für beide Kationen aufgeführt.

Tabelle 3.37: Gaponkoeffizienten K_{GSr}^{Ca} und K_{GCa}^{Sr} der Probe 4C bei unterschiedlich konzentrierten Austauschlösungen

CaCl ₂ -Gehalt in der Austauschlösung	K_{GSr}^{Ca}	K_{GCa}^{Sr}
20%	0,15±0,05	7,3±2,7
40%	0,23±0,04	4,4±0,8
50%	0,45±0,03	2,2±0,2
60%	0,36±0,07	2,8±0,6
80%	0,60±0,05	1,7±0,2

Die Gaponkoeffizienten zeigen eine Abhängigkeit von der Kationenkonzentration. In Gegenwart geringer Calciumgehalte ist der Gaponkoeffizient von Calcium K_{GSr}^{Ca} niedriger als in Gegenwart hoher Calciumgehalte. Er steigt von 0,15 bei 20% $CaCl_2$ auf 0,6 bei 80% $CaCl_2$ in der Lösung. Gleichzeitig sinkt der Gaponkoeffizient von Strontium, K_{GCa}^{Sr} , von 7,3 bei 20% $CaCl_2$ auf 1,7 bei 80% $CaCl_2$. Die Affinität des Austauschers ist somit für Strontium stets etwas höher als für Calcium, sinkt aber mit abnehmender Strontiumkonzentration in der Lösung.

3.2.5 Sorptionsverhalten synthetischer OMK gegenüber Cäsium und Iod

Synthetische OMK aus mineralischen Bodenkomponenten und organischer Bodensubstanz wurden wie in Kapitel 3.1.5 beschrieben dargestellt. Ihre Eigenschaften wurden dort bereits teilweise diskutiert. Das Sorptionsverhalten ihrer mineralischen Komponenten ist eingehend untersucht worden. Nun ist es von Interesse, wieweit die Modifizierung mit organischer Bodensubstanz die Sorptionseigenschaften beeinflusst. Daher wurden Sorptionsexperimente mit Cäsium und mit Iod an synthetischen OMK durchgeführt. Tabelle 3.38 und 3.39 zeigen die R_d -Werte der beiden Elemente, wobei jeweils die R_d -Werte der mineralischen Komponente (C) sowie der natürlichen OMK (B) zum Vergleich gegenüber gestellt sind.

Tabelle 3.38: Verteilungskoeffizienten [ml/g] der Cäsiumsorption an synthetischen OMK (B_{synth}) und natürlichen OMK (B_{nat}) und an mineralischen Komponenten (C) in 0,01 M CsCl

R_d	B_{synth}	B_{nat}	C
Boden 1	16,5±0,6	35,6±0,3	39,5±0,9
Boden 2	43,0±1,7	92,8±0,9	97,4±0,7
Boden 3	23,4±0,5	51,1±1,0	56,3±1,6
Boden 4	21,9±0,9	44,4±1,9	56,4±0,2

Die Verteilungskoeffizienten der synthetischen OMK unterscheiden sich deutlich von denen der natürlichen OMK und der mineralischen Komponenten. Bei allen vier Proben sind sie erheblich niedriger, die synthetischen OMK sorbieren demnach weniger Cäsium. Zum einen kann dies an den Unterschieden in der organischen Substanz liegen. Da der größte Teil des Cäsiums jedoch an den Tonmineralen gebunden wird (vgl. Kap. 3.2.4.2), müssen noch andere Faktoren einen Einfluß haben. Offenbar hat die Behandlung der mineralischen Komponente mit organischer Substanz die Oberfläche der Tonminerale verändert. Möglicherweise ist ein Teil der negativ geladenen Austauschplätze mit organischer Substanz blockiert. Zum anderen

können Oberflächenveränderungen während der Behandlung der Proben im Rotationsverdampfer entstanden sein, da bei starkem Unterdruck gearbeitet wurde (bis 30 mbar).

Tabelle 3.39: Verteilungskoeffizienten [ml/g] der Iodadsorption an synthetischen OMK (B_{synth}) und natürlichen OMK (B_{nat}) und an mineralischen Komponenten (C) in synthetischem Bodenwasser

	B_{synth}	B_{nat}	C
1	4,5±0,8	6,3±2,2	0,8±0,1
2	3,8±0,9	3,5±0,7	-
3	3,7±1,3	11,7±1,3	-
4	6,1±1,6	17,2±1,5	8,0±1,1

Für die Iodadsorption zeigen die Verteilungskoeffizienten der synthetischen und natürlichen OMK bei den Proben des Bölkendorfer Bodens (1) und des Golzower Bodens (2) keine signifikanten Unterschiede. Die Proben der Böden Querfurt (3) und Etzdorf sind dagegen nicht vergleichbar. Synthetische OMK sorbieren weniger Iod (3B, 4B) bzw. ebenso viel (1B, 2B). Da Iod überwiegend an der organischen Substanz gebunden wird, ist vor allem deren unterschiedliche Zusammensetzung Ursache für das veränderte Sorptionsverhalten.

Insgesamt bestätigen die Ergebnisse aus den Sorptionsexperimenten das schon in Kapitel 3.1.5 beobachtete unterschiedliche Verhalten der künstlichen und natürlichen OMK.

3.2.6 Desorption

Da die meisten Sorptionsreaktionen Gleichgewichtsreaktionen sind, ist die Radionuklidadsorption häufig reversibel. Gerade in Gegenwart hoher Salzkonzentrationen oder bei starken Niederschlägen muß damit gerechnet werden, daß die sorbierten Nuklide teilweise wieder desorbiert werden. Zur vollständigen Beschreibung des Sorptions- und Migrationsverhaltens einer Spezies muß daher außer der Sorptionsreaktion eines Nuklides auch seine Desorptionsreaktion untersucht werden. Diese wurde mit mehreren Proben für die Elemente Iod, Cäsium und Strontium durchgeführt.

Dazu wurden die Proben im Anschluß an die Sorptionsversuche zentrifugiert, der Überstand dekantiert und der Rückstand mit neuen inaktiven Lösungen versetzt. Das Masse:Volumen-Verhältnis war mit 1:50 ebenso hoch wie bei Sorptionsexperimenten. Nach einer Schütteldauer von maximal einem Monat wurde wie bei den Sorptionsexperimenten die Aktivität im Überstand gemessen und Verteilungskoeffizienten der Desorption berechnet, wobei die nach

dem Sorptionsschritt und dem Dekantieren verbliebene Restaktivität im Flüssigkeitsrückstand berücksichtigt wurde.

Wie die Sorption läßt sich die Desorption ebenfalls mit Hilfe von Verteilungskoeffizienten beschreiben (Gleichung 2.9). Anschaulicher sind jedoch Angaben in Prozent. Die Berechnung erfolgte nach der Formel:

$$\% \text{ desorbiert} = \frac{A_{1,\text{des}} \cdot (V + \Delta V) - A_1 \cdot \Delta V}{A_0 \cdot V - A_1 \cdot V} \cdot 100 \quad (3.6)$$

A_0 : Ausgangsaktivität [Bq]

A_1 : Aktivität der Lösung nach Inkubation [Bq]

$A_{1,\text{des}}$: Aktivität der Lösung nach der Desorption [Bq]

V : Volumen [ml]

ΔV : nach dem Dekantieren verbleibendes Restvolumen [ml]

a) Desorption von Iod

Untersuchungen von Muramatsu *et al.* [Mur90] zeigten, daß an Böden sorbiertes Iod nur sehr selektiv desorbiert wurde. In Gegenwart von reinem dest. Wasser, Dünger (1%-Lsg.) oder 1% Ammoniumacetat war die Desorption gering. Einmolare Natronlauge desorbiert Iod fast vollständig, was auf das Lösen organischer Substanz bei hohen pH-Werten zurückzuführen ist. Auch 1,3% Kaliumiodidlösung ist aufgrund des Isotopenaustausches und der Iodlöslichkeit als KI^*I_2 ein gutes Desorbens. Die von Bors *et al.* [Bor92b] beobachtete Ioddesorption an HDPy-Bentonit kann nicht mit der Desorption von Iod an Bodenproben verglichen werden, da die belegten Bentonite zum einen mehr Iod sorbieren, zum anderen die Sorptionsmechanismen und damit die Bindung verschieden sind.

In eigenen Experimenten wurde synthetisches Bodenwasser als Desorbens für Iod verwendet. Dadurch wurden die natürlichen Bedingungen besser repräsentiert als in Desorptionsexperimenten mit inaktiven Iodlösungen oder Natronlauge, die in natürlichen Systemen normalerweise nicht auftreten. Da die IodSORPTION an sterilen Proben relativ gering war, ließ sich unter diesen Bedingungen keine Desorption messen. Die Aktivität der verbleibenden Restlösung war so hoch, daß die Aktivität von eventuell desorbiertem Iod im Rauschen unterging.

b) Desorption von Cäsium und Strontium

Zur Desorption von Cäsium und Strontium wurden folgende Lösungen verwendet: destilliertes Wasser bei pH 2, pH 7 und pH 10; 1-M CaCl_2 , 10^{-1} -M, 1-M SrCl_2 (für Cs-Desorption); 10^{-1} -M und 10^{-2} -M CsCl (für Sr-Desorption). Tabelle 3.40 zeigt an einigen Beispielen die Verteilungskoeffizienten und die prozentuale Desorption verschiedener Proben.

Tabelle 3.40: Desorptionsverhalten Cs- bzw. Sr-belegter OMK in Gegenwart verschiedener Desorbentien. Angabe der prozentualen Desorption und der $R_{d,sorb}$ -Werte; für die Sorptionsreaktion wurde 0,01-M CsCl - bzw. SrCl_2 -Elektrolytlösung verwendet

Probe	sorbiertes Element	Desorbens	%-desorbiert*	$R_{d,sorb}$ [ml/g]	$R_{d,desorb}$ [ml/g]
1B	Cs	CaCl_2 1M	85±2	27,4±1,3	30,1±1,9
2B	Cs	CaCl_2 1M	62±1	88,5±2,0	68,5±2,5
1B	Cs	SrCl_2 1M	51±3	35,5±0,3	19,7±2,8
2B	Cs	SrCl_2 1M	48±2	92,8±0,9	55,0±3,3
3B	Cs	SrCl_2 1M	42±1	51,1±1,0	66,5±3,2
4B	Cs	SrCl_2 1M	46±1	44,4±1,9	54,4±2,5
3B	Cs	dest. Wasser pH 7	14±0,5	48,7±1,6	23,4±0,9
4B	Cs	dest. Wasser pH 2	40±1	39,0±1,8	24,6±2,0
1B	Sr	CaCl_2 1M	90±2	24,0±0,7	15,2±1,0
2B	Sr	CaCl_2 10^{-1} M	90±5	32,3±1,8	24,0±2,6
4B	Sr	CsCl 10^{-2} M	93±4	34,3±2,2	39,0±3,7

Die Verteilungskoeffizienten der Sorption und der Desorption sind nur bedingt vergleichbar. So sind die $R_{d,desorb}$ -Werte teilweise höher, teilweise niedriger als die $R_{d,sorb}$ -Werte. Dies kann auf die unterschiedliche Zusammensetzung und Salzkonzentration der Desorptionslösungen zurückgeführt werden. Die Verteilungskoeffizienten erlauben unter diesen Bedingungen keinen direkten Vergleich des Desorptionsverhaltens der einzelnen Proben. Eine bessere Beschreibung ist mit Hilfe der prozentualen Desorption möglich, die die relativ desorbierten Mengen abgibt.

Bei Verwendung der hier eingesetzten Desorbentien ist sowohl die Cäsium- als auch die Strontiumsorption partiell reversibel. Die Höhe der Desorption hängt von der Zusammensetzung der Lösung ab. So wird etwas mehr Cäsium desorbiert, wenn statt 1-M Strontiumchlorid 1-M Calciumchlorid verwendet wird. In Gegenwart von 1-M Strontiumchlorid werden 42 bis 51 % des sorbierten Cäsiums wieder desorbiert, in Gegenwart von Calciumchlorid sind es 62 bzw. 85 %. In Gegenwart von 10^{-1} -M SrCl_2 war keine Cäsiumdesorption nachweisbar

In destilliertem Wasser ist die Desorption bei pH 7 mit 14 % gering, bei pH 2 mit 40 % deutlich höher. Vermutlich wird ein Teil des Cäsiums bei diesem pH-Wert gegen Protonen ausgetauscht.

Strontium wird im Vergleich zu Cäsium wesentlich leichter desorbiert, was auf seine schwächere Bindung zurückzuführen ist. Die Höhe der Desorption ist unabhängig von der Zusammensetzung der Lösung. So wird in 1-M Calciumchlorid, in 10^{-1} -M und in 10^{-2} -M Cäsiumchlorid mit ca. 90 % fast das gesamte sorbierte Strontium desorbiert.

Außerdem wurden Desorptionsexperimente an Cäsium- und Strontium-belegten Proben mit 0,1-M Zitronensäure als Desorbens durchgeführt. Die Desorption war an allen Proben so schwach, daß die gemessene Aktivität unterhalb der Nachweisgrenze lag.

Strontium wird relativ leicht desorbiert und ist damit im Boden mobiler als Cäsium, das sehr fest gebunden ist und erst bei hohen Salzkonzentrationen wieder desorbiert wird. Eine Cäsiumdesorption ist daher nur in Böden mit hohem Salzgehalt zu erwarten oder bei Kaliummangel aufgrund Kaliumentzuges durch die Pflanzen. Desorption kann ebenfalls als Folge zu starker Kaliumdüngung auftreten. Diese wird nach nuklearen Immissionen in Böden angewandt, um die Pflanzenaufnahme von ^{134}Cs und ^{137}Cs und damit dessen Transfer zum Menschen zu senken. Bei Überdüngung wird jedoch der durch den Boden fixierte Anteil des Cäsiums wieder desorbiert. Diese Freisetzung wirkt dem Verdünnungseffekt des Düngers entgegen [Mau95].

3.2.7 Sorption an Teilchen $< 0,2 \mu\text{m}$ in der Bodenlösung

In natürlichen Sediment/Grundwasser-Systemen bilden einige Radionuklide Kolloide bzw. können an Kolloide angelagert werden. Je nachdem, ob die Elemente selber Kolloide bilden (z.B. Hydroxide), oder an anderen Kolloiden sorbiert werden (z.B. an Kieselsäure) wird zwischen Eigenkolloiden und Fremdkolloiden unterschieden [Lie86].

Unter den bei der Zentrifugation von Proben aus Batch-Versuchen üblichen hohen Beschleunigungen von 20.000 g werden auch kolloidale Radionuklide in den Bodensatz gedrückt. Die im Überstand verbleibende Aktivität wird dadurch verringert und die berechneten R_d -Werte werden zu hoch, da die Nuklide unter natürlichen Bedingungen mobil bleiben würden. Deshalb wurde an mehreren Proben das Auftreten von Kolloiden mit den Elementen Cäsium, Strontium und Iod untersucht.

Es wurden Batch-Versuche der Proben 1, 1B, 4 und 4B mit 10^{-2} -M CsCl bzw. SrCl₂-Lösungen angesetzt und markiert. Die Cäsiumreihe wurde zusätzlich mit ¹²⁵I dotiert (Doppelmarkierung).

Nach einer Schüttelzeit von vier Tagen wurden die Proben zunächst bei 2.200 g zentrifugiert, anschließend ein Teil des Überstandes direkt gemessen und ein Teil durch ein Membranfilter mit dem Porendurchmesser 0,2 µm gedrückt. Abschließend wurden die Proben nochmals bei 20.000 g zentrifugiert (Tabelle 3.41).

Tabelle 3.41: R_d-Werte [ml/g] der Iod-, Cäsium- und Strontiumsorption an den Proben 1, 1B, 4 und 4B mit und ohne Filtration durch ein Filter der Porengröße 0,2 µm sowie nach Zentrifugation bei 20.000 g

Probe	2.200 g unfiltriert	2.200 g, filtriert durch 0,2 µm Porengröße	20.000 g unfiltriert
1 Iod	15,3±0,4	16,0±2,4	19,3±1,6
1B Iod	20,9±0,2	18,8±0,1	24,0±1,8
4 Iod	26,2±2,2	27,5±1,6	28,5±0,9
4B Iod	23,3±2,9	20,7±0,4	24,5±4,1
1 Cäsium	5,1±0,2	2,0±0,4	4,2±0,3
1B Cäsium	34,7±0,7	31,9±1,4	34,5±0,7
4 Cäsium	13,7±0,7	9,3±0,6	11,1±0,9
4B Cäsium	49,0±0,2	44,2±5,5	48,2±1,9
1 Strontium	3,7±0,1	4,9±0,3	12,7±0,1
1B Strontium	23,0±0,2	24,1±0,3	35±2,2
4 Strontium	11,0±0,9	13,1±0,02	23,9±0,9
4B Strontium	35,1±0,8	41,1±1,8	55,4±2,0

Die R_d-Werte der einzelnen Nuklide vor und nach der Filtration sind bei allen Proben weitestgehend gleich. Sorption findet also überwiegend an größeren Teilchen statt, die bei 2.200 g bereits sedimentiert sind bzw. an feinen Teilchen mit einem Durchmesser von weniger als 0,2 µm.

Zentrifugation bei 20.000 g hat auf die R_d-Werte von Iod und Cäsium keinen Einfluß, jedoch auf die des Strontiums. Die Verteilungskoeffizienten steigen an, d. h. durch die höheren g-Zahlen wurden Teilchen zu Boden gedrückt, die bei 2.200 g noch nicht sedimentiert waren. Ein Teil des Strontiums wird demnach an leichteren (= feineren) Teilchen sorbiert als die beiden anderen Nuklide. Die kolloide Bindung des Strontiums kann als weiterer Faktor für die Mobilität dieses Elementes im Boden gewertet werden.

3.3 Bestimmung der Oberflächenladung

Böden besitzen eine Schichtladung, die sich aus einem permanenten Teil und einem pH-abhängigen Teil zusammensetzt. Die permanente Schichtladung entsteht durch isomorphen Ersatz von Kationen in den Tonmineralen. Der pH-abhängige Anteil wird überwiegend durch protonierbare Gruppen vom Typ]-OH verursacht, z.B. Si-OH, Al-OH, Fe-OH in der mineralischen Phase oder COOH, COH in der organischen Substanz. Diese Gruppen reagieren amphoter, so daß die pH-abhängige Ladung je nach pH-Wert positive (Protonenüberschuß) oder negative (Protonenmangel) Werte annehmen kann. Die zugrunde liegenden Protonierungs- und Deprotonierungsreaktionen werden durch folgende Gleichgewichtsreaktionen beschrieben [Koo87]:



Die Ionenaustauschkapazitäten von Böden werden durch diese Reaktionen bestimmt. Bei sinkendem pH-Wert nimmt die Anionenaustauschkapazität zu, denn es stehen mehr positiv geladene Austauschplätze zur Verfügung. Entsprechend nimmt die Kationenaustauschkapazität parallel dazu ab. Bei steigendem pH-Wert verhält es sich umgekehrt. Änderungen des pH-Wertes haben damit einen Einfluß auf die Sorption von Ionen an Böden.

Die pH-abhängige Ladung kann durch Säure-Base-Titrationen bestimmt werden [Hoi91]. Sie wird im folgenden als pH-abhängige Oberflächenladung bezeichnet, womit die pH-abhängige Ladung der äußeren und der inneren Mineraloberflächen sowie der organischen Substanz gemeint ist. Nach Dzombak und Morel [Dzo90] kann die pH-abhängige Oberflächenladung durch Bilanzierung der Protonen- und Hydroxidionenkonzentrationen berechnet werden:

$$Q = \frac{1}{m} * \{c_A - c_B - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]\} \quad (3.9)$$

Q: pH-abhängige Oberflächenladung [mol/g]

m: Einwaage [g/l],

c_A: zutitrierte Säuremenge [mol/l]

c_B: zutitrierte Basemenge [mol/l]

$[H^+]$: potentiometrisch ermittelte Konzentration der freien Protonen [mol/l]

$[OH^-]$: potentiometrisch ermittelte Konzentration der freien Hydroxidionen [mol/l]

Zur Bestimmung der Oberflächenladung durch Säure-Base-Titrationsen wurden je 0,5 g Probe eingewogen und mit 40 ml 1-M Natriumnitratlösung und 2,5 ml 0,1-M Salpetersäure versetzt. Die Suspension wurde fünf Minuten mit Ultraschall dispergiert und zur vollständigen Protonierung der reaktiven Oberfläche 24 h stehen gelassen. Anschließend wurde mit 0,1-M Natronlauge am Titroprozessor DL 67 der Firma Mettler Toledo mit pH-sensitiver Elektrode rücktitriert. Dabei wurden jeweils ganzzahlige pH-Werte im Intervall pH 5 bis pH 9 antitriert.

Die Dauer der Titration kann die Gleichgewichtseinstellung beeinflussen. So werden bei schnellen Titrationsen möglicherweise weniger gut zugängliche protonierbare Gruppen nicht erfaßt, bei langsamen Titrationsen können dagegen Fehler durch Zersetzungsreaktionen auftreten. Deshalb wurden die Titrationsen auf zwei verschiedene Arten durchgeführt. Bei der ersten Variante wurde nach Erreichen jedes ganzzahligen pH-Wertes eine Stunde ohne Laugezugabe gerührt. Bei der zweiten Variante wurde kontinuierlich titriert.

Abb. 3.35 bis 3.40 zeigen den Verlauf der pH-abhängigen Oberflächenladungen der Feinböden und ihrer mineralischen und organo-mineralischen Komponenten in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die Meßwerte, aus denen sie erstellt wurden, befinden sich im Anhang, Tab. A.23 – A.28. Dabei sind aus Platzgründen nur Werte in viertel pH-Schritten angegeben. Eine gesamte Titration umfaßt ca. 1200 Einzelmeßschritte, da Volumeninkremente von minimal 2 µl zugegeben werden können.

Der Vergleich der schnellen und langsamen Titrationsvariante zeigte keine Unterschiede in der Ladungscharakteristik bei verschiedenen Titrationsdauern. So beträgt z.B. die Oberflächenladung von Probe 1 bei einem pH-Wert von fünf -103 mmol/kg nach der schnellen Methode und -111 mmol/kg nach der langsamen Methode. Bei pH 7 sind es -159 bzw. -152 mmol/kg. Probe 2B hat bei pH 6 eine Oberflächenladung von -91,2 mmol/kg nach der schnellen, -72 mmol/kg nach der langsamen Titration. Die Meßunterschiede zwischen den beiden Methoden sind geringer als innerhalb eines pH-Intervall von 1,0 bei einer Methode. Dies gilt für die anderen Proben ebenso. Daraus läßt sich schließen, daß eine Verlängerung der Titration um einige Stunden bei den hier untersuchten Proben keinen Einfluß auf die Oberflächenladung hat. Die Zahl der zugänglichen protonierbaren Gruppen ändert sich nicht. Längere Titrationszeiträume

wurden nicht untersucht, da bei den niedrigen pH-Werten mit Veränderungen der mineralischen und organischen Bestandteile gerechnet werden muß.

Tabelle 3.42: pH-abhängige Oberflächenladung Q [mmol/kg] der Feinböden und ihrer Komponenten < 2 µm bei pH 7 in 1-M NaNO₃, schnelle Titrationsmethode

Komponente	Boden 1	Boden 2	Boden 3	Boden 4
Feinboden < 2 mm	-159	-137	456	-125
B	-167	-157	291	-109
C	-107	-146	116	-86

Bei einem pH-Wert von 7 sind die pH-abhängigen Oberflächenladungen der Böden 1, 2 und 4 (einschließlich ihrer mineralischen und organo-mineralischen Komponenten) negativ, die der Pararendzina Querfurt (Boden 3) positiv. Dieser Feinboden enthält Carbonate (Tabelle 3.2), durch die ein Teil der zugefügten Säure neutralisiert wird. In Gleichung (3.9) zur Berechnung der pH-abhängigen Oberflächenladung wird aber davon ausgegangen, daß die gesamte zugegebene Säuremenge zur Verfügung steht. Wird dies entsprechend korrigiert (Ergänzung der Gleichung (3.9) um einen Faktor, der den Carbonatgehalt, CO₃²⁻ und HCO₃⁻, berücksichtigt),

$$Q = \frac{1}{a} \{ c_A^{\#} - c_B - [H^+] + [OH^-] \} \quad (3.10)$$

$$c_A^{\#} = (c_A - \text{Carbonatmenge})$$

werden die pH-abhängigen Oberflächenladungen des Bodens 3 und seinen Komponenten zwar kleiner, bleiben aber weiterhin positiv. Bei der Titration dieser Proben finden offensichtlich weitere protonenverbrauchende Reaktionen statt, z.B. die Freisetzung von Aluminium bei niedrigen pH-Werten und damit verbundene Oxid-/Hydroxidausfällungen. Da die Aluminiumgehalte dieses Bodens sich nicht auffällig von den anderen unterscheiden (Tabelle 3.3), sind vermutlich noch weitere Reaktionen verantwortlich für den erhöhten Säureverbrauch. Dies können irreversible Protonierungsreaktionen an den Oberflächen von Tonmineralen und der organischen Substanz sein.

Die Ladungen der Feinböden 1, 2, und 4 unterscheiden sich nur wenig voneinander, sie liegen bei pH 7 im Bereich von -125 bis -151 mmol/kg. Die gesamten Titrationskurven der Feinböden ähneln sich, alle verlaufen relativ flach und stetig in einem engen Bereich. Ähnlich verhalten sich die organo-mineralischen Komponenten. Die pH-abhängigen Oberflächenladungen dieser Proben liegen bei pH 7 in der gleichen Größenordnung wie die der entsprechenden Feinböden.

Allerdings decken sie einen etwas weiteren Bereich ab (-109 bis -167 mmol/kg), was auch in den Titrationskurven zu erkennen ist. Als Ursache hierfür kann der höhere C_{org} -Gehalt und die damit verbundene erhöhte Anzahl protonierbarer Gruppen genannt werden.

Die pH-abhängigen Oberflächenladungen der mineralischen Komponenten 1C, 2C und 4C weisen bei pH 7 einen den organo-mineralischen Komponenten ähnlichen, aber zu höheren Werten verschobenen Bereich auf (-86 bis -146 mmol/kg). Die ähnliche Gestalt der Kurven läßt sich auf eine vergleichbare Zusammensetzung im Tonmineralbestand der Komponenten B und C zurückführen (Tabelle 3.12), wobei die Verschiebung zu größeren Werten durch die Zerstörung der organischen Substanz zu erklären ist. Die Titrationskurven der mineralischen Komponenten verlaufen geringfügig steiler (Abb. 3.39, 3.40) als die der entsprechenden organo-mineralischen Komponenten (Abb. 3.37, 3.38).

Die Ergebnisse zeigen, daß die Ladungscharakteristik der Feinböden der ihrer organo-mineralischen Komponenten stärker ähnelt als den rein mineralischen Komponenten. Dies ist auf den großen Beitrag der organischen Substanz zur pH-abhängigen Ladung zurückzuführen [Sch92].

Ein Vergleich dieser Meßwerte mit Literaturergebnissen ist nur bedingt möglich. Hoins [Hoi92] titrierte nach der hier angewandten Methode Goethit, der demnach Oberflächenladungen von 50 bis -20 mmol/kg zwischen pH 3 und pH 9 hatte. Wanner *et al.* [Wan94] erhielten in Säure-Base-Titrationen von Montmorillonit Oberflächenladungen von ca. 25 bis -25 mmol/kg zwischen pH 4 und pH 10 in 0,5-M NaNO_3 . Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben decken also einen etwas größeren Bereich ab, die Oberflächenladung der Feinböden 1, 2 und 4 bewegt sich zwischen ca. 50 und -200 mmol/kg, die ihrer OMK und der mineralischen Komponenten zwischen ca. 200 und -300 mmol/kg im pH-Bereich von 4 bis 9.

Böckenhoff *et al.* [Böc97] untersuchten die Oberflächenladung verschiedener Ton-Humusfraktionen aus Schwarzerden durch Titration mit einem kationischen Polyelektrolyten. Die von ihnen gemessenen Oberflächenladungen lagen zwischen -12 und -76 mmol/kg (pH-Bereich 5,1 bis 7,3) und waren damit ebenfalls niedriger als die in dieser Arbeit erhaltenen Werte. Da sie nach einer anderen Methode bestimmt wurden, ist ein direkter Vergleich mit den OMK aus dieser Arbeit jedoch nur bedingt möglich.

Ingesamt zeigen diese Ergebnisse, daß die Bestimmung der Oberflächenladung von zahlreichen Faktoren beeinflußt wird. Die Zusammensetzung der Elektrolytlösung, die Methode und die

Probenbeschaffenheit spielen dabei ebenso eine Rolle wie die Berücksichtigung chemischer Reaktionen bei extremen pH-Werten. Eine allgemein gültige Arbeitsmethode existiert daher nicht. Aus den genannten Gründen sollten die Ergebnisse stets kritisch in Bezug auf ihre absolute Größe betrachtet werden.

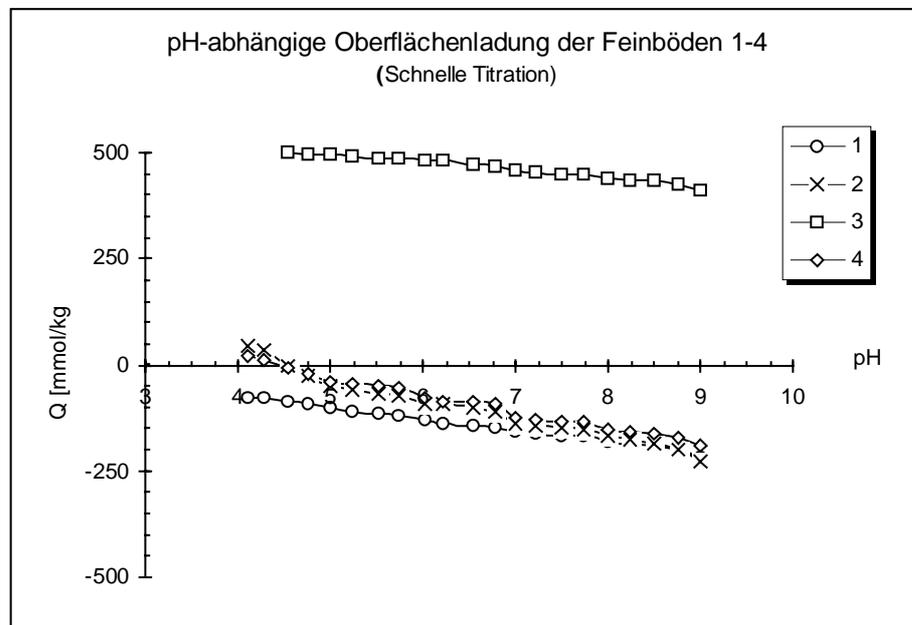


Abb. 3.35: pH-abhängige Oberflächenladung der Feinböden, schnelle Titration

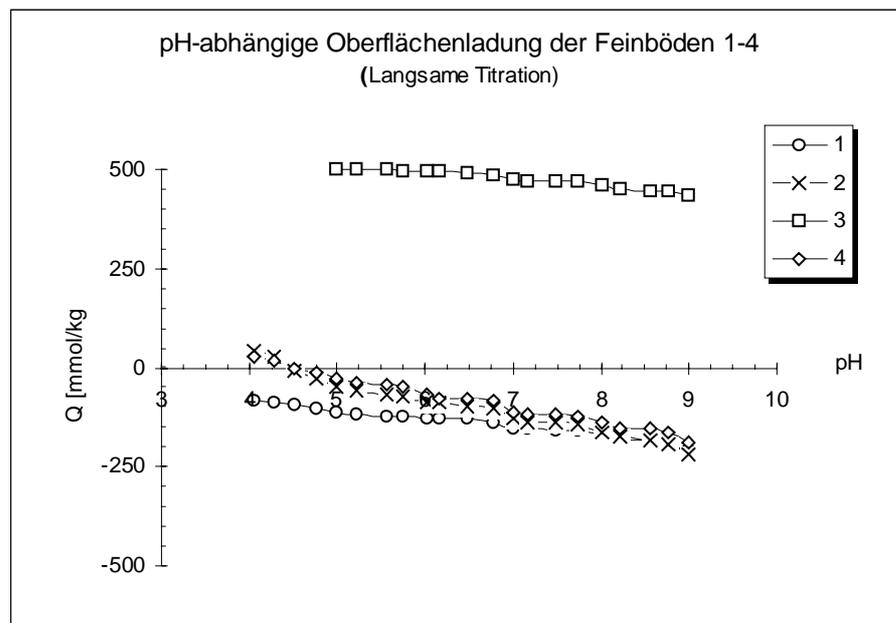


Abb. 3.36: pH-abhängige Oberflächenladung der Feinböden, langsame Titration

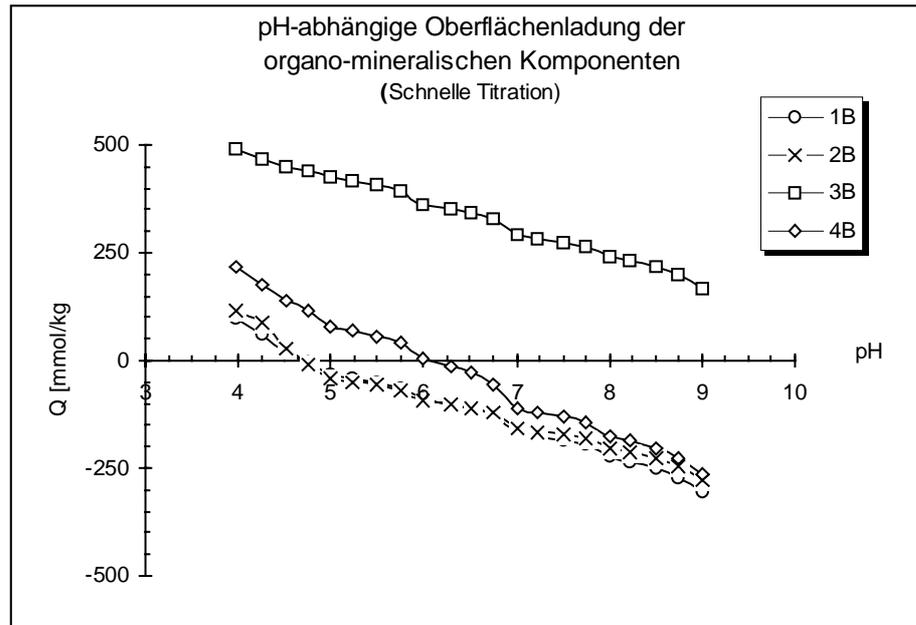


Abb. 3.37: pH-abhängige Oberflächenladung der OMK, schnelle Titration

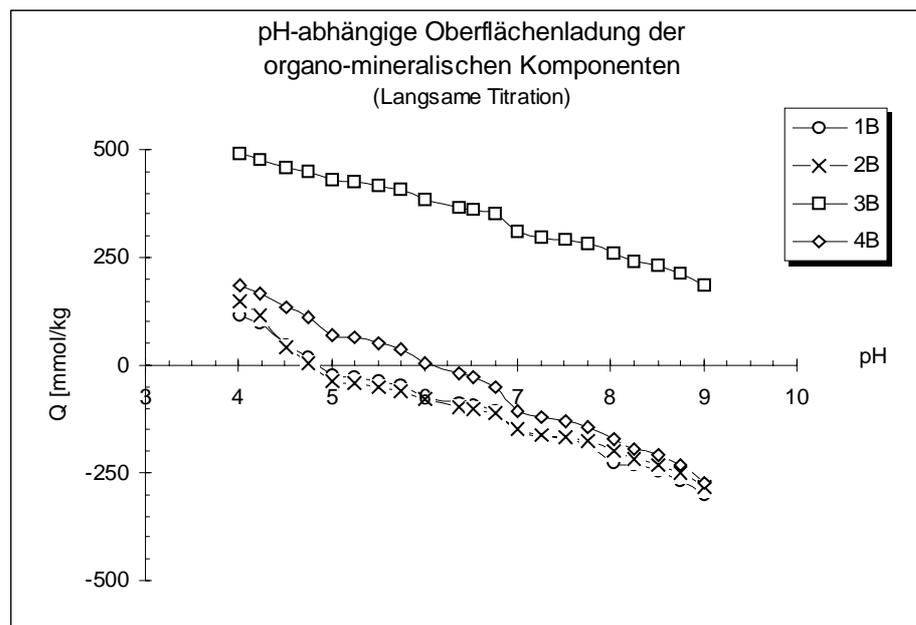


Abb. 3.38: pH-abhängige Oberflächenladung der OMK, langsame Titration

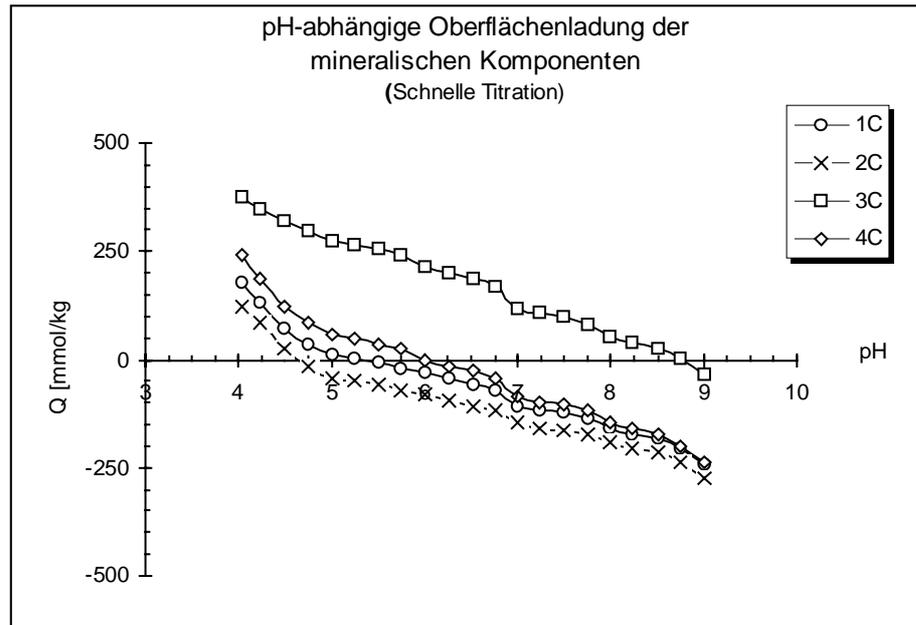


Abb. 3.39: pH-abhängige Oberflächenladung der mineralischen Komponenten, schnelle Titration

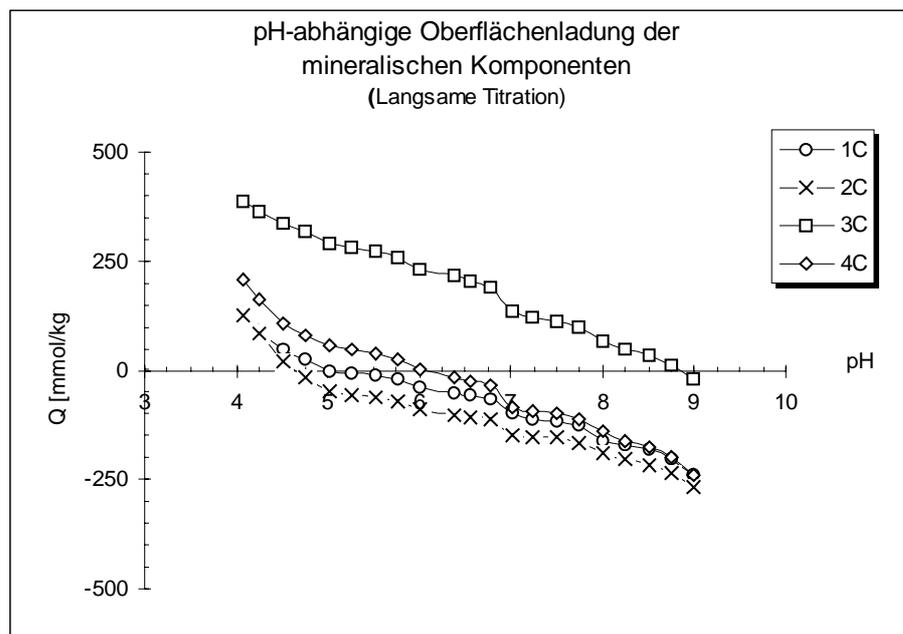


Abb. 3.40: pH-abhängige Oberflächenladung der mineralischen Komponenten, langsame Titration

3.4 Fehlerbetrachtung

Meßergebnisse sind mit verschiedenen Fehlern behaftet. Zufällige Fehler entstehen aufgrund der statistischen Streuung der Meßwerte und führen gleichermaßen zu positiven und negativen Abweichungen vom wahren Wert, während systematische Fehler (Ablesefehler, gerätebedingte Fehler etc.) den Meßwert in eine Richtung verschieben. Diese Fehlerquellen müssen bei der Beurteilung von Meßwerten berücksichtigt bzw. vermieden werden. Die folgenden Kapitel behandeln die in Batch-Versuchen häufigen Fehlerquellen und Maßnahmen zu deren Vermeidung sowie die Ermittlung statistischer Unsicherheiten und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

3.4.1 Systematische Fehler

Häufige Fehlerquellen in Batchversuchen sind Wandsorption und Teilchenverkleinerung durch mechanischen Abrieb während des Schüttelns. Die Sorption an den Gefäßwänden wurde durch den Einsatz von Blindproben erfaßt. Wandeffekte wurden nur bei Iod beobachtet. Durch Messung von Proben über längere Zeiträume konnte eine Oberflächenvergrößerung durch Abrieb ausgeschlossen werden (Kap. 3.2).

Während der Präparation kann es zu Analytverlusten durch Verdampfen flüchtiger Elemente kommen. Diese waren lediglich beim Iod zu erwarten. Längeres Stehenlassen einer iodhaltigen Probe in einem offenen Gefäß zeigte jedoch keine signifikante Abnahme der ^{125}I -Aktivität.

Die Einwaage der Bodenproben erfolgte an einer Analysenwaage, wobei Genauigkeiten bis ± 5 mg erreicht wurden. Pipettierfehler wurden durch Kalibration der verwendeten Pipetten ermittelt, der Fehler betrug je nach Pipette maximal 5%.

Ferner sind bei der Aktivitätsmessung Fehler durch Änderungen in der Meßgeometrie zu berücksichtigen. Die γ -Aktivität der Analyten wurde in dieser Arbeit durch Pipettieren der flüssigen Probe auf ein Kohlefilter gemessen. Bei ungleichmäßiger Benetzung des Filterpapiers kann sich dieses wölben, wodurch sich der Abstand zwischen Detektor und Probe in nicht reproduzierbarer Weise ändert. Zur Vermeidung dieses Fehlers wurde fast ausschließlich ein Milliliter Probe auf die Kohlefilter pipettiert. Bei diesem Volumen ist das Filterpapier vollständig mit Flüssigkeit gesättigt und liegt planar in der Petrischale. Da die Petrischalen zugleibt wurden, traten auch keine nachträglichen Flüssigkeitsverluste auf.

Bei Messung der β -Aktivität treten eine Reihe spektraler Störungen auf, die bereits in Kapitel 3.2.4.6 erläutert wurden.

Gerätebedingte Fehler wurden überprüft, indem bei jeder Meßreihe eine Stammlösung bekannter Aktivität mitgemessen wurde. Auf diese Weise konnten fehlerhafte Einstellungen in der Auswertedatei des Meßsystems sofort entdeckt werden.

3.4.2 Statistische Fehler

Statistische Fehler entstehen durch Streuung der Meßwerte. Zur Ermittlung der statistischen Fehler wurden daher stets Dreifach- bis Vierfachproben angesetzt. Aus den Ergebnisse wurden die arithmetischen Mittelwerte \bar{x} aus n Einzelmessungen x_i berechnet:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i \quad (3.11)$$

Der statistische Fehler der R_d -Werte wurde durch den Schätzwert s der Standardabweichung σ nach der Gaußverteilung berücksichtigt:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (3.12)$$

Bei allen Proben wurde die Standardabweichung für einen Vertrauensbereich von 68% (1σ) nach der Gaußverteilung angegeben.

3.4.3 Nachweisgrenze der β - und γ -Aktivitätsmessung

Die eingesetzten β -Aktivitäten von ^{45}Ca waren so hoch, daß stets weit oberhalb der Nachweisgrenze gearbeitet wurde. Auch die verwendeten γ -Aktivitäten waren in den meisten Fällen so hoch, daß der Meßbereich weit oberhalb der Nachweisgrenze lag. Lediglich bei fast vollständiger Nuklidsorption am Austauscher, wie sie bei den Kationen in stark verdünnten Trägerlösungen auftraten, sowie bei Desorptionsmessungen bewegten sich die Aktivitäten teilweise im Bereich der Nachweisgrenze. Diese ist für hochauflösende gammaspektrometrische Messungen nach DIN 25 482, Teil 5 gegeben durch:

$$\rho_n^* = (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \cdot \sqrt{\frac{\rho_0}{t} \cdot \left(1 + \frac{b}{2 \cdot l}\right)} \quad (3.13)$$

ρ_n^* :	Nachweisgrenze für die Nettoeffektzählrate
$k_{1-\alpha}, k_{1-\beta}$:	Quantile der standardisierten Normalverteilung (empfohlener Wert: 1,96)
ρ_0 :	Erwartungswert der Untergrundzählrate
t:	Meßdauer
b:	Länge des interessierenden Bereiches des Spektrums
l:	Länge des Bereiches zur Ermittlung des Untergrundes

3.4.4 Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse

Die Eigenschaften natürlicher Systeme wie Böden schwanken teilweise sehr stark. Dadurch können Proben große Inhomogenitäten aufweisen. Ferner verändern sich Böden unter Feldbedingungen kontinuierlich. So wird z. B. die organische Substanz von Mikroorganismen abgebaut, die Minerale verwittern. Diese Vorgänge führen u. a. zur Veränderung der reaktiven Oberflächen und der Ionenaustauschkapazitäten. Damit können sich auch die Sorptionseigenschaften des Bodens verändern. Im Labor gelagerte Proben sind den Einflüssen von Klima, Mikroorganismen etc. nicht mehr bzw. weniger stark ausgesetzt. Dennoch können sich ihre Eigenschaften bei längerer Lagerung unter Umständen verändern, wobei zuerst mit Änderungen der organischen Substanz zu rechnen ist, da diese am empfindlichsten ist (Einfluß des Luftsauerstoffs). Um zuverlässige Aussagen zum Sorptionsverhalten eines Systems machen zu können, müssen die Meßwerte daher auf ihre Reproduzierbarkeit überprüft werden. Ein Teil der Sorptionsexperimente wurde daher wiederholt. Es war nicht möglich, alle Experimente zu wiederholen, da das zur Verfügung stehende Probematerial begrenzt war. Es wurde darauf geachtet, die Messungen unter den gleichen Versuchsbedingungen durchzuführen.

Im Folgenden sind die Verteilungskoeffizienten verschiedener Proben für die Elemente Iod, Cäsium und Strontium aus mindestens zwei verschiedenen unabhängigen Experimenten aufgeführt. Zwischen den einzelnen Experimenten lagen Zeiträume von fünf bis dreizehn Monaten, in denen die Proben in verschlossenen Gefäßen bei Raumtemperatur aufbewahrt wurden.

Tabelle 3.43 Verteilungskoeffizienten [ml/g] für Iod im April 1996 und im Januar 1997, Mittelwerte gebildet aus je vier Einzelmessungen

	April 1996	Januar 1997
1B	6,6±0,2	6,3±2,2
2B	3,2±0,8	3,5±0,7
3B	28,1±0,2	11,7±1,3
4B	13,7±1,3	17,2±1,5

Die Verteilungskoeffizienten der Iodsorption in April 1996 und im Januar 1997 sind bei den Proben 1B, 2B und 4B vergleichbar, die Abweichungen liegen bei den Proben 1B und 2B im Rahmen der Standardabweichung, bei Probe 4B beim 2,5-fachen der Standardabweichung. Lediglich Probe 3B zeigt starke Abweichungen, die beiden Ergebnisse weichen stark voneinander ab. Möglicherweise hat sich die Probe während der Lagerung verändert, obwohl eine Veränderung der organischen Substanz unwahrscheinlich ist, da es sich um sterile Proben handelte. Inhomogenitäten des Probematerials oder ein systematischer Fehler kommen daher als weitere Fehlerquellen in Betracht.

Tabelle 3.44: Verteilungskoeffizienten [ml/g] für Cäsium zwischen Mai 1996 und November 1997 Mittelwerte gebildet aus je drei Einzelmessungen

	1-4: Mai 1996 1C-4C: Oktober 1996	1-4: Oktober 1996 1C-4C: November 1997
1	5,3±0,5	5,3±0,2
2*	100±5	60±3
3	15±1	14,3±0,5
4	14,3±0,8	18,5±1,0
1C	39,4±0,9	34,9±1,2
2C	97,4±0,7	86,7±1,0
3C	56,3±1,6	-
4C	56,3±0,2	46,2±0,9

* Wiederholungen der Messung ergaben R_d -Werte von $106,0±0,1$ und $95±5$ ml/g

Auch bei der Cäsiumsorption zeigten sich bei den meisten Proben Übereinstimmungen in den zu unterschiedlichen Zeitpunkten gemessenen Verteilungskoeffizienten. Die Verteilungskoeffizienten der Proben 1 und 3 bewegen sich im Rahmen der Standardabweichung, die der übrigen Proben schwanken bis zu 10% der Standardabweichung. Lediglich bei den Proben 2 und 4C sind die Abweichungen größer.

Tabelle 3.45: Verteilungskoeffizienten [ml/g] für Strontium zwischen März 1997 und Januar 1998
Mittelwerte gebildet aus je drei Einzelmessungen

	1-4: März 1997 1B/2B: April 1997 1C-4C: März 1997	1C-4C: Dezember 1997 1-4/1B/2B: Januar 1998
1	3,8±0,4	4,2±1,8
2	18,9±0,8	12,9±0,9
4	13,8±3,0	8,2±1,0
1B	22,8±0,6	21,1±0,8
2B	31,8±2,0	31,8±2,0
1C	12,0±1,0	14,4±1,2
2C	24,0±1,7	24,4±0,4
4C	15,9±2,1	18,9±0,1

Die Abweichungen zwischen den Verteilungskoeffizienten für Strontium liegen mit Ausnahme der Proben 2 und 4 im Bereich der Standardabweichung.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Reproduzierbarkeit des Meßverfahrens insgesamt gut ist. Die Lagerung hat die Proben offenbar nicht verändert. Ferner bestätigen diese Ergebnisse, daß die meisten Proben sehr homogen waren.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Kenntnisse über das Sorptionsverhalten natürlicher organo-mineralischer Komponenten (OMK) zu gewinnen und ihren Beitrag zum Sorptionsvermögen des Feinbodens zu beurteilen.

Zu diesem Zweck wurden bodenbürtige organo-mineralische Komponenten der Ton- und der Schlufffraktionen aus vier unterschiedlichen Böden isoliert. Bei den ausgewählten Böden handelte es sich um einen kolluvialen Boden mit hohem Sandgehalt vom Choriner Endmoränenbogen, einen Auenton aus dem Oderbruch sowie eine Schwarzerde und eine Pararendzina aus der Magdeburger Börde. Diese Böden sind typische Vertreter für Ackerböden der gemäßigt-humiden Zone. Die Isolierung der OMK erfolgte durch Ultraschalldispersion und anschließende Größenfraktionierung. Bei dieser Methode bleibt die Mikrostruktur der OMK im Vergleich zu anderen Verfahren weitestgehend erhalten.

Aus einem Teil der OMK wurde die rein mineralische Komponente durch Zerstörung der organischen Substanz mit Wasserstoffperoxid gewonnen. Von den derart erhaltenen Bodenfraktionen und den Feinböden wurden die Kationenaustauschkapazität (KAK), der C_{org} -Gehalt, die mineralogische Zusammensetzung, die Oberfläche und die pH-abhängige Oberflächenladung bestimmt, von den Feinböden außerdem die Textur.

Es zeigte sich, daß der Großteil der organischen Substanz sowohl in den OMK des Tons als auch in denen des Feinschluffs angereichert war. Interessanterweise war der organische Kohlenstoffgehalt jedoch im Gegensatz zu häufig in der Literatur beschriebenen Böden nicht in den OMK des Feintons, sondern in denen des Mittel- und Grobtons am höchsten.

Ein Großteil der Kationenaustauschplätze war in den organo-mineralischen und mineralischen Komponenten des Tons und des Feinschluffs konzentriert. Vor allem bei den beiden schluffreichen Böden aus der Magdeburger Börde trug der Feinschluff mit bis zu 25% zur gesamten KAK des jeweiligen Feinbodens bei. Der Beitrag der organischen Substanz zur KAK betrug maximal 23% und war damit relativ gering. Dies konnte dadurch erklärt werden, daß die organische Substanz teilweise an Kationenaustauschplätzen auf den mineralischen Oberflächen gebunden war, die bei ihrer Zerstörung frei wurden.

Röntgendiffraktometrische Messungen ergaben, daß der kolluviale Boden vor allem hochgeladene Tonminerale enthält, der Auenton überwiegend niedriggeladene. Die beiden Böden der Magdeburger Börde hatten eine vergleichbare mineralogische Zusammensetzung.

Die Oberflächen wurden mit Hilfe von Wasserdampfadsorption bestimmt. Sie waren mit 28 bis 124 m²/g für die Böden bzw. 153 bis 223 m²/g (OMK) und 146 bis 207 m²/g (mineralische Komponenten) relativ niedrig. Zwischen Oberfläche und KAK wurde eine hinreichend gute Korrelation beobachtet, während die mineralogische Zusammensetzung keinen direkten Zusammenhang mit der Größe der Oberfläche erkennen ließ. Proben mit hohen Anteilen aufweitbarer Tonminerale und erwartungsgemäß großen inneren Oberflächen hatten nur relativ geringe Oberflächen. Ein Teil der inneren Oberfläche ist allerdings erst in Suspensionen zugänglich (Aufblätterung der Mineralteilchen) und wurde möglicherweise nicht erfaßt.

Die pH-abhängige Oberflächenladung wurde in potentiometrischen Säure-Base-Titrations bestimmt. Dabei wurden im pH-Bereich 4 bis 9 für die Feinböden Oberflächenladungen zwischen 50 und -200 mmol/kg gemessen. Die Oberflächenladungen der mineralischen und organo-mineralischen Komponenten betragen bei diesen pH-Werten 200 bis -300 mmol/kg. Im Vergleich zu Literaturergebnissen deckten die hier untersuchten Proben damit einen weiteren Bereich ab, was jedoch u.a. auf Unterschiede in der Methodik zurückgeführt werden konnte. Die Oberflächenladung der Pararendzina ließ sich nicht nach der genannten Methode bestimmen, die Ergebnisse waren sehr hoch und im gesamten untersuchten pH-Intervall positiv. Dieser Verlauf wurde auf protonenverbrauchende Konkurrenzreaktionen (durch Carbonat u.a.) zurückgeführt. Insgesamt zeigten die Ergebnisse, daß die Ladungscharakteristik der untersuchten Feinböden wesentlich von ihren organo-mineralischen Komponenten bestimmt wird. Als Ursache hierfür konnte der große Anteil der organischen Substanz an der pH-abhängigen Oberflächenladung angeführt werden. Bei Sorptionsreaktionen, an denen die organische Substanz beteiligt ist, kann der pH-Wert der Umgebung daher einen Einfluß auf das Reaktionsgleichgewicht haben.

Das Sorptionsvermögen der Proben gegenüber Iod, Technetium, Cäsium, Strontium und Calcium wurde mit Hilfe von Batch-Versuchen untersucht. Anhand von Sorptionsisothermen wurden der Sorptionsmechanismus und das Verhalten der Proben bei unterschiedlichen Nuklidkonzentrationen beurteilt. Verteilungskoeffizienten wurden ermittelt, um das Migrationsverhalten der Radionuklide im Boden abschätzen zu können.

Im Sorptionsvermögen gegenüber Anionen und Kationen zeigten sich deutliche Unterschiede sowohl zwischen den untersuchten Elementen als auch zwischen den einzelnen Fraktionen eines Bodens.

Die Sorption von Iod, das im Boden vor allem als Iodid und als elementares Iod, Iodat oder Organoiod vorliegt, wurde in Übereinstimmung mit der Literatur stark von den Bodenmikroorganismen beeinflusst. An belebten Böden wurden Verteilungskoeffizienten von 5 bis 35 ml/g gemessen. An sterilisierten Proben war die Sorption dagegen signifikant niedriger, es wurden Verteilungskoeffizienten von maximal 5 ml/g beobachtet. Um unabhängig von den biologischen Parametern die rein physikochemische Sorptionsreaktion (Anionenaustausch) zu betrachten, wurden Experimente unter sterilen Bedingungen durchgeführt. Diese war im Vergleich zur biologisch kontrollierten Sorptionsreaktion sehr gering. Organo-mineralische Komponenten zeigten ein äußerst niedriges Sorptionsvermögen gegenüber Iod, an rein mineralischen Komponenten wurde überhaupt keine Sorption beobachtet. Demnach kann davon ausgegangen werden, daß die Iodsorption wenn überhaupt, dann an den organo-mineralischen Bestandteilen stattfindet, allerdings nur zu einem geringen Teil über Anionenaustausch. Ein Großteil des Iods wird in Form von anderen Spezies (z.B. als elementares Iod) mit Hilfe der Mikroorganismen in die organische Substanz eingebaut. Diese Ergebnisse zeigten, daß Iod nur von biologisch intakten Böden in größeren Mengen sorbiert wird. Generelle Aussagen zum Migrationsverhalten von Iod in Böden sind aufgrund dieser schwer kontrollierbaren Faktoren nur unter starken Vorbehalten möglich.

Das Sorptionsvermögen der Proben gegenüber Technetium, das in Form des unter aeroben Bedingungen vorliegenden Perotechnetatanions eingesetzt wurde, war noch geringer als das gegenüber Iod. Weder an Böden noch an organo-mineralischen Komponenten wurden nennenswerte Mengen dieser Spezies gebunden. Da in der Literatur nichts über den Einfluß der Bodenmikroorganismen auf die Technetiumsorption berichtet wird, wurde dieser untersucht. Aufgrund der geringen Sorption konnte ein Zusammenhang weder eindeutig bestätigt noch ausgeschlossen werden. Nach einem Fallout ist eine rasche Migration des Perotechnetats aus dem Oberboden in tiefere Bodenhorizonte zu erwarten, wo es in andere Spezies umgewandelt werden kann (z.B. TcO_2).

Das Sorptionsvermögen aller Proben gegenüber Cäsium und Strontium war erwartungsgemäß hoch. Alle Proben zeigten ein sehr ausgeprägtes Sorptionsvermögen für Cäsium, wobei die Verteilungskoeffizienten mit den Kationenaustauschkapazitäten korrelierten. So stieg die

Sorption bei den Feinböden in der Reihenfolge Kolluvium < Pararendzina \approx Schwarzerde < Auenton an. In Übereinstimmung mit ihren höheren KAK sorbierten die OMK und die mineralischen Komponenten des Gesamttons mehr Cäsium als die Feinböden. Die Sorption an den mineralischen Komponenten war dabei trotz ihrer geringeren KAK etwas höher als die an den organo-mineralischen Komponenten. Aus den Ergebnissen wurde geschlossen, daß die Cäsiumsorption überwiegend an den mineralischen Oberflächen ablief, die organische Substanz dagegen kaum beteiligt war. Grund hierfür ist die ausgeprägte Selektivität einiger aufweitbarer Tonminerale gegenüber Cäsium, das aus sterischen Gründen besonders fest in den Zwischenschichten gebunden wird.

In Gegenwart hoher Cäsiumkonzentrationen wurde teilweise eine geringere Sorption beobachtet als erwartet. Dies ließ sich auf das Zusammenklappen der Mineralschichten durch Cäsiumbelegung zurückführen, das zu einer teilweisen Blockierung von Sorptionsplätzen auf den inneren Oberflächen führte. Die Schichtkontraktion konnte röntgendiffraktometrisch ermittelt werden. Bei Cäsiumkonzentrationen von 10^{-2} -M und mehr verringerte sich der Schichtabstand des Vermiculits von 1,4 nm auf 1,0 nm, der des Smectits von 1,4 auf 1,2 nm.

In Untersuchungen an Fein-, Mittel- und Grobton wies der Feinton das höchste Sorptionsvermögen gegenüber Cäsium auf. Der Feinton stellt aufgrund seiner großen mineralischen Oberfläche bei gleichzeitig niedrigem C_{org} -Gehalt einen Großteil der Austauschplätze für Cäsium zur Verfügung.

Gegenüber Strontium zeigten die Proben ebenfalls ein hohes Sorptionsvermögen, das mit den KAK korrelierte. Im Unterschied zum Cäsium war die Strontiumsorption an den OMK höher als an den mineralischen Komponenten, was darauf zurückzuführen ist, daß die zweiwertige Strontiumkation nicht nur von den Tonmineralen, sondern besonders von der organischen Substanz, wahrscheinlich über Komplexbildung, sorbiert wird.

Anomalien im Sorptionsverhalten bei hohen Salzkonzentrationen traten bei Strontium nicht in dem Maße wie bei Cäsium auf. Die Schichtkontraktion in Gegenwart von 10^{-2} -M SrCl_2 wurde nur am Smectit beobachtet, der Schichtabstand verringerte sich von 1,4 nm auf 1,2 nm.

Sowohl die Cäsium- als auch die Strontiumsorption ließen sich nach dem Modell von Langmuir beschreiben. Die Sorptionsisothermen verliefen linear in Bereichen geringer Ionenkonzentrationen und erreichten einen Sättigungswert im Bereich der KAK bei hohen Konzentrationen. Näherungsrechnungen nach dem Langmuirschen Modell ergaben für die

Cäsiumsorptions gute Kurvenanpassungen. Für die Strontiumsorptions traten in Bereichen hoher Konzentrationen teilweise Abweichungen auf, die darauf zurückgeführt wurden, daß für die Sorptionsplätze in der organischen Substanz nicht mehr alle Voraussetzungen des Langmuirmodells zutreffen.

Im Fallout sind Cäsium und Strontium normalerweise gemeinsam enthalten. Daher wurden Untersuchungen zum Konkurrenzverhalten der beiden Elemente durchgeführt. Alle Proben wiesen gegenüber Cäsium eine ausgeprägte Selektivität auf. Diese ließ sich durch die niedrige Hydratationsenergie des Cäsiums erklären, das aus sterischen Gründen fester gebunden wurde als Strontium. Die Selektivität war unabhängig von der Zusammensetzung der Austauschlösung und war auch bei einem hohen Strontiumüberschuß noch deutlich ausgeprägt.

Desorptionsmessungen an Cäsium- bzw. Strontium-belegten Proben erbrachten vergleichbare Ergebnisse. Strontium konnte bereits in Gegenwart von 10^{-2} -M Salzlösungen fast vollständig desorbiert werden, Cäsium dagegen wurde erst gegen 1-M Lösungen desorbiert. Mit einer hohen Cäsiumdesorption ist daher nur in sehr salzhaltigen Böden, bei Überdüngung oder bei Kalium-Entzug durch Pflanzen zu rechnen.

Für die Migration der Kationen Cäsium und Strontium bedeuten diese Ergebnisse, daß Cäsium vor allem in mineralischen Böden gut gebunden wird, Strontium hingegen an Böden mit hohen C_{org} -Gehalten, z. B. humusreichen Auflagehorizonten. Strontium wird aufgrund seiner geringeren Größe schwächer gebunden als Cäsium und wandert daher etwas schneller in tiefere Bodenschichten. Die ausgeprägte Selektivität aufweitbarer Tonminerale für Cäsium, die zu einer Fixierung dieses Elementes führt, wirkt einer Verlagerung in tiefere Bodenhorizonte ebenfalls entgegen. Die organo-mineralischen Komponenten spielen bei der Cäsiumsorptions keine wesentliche Rolle, offenbar besetzt die organische Substanz Austauschplätze für Cäsium. Bei der Strontiumsorptions haben dagegen die OMK große Bedeutung, weil hier ein Großteil der organischen Substanz angereichert ist und zahlreiche Sorptionsplätze für Strontium zur Verfügung gestellt werden. Dabei ist nicht so sehr die Quantität der organischen Substanz, sondern vielmehr ihre Zusammensetzung entscheidend.

Ein in Böden häufiges Element ist Calcium. Da Strontium sich chemisch ähnlich verhält, wurde das Konkurrenzverhalten der beiden zweiwertigen Kationen an den Feinböden und ihren OMK untersucht. Alle Proben mit Ausnahme des kolluvialen Bodens zeigten eine leicht erhöhte Selektivität gegenüber Strontium mit Gaponkoeffizienten von durchschnittlich fünf. Zwischen den einzelnen Proben waren leichte Unterschiede sichtbar. Die Selektivität wurde von der

Zusammensetzung der Austauschlösung beeinflußt. In Gegenwart hoher Calciumkonzentrationen näherten sich die Gaponkoeffizienten dem Wert eins. Die erhöhte Selektivität des kolluvialen Feinbodens konnte mit seinem hohen Sandgehalt erklärt werden. Schwerlösliche Calciumverbindungen verstopfen möglicherweise die Zwischenschichten der Tonminerale und blockieren damit die wenigen Kationenaustauschplätze dieses Bodens. Da Strontium außerdem mit weiteren leicht eintauschbaren Kationen konkurriert (z.B. Kalium), ist es in Mineralböden insgesamt mobiler.

Abschließend lassen sich aus der vorliegenden Arbeit folgende Ergebnisse herausstellen: der Beitrag organo-mineralischer Komponenten zum Sorptionsvermögen des Feinbodens gegenüber biologisch relevanten Radionukliden der Elemente Iod, Technetium, Cäsium und Strontium konnte am Beispiel vier typischer Böden des norddeutschen Tieflandes umfassend bewertet werden. Bei der Beurteilung wurden sowohl chemische, biologische, mineralogische, oberflächenchemische und thermodynamische Parameter berücksichtigt. Damit ist es gelungen, die Kenntnisse über die Bedeutung organo-mineralischer Komponenten, vor allem in Hinblick auf Sorptions- und Migrationsreaktionen, zu erweitern. Organo-mineralische Komponenten sind in hohem Maße in die Sorption von Strontium sowie von Iod an Böden involviert. Ihr Beitrag zur Sorption von Cäsium ist dagegen gering. Über die Beteiligung organo-mineralischer Komponenten an der Technetiumsorptions konnte keine eindeutige Aussage gemacht werden. Insgesamt sind die Unterschiede in den Eigenschaften der organo-mineralischen Komponenten aus den vier verschiedenen Böden nicht sehr groß. Eine Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Böden sollte daher, in gewissen Grenzen, möglich sein.

Weiterführende Arbeiten sind vor allem in Hinblick auf die Bildung organo-mineralischer Komponenten unter natürlichen Bedingungen von Interesse, da hierzu nur wenig bekannt ist. Genauere Kenntnisse zu Entstehung und Bindungsform der Aggregate ermöglichen eine gezieltere Darstellung synthetischer organo-mineralischer Verbindungen. Ansätze zur Darstellung organo-mineralischer Verbindungen aus mineralischer und organischer Bodensubstanz wurden in dieser Arbeit bereits unternommen. Dabei zeigte sich jedoch, daß bei der Entstehung die biologischen Faktoren stärker berücksichtigt werden müssen, was in vielen Arbeiten nicht der Fall ist. Eine erfolgversprechende Möglichkeit ist die Gewinnung unter feldnahen Bedingungen. Dazu können beispielsweise Tonminerale in einem Bioreaktor mit organischem Material über längere Zeiträume verrottet werden und die Eigenschaften der entstehenden Substanzen in bestimmten Zeitabständen untersucht werden.

Röntgenmikroskopische Aufnahmen können dabei Angaben zur Struktur der Oberfläche geben und damit weitere Anhaltspunkte zum Assoziationscharakter der organo-mineralischen Komponenten liefern.

Die organische Substanz trägt wesentlich dazu bei, die Eigenschaften von Tonmineralen in den OMK zu modifizieren. Ihre Zusammensetzung ist daher bei der Weiterentwicklung synthetischer organo-mineralischer Verbindungen ebenfalls von großem Interesse. Dies gilt besonders im Hinblick auf die kommerzielle Entwicklung von Substanzen mit hohem Sorptionsvermögen, die z.B. als Abdichtmaterialien eingesetzt werden sollen. Die organische Substanz kann z.B. mit Hilfe der HPLC getrennt werden und ihre chemische Zusammensetzung spektroskopisch analysiert werden.

5 Literatur

- [Aik85] Aiken, G.R., McKnight, D., Wershaw, R.L., Humic Substances in Soil, Sediment and Water, John Wiley & Sons, New York (1985)
- [And84] Anderson, D.W., Paul, E.A.: Organo-Mineral Complexes and their Study by Radiocarbon Dating, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48: 298-301 (1984)
- [Bae95] Baeza, A., del Río, M., Jiménez, A., Miró, C., Paniagua, J.: Relative Sorption of ^{137}Cs and ^{90}Sr in Soil: Influence of Particle Size, Organic Matter Content and pH, *Radiochim. Acta* 68: 135-140 (1995)
- [Bac85] Bachhuber, H., Bunzl, K., Schimmack, W.: Spatial Variability of the Distribution Coefficients of ^{137}Cs , ^{65}Zn , ^{85}Sr , ^{57}Co , ^{109}Cd , ^{141}Ce , ^{103}Ru , $^{95\text{m}}\text{Tc}$ and ^{131}I in a Cultivated Soil, *Nuclear Technology* 72: 359-371 (1985)
- [Bas92] Baston, G.M.N., Berry, J.A., Littleboy, A.K., Pilkington, N.J.: Sorption of Activation Products on London Clay and Dungeness Aquifer Gravel, *Radiochim. Acta* 58/59: 225-233 (1992)
- [Bay96] Bayer, A., Kaul, A., Reiners, C.: Zehn Jahre nach Tschernobyl, eine Bilanz, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart (1996)
- [Beh86] Behrens, H.: Influence of Microbial Activity on Migration of Radioiodine in Geomedia, in: The Effects of Natural Organic Compounds and of Microorganisms on Radionuclide Transport, Proceedings of an NEA Workshop, Paris 12.06.1985
- [Beh85] Behrens, H.: Speciation of Radioiodine in Aquatic and Terrestrial Systems under the Influence of Biogeochemical Processes, in: Bulman, R.A., Cooper, J.R.: Speciation of Fission and Activation Products in the Environment, Elsevier Applied Science Publishers, New York (1985)
- [Bmu92] Bundesministerium für Umweltschutz: Umweltradioaktivität und Strahlenbelastung, Jahresbericht 1992
- [Bol82] Bolt, G.H. (Hrsg.): Soil Chemistry, Part B: Physico-Chemical Models, Elsevier Scientific Publishing Company, New York (1982)
- [Bor90] Bors, J.: Sorption of Radioiodine on Organo-Clays and -Soils, *Radiochim. Acta* 51: 139-143 (1990)
- [Bor92b] Bors, J.: Sorption and Desorption of Radioiodine on Organo-Clays, *Radiochim. Acta* 58/59: 235-238 (1992)
- [Bor92a] Bors, J., Martens, R.: The Contribution of Microbial Biomass to the Adsorption of Radioiodide in Soils, *J. Environ. Radioactivity* 15: 35-49 (1992)
- [Bor92c] Bors, J., Gorny, A.: Studies on the Interactions of HDPY-Vermiculite with Radioiodine, *Applied Clay Sci.* 7: 245-250 (1992)
- [Bor88] Bors, J., Martens, R., Kühn, W.: Studies on the Role of Natural and Anthropogenic Organic Substances in the Mobility of Radioiodine in Soils, *Rad Acta* 44/45: 201-206 (1988)
- [Bor91] Bors, J., Erten, H., Martens, R.: Sorption Studies of Radioiodine on Soils with Special References to Soil Microbial Biomass, *Radiochim. Acta* 52/53: 317-325 (1991)

- [Bor94] Bors, J., Gorny, A., Dultz, S.: Some Factors Affecting the Interactions of Organophilic Clay Minerals with Radioiodine, *Radiochim. Acta* 66/67: 309-131 (1994)
- [Bor97] Bors, J., Gorny, A., Dultz, S.: Iodide, Caesium and Strontium Adsorption by Organophilic Vermiculite, *Clay Minerals* 32: 21-28 (1997)
- [Bas92] Baston, G.M.N., Berry, J.A., Littleboy, A.K., Pilkington, N.J.: Sorption of Activation Products on London Clay and Dungeness Aquifer Gravel, *Radiochim. Acta* 58/59: 225-233 (1992)
- [Böc97] Böckenhoff, K., Gall, S., Fischer, W.R.: Die Oberflächenladung der Ton-Humusfraktion aus Schwarzerden als Funktion von pH und Ca-Konzentration, *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 160: 341-346 (1997)
- [Bru67] Brunauer, S., Copeland, L.E., Kantro, D.L.: The Langmuir and BET Theories, in: E.A. Flood (Hrsg.): *The Solid-Gas-Interface*, S. 77-103, Marcel Dekker, New York (1967)
- [Bun97] Bunzl, K.: Radionuklide, in: H.-P. Blume (Hrsg.): *Handbuch der Bodenkunde*, 3. Ergänzungslieferung, Ecomed Verlagsgesellschaft, Landberg (1997)
- [Bun91] Bunzl, K., Schimmak, W.: Kinetics of the Sorption of ^{137}Cs , ^{85}Sr , ^{57}Co , ^{65}Zn and ^{109}Cd by the Organic Horizons of a Forest Soil, *Radiochim. Acta* 54: 97-102 (1991)
- [Bun85] Bunzl, K., Schultz, W.: Distribution Coefficients of ^{137}Cs and ^{85}Sr by Mixtures of Clay and Humic Material, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 90/1: 23-37 (1985)
- [Bur97] Burauel, P., Pohlmeier, A., Rützel, H., Noel, J., Narres, H.-D. (Vortrag): Herstellung und Charakterisierung von natürlichen Organomineralkomplexen, Tagung der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, Konstanz 06. - 14.09.1997
- [Cha13] Chapman, D.L.: A Contribution to the Theory of Electrocapillarity, *Philos. Mag.* 6(25): 475-481 (1913)
- [Cho95] Choppin, G., Rydberg, J., Liljenzin, J.O.: *Radiochemistry and Nuclear Chemistry*, Butterworth-Heinemann Ltd. Oxford (1995)
- [Chr89a] Christiansen, J.V., Carlsen, L.: Enzymatically Controlled Iodination Reactions in the Terrestrial Environment, *Proc. Monterey*, November 1989
- [Chr89b] Christiansen, J.V., Carlsen, L.: Iodination of Phenol, *Proc. Monterey*, November 1989
- [Dan74] Danneberg, O.H., Schaffer, K.: Eine einfache kolorimetrische Analyse des Huminstoffsystems; *Z. Bodenkultur*, 25: 360-68, (1974)
- [Dav62] Davies, C.W.: *Ion Association*, Butterworths & Co, London (1962)
- [DBG95] *Mitteilungen der deutschen bodenkundlichen Gesellschaft* 77, 1995
- [Del91] Del Debbio, J.A.: Sorption of Strontium, Selenium, Cadmium and Mercury in Soil, *Radiochim. Acta* 52/53: 181-186 (1991)
- [DIN 19 684] Bestimmung der Austaschkapazität des Bodens und der austauschbaren Kationen
- [DIN 25 482] Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen, Teil 5:

Zählende hochauflösende gammaspektrometrische Messungen ohne Berücksichtigung des Probenbehandlungseinflusses

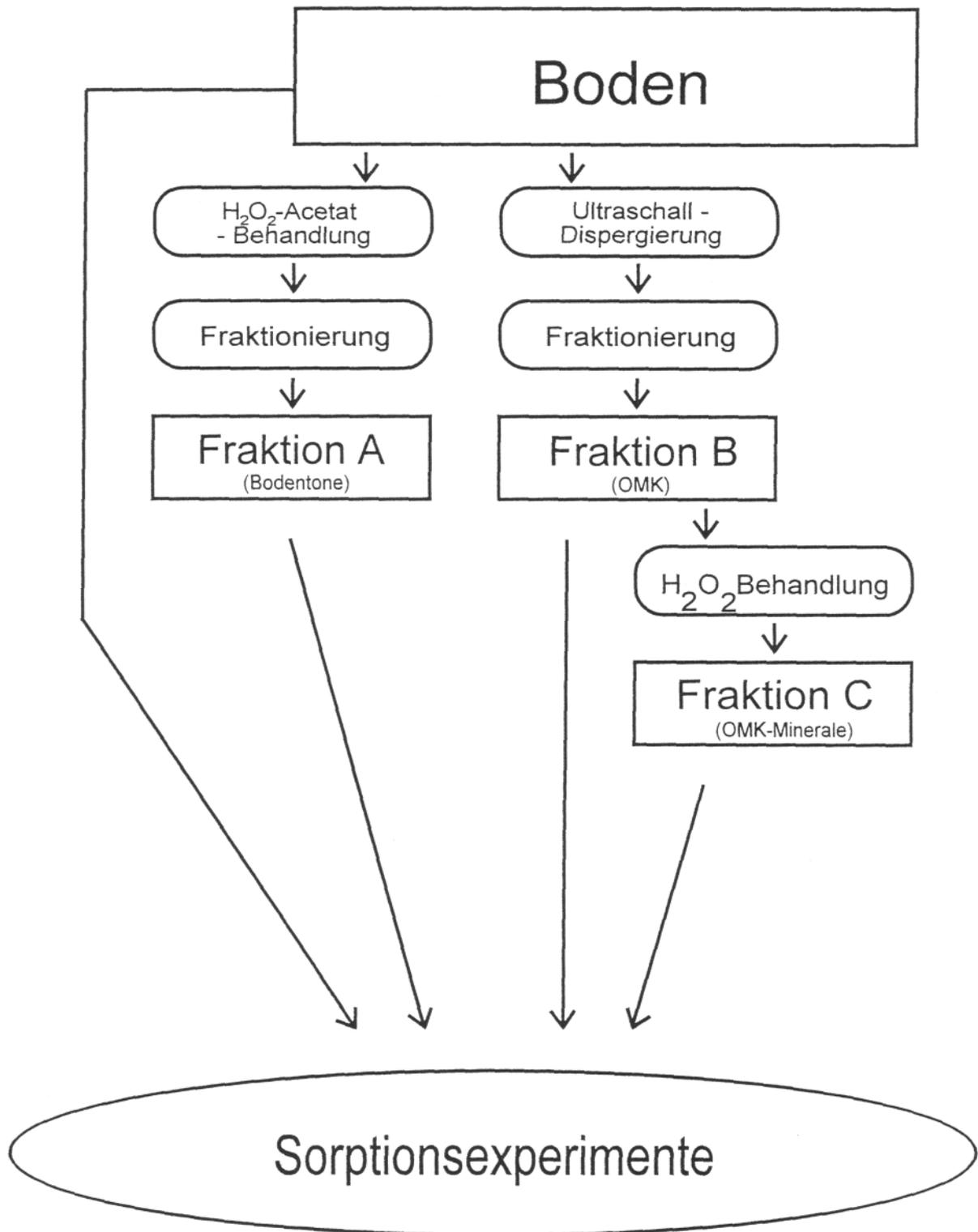
- [DIN 66 115] Sedimentationsanalyse im Schwerfeld, Pipette-Verfahren, Februar 1983
- [Dzo90] D.A.Dzombak, F.M.M.Morel: Surface Complexation Modelling; Wiley & Sons, New York (1990)
- [Dul93] Dultz, S.: Verwitterungsbilanzen an sauren Waldböden aus Geschiebedecksand, Dissertation Universität Hannover (1993)
- [Edw67] Edwards, A.P., Bremner, J.M.: Dispersion of Soil Particles by Sonic Vibration, J. Soil. Sci. 18(1): 47-63 (1967)
- [Ert88] Erten, H.N., Aksoyoglu, S., Hatipoglu, S, Göktürk, H.: Sorption of Cesium and Strontium on Montmorillonit and Kaolinit, Radiochim. Acta 44/45: 147-151 (1988)
- [Far63] Farrer, D.M.: The Use of Vapour-Pressure and Moisture-Content Measurements to Deduce the Internal and External Surface Area of Soil Particles, J. Soil Sci. 14: 303-321 (1963)
- [Fav91] Favre, Lagaly, G.: Organo-bentonites with quaternary Alkylammonium Ions, Clay Minerals, 26:19, (1991)
- [Fis98] Fischer, W.R.: Programm zur Kurvenanpassung nach Langmuir, Professor W.R. Fischer, Institut für Bodenkunde, Universität Hannover
- [Fre22] Freundlich, H.: Kapillarchemie, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 2. Aufl. (1922)
- [Ger92] Gerzabek, M.H., Mohamad, S.A., Muck, K.: Cesium-137 in Soil Texture Fractions and its Impact on Cesium-137 soil-to-Plant Transfer, Commun. Soil Sci. Plant Anal. 23(3&4): 321-220 (1992)
- [Gou10] Gouy, G.: Sur la Constitution de la Charge Électrique à la surface d'un Électrolyte, J. Phys. 9:457-468 (1910)
- [Grü86] A.Grütter, H.R.von Gunten, E.Rössler: Sorption, Desorption and Isotope Exchange of Cesium (10^{-9} - 10^{-3} M) on Chlorite; Clays and Clay Min. 34 (6): 677-80 (1986)
- [Grü94] Grütter, A., von Gunten, H.R., Rössler, E., Keil, R.: Sorption of Strontium on Unconsolidated Glaciofluvial Deposits and Clay Minerals; Mutual Interference of Cesium, Strontium and Barium, Radiochim. Acta 64: 247-252 (1994)
- [Hay86] Hayes, M.H.B., Himes, F.L.: Nature and Properties of Humus-Mineral-Complexes, Interactions of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes, SSSA Spec. Publ. No. 17: 103-158 (1986)
- [Hel64] Helling, C.S., Chesters, g., Corey, R.B.: Contribution of Organic Matter and Clay to Soil Cation-Exchange Capacity as Affected by the pH of the Saturatin Solution, Soil Sci. Soc. Am. Journal 68:517-520 (1964)
- [Hoi91] U.Hoins: Zur Schwermetall-Adsorption an oxidischen Oberflächen. Der Einfluß von Sulfat. Dissertation ETH Zürich, Nr.9628 (1991)
- [Hol96] Holzlhöner, U., Meggyes, T.: Schutz vor Kontaminationen durch Deponien, in: H.-P. Blume (Hrsg.): Handbuch der Bodenkunde, 1. Ergänzungslieferung, Ecomed Verlagsgesellschaft, Landberg (1996)

- [Jas93] Jasmund, K., Lagaly, G.: Tonminerale und Ton, Steinkopff Verlag Darmstadt (1993)
- [Kah97] Kahr, G., ETH Zürich: Persönliche Mitteilung, 04.06. + 10.06.1997
- [Kir92] Kirchner, G., Baumgartner, D.: Migration Rates of Radionuclides Deposited after the Chernobyl Accident in Various North German Soils, *Analyst* 117: 475-479 (1992)
- [Klo95] Klotz, D., Schimmack, W.: Laborverfahren zur Bestimmung der Adsorption und Desorption von Radionukliden in Sediment-Wasser-Systemen, *Isotopes Environ. Health Stud.* 31: 77-96 (1995)
- [Koo87] Koopal, L.K., van Riemsdijk, W.H., Roffey, M.G.: Surface Ionization and Surface Complexation Models: A Comparison of Methods for Determining Model Parameters, *J. Coll. Interf. Sci.* 118 (1): 117-136 (1987)
- [Lag87] Lagaly, G.: Clay-Organic Interactions: Problems and recent Results, *Proceed. of the Int. Clay Conference, Denver 1985*: 343-351 (1987)
- [Lan18] Langmuir, I.: The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40: 1361-1403 (1918)
- [Lef96] Lefèvre, F., Sardin, M., Vitorge, P.: Migration of ⁴⁵Ca and ⁹⁰Sr in a clayey and calcareous Sand: Calculation of Distribution Coefficients by Ion Exchange Theory and Validation by Column Experiments, *J. Contamin. Hydrol.* 21: 175-188 (1996)
- [Lei93a] Leinweber, P., Reuter, G., Brozio, K.: Cation Exchange Capacities of Organo-Mineral Soil Particle-Size Fractions in Soils from Long-Term Experiments, *J. Soil Science* 44: 111-119 (1993)
- [Lei93b] Leinweber, P., Reuter, G., Schulten, H.-R.: Organo-mineral Soil Clay Fractions in Fertilization Experiments: Mineralogy, Amounts and Quality of Organic Matter and Influence on Soil Properties, *Applied Clay Science* 8: 295-311 (1993)
- [Lie91] Lieser, K.H.: Einführung in die Kernchemie, VCH Weinheim (1991)
- [Lie88] Lieser, K.H., Bauscher, Ch.: Technetium in the Hydrosphere and in the Geosphere, Part II, *Radiochim. Acta* 44/45: 125-128, (1988)
- [Lie87] Lieser, K.H., Bauscher, Ch.: Technetium in the Hydrosphere and in the Geosphere, Part I, *Radiochim. Acta* 42: 205-213 (1987)
- [Lie86] Lieser, K.H., Gleitsmann, B., Peschke, S., Steinkopff, Th.: Colloid Formation and Sorption of Radionuclides in Natural Systems, *Radiochim. Acta* 40: 30-47 (1986)
- [Mad93] Madsen, F.T., Kahr, G.: Wasserdampfadsorption und spezifische Oberfläche von Tonen, in H. Graf von Reichenbach (Hrsg.): *Berichte zur Jahrestagung der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe am 09. - 11.09.1992 in Hannover*, S. 165-179 (1993)
- [Mäk95] Mäkinen, P.: Handbook of Liquid Scintillation Counting Vers. 1.0, B. Sc. Thesis Turku Institute of Technology, Turku (1995)
- [Mau95] Maubert, H., Renaud, P.: Changing Crop and Livestock Farming Practices to Minimize Contamination in the Food Chain, in: *OECD Documents: Agricultural Aspects of Nuclear and/or Radiological Emergency Situations*, OECD/NEA

- Workshop, 12.-14.06.1995 Fontenay-aux-Roses, Frankreich, S. 75-85
- [Mei87] Meier, H., Zimmerhackl, E., Zeitler, G., Menge, P., Hecker, W.: Influence of Liquid/Solid Ratios in Radionuclide Migration Studies, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 109(1): 139-151 (1987)
- [Mor70] Mortland, M.M.: Clay-Organic Complexes and Interactions, *Adv. Agron.* 22: 75-117 (1970)
- [Mül92] Müller, U.: *Anorganische Strukturchemie*, Teubner Studienbücher, Stuttgart (1992)
- [Mül83] Müller-Vonmoos, M., Kahr, G.: Mineralogischen Untersuchungen von Wyoming Bentonit MX-80 und Montigel; NTB 83-12.15p + app.13p, (1983)
- [Mur90] Muramatsu, Y., Uchida, S., Sriyotha, P., Sriyotha, K.: Some Considerations on the Sorption and Desorption Phenomena of Iodide and Iodate on Soil, Water, Air and Soil Pollution 49: 125-138 (1990)
- [Ols90] Olsen, R.A., Joner, E., Bakker, L.R.: Soil Fungi and the Fate of Radiocesium in the Soil Ecosystem- a Discussion of Possible Mechanisms Involved in the Radiocesium Accumulation in Fungi, and the Role of Fungus as a Cs-Sink in the Soil; in: Desmet, Nassimbeni, Belli (Hrsg.): *Transfer of Radionuclides in Natural and Seminatural Environments*, S. 657-663, Elsevier Appl. Sci. (1990)
- [Pät93] Pätzold, G., Sachse, R.: Radioiodsorption in Batchversuchen mit zwei Böden Norddeutscher Mähwiesen unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses biologischer, physikalischer und chemischer Bodenparameter, in: M. Winter, A. Wicke (Hrsg.): *Umweltradioaktivität, Radioökologie, Strahlenwirkungen*, 25. Jahrestagung des Fachverbandes für Strahlenschutz, Binz auf Rügen, 28.-30.09.1993, Verlag TÜV Rheinland, Köln (1993), 693
- [Pes94] Pesci, N.: Einfluß des Sr/K-Austausches auf die Struktur aufweitbarer Schichtsilikate, Dissertation Universität Hannover 1994
- [Pfe95] Pfennig, G., Klewe-Nebenius, H., Seelmann-Eggebert, W.: *Karlsruher Nuklidkarte*, Forschungszentrum Karlsruhe (1995)
- [Rii90] Riise, G., Bjørnstad, H.E., Lien, H.N., Oughton, D.H., Salbu, B.: A Study on Radionuclide Association with Soil Components using a Sequential Extraction Procedure, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 142(2): 531-538 (1990)
- [Röm90] Römmelt, R., Hiersche, L., Schaller, G., Wirth, E.: Influence of the Soil Fungi (Basidiomycetes) on the Migration of Cs-134 and Sr-90 in Coniferous Forest Soil; in: Desmet, Nassimbeni, Belli (Hrsg.): *Transfer of Radionuclides in Natural and Seminatural Environments*, S. 152-159, Elsevier Appl. Sci. (1990)
- [Sch92] Scheffer, F., Schachtschabel, P.: *Lehrbuch der Bodenkunde*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1992)
- [She90] Sheppard, M., Thibault, D.H.: Default Soil Solid/Liquid Partition Coefficient, $K_{d,s}$, for four Major Soil Types: A Compendium, *Health Physics* 59 (4): 471-482 (1990)
- [Shn67] Schnitzer, M., Kodama, H.: Reactions between a Podsol Fulvic Acid and Na-Montmorillonite, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 31: 632-636 (1967)
- [Som89] Soma, Y., Soma, M.: Chemical Reactions of Organic Compounds on Clay Surfaces, *Environmental Health Perspectives* 83: 205-214 (1989)

- [Spo81] Sposito, G.: The Thermodynamics of Soil Solution, Oxford University Press, New York (1981)

- [Spo83] Sposito, G., Holtzclaw, K.H., Jouany, C., Charlet, L.: Cation Selectivity in Sodium-Calcium, Sodium-Magnesium and Calcium-Magnesium Exchange on Wyoming Bentonite at 298K, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47: 917-921 (1983)
- [Ste24] Stern, O.: Zur Theorie der elektrischen Doppelschicht, *Z. Elektrochem.* 30: 508-516 (1924)
- [The79] Theng, B.K.G.: Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes, *Developments in Soil Science* 9, Elsevier, New York (1979)
- [Tom89] Tombácz, E., Gilde, M., Ábrahám, I., Szántó, F.: Effect of Sodium Chloride on Interactions of Fulvic Acid and Fulvate with Montmorillonit, *Appl. Clay Sci.* 5: 101-112 (1989)
- [Tor86] Torstenfeld, B.: Migration of the Fission Products Strontium, Technetium, Iodine and Cesium in Clay, *Radiochim. Acta* 39: 97-104 (1986)
- [Tri86a] Tributh, H., Lagaly, G.: Aufbereitung und Identifizierung von Boden- und Lagerstättentonmineralen, *GIT Fachz. Lab.* 30: 524-529 (1986)
- [Tri86b] Tributh, H., Lagaly, G.: Aufbereitung und Identifizierung von Boden- und Lagerstättentonmineralen, *GIT Fachz. Lab.* 30: 771-776 (1986)
- [Tri91] Tributh, H.: Notwendigkeit und Vorteile der Aufbereitung von Boden- und Lagerstättentonen, in: Tributh, H., Lagaly, G. (Hrsg.): Identifizierung und Charakterisierung von Tonmineralen, *Berichte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe* 1991: 29-33
- [Tur79] Turchenek, L.W., Oades, J.M.: Fractionation of Organo-Mineral Complexes by Sedimentation and Density Techniques, *Geoderma* 21: 311-343 (1979)
- [Vog92] Vogt, H.-G., Schultz, H.: Grundzüge des praktischen Strahlenschutzes, Carl Hanser Verlag München, 2. Aufl. 1992
- [Wad69] Wada, K., Harada, Y.: Effects of Salt Concentration and Cation Species on the measured Cation-Exchange Capacity of Soils and Clays, *Int. Clay Conference* 1969, 561-571
- [Wan94] Wanner, H., Albinsson, Y., Karnland, O., Wieland, E., Wersin, P., Charlet, L.: The Acid/Base Chemistry of Montmorillonit, *Radiochim. Acta* 66/67: 157-162 (1994)
- [Wed87] Wedler, G.: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, VCH, Weinheim (1987)
- [Who83] World Health Organization: Selected Radionuclides, *Environmental Health Criteria* 25, Genf (1983)
- [Wil97] Wilgmann, B.: Migration von Radionukliden im Boden, *Schriftliche Hausarbeit zur ersten Staatsprüfung Universität Hannover* (1997)
- [Wol89] Wolf, D.C., Dao, T.H., Scott, H.D., Lavy, T.L.: Influence of Sterilization Methods on Selected Soil Microbiological, Physical and Chemical Properties, *J. Environ. Qual.* 18: 39-44 (1989)
- [Zie78] Ziechmann, W., Lisanti, L.E.: Modellversuche und Bindungsverhältnisse bei tonorganischen Komplexen, *Agrochimica* XXII (3-4): 262-282 (1978)

Anhang I: Fließdiagramm zur Gewinnung der Bodenkomponenten

Anhang II: Arbeitsmethoden

II.1 Fraktionierung der Feinböden zur Gewinnung der Bodentone, der OMK und der mineralischen Komponenten [Edw67, Tri91, Tri86a, Tri86b]

Methode A: Gewinnung der Ton- und Schlufffraktionen des Feinbodens

1. Entfernung der Carbonate

Enthält die Probe Carbonat (prüfen mit 10%iger HCl), so werden ca. 150 g des Bodens (gesiebt < 2 mm), mit einer Natriumacetat-Pufferlösung von pH 4,0 (11,82 g Na-Acetat + 30 ml Eisessig auf 1 Liter) in einem Weckglas aufgeschlämmt und im Wasserbad auf 80°C erhitzt. Das Carbonat ist zerstört, wenn der pH-Wert auf 6 gestiegen ist und die Probe stark nach Essig riecht. Anschließend wird die Probe mit dest. Wasser solange salzfrei gewaschen, bis der Flockungsschwellenwert erreicht ist.

2. Zerstörung der organischen Substanz

Die so vorbehandelten Proben werden mit 30%igem Wasserstoffperoxid versetzt, bleiben über Nacht stehen und werden am nächsten Tag im Wasserbad mindestens zwei Stunden lang auf 80°C erhitzt. Die Vollständigkeit der Reaktion wird mit Titan(IV)-Lösung geprüft³⁹. Eine Gelbfärbung der Reaktionslösung zeigt überschüssiges Peroxid an, die Oxidation ist beendet. Anderenfalls wird die Probe weiter mit Peroxid behandelt. Zum Schluß wird das überschüssige Peroxid verkocht.

3. Dispergierung

Die Proben werden mit 0,1-M Natriumpyrophosphatlösung versetzt und können nun in die Größenfraktionierung eingesetzt werden (auf 10 g Boden je 50 ml Lösung)

4. Fraktionierung

Die dispergierten Proben werden in eine 5-Liter-Steilwandflasche gefüllt und diese mit dest. Wasser aufgefüllt. Die Flaschen werden eine Minute kräftig geschüttelt, abgestellt und nach der entsprechenden Fallzeit wird der Überstand abgehebert. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis die überstehende Flüssigkeit klar bleibt.

³⁹ Schwefelsaure Titan(IV)-Lösung ist ein sehr gutes Reagenz auf Wasserstoffperoxid, es läuft folgende Reaktion ab: $[\text{Ti}(\text{OH})_3]^+ (\text{farblos}) + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow [\text{Ti}(\text{O}_2)\text{OH}]^+ (\text{gelb}) + 2 \text{H}_2\text{O}$

Zur Ausfällung der so erhaltenen Ton- bzw. Schlufffraktionen gibt man einen Spatel $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu und wäscht die ausgeflockten Proben salzfrei. Die Fraktionen werden gefriergetrocknet.

Methode B: Gewinnung der OMK des Feinbodens

30 g Boden werden mit 400 ml dest. Wasser in ein Ultraschallgefäß gefüllt. Das Gemisch wird zehn Minuten bei 100% Geräteleistung beschallt.

Anschließend wird wie oben beschrieben fraktioniert und die salzfreien Proben gefriergetrocknet.

Methode C : Gewinnung der OMK-Mineralfraktion

Die Hälfte der nach Methode B gewonnenen Fraktionen werden in Portionen von je 10-15 g in Weckgläser gefüllt und wie bei Methode A beschrieben die organische Substanz mit Wasserstoffperoxid zerstört. Wenn die Proben salzfrei sind, werden sie gefriergetrocknet.

II.2 Extraktion der Böden zur Gewinnung der organischen Bodensubstanz durch Pyrophosphatextraktion [Dan74]

300 g Feinboden (gesiebt < 2 mm) werden in einem Kunststoffgefäß mit drei Litern 0,1-M Natriumpyrophosphatlösung (pH 10) versetzt und eine halbe Stunde lang Stickstoff durch die Suspension geleitet, um den Sauerstoff zu vertreiben. Anschließend wird das Gefäß verschlossen und sechs Stunden auf einem Horizontalschüttler geschüttelt. Die Suspension wird zentrifugiert, der Bodensatz zweimal mit je 100 ml Extraktionsmittel nachgewaschen und die Überstände gesammelt. Diese werden nun mit Salzsäure auf pH 2 angesäuert und nach dem Ausfällen eines braunen, voluminösen Niederschlages, der überwiegend Huminsäuren enthält, wieder zentrifugiert. Der Überstand wird verworfen, der Niederschlag durch Auflösen im Extraktionsmittel und erneutes Ausfällen gereinigt und gefriergetrocknet.

Anhang III: Verwendete Geräte und Chemikalien

III.1 Geräte

- Zentrifuge: Sigma 2K15, Festwinkelrotor, Nr. 12139, 15300 U/min
Fa. Sigma, Osterode
- C_{org}-Bestimmung: LECO-C-Determinator mit IR-Detektor (FAL Braunschweig),
Empfindlichkeit 0,001% C
- Ultraschallgerät: SONOplus HD 200, Fa. Bandelin Electronics
- Zentrifugenröhrchen: Oak Ridge 30 ml aus Polypropylen-Copolymer, Fa. Nalgene
- γ -Detektion: NaI-Kristall 3“x 3“
- β -Detektion: Liquid Scintillation Counter 1217 Rackbeta LKB, Fa. Wallac

III.2 Chemikalien

- Feinchemikalien: Kaliumiodid, 250 g p.a., Fa. Merck, Darmstadt
- Cäsiumchlorid, 500 g für die Molekularbiologie, Fa. Merck, Darmstadt
- Strontiumchlorid-Hexahydrat, 1 kg p.a., Fa. Merck, Darmstadt
- Calciumchlorid-Dihydrat, 1 kg p.a., Fa. Merck, Darmstadt
- Natriumpyrophosphat, 1 kg p.a., Fa. Fluka,

Tracer: ^{45}Ca Calcium, als $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 39 MBq, ICN Biomedicals, Irvine, California

^{85}Sr , als $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 37 MBq, Amersham-Buchler, Braunschweig

$^{95\text{m}}\text{Tc}$, als NaTcO_4 , 0,04 GBq, Los Alamos National Research Laboratories, New Mexico

^{125}I , als NaI , 37 MBq, Amersham-Buchler, Braunschweig

^{134}Cs , als CsCl , 37 MBq, Amersham-Buchler, Braunschweig

LSC-Cocktail: Ultima-Gold LLT Liquid Scintillation Cocktail, Fa. Packard, Dreieich,
Inhaltsstoffe: 2,5-Diphenyloxazol, p-bis-(O-methylstyryl-)benzol,
Alkylnaphthaline

Anhang IV: Meßwerte

Tabelle A.1: Eisen-, Aluminium- und Mangangehalte der mineralischen Fraktionen A [mg/kg]

	1A	2A	3A	4A
Eisen Ox	6126	6830	4628	4648
Dith	16046	5411	16264	13390
KWA	60575	44730	65565	67335
Aluminium Ox	2662	2404	3677	2731
Dith	2269	1349	2086	1840
KWA	64110	86770	80445	85515
Mangan Ox	403	133	511	149
Dith	184	108	350	101
KWA	617	225	791	364

Tabelle A.2: Eisen-, Aluminium- und Mangangehalte der mineralischen Fraktionen C [mg/kg]

	1C	2C	3C	4C
Eisen Ox	7128	6870	4756	5220
Dith	21990	6000	17717	16621
KWA	71535	48105	68230	66480
Aluminium Ox	3108	2226	4003	4520
Dith	2639	1086	1978	2314
KWA	74255	90270	81720	90785
Mangan Ox	543	283	967	962
Dith	530	247	935	1065
KWA	868	412	1529	1572

Tabelle A.3: Aschegehalte der Pyrophosphatextrakte der Feinböden

Boden	Aschegehalt [%]
1 (Bölkendorf)	75
2 (Golzow)	86
3 (Querfurt Z)	77
4 (Etzdorf)	72

Tabelle A.4: Durch AAS ermittelte Mg-Gehalte

	am Austauscher gebundenes Cs [mmol/g]	eingetaushtes Mg [mg/10ml]	Mg mittels AAS bestimmt [mg/L]
Boden 1, Probe 1	0,043	1,05	97
Boden 1, Probe 2	0,048	1,17	112
Boden 1, Probe 3	0,050	1,22	105
Boden 2, Probe 1	0,285	6,80	583
Boden 2, Probe 2	0,287	6,93	577
Boden 2, Probe 3	0,304	7,29	603

Berechnung am Beispiel von Boden 1, Probe 1:

Bei einer Einwaage von 2 g Boden sind an der Probe 0,086 mmol Cäsium gebunden. Damit wurden 0,043 mmol Magnesium in die Lösung eingetauscht. Bei einer Molmasse von 24,3 g/mol für Magnesium entspricht dies 1,05 mg, die sich in einem Gesamtvolumen von 10 ml befinden. Umgerechnet auf einen Liter sind das 105 mg/l.

Tabelle A.5: R_d -Werte der Cäsiumsorption bei einer Trägerkonzentration von 0,1 mol/l CsCl

R_d [ml/g]	Boden 1	Boden 2	Boden 3	Boden 4
Feinboden	0,3	5,7±0,04	1,1±0,02	1,4±0,1
A	2,1±0,1	5,1±1,8	3,6±0,8	3,2±0,9
B	1,8±0,3	4,8±0,7	4,2±0,4	3,7±0,3
C	2,5±0,2	5,8±1,3	4,9±1,0	4,4±0,9

Tabelle A.6: R_d -Werte der Cäsiumsorption bei einer Trägerkonzentration von 0,001 mol/l CsCl

R_d [ml/g]	Boden 1	Boden 2	Boden 3	Boden 4
Feinboden	-	-	-	-
A	170±5	375±15	280±1	370±2
B	200±15	400±15	230±15	330±5
C	320±2	470±10	265±2	540±15

Tabelle A.7: R_d -Werte der Strontiumsorption bei einer Trägerkonzentration von 0,1 mol/l SrCl₂

R_d [ml/g]	Boden 1	Boden 2	Boden 3	Boden 4
Feinboden	2,3±2,0	2,6±2,0	5,1±1,3	5,9±1,9
A	5,5±2,6	2,0±0,7	4,3±0,7	5,1±0,8
B	1,5±0,7	2,8±0,3	3,5±0,4	3,7±0,5
C	-	-	-	-

Tabelle A.8: R_d -Werte der Strontiumsorption bei einer Trägerkonzentration von 0,001 mol/l SrCl_2

R_d [ml/g]	Boden 1	Boden 2	Boden 3	Boden 4
Feinboden	18,9±0,7	38,5±1,1	65±3	105±4
A	260±5	250±7	220±3	240±10
B	240±5	380±20	220±7	580±30
C	180±15	320±10	120±5	220±10

Tabelle A.9: R_d -Werte der Cäsiumsorption am Fein-, Mittel- und Grobton der OMK in 0,1-molarer CsCl -Lösung

	1B	2B	3B	4B
Feinton	4,0±0,9	6,9±1,4	6,7±1,6	8,0±1,1
Mittelton	3,0±1,7	7,9±0,5	5,2±1,2	8,2±0,3
Grobton	2,5±1,1	4,5±0,1	4,8±1,2	4,9±0,9

Tabelle A.10: R_d -Werte der Cäsiumsorption am Fein-, Mittel- und Grobton der OMK in 0,001-molarer CsCl -Lösung

	1B	2B	3B	4B
Feinton	316±13	560±40	430±16	370±15
Mittelton	214±3	460±30	375±6	410±25
Grobton	162±3	565±20	390±20	330±10

Tabelle A.11: Äquivalanteile des Cäsiums in der Gleichgewichtslösung E_{Cs} bzw. am Austauscher \tilde{E}_{Cs} zur Erstellung der Austauschisothermen der Cäsium/Strontium-Selektivität an den organo-mineralischen Komponenten < 2 μm

E_{Cs}	\tilde{E}_{Cs}	E_{Cs}	\tilde{E}_{Cs}	E_{Cs}	\tilde{E}_{Cs}
1B		2B		4B	
0	0	0	0	0	0
0,1319	0,1237	0,1150	0,1286	0,1430	0,1454
0,3025	0,2631	0,2418	0,2782	0,2984	0,3790
0,3898	0,3519	0,3497	0,3583		
0,4948	0,4390	0,4342	0,4552	0,4852	0,5867
0,7235	0,6673	0,6875	0,6788	0,7110	0,7900
1	1	1	1	1	1

Tabelle A.12: Äquivalenteile des Cäsiums in der Gleichgewichtslösung bzw. am Austauscher (Feinböden)

Anteil CsCl in der Austauschlösung [%]	E_{Cs}	\tilde{E}_{Cs}	E_{Cs}	\tilde{E}_{Cs}	E_{Cs}	\tilde{E}_{Cs}
	Feinboden 1		Feinboden 2		Feinboden 4	
0	0	0	0	0	0	0
20	0,1496	0,2823	0,1355	0,1222	0,1236	0,1231
40	0,3221	0,3910	0,2837	0,2723	0,2915	0,2622
50	0,4167	0,4246	0,3790	0,3588	-	-
60	0,5137	0,5016	0,4743	0,4570	0,4807	0,4426
80	0,7397	0,6340	0,7077	0,6850	0,7386	0,6485
100	1	1	1	1	1	1

Tabelle A.13: Äquivalenteile des Calciums und des Strontiums in der Gleichgewichtslösung bzw. am Austauscher zur Erstellung der Austauschisothermen der Calcium/Strontium-Selektivität an Probe 4C

E_{Ca}	\tilde{E}_{Ca}	E_{Sr}	\tilde{E}_{Sr}
0,25±0,01	0,08±0,02	0,75±0,02	0,95±0,05
0,47±0,01	0,15±0,05	0,53±0,005	0,85±0,05
0,56±0,01	0,29±0,08	0,44±0,01	0,72±0,08
0,66±0,004	0,33±0,04	0,34±0,004	0,67±0,04
0,84±0,001	0,58±0,02	0,16±0,001	0,42±0,02

Tabelle A.14: Cäsiumkonzentrationen in der Lösung [mmol/ml] und am Austauscher [mmol/g]; Meßwerte zur Erstellung der Sorptionsisothermen der vier Feinböden

Feinboden 1		Feinboden 2		Feinboden 3		Feinboden 4	
[Cs] _{lös}	[Cs] _{sorb.}						
0,087	0,062	0,447	0,262	0,232	0,088	0,225	0,124
0,040	0,050	0,189	0,306	0,082	0,089	0,078	0,108
0,011	0,044	0,047	0,266	0,035	0,078	0,032	0,090
0,001	0,018	0,011	0,193	0,003	0,037	0,002	0,039
0,000	0,004	0,001	0,046	-	-	-	-

Tabelle A.15: Cäsiumkonzentrationen in der Lösung [mmol/ml] und am Austauscher [mmol/g]; Meßwerte zur Erstellung der Sorptionsisothermen der Proben 1A bis 4A

1A		2A		3A		4A	
[Cs] _{lös}	[Cs] _{sorb.}						
0,096	0,201	0,091	0,460	0,093	0,331	0,094	0,294
0,045	0,250	0,038	0,579	0,042	0,397	0,043	0,336
0,006	0,195	0,004	0,314	0,005	0,255	0,005	0,236
0,002	0,135	0,001	0,199	0,002	0,165	0,002	0,162
0,000	0,038	0,000	0,043	0,000	0,042	0,000	0,043

Tabelle A.16: Cäsiumkonzentrationen in der Lösung [mmol/ml] und am Austauscher [mmol/g]; Meßwerte zur Erstellung der Sorptionsisothermen der Proben 1B bis 4B

1B		2B		3B		4B	
[Cs] _{lös}	[Cs] _{sorb.}						
0,097	0,174	0,091	0,439	0,092	0,382	0,093	0,342
0,045	0,271	0,041	0,459	0,043	0,361	0,043	0,353
0,006	0,208	0,004	0,327	0,005	0,253	0,005	0,234
0,002	0,146	0,001	0,201	0,002	0,164	0,002	0,162
0,000	0,040	0,000	0,045	0,000	0,040	0,000	0,042

Tabelle A.17: Cäsiumkonzentrationen in der Lösung [mmol/ml] und am Austauscher [mmol/g]; Meßwerte zur Erstellung der Sorptionsisothermen der Proben 1C bis 4C

1C		2C		3C		4C	
[Cs] _{lös}	[Cs] _{sorb.}						
0,193	0,334	0,190	0,513	0,188	0,578	0,192	0,412
0,095	0,235	0,090	0,513	0,091	0,439	0,092	0,396
0,044	0,302	0,039	0,528	0,041	0,430	0,041	0,431
0,006	0,219	0,003	0,327	0,005	0,265	0,005	0,264
0,002	0,157	0,001	0,198	0,002	0,172	0,001	0,175
0,000	0,042	0,000	0,044	0,000	0,042	0,000	0,045

Tabelle A.18: Parameter der Kurvenanpassung nach Langmuir, Cäsiumsorption, $X=C_s$

Probe	[X] _{max} [mmol/g]	k	X _{s,0} [mmol/g]
3	0,075	141	<10 ⁻¹⁰
3B	0,386	419	<10 ⁻¹⁰
3C	0,454	349	<10 ⁻¹⁰
4	0,117	185	<10 ⁻¹⁰
4B	0,357	448	<10 ⁻¹⁰
4C	0,408	474	<10 ⁻¹⁰

Tabelle A.19: Strontiumkonzentrationen in der Lösung [mmol/ml] und am Austauscher [mmol/g]; Meßwerte zur Erstellung der Sorptionsisothermen der vier Feinböden

Feinboden 1		Feinboden 2		Feinboden 3		Feinboden 4	
[Sr] _{lös}	[Sr] _{sorb.}						
0,009	0,038	0,046	0,195	0,008	0,091	0,008	0,107
0,004	0,027	0,007	0,095	0,000	0,029	0,000	0,032
0,001	0,012	0,003	0,059	0,000	0,017	0,000	0,019
0,000	0,006	0,000	0,008	0,000	0,004	0,000	0,004
-	-	0,000	0,003	-	-	-	-

Tabelle A.20: Strontiumkonzentrationen in der Lösung [mmol/ml] und am Austauscher [mmol/g]; Meßwerte zur Erstellung der Sorptionsisothermen der Proben 1B bis 4B

1B		2B		3B		4B	
[Sr] _{lös}	[Sr] _{sorb.}						
0,007	0,138	0,006	0,170	0,492	0,380	0,991	0,435
0,000	0,037	0,000	0,039	0,093	0,331	0,044	0,291
0,000	0,004	0,000	0,004	0,044	0,293	0,006	0,207
-	-	-	-	0,006	0,183	0,002	0,153
-	-	-	-	0,002	0,136	0,000	0,046
-	-	-	-	0,000	0,041	-	-

Tabelle A.21: Strontiumkonzentrationen in der Lösung [mmol/ml] und am Austauscher [mmol/g]; Meßwerte zur Erstellung der Sorptionsisothermen der Proben 1C bis 4C

1C		2C		3C		4C	
[Sr] _{lös}	[Sr] _{sorb.}						
0,008	0,096	0,047	0,166	0,022	0,177	0,097	0,140
0,003	0,093	0,022	0,173	0,007	0,167	0,023	0,107
0,001	0,074	0,007	0,161	0,003	0,109	0,008	0,119
0,000	0,039	0,003	0,125	0,001	0,073	0,003	0,117
-	-	0,001	0,086	0,000	0,034	0,001	0,075
-	-	0,000	0,042	-	-	0,000	0,040

Tabelle A.22: Parameter der Kurvenanpassung nach Langmuir, Strontiumsorption, $X=Sr$

Probe	[X] _{max} [mmol/g]	k	X _{s,0} [mmol/g]
2	0,237	99	<10 ⁻¹⁰
2B	0,262	566	<10 ⁻¹⁰
2C	0,172	1472	<10 ⁻¹⁰
3	0,103	934	<10 ⁻¹⁰
3B	0,330	252	<10 ⁻¹⁰
3C	0,195	586	<10 ⁻¹⁰

Tabelle A.23: pH-abhängige Oberflächenladung [mmol/kg] der Feinböden 1 - 4; gemessen nach der schnellen Titrationmethode

pH	Feinboden 1	Feinboden 2	Feinboden 3	Feinboden 4
4,10	-75	42	0	22
4,28	-78	34	0	13
4,55	-85	-2	498	-7
4,76	-93	-26	497	-22
5,01	-103	-50	494	-39
5,25	-110	-57	491	-43
5,52	-115	-66	487	-51
5,75	-121	-74	484	-56
6,02	-130	-92	481	-76
6,21	-139	-92	481	-85
6,54	-143	-102	473	-89
6,78	-147	-110	468	-93
7,00	-159	-137	456	-125
7,22	-164	-143	451	-130
7,50	-165	-146	450	-133
7,75	-166	-151	449	-135
8,00	-179	-169	439	-152
8,23	-184	-176	435	-157
8,50	-189	-184	433	-161
8,75	-198	-198	427	-170
9,00	-217	-226	413	-192

Tabelle A.24: pH-abhängige Oberflächenladung [mmol/kg] der Feinböden 1 - 4; gemessen nach der langsamen Titrationmethode

pH	Feinboden 1	Feinboden 2	Feinboden 3	Feinboden 4
4,06	-85	42	0	27
4,29	-88	25	0	19
4,52	-95	-6	0	0
4,76	-103	-29	0	-13
4,99	-111	-49	498	-27
5,23	-117	-60	498	-36
5,55	-121	-66	498	-42
5,74	-124	-71	497	-47
6,02	-130	-88	494	-66
6,17	-130	-88	494	-77
6,48	-130	-100	488	-79
6,76	-137	-102	486	-81
7,00	-152	-130	474	-111
7,16	-152	-138	471	-118
7,48	-160	-141	470	-120
7,73	-160	-145	469	-123
8,00	-171	-162	461	-140
8,21	-181	-176	448	-151
8,55	-183	-182	447	-155
8,76	-192	-195	446	-165
9,00	-209	-220	433	-188

Tabelle A.25: pH-abhängige Oberflächenladung [mmol/kg] der organo-mineralischen Komponenten 1B - 4B; gemessen nach der schnellen Titrationsmethode

pH	1B	2B	3B	4B
3,99	96	116	489	216
4,25	62	88	467	176
4,51	20	30	451	140
4,75	-5	-10	440	114
5,00	-32	-40	426	81
5,23	-41	-49	418	69
5,49	-51	-58	406	57
5,75	-63	-69	393	42
6,00	-88	-91	363	4
6,29	-102	-104	350	-12
6,52	-111	-112	342	-30
6,75	-125	-121	328	-54
7,00	-167	-157	291	-109
7,23	-178	-168	281	-122
7,51	-185	-173	275	-130
7,75	-197	-181	264	-143
8,00	-224	-204	240	-176
8,23	-234	-215	229	-186
8,50	-249	-227	217	-202
8,75	-271	-245	199	-227
9,00	-307	-277	167	-265

Tabelle A.26: pH-abhängige Oberflächenladung [mmol/kg] der organo-mineralischen Komponenten 1B - 4B; gemessen nach der langsamen Titrationsmethode

pH	1B	2B	3B	4B
4,02	118	147	490	186
4,23	98	114	478	166
4,51	47	44	460	135
4,75	16	4	447	110
5,02	-21	-37	432	70
5,24	-28	-44	424	63
5,51	-37	-53	417	52
5,75	-47	-60	410	39
6,00	-72	-81	385	4
6,36	-89	-98	368	-20
6,52	-94	-102	361	-29
6,76	-108	-110	350	-50
7,00	-153	-147	310	-108
7,25	-166	-161	298	-122
7,51	-172	-165	293	-129
7,75	-183	-175	283	-143
8,03	-228	-198	260	-172
8,25	-231	-217	242	-193
8,50	-246	-230	232	-210
8,75	-266	-248	214	-233
9,00	-302	-281	183	-271

Tabelle A.27: pH-abhängige Oberflächenladung [mmol/kg] der mineralischen Komponenten 1C - 4C; gemessen nach der schnellen Titrationsmethode

pH	1C	2C	3C	4C
4,05	178	124	375	244
4,24	133	84	350	185
4,50	73	25	318	124
4,75	36	-16	298	86
5,01	11	-43	276	58
5,25	1	-50	266	48
5,50	-8	-59	255	37
5,75	-19	-71	244	24
6,00	-32	-80	215	-4
6,26	-45	-95	202	-18
6,52	-59	-108	188	-27
6,75	-73	-117	167	-44
7,00	-107	-146	116	-86
7,24	-118	-157	106	-98
7,50	-124	-162	97	-105
7,75	-134	-171	82	-118
8,00	-160	-192	52	-146
8,23	-171	-203	41	-159
8,50	-184	-216	27	-175
8,75	-205	-237	4	-201
9,00	-241	-272	-33	-239

Tabelle A.28: pH-abhängige Oberflächenladung [mmol/kg] der mineralischen Komponenten 1C - 4C; gemessen nach der langsamen Titrationsmethode

pH	1C	2C	3C	4C
4,07	132	126	387	207
4,25	90	84	365	161
4,51	46	19	337	108
4,75	23	-17	316	81
5,01	0	-50	288	58
5,25	-6	-56	281	46
5,52	-13	-64	270	38
5,76	-20	-71	258	27
6,00	-40	-89	232	3
6,37	-53	-104	215	-16
6,56	-57	-107	204	-23
6,77	-66	-113	188	-34
7,01	-100	-148	135	-86
7,24	-110	-151	122	-92
7,50	-116	-155	114	-98
7,75	-127	-165	99	-111
8,00	-164	-188	68	-139
8,25	-169	-204	49	-161
8,50	-183	-216	35	-176
8,75	-203	-234	13	-200
9,00	-238	-266	-23	-239

Inhaltsverzeichnis

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	1
1 EINLEITUNG	1
2 DAS VERHALTEN VON RADIONUKLIDEN IN DER UMWELT	2
2.1 BIOLOGISCH RELEVANTE RADIONUKLIDE IN DER UMWELT	2
2.1.1 Entstehung langlebiger Spaltprodukte und ihre Verbreitung in der Umwelt	3
2.1.2 Strahlenexposition des Menschen.....	7
2.1.3 Biologische Schädigung durch ionisierende Strahlung	10
2.2 AUFBAU UND EIGENSCHAFTEN VON BÖDEN	12
2.2.1 Struktur und Eigenschaften von Bodentonmineralen	12
2.2.2 Organische Bodensubstanz.....	16
2.2.3 Organo-mineralische Komponenten	17
2.3 DIE SORPTION VON RADIONUKLIDEN	21
2.3.1 Das Verhalten von Radionukliden im Boden	21
2.3.2 Radionuklidsorption an Böden und organo-mineralischen Komponenten	24
2.3.2.1 Anionensorption an Böden.....	24
2.3.2.2 Die Sorption von Iod	25
2.3.2.3 Die Sorption von Technetium.....	26
2.3.2.4 Kationensorption an Böden.....	26
2.3.2.5 Verteilungskoeffizienten ausgewählter Radionuklide	29
2.3.2.6 Beschreibung von Sorptionsreaktionen an mineralischen Oberflächen durch Adsorptionsmodelle.....	30
2.3.2.7 Selektivität.....	33
3 EXPERIMENTELLER TEIL	37
3.1 UNTERSUCHUNGSMATERIAL.....	37
3.1.1 Auswahl und Probenahme.....	37
3.1.2 Charakterisierung der Böden.....	38
3.1.3 Gewinnung von natürlichen organo-mineralischen Komponenten und Bodentonen.....	42
3.1.4 Charakterisierung der OMK und der Bodentone	43
3.1.5 Darstellung synthetischer organo-mineralischer Verbindungen	50
3.1.5.1 Darstellung synthetischer organo-mineralischer Komponenten aus Lagerstättentonmineralen und organischer Bodensubstanz	51
3.1.5.2 Darstellung synthetischer organo-mineralischer Komponenten aus Bodentonmineralen und organischer Bodensubstanz	53

3.1.6	Bestimmung der Oberfläche.....	54
3.2	SORPTIONSEXPERIMENTE	57
3.2.1	Methodik der Batch-Versuche.....	57
3.2.2	Die Sorption von Iod.....	59
3.2.2.1	Probenvorbereitung	59
3.2.2.2	Iodsorption an den Feinböden	60
3.2.2.3	Einfluß der Vorbehandlung.....	63
3.2.3	Die Sorption von Technetium	65
3.2.4	Kationensorption	67
3.2.4.1	Mechanismus der Kationensorption.....	68
3.2.4.2	Die Sorption von Cäsium	69
3.2.4.3	Die Sorption von Strontium.....	83
3.2.4.4	Selektivität gegenüber Cäsium und Strontium	90
3.2.4.5	Aufweitung der Zwischenschichten	95
3.2.4.6	Die Sorption von Calcium	96
3.2.4.7	Selektivität der Proben gegenüber Calcium und Strontium.....	99
3.2.5	Sorptionsverhalten synthetischer OMK gegenüber Cäsium und Iod.....	102
3.2.6	Desorption	103
3.2.7	Sorption an Teilchen < 0,2 µm in der Bodenlösung.....	106
3.3	BESTIMMUNG DER OBERFLÄCHENLADUNG.....	108
3.4	FEHLERBETRACHTUNG.....	115
3.4.1	Systematische Fehler.....	115
3.4.2	Statistische Fehler.....	116
3.4.3	Nachweisgrenze der β- und γ-Aktivitätsmessung.....	116
3.4.4	Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse.....	117
4	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	120
5	LITERATUR.....	127
	ANHANG I: FLIEßDIAGRAMM ZUR GEWINNUNG DER BODENKOMPONENTEN.....	134
	ANHANG II: ARBEITSMETHODEN	135
	ANHANG III: VERWENDETE GERÄTE UND CHEMIKALIEN	137
	ANHANG IV: MEßWERTE	139

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Maren Gilles
geboren am	19.04.1969 in Düsseldorf
Anschrift	Johannes-Lau-Hof 7, 30165 Hannover
Familienstand	ledig

Schulbildung

1976 - 77	Kardinal-von-Galen-Grundschule, Münster
1977 - 80	Grundschule Eichenwallschule, Leer
1980 - 82	Orientierungsstufe Möörkenschule, Leer
1982 - 85	Teletta-Groß-Gymnasium, Leer
1985 - 89	Humboldt-Gymnasium, Bad Pyrmont
Mai 1989	Allgemeine Hochschulreife

Studium

Oktober 1989	Immatrikulation an der Gesamthochschule Kassel im Studienfach Chemie-Diplom
April 1990	Wechsel an die Universität Hannover, Studienfach Chemie-Diplom
April 1992	Diplomvorprüfung
April 1995	Diplomhauptprüfung
Mai - Nov. 1995	Anfertigung der Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie Thema: „Ultraspurenanalytik unter Reinstraumbedingungen durch Graphitrohr-AAS“

Promotion

seit Februar 1996	Promotion am Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie der Universität Hannover
-------------------	---