



GOTTFRIED WILHELM LEIBNIZ UNIVERSITÄT HANNOVER
Institut für Radioökologie und Strahlenschutz

Gammaspektrometrische Bestimmung der Sorption von I-125 und Am-243 an vier verschiedenen Referenzböden

Bachelorarbeit von

Linus Holtmann

Matrikelnummer: 3228400

Prüfer: Prof. Dr. Clemens Walther

19. November 2018

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, dass alle Stellen der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Quellen übernommen wurden, als solche kenntlich gemacht und dass die Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegt worden ist.

Hannover, den 19. November 2018

Linus Holtmann

Inhaltsverzeichnis

1 Grundlagen	1
1.1 Einbettung der Arbeit	1
1.2 Böden	1
1.3 K_d -Werte und Batchversuche	3
1.4 Verwendete Radionuklide	4
1.4.1 Iod	4
1.4.2 Americium	6
1.5 Interaktion von γ -Strahlung mit Materie	7
1.6 Detektoren und Spektrometer	9
1.6.1 Natriumiodid-Detektor	10
1.6.2 ICP-MS	11
1.6.3 ICP-OES	12
1.6.4 LiquiTOC	14
2 Methodik	15
2.1 Die vier Referenzböden	15
2.2 DOC-Test	18
2.3 Ca-Test	18
2.4 Kinetik der Iodadsorption	18
2.5 Adsorption von Radionukliden durch Referenzböden	19
2.5.1 Adsorption von Iod	19
2.5.2 Adsorption von Americium	19
2.6 Auswertung der Messergebnisse	20
2.6.1 DOC-Gehalt	20
2.6.2 Ca-Test	20
2.6.3 Iod	21
2.6.4 Americium	23
2.6.5 Messunsicherheiten	23

3	Ergebnisse und Diskussion	25
3.1	DOC-Test	25
3.2	Ca-Test	26
3.3	Kinetik der Iodadsorption	27
3.4	Adsorption von Radionukliden durch Referenzböden	30
3.4.1	Adsorption von Iod	30
3.4.2	Adsorption von Americium	35
4	Zusammenfassung und Ausblick	39

1 Grundlagen

1.1 Einbettung der Arbeit

Die Arbeit ist Teil des Verbundprojektes TRANS-LARA (Transport- und Transferverhalten langlebiger Radionuklide entlang der kausalen Kette Grundwasser-Boden-Oberfläche-Pflanze unter Berücksichtigung langfristiger klimatischer Veränderungen), in dessen Rahmen Informationen über den Radionuklidtransport bei Störfallszenarien potenzieller Endlager aus der Grundwasserzone, durch den Boden und in die Pflanzen erlangt werden sollen. Dabei sollen Erkenntnisse über den Transport der Radionuklide Iod-129, Technetium-99, Plutonium und Americium erlangt werden; unter anderem soll es dabei auch zur Einbeziehung möglicher klimatischer Veränderungen kommen. Mit diesen Ergebnissen soll eine verbesserte Risikoabschätzung für die Strahlenexposition der Bevölkerung durch Migration von Radionukliden im Fernfeld um ein potentielles Endlager ermöglicht werden.

Im Rahmen dieser Arbeit soll primär eine Abschätzung der Adsorptionsfähigkeit von Iod und Americium durch ausgewählte Referenzböden mittels Batchversuchen ermöglicht werden. Weitere Versuche dienen der Methodvalidierung bezüglich der genutzten Gleichgewichtslösung; die Messung des Gehalts an gelöster organischer Substanz soll Anhaltspunkte über eine mögliche Einbeziehung von gelöstem organischem Kohlenstoff bezüglich zukünftiger Modellierung des Radionuklidtransfers geben.

1.2 Böden

Böden stellen Umwandlungsformen von Gesteinen an der Erdoberfläche dar; dabei machen von den etwa 3600 natürlichen Mineralen allein zehn vorkommende Silikate 95% der Masse der gesteinsbildenden Minerale aus. Böden sind ein Produkt

1 Grundlagen

aus den Einflüssen des Gesteins, Klimas, der Zeit, Geländeform sowie Flora und Fauna. Böden sind ein wichtiger Lebensraum für Mikroorganismen, aber auch für Pflanzen und Tiere. Die Fähigkeit, große Mengen an Wasser und Nährstoffen zu speichern oder kurzfristige, starke Umwelteinflüsse abzuschwächen sowie die Aufnahme von für Pflanzen und Tiere giftiger Substanzen machen Böden zu einem wichtigen Bestandteil der Umwelt. Als Basis für die Entstehung von Boden dienen das Ausgangsgestein und organische Substanz, Verwitterung und Humusakkumulation bilden die Initialphase der Bodenbildung. Durch diese Prozesse entsteht der Oberboden, der die Ansiedlung erster Pflanzen und damit die Ansammlung weiterer Biomasse ermöglicht. Bei den über viele tausende von Jahren ablaufenden bodenbildenden Prozessen, wie zum Beispiel der Versickerung von Niederschlägen, Versauerung oder Verbraunung des Bodens, kommt es zur Ausdifferenzierung der charakteristischen Bodenhorizonte [1]. Eine schematische Darstellung der Bodenhorizonte ist in Abbildung 1.1 zu sehen.

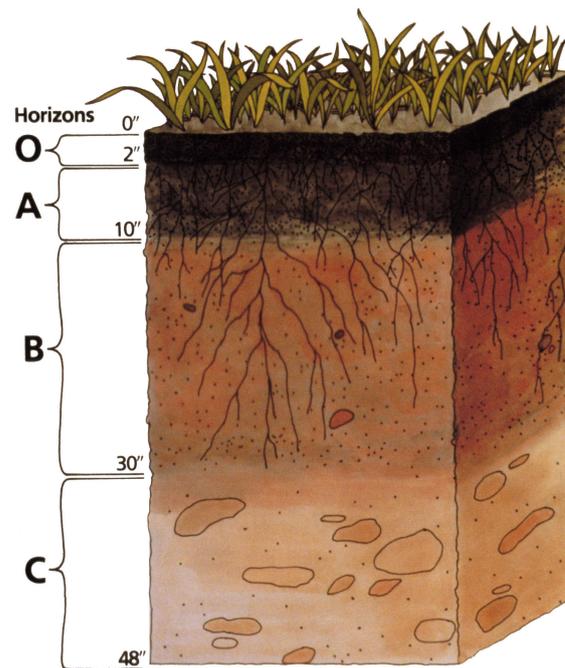


Abbildung 1.1: Beispielhafter vertikaler Aufbau eines Bodens. Hier zu sehen ist der organische Auflagenhorizont (O), der Oberboden (A), der Unterboden (B) sowie der Untergrund (C). Aus [2].

Die Zusammensetzung von Böden ist komplex; eine Vielzahl an Merkmalen sind zur genauen Beschreibung eines Bodens notwendig. Ein wichtiges Merkmal ist dabei die Bodenart, das heißt die Korngrößenzusammensetzung des Bodens. Wichtige Korngrößen sind dabei Sand (Partikelgrößen von $63 \mu\text{m}$ bis 2mm), Schluff ($2 \mu\text{m}$ bis $63 \mu\text{m}$) und Ton (kleiner $2 \mu\text{m}$). Bodenmerkmale sind dabei zeitlich nicht konstant, durch äußere Einflüsse sind Böden stets im Wandel. Auf längere Zeit relativ stabile Merkmale eines Bodens sind Dichte, pH-Wert, Humus- und Kalkgehalt, während sich Feuchtigkeit und Konsistenz regelmäßig im Laufe eines Jahres ändern [1].

Für die Adsorption von chemischen Elementen an Bodenpartikeln ist der Ionenaustausch von Bedeutung. Am Ionenaustausch nehmen hauptsächlich Tonminerale und Huminstoffe teil, was mit deren vergleichsweise großer Oberfläche im Boden und deren Ladung zusammenhängt; Tonminerale tragen eine negative Oberflächenladung, organische Substanz trägt pH-abhängige Austauschplätze. Tonminerale und organische Substanz sind dabei gute Kationenaustauscher, während Oxide überwiegend Anionenaustauscher sind. Im Allgemeinen sind Anionen daher beim Ionenaustausch benachteiligt [1].

1.3 K_d -Werte und Batchversuche

Bei dem Verteilungskoeffizienten (K_d -Wert) handelt es sich um einen Parameter, der die Verteilung eines Stoffes zwischen der flüssigen und festen Phase im Gleichgewicht und somit ein Maß für die Sorption angibt. Er ist definiert als:

$$K_d = \frac{\text{Masse des Adsorpt}}{\text{Masse des Sorptivs in Lösung}}. \quad (1.1)$$

Allerdings ist ein K_d -Wert jeweils nur für einen Adsorber und nur für die gleichen chemischen Bedingungen gültig. Des Weiteren beruhen K_d -Werte auf vereinfachten Annahmen über den Transport des Kontaminants im System, die für den Transport in Grundwasser und Boden nicht zutreffen, weshalb Literaturwerte nur bedingt für Vorhersagen über diese Systeme geeignet sind [3]. Um K_d -Werte zu bestimmen, werden beispielsweise Batchversuche oder Säulenversuche durchgeführt, bei denen eine einen Kontaminanten beinhaltende Flüssigkeit durch eine Bodensäule fließt. Bei Batchversuchen wird eine Lösung mit dem zu untersuchenden Material versetzt und anschließend für einen festgelegten Zeitraum mit einem Feststoff, zum Beispiel

1 Grundlagen

Boden, durchmischt. Die Adsorption durch den Boden und in Folge dessen auch die K_d -Werte lassen sich anschließend über die Differenz von zugegebener und gemessener Konzentration des spezifischen Elements bestimmen. Ein Vorteil von Batchversuchen ist die Möglichkeit, relativ einfach eine große Anzahl verschiedener chemischer Systeme zu testen. Nachteilig ist allerdings, dass Batchexperimente zu einer Überschätzung der tatsächlichen Sorption neigen, da oftmals, anders als in der Natur, keine konkurrierenden Sorptive vorliegen und die Mischung von Boden und Lösung deutlich stärker und in anderen Mengenverhältnissen stattfindet. Darüber hinaus ist die Simulation der Desorptionsprozesse über Batchversuche fehlerhaft, da diese langsamer als Adsorptionsprozesse ablaufen [3].

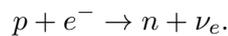
1.4 Verwendete Radionuklide

1.4.1 Iod

Iod (I) hat die Ordnungszahl 53 und gehört zu den Halogenen. Es existieren 37 bekannte Isotope von Iod [4]. Anthropogene Quellen von radioaktivem Iod sind insbesondere Reaktorunfälle oder der Ausstoß durch Wiederaufbereitungsanlagen in die Umwelt. Die relevantesten Isotope des Iods sind dabei das Iod-129, das mit einer Halbwertszeit von circa 15,7 Millionen Jahren ein Langzeitrisiko darstellt, und Iod-131, welches aufgrund seiner kurzen Halbwertszeit von acht Tagen eine hohe spezifische Aktivität aufweist [5]. Da ein Großteil des Iods im menschlichen Körper in der Schilddrüse eingelagert wird, geht von den radioaktiven Iodisotopen, insbesondere den kurzlebigen, eine erhöhte Gefahr von Schilddrüsenkrebs aus [5]. Unter Umweltbedingungen sind die Oxidationszustände -I, das molekulare I_2 und +V am relevantesten. In flüssigen Umgebungen ist das Iodid (I^-) am häufigsten, wobei es in stark oxidierenden Umgebungen auch als Iodat (IO_3^-) vorkommt [3]. Da Anionen aufgrund der Benachteiligung beim Ionenaustausch in Böden gegenüber Kationen auswaschgefährdet sind [1], ist Iod ein relativ mobiles Element. Natürliche Mengen Iod in Böden, meist das langlebige Iod-129 und zu größten Teilen das stabile Iod-127, stammen hauptsächlich aus dem Tiefenwasser (primär I-127) und der Atmosphäre (primär I-129); das kosmogene Iod entsteht bei der Interaktion energiereicher Teilchen der kosmischen Strahlung mit Xenon in der oberen Atmosphäre.

Zusätzliche Anteile liefern die Verwitterung von Gesteinen, wobei geogenes Iod aus der Spontanspaltung des primordialen Uran-238 stammt, und menschliche Einflüsse wie Düngung [6].

Die Adsorption von Iod durch Böden ist bei neutralem pH-Wert primär von dem enthaltenden Anteil organischer Substanz abhängig. Verschiedene Untersuchungen haben eine steigenden Adsorption bei wachsendem Anteil organischer Substanz festgestellt [7–11]. In sauren Umgebungen scheinen, neben einer generell ansteigenden Sorptionsfähigkeit, zunehmend Aluminium- und/oder Eisenoxide an den Adsorptionsprozessen teilzunehmen [10, 12]. Für die Untersuchung der Iod adsorption in den Referenzböden wurde Iod-125 verwendet. Dieses Radionuklid hat eine Halbwertszeit von 59,4 Tagen und zerfällt unter Elektroneneinfang, das heißt ein Proton und ein Elektron werden in ein Neutron und ein Elektronneutrino umgewandelt:



Bei diesem Vorgang entsteht ein angeregter Zustand des Tellur-125, der unter Aussendung von γ -Strahlung mit einer Energie von 35 keV in den stabilen Grundzustand zerfällt. Das entsprechende Zerfallsschema ist in Abbildung 1.2 dargestellt.

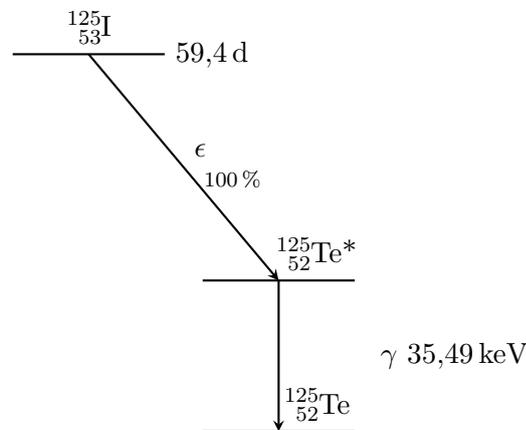


Abbildung 1.2: Zerfallsschema des Iod-125.

I-125 wird durch Elektroneneinfang des synthetischen Xenonisotops Xe-125 produziert, welches mittels Neutroneneinfang aus dem Xenon-124 (natürliches Vorkommen circa 0,1% des Xenons) entsteht. Iod-125 kommt daher praktisch nicht natürlich in der Umwelt vor.

1.4.2 Americium

Americium (Am) hat die Ordnungszahl 95 und gehört zu den Actiniden. Die Anzahl bekannter Isotope beträgt 19, wobei die meisten Isotope eine geringe Halbwertszeit im Bereich von Minuten oder Stunden haben [4]. Americium kann in den Oxidationsstufen +III bis +VI existieren, wobei Am(III) am stabilsten und damit am relevantesten für die Betrachtung von Umweltumgebungen ist [13]. In der Umwelt vorhandenes Americium stammt primär aus dem Zerfall von Plutonium aus Kernwaffentests oder aus dem nuklearen Brennstoffkreislauf [3].

Die Adsorption von Americium scheint generell mit steigendem pH-Wert zu wachsen, bis sich bei circa pH 7-8 ein Maximum einstellt [14]. Zudem deuten die meisten Studien auf eine starke Sorption von Americium durch Böden hin; Americium gilt daher als ein sehr immobiles Element unter Umweltbedingungen [3].

Americium-241 ist das Tochternuklid des synthetischen Plutonium-241, das in Kernreaktoren entstehen kann. Wegen der relativ kurzen Halbwertszeit des Pu-241 von 14,35 Jahren und des hohen Dosiskonversionsfaktors des Americium-241 macht dieses einen Großteil der Gesamtdosis der Actiniden aus und ist deshalb von besonderem Interesse für die Risikoabschätzung [15]. Zudem ist die Mobilität des trivalenten Americiums deutlich höher als die des stabilsten Oxidationszustandes von Plutonium, des tetravalenten Plutoniums, welches unter Umweltbedingungen sehr immobil ist. Aufgrund dessen kann die Aufnahme von Americium in Pflanzen gegenüber Plutonium begünstigt sein [13]. Bei Americium-241 handelt es sich primär um einen α -Strahler. Die Gefahr durch α -Strahlung außerhalb des Körpers ist aufgrund von deren kurzer Reichweite relativ gering, bei Ingestion oder Inkorporation besteht allerdings eine große Gesundheitsgefährdung, da das Ionisierungsvermögen von α -Strahlung in Materie relativ groß ist. Durch Inhalation aufgenommenes Americium verbleibt, je nach Löslichkeit in Lungenflüssigkeit, zwischen Stunden und Tagen oder sogar Monaten bis Jahren in den Lungen; der größte Teil des Americiums, der ins Blut gelangt, wird durch den Körper ausgeschieden. Der Rest wird jedoch hauptsächlich in den Knochen oder der Leber eingelagert und führt in diesen Bereichen des Körpers zu einem erhöhten Krebsrisiko [16].

Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Americium-243 hat eine Halbwertszeit von 7370 Jahren und ist damit das langlebigste Americiumisotop. Es entsteht durch Neutroneneinfang mit anschließendem β^- -Zerfall ($n \rightarrow p + e + \bar{\nu}_e$) des Plutonium-242 und zerfällt größtenteils unter Aussendung von α -Strahlung (ionisierte He-Kerne) zu Neptunium-239; die Wahrscheinlichkeit für

1.5 Interaktion von γ -Strahlung mit Materie

Spontanspaltung liegt im Bereich von nur $10^{-9}\%$ [4]. Das Zerfallsschema des Americium-243 findet sich in Abbildung 1.3.

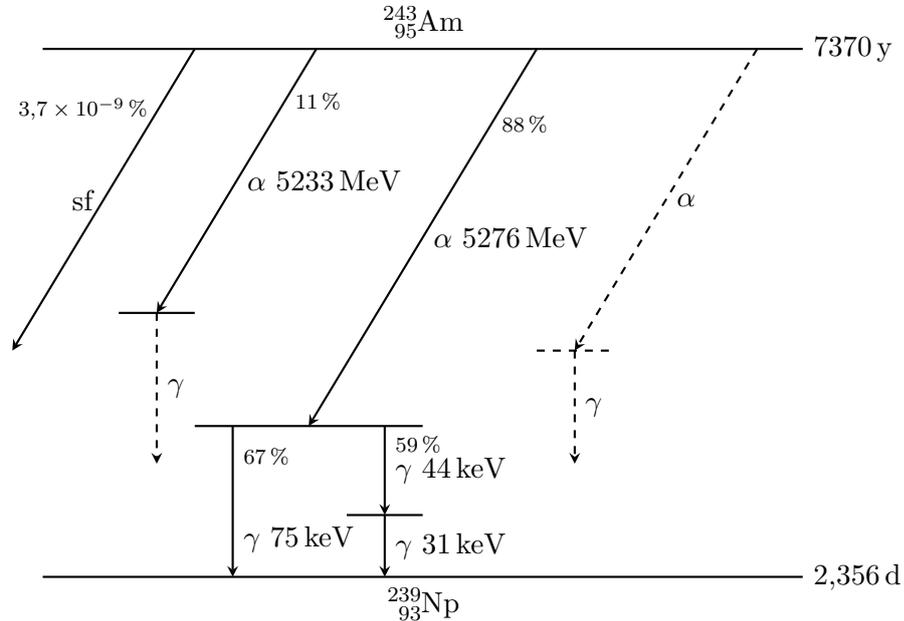


Abbildung 1.3: Zerfallsschema des Americium-243.

1.5 Interaktion von γ -Strahlung mit Materie

Die Messung der γ -Strahlung erfolgt über ihre Wechselwirkung mit einem Natriumiodidkristall. Es existieren drei generelle Prozesse der Wechselwirkung von γ -Strahlung mit Materie, nämlich der Photoeffekt, Comptonstreuung und Paarbildung.

Bei dem sogenannten Photoeffekt wird das γ -Photon vernichtet und die Energie für das Herauslösen eines im Atom gebundenen Elektrons genutzt. Für den Photoeffekt muss $E_\gamma \geq E_B$ gelten, wobei $E_\gamma = h\nu$ die Energie eines γ -Quants mit Frequenz ν und E_B die Bindungsenergie des Elektrons ist. Die Energie des herausgelösten Elektrons ist dann $E_e = E_\gamma - E_B$. Der Wirkungsquerschnitt des Photoeffekts ist sowohl von der Energie des γ -Quants als auch von der Ordnungszahl Z des Atoms abhängig. Im Allgemeinen gilt dabei $\sigma_{photo} \propto \frac{Z^n}{E_\gamma^i}$, wobei sowohl n als auch i von

1 Grundlagen

E_γ abhängig sind [17]. Für Energien <100 keV kann der Wirkungsquerschnitt in grober Näherung beschrieben werden mit:

$$\sigma_{photo} \propto \frac{Z^4}{E_\gamma^3} [17].$$

Bei der Compton-Streuung handelt es sich um elastische Streuung der elektromagnetischen Strahlung an Teilchen. Anders als beim Photoeffekt wird dabei nur ein Teil der Energie des Photons auf ein Elektron übertragen und das Photon um den Winkel θ gestreut (Abbildung 1.4).

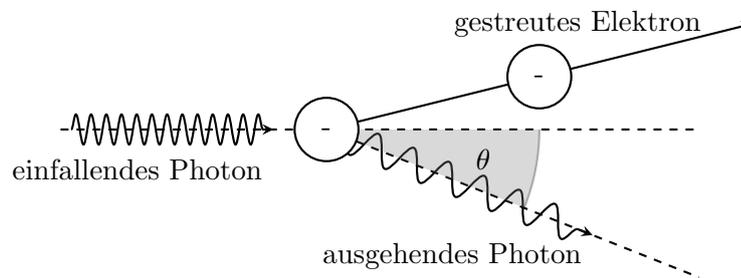


Abbildung 1.4: Streuprozess beim Comptoneffekt im Ruhesystem des Elektrons. Das einfallende Photon trifft auf ein Elektron und überträgt dabei einen Teil seiner Energie. Das ausgehende Photon wird dabei um den Winkel θ gestreut und verringert seine Frequenz.

Das gestreute Photon hat im Ruhesystem des Elektrons anschließend die Energie

$$E'_\gamma = h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{m_0c^2}(1 - \cos(\theta))} [18]$$

mit der Ruheenergie des Elektrons m_0c^2 . Für einen Streuwinkel von $\theta=\pi$ ist der Energieübertrag dabei maximal. Die Wahrscheinlichkeit für Comptonstreuung steigt mit der Anzahl der als Streutarget zur Verfügung stehenden Elektronen. Daher gilt für den Wirkungsquerschnitt Comptonstreuung:

$$\sigma_{compton} \propto Z [18].$$

Unter Paarproduktion wird die Annihilation eines Photons unter Produktion eines Teilchen-Antiteilchen-Paares verstanden. Dazu muss die Energie des Photons

$>2m_0c^2$ sein, wobei m_0 die Ruhemasse des produzierten Teilchens bezeichnet. Im Falle, dass es sich bei den Teilchen um ein Elektron-Positron-Paar handelt, beträgt m_0 511 keV. Aufgrund von Viererimpulserhaltung kann der Prozess der Paarproduktion allerdings nicht selbstständig ablaufen, sondern benötigt das Coulomb-Feld eines geladenen Teilchens [17].

Wie in Abbildung 1.5 dargestellt dominiert also bei niedrigen Energien der Photoeffekt, bei sehr hohen Energien die Paarproduktion. Zwischen diesen Bereichen dominiert der Compton-Effekt.

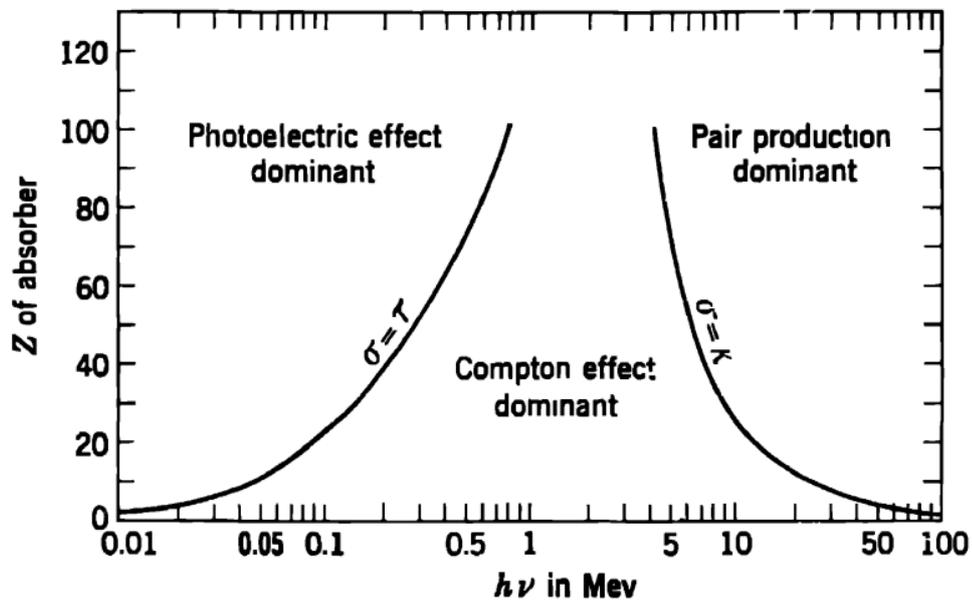


Abbildung 1.5: Dominanzbereiche der drei generellen Wechselwirkungsprozesse von γ -Strahlung mit Materie in Abhängigkeit der Kernladungszahl Z und der Energie der γ -Strahlung. Bei hohen Energien dominiert die Paarproduktion, bei niedrigen der Photoeffekt. Aus [17].

1.6 Detektoren und Spektrometer

Um die zu untersuchenden Größen zu bestimmen, wurden die folgenden Messgeräte verwendet:

1.6.1 Natriumiodid-Detektor

Bei einem Natriumiodid-Detektor handelt es sich um einen sogenannten Szintillationsdetektor. Treffen Photonen auf einen Natriumiodid-Detektor, so können Elektronen aus dem Valenzband angeregt werden. Diese können mit den entstandenen Löchern unter Aussenden eines Photons rekombinieren. Um zu verhindern, dass diese Photonen wieder Elektronen aus dem Valenzband anregen, werden Störstellen in den Kristall eingebracht (zum Beispiel Thallium bei einem NaI-Kristall), die Energieniveaus in der Bandlücke erzeugen. Rekombinieren die Elektronen nun über diese Energieniveaus, so reicht die Energie der ausgesandten Photonen nicht mehr, um Elektronen aus dem Valenzband anzuregen; der Kristall wird für diese Photonen durchlässig. Die Bandstruktur eines Szintillatorkristalls mit Störstellen ist in Abbildung 1.6 gezeigt.

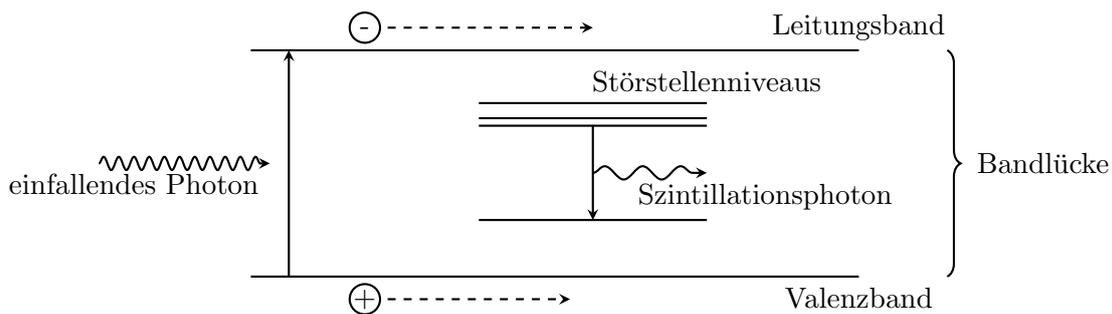


Abbildung 1.6: Bandstruktur eines Szintillatorkristalls. Ein einfallendes Photon erzeugt ein Elektronen-Loch-Paar, das bei Rekombination über die Störstellenniveaus ein Szintillationsphoton auslöst.

Die in einem NaI-Kristall absorbierte Strahlung löst daher eine zur absorbierten Energie proportionale Anzahl von Photonen aus, die daraufhin auf eine Photokathode treffen, wo sie mittels des Photoeffekts Elektronen auslösen, die anschließend durch Stöße an Dynoden vervielfacht werden. In Folge dessen kann ein Strompuls gemessen werden, dessen Amplitude für den Photopeak proportional zur Energie der einfallenden Strahlung ist [19]. Der Aufbau eines Natriumiodid-Detektors ist in Abbildung 1.7 schematisch dargestellt.

Die Energieauflösung des Natriumiodid-Detektors ist nur mäßig gut, wegen der geringen Energie von etwa 35 keV der γ -Strahlung des Iod-125 eignet er sich aber für die Messung von diesem [19].

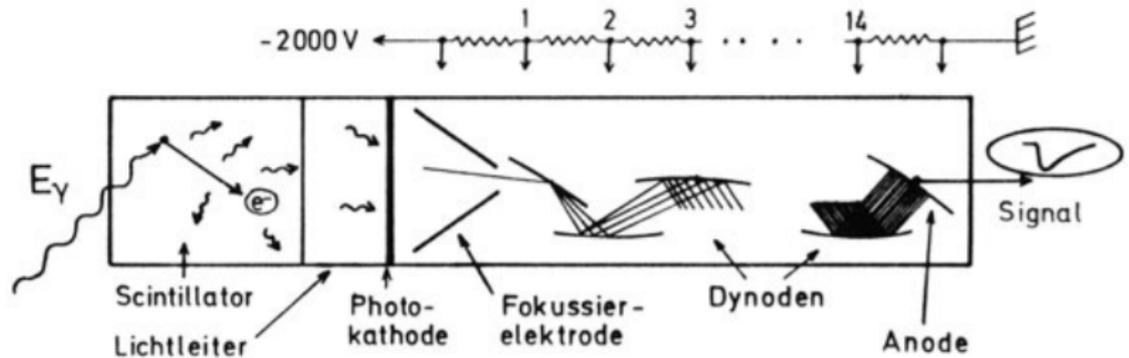


Abbildung 1.7: Schematischer Aufbau eines Szintillationsdetektors. Einfallende Strahlung löst eine zur Energie proportionale Anzahl an Photonen aus. Diese erzeugen über den Photoeffekt Elektronen, die mittels Elektroden in einem Photomultiplier vervielfacht werden. Aus dem Strompuls an einer Anode wird anschließend das Messsignal bestimmt. Aus [19].

1.6.2 ICP-MS

Bei der „Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma“ (engl. „*inductively coupled plasma mass spectroscopy*“, ICP-MS) handelt es sich um eine Analysemethode, bei der die Konzentration eines Elements in einer Lösung anhand des Masse/Ladung-Verhältnisses bestimmt wird. Dazu werden die Proben als Aerosol in ein Argon-Plasma gegeben, das die Atome in diesen ionisiert [20]. Diese Ionen werden dann in einem Massenspektrometer mittels elektromagnetischer Felder getrennt.

Um Teilchen mittels elektromagnetischer Felder bezüglich ihres Verhältnisses von Masse/Ladung zu separieren, wird, wie von Wolfgang Paul 1953 beschrieben, beispielsweise ein Quadrupolfeld verwendet. Dazu wird zwischen benachbarten Elektroden eine Gleichspannung und eine Wechselspannung angelegt. Gegenüberliegende Elektroden sind stets auf dem gleichen Potential. Das Feld in z -Richtung hat dann das Potential

$$\phi(x, y, t) = \frac{U + V \cdot \cos(\omega t)}{R^2} \cdot \frac{x^2 - y^2}{2},$$

wobei ω die Frequenz des Wechselfeldes und R den Abstand der Elektroden von der z -Achse bezeichnet. Mit der Ladung Q und Masse M der Ionen und der elektrischen

1 Grundlagen

Feldstärke $\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi$ ergeben sich die Bewegungsgleichungen für die Ionen im Feld der Elektroden (exemplarisch in einer Dimension für die x-Achse):

$$F = M \cdot \ddot{x} = Q \cdot E = -Q \cdot \partial_x \phi$$
$$\Rightarrow \ddot{x} + \frac{Q}{MR^2} [U + V \cdot \cos(\omega t)] \cdot x = 0$$

Werden die Substitutionen $2\zeta = \omega t$, $\lambda = \frac{4QU}{MR^2\omega^2}$ und $q = \frac{4QV}{MR^2\omega^2}$ [21] auf die Bewegungsgleichungen angewandt, so erhält die Bewegungsgleichungen die Form einer Mathieschen Differentialgleichung:

$$\frac{d^2x}{d\zeta^2} + (\lambda + q \cdot \cos(2\zeta))x = 0$$

In den Stabilitätsbereichen dieser Lösungen, das heißt bei den Parametern, bei denen die Ionen genügend lange für die Messung im Massenspektrometer verbleiben, existieren dann zwei Grenzfälle. In Abhängigkeit der angelegten Gleichspannung kann entweder genau eine Masse oder alle Massen größer einer bestimmten Masse separiert werden. Diese wird über den Anodenabstand sowie Frequenz und Amplitude der Wechselspannung festgelegt [21]. In Abbildung 1.8 ist der erste Stabilitätsbereich der Mathieschen Differentialgleichung grafisch dargestellt. Mit der ICP-MS lassen sich Nachweisgrenzen im ppt-Bereich ($1 \text{ ppt} \triangleq 10^{-9} \text{ g/L}$) erreichen [22].

1.6.3 ICP-OES

Das Grundprinzip der „optischen Emissionspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma“ (engl. „*inductively coupled plasma optical emission spectrometry*“, ICP-OES) besteht in der Messung der charakteristischen Spektrallinien von Atomen und Molekülen, die aus einem angeregten Zustand in ihren Grundzustand zurückkehren. Dazu werden die Proben als Aerosol in ein Plasma, meist ein Argon-Plasma, gegeben. Die Teilchen des Aerosols stoßen im Plasma mit Elektronen und Ionen und werden so ebenfalls ionisiert; diese Ionen können rekombinieren und senden dabei die typische Wellenlänge des zugehörigen atomaren Übergangs aus. Die Intensität der emittierten Strahlung ist dabei proportional zur Besetzung des angeregten Zustands.

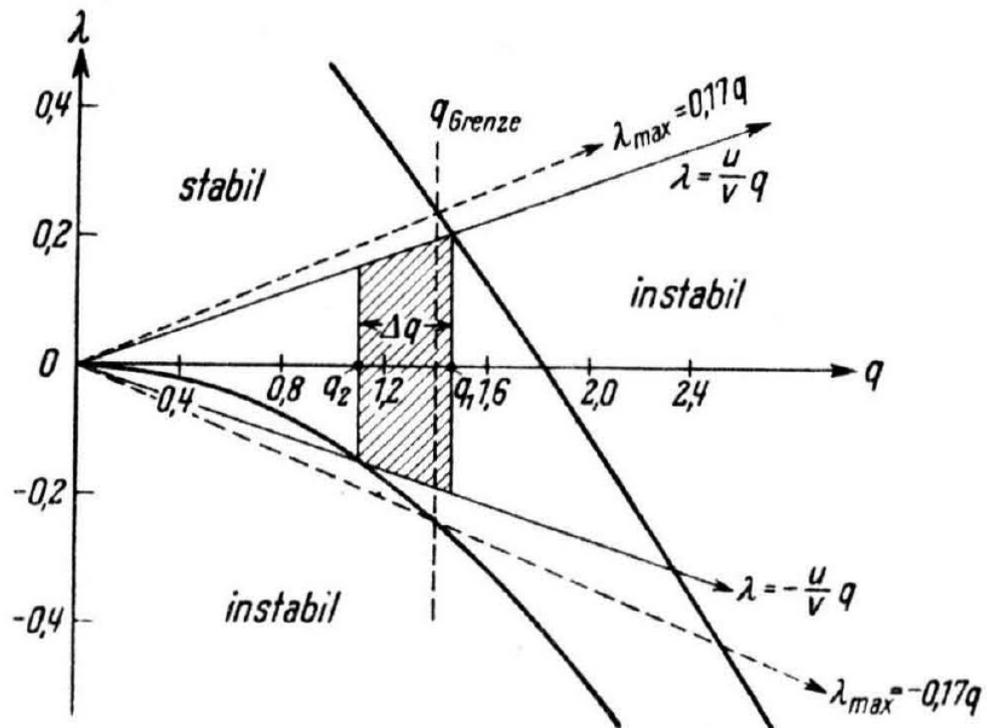


Abbildung 1.8: Erster Stabilitätsbereich der Mathieuschen Differentialgleichung. Aus Symmetriegründen muss $\pm\lambda$ im Stabilitätsbereich liegen, weshalb die Wahl von λ durch λ_{max} beschränkt ist. Für λ_{max} liegt dann nur noch ein möglicher q -Wert vor, q_{Grenze} , was nur einer durchgelassenen Masse entspricht. Der Bereich durchgelassener Massen wird im allgemeinen durch den Bereich Δq bestimmt. Aus [21].

Die Besetzungsanzahl der angeregten Zustände folgt der Maxwell-Boltzmann-Verteilung, das heißt

$$N_i \propto e^{-\beta\epsilon_i}$$

mit der Besetzungszahl N_i und der Energie ϵ_i des Zustands i sowie $\beta=1/k_B T$. Dabei bezeichnet k_B die Boltzmannkonstante. Die Besetzungszahl eines Zustandes und damit die Intensität des zu messenden Signals ist damit Temperaturabhängig; für eine zeitliche stabile Intensität ist zudem eine relativ stabile Temperatur notwendig. Die Besetzungszahl des ersten angeregten Zustandes von Natrium liegt für 6000 K beispielsweise bei circa $N_1=10^{-2}N_0$ [22]. Die Nachweisgrenzen für die ICP-OES liegen üblicherweise im ppb-Bereich ($1 \text{ ppb} \triangleq 10^{-6} \text{ g/L}$) [22].

1 Grundlagen

1.6.4 LiquiTOC

Der Gehalt an gelöstem organischen Kohlenstoff (engl. „*dissolved organic carbon*“, DOC) in der Lösung wurde mit dem LiquiTOC bestimmt. Dieser wandelt in der Probe vorhandenen Kohlenstoff mittels Sauerstoff in CO₂ um. Über Infrarotspektroskopie kann anschließend der Gehalt an Kohlenstoff über die Menge an CO₂ bestimmt werden.

2 Methodik

Für die Untersuchung der Sorption von Iod und Americium in den genutzten Referenzböden wurden sogenannte Batchversuche durchgeführt. Dabei wurde eine definierte Menge Boden in ein Gefäß eingewogen, eine bestimmte Menge Lösung einer definierten Konzentration zugesetzt und anschließend für bestimmte Zeiträume geschüttelt. Anschließend wurde die Lösung wieder von dem Feststoff getrennt und auf das hinzugefügte Element untersucht. Aus der Differenz von hinzugefügtem und gemessenem Anteil des Elements in der Lösung ließ sich anschließend die Adsorption bestimmen. Durch Variation der Konzentration des zu untersuchenden Elements und der Einwirkzeit konnte so das Sorptionsverhalten der ausgewählten Böden untersucht werden.

2.1 Die vier Referenzböden

Für die durchgeführten Experimente wurden vier verschiedene Referenzböden (RefeSol 01-A, 02-A, 03-G, 04-A) des Fraunhofer-Instituts für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie (IME) genutzt. Insgesamt wurden zwölf unterschiedliche Referenzböden durch das Fraunhofer-Institut aus einem deutschlandweiten Satz von Flächen mit typischen Böden ausgewählt. Das verwendete Material stammt aus dem Oberboden (0-25cm) landwirtschaftlich genutzter Böden: die Bezeichnung A und G im Namen der jeweiligen Referenzböden steht dabei für die Nutzung als Acker (A) beziehungsweise Grünland (G) [23].

Im Projekt TRANS-LARA repräsentieren RefeSol 01-A und 03-G zwei Böden im derzeitigen Zustand, während RefeSol 02-A und 04-A hypothetische Entwicklungszustände unter veränderten klimatischen Bedingungen (warm-feucht beziehungsweise kalt-feucht) darstellen. Die Böden sind in Abbildung 2.1 zu sehen.

2 Methodik

Die Böden unterscheiden sich dabei in verschiedenen Parametern (siehe Tabelle 2.1). RefeSol 01-A und 04-A sind sandige Böden, während RefeSol 02-A und 03-G einen hohen Anteil an Schluff haben. Der Anteil an organischem Kohlenstoff variiert zwischen 0,98% bei RefeSol 01-A und 4,22% bei RefeSol 03-G. Die Kationenaustauschkapazität der Böden liegt, wie in Tabelle 2.1 zu sehen ist, zwischen 39,1 mmol/Kg bei RefeSol 01-A und 132,3 mmol/Kg bei RefeSol 03-G; der pH-Wert gemessen in CaCl_2 liegt zwischen 5,3 und 6,3.

Tabelle 2.1: Bodenparameter von vier Referenzböden. Analyse durch IRS (Textur, pH, C_{org} , KAK_{eff} und Wassergehalt) und Fraunhofer-Institut (WHK und N); Textur nach DIN ISO 11277, C_{org} nach Din ISO 10694.

RefeSol	01-A	02-A	03-G	04-A
Bodentyp	Braunerde	Pseudovergleyte Parabraunerde	Braunerde	Gley-Podsol
Sand [%]	74,8	6,2	26,8	83,8
Schluff [%]	20,7	79,3	52,6	10,6
Ton [%]	4,5	14,6	20,5	5,6
C_{org} [%]	0,98	1,04	4,22	2,93
$\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$	5,8	6,3	5,9	5,3
KAK_{eff} [mmol/Kg]	39,1	113,6	132,3	45,6
WHK [g/Kg]	293	471	734	346
Wassergehalt [%]	0,7	1,7	2,6	1,4
N [g/Kg]	0,79	1,2	3,65	1,76
Charge vom	12.12.2017	09.05.2018	18.01.2018	09.05.2018

Die Böden wurden dabei in Deutschland von Acker und Grünlandflächen entnommen und vom Fraunhofer-Institut in Hochbeeten mit Bepflanzung gelagert. Eine Düngung der Böden fand für RefeSol 01-A, 02-A (beide Stickstoff und Kalkung) und 04-A (Schweinegülle) zuletzt 2016 statt, RefeSol 03-G wurde zuletzt 2017 mit Rindergülle gedüngt. Zudem wurden alle Böden vor ihrer Untersuchung homogenisiert.

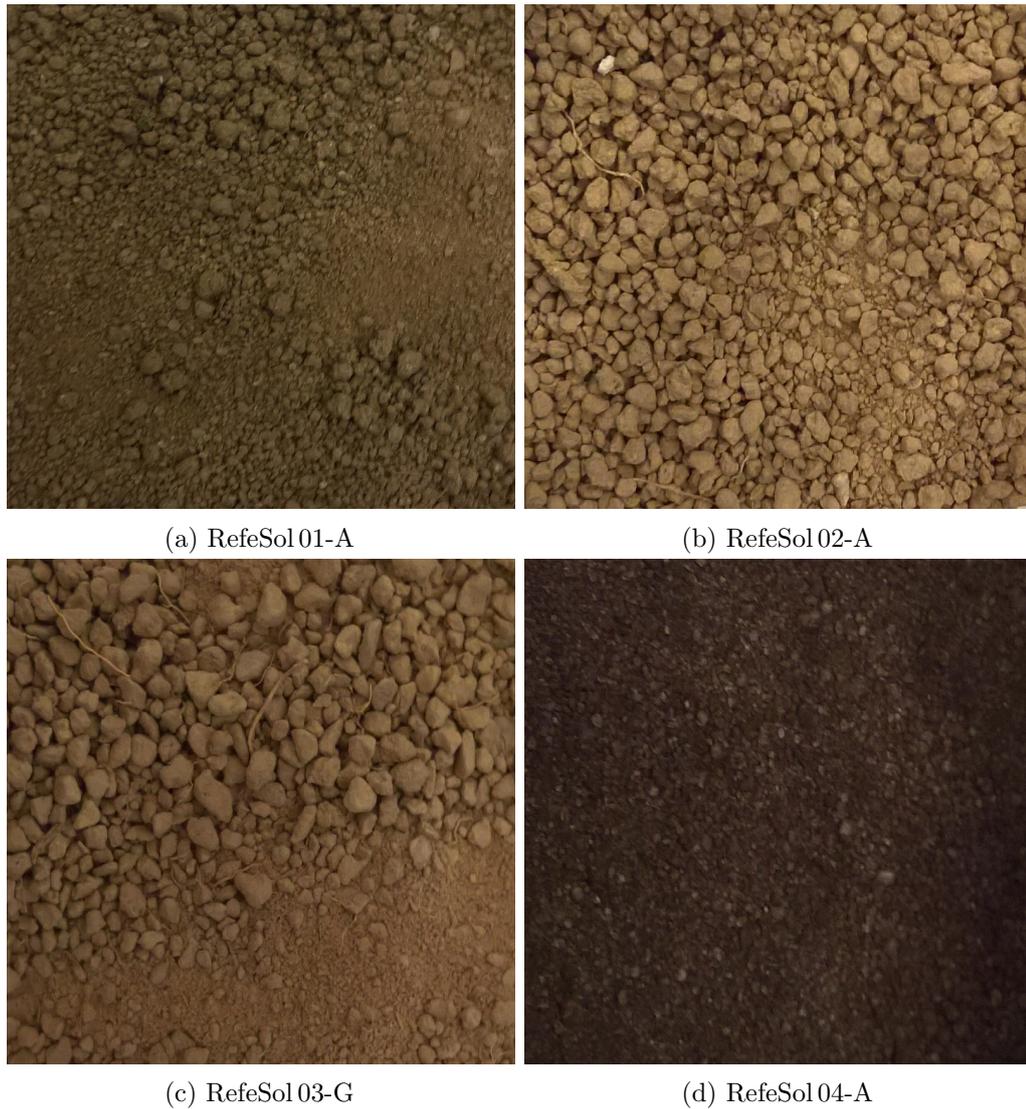


Abbildung 2.1: Die vier verwendeten Referenzböden im Vergleich.

2.2 DOC-Test

Für die Messung des DOC-Gehalts in der Lösung wurde je 1,0 g der vier Referenzböden für fünf Tage mit jeweils 40 mL CaCl_2 -Lösung geschüttelt. Anschließend wurden die Proben 20 Minuten bei 3000 Umdrehungen die Minute (rpm) mit einer Hettich Rotixa 120R zentrifugiert, der Überstand dekantiert und auf $0,45 \mu\text{m}$ filtriert. Um anorganischen Kohlenstoff auszutreiben, wurden jeweils noch $50 \mu\text{L}$ konzentriertes HCl (37%) zu den Proben hinzugegeben, bevor sie im LiquiTOC

2 Methodik

gemessen wurden. Als Standard wurde eine Probe mit 10 mg/L Kohlenstoff verwendet.

2.3 Ca-Test

Mit dem Calcium-Test (Ca-Test) sollte eine mögliche Veränderung der Probenmatrix innerhalb der verschiedenen Konzentrationsstufen an Kaliumiodid untersucht werden. Dazu wurden 10 mL einer Lösung aus 0,01 mol/L CaCl_2 , sowie Kaliumiodid in den Endkonzentrationen 10^{-4} , 10^{-6} und 10^{-8} mol/L zu 2 g der vier Referenzböden gegeben und für sieben Tage geschüttelt. Als Blindprobe dienten Proben, bei denen Boden mit CaCl_2 -Lösung, aber ohne Kaliumiodid, geschüttelt wurde. Die Proben wurden daraufhin 20 Minuten bei 3000 rpm zentrifugiert, der Überstand dekantiert und anschließend auf $0,45 \mu\text{m}$ filtriert. Die Proben wurden auf das Verhältnis 1:10 mittels HNO_3 verdünnt und in der ICP-OES gemessen. Als Standards für die Bestimmung des Gehalts des Analyten in Lösung wurden Kaliumstandards mit den Konzentrationen 10, 50, 100, 500, 1000 und 10000 ppb sowie Calciumstandards mit 1, 10 und 100 ppm ($1 \text{ ppm} \triangleq 10^{-3} \text{ g/L}$) verwendet.

2.4 Kinetik der Iodadsorption

Um den Zeitraum, nach dem eine Sättigung der Böden mit Iod eintrat, abschätzen zu können, wurde die Kinetik der Iodadsorption untersucht. Dazu wurde zu der Gleichgewichtslösung (0,01 mol/L CaCl_2) Kaliumiodid als Träger (in den Endkonzentrationen 10^{-5} , 10^{-6} und 10^{-7} mol/L) und I-125 (circa 1 kBq/mL) als Tracer hinzugegeben.

Anschließend wurden zu jeweils 2,0 g des RefeSol 01-A und 03-G 20 mL einer Lösung hinzugegeben und geschüttelt. Dabei wurden jeweils drei Parallelen genutzt. Nach sieben Zeitpunkten (4 h, 1 d, 2 d, 4 d, 8 d, 14 d und 21 d) wurden Proben bei 3000 rpm 20 Minuten lang zentrifugiert und anschließend 1 mL der überstehenden Lösung auf Aktivkohlefilter in Petrischalen pipettiert. Die aufgebrauchte Aktivität wurde dann in einem NaI-Detektor für 300 Sekunden gemessen. Bei den 21 d Proben wurde zusätzlich die Desorption bestimmt, indem der Überstand nach dem Abpipettieren dekantiert und erneut 20 mL CaCl_2 -Lösung zu dem Boden hinzugegeben

2.5 Adsorption von Radionukliden durch Referenzböden

wurde. Nach vier Tagen wurde erneut 1 mL der überstehenden Lösung nach dem Zentrifugieren auf Aktivkohlefilter aufgebracht und gemessen.

2.5 Adsorption von Radionukliden durch Referenzböden

2.5.1 Adsorption von Iod

Für die Bestimmung der Sorption wurden fünf verschiedene Trägerkonzentrationen von 10^{-4} - 10^{-8} mol/L KI genutzt und I-125 (circa 2 kBq/mL) als Tracer hinzugefügt. Jeweils 2,0 g der Böden RefeSol 01-A, 02-A, 03-G und 04-A wurden mit 10 mL Lösung für zwei Wochen geschüttelt. Nach zwei Wochen wurde 1 mL nach dem Zentrifugieren (20 Minuten, 3000 rpm) auf Aktivkohlefilter abpipettiert und für 300 Sekunden mit dem NaI-Detektor gemessen. Anschließend wurde eine Desorptionsmessung durchgeführt, bei der nach dem Dekantieren der Proben wieder 10 mL CaCl_2 mit dem Boden durchmischt wurde. Nach vier Tagen wurden die Proben erneut wie bei der Kinetikreihe zentrifugiert und jeweils 1 mL Lösung für die Messung abpipettiert.

2.5.2 Adsorption von Americium

Für die Bestimmung der Americiumadsorption wurde Am-243 in verschiedenen Konzentrationen (0,1, 0,5, 1, 2, 5, 10, 15, 20 und 25 Bq/mL) zu 0,01 mol/L CaCl_2 -Lösung hinzugefügt und anschließend 20 mL der Lösung mit jeweils 2,0 g des RefeSol 02-A und 04-A für 21 Tage geschüttelt. Anschließend wurden die Proben zentrifugiert und 10 mL Überstand von den Proben abpipettiert, die die Am-243 Konzentrationen von 0,1 bis 15 Bq/mL enthielten. Die Proben mit den Americiumkonzentrationen von 20 und 25 Bq/mL wurden jeweils im Verhältnis 1:10 mit 0,01 mol/L CaCl_2 -Lösung verdünnt; von den verdünnten Proben wurden jeweils wieder 10 mL Lösung für die Messung entnommen. Die entnommene Probenlösung wurde anschließend in der ICP-MS gemessen und mit den Standards verglichen. Die Standards bestanden aus Probenlösung mit den gleichen Konzentrationen wie bei den Proben, aber ohne hinzugegebenem Boden.

2.6 Auswertung der Messergebnisse

2.6.1 DOC-Gehalt

Zur Bestimmung des DOC-Gehalts der Proben wurde ein Standard verwendet, der 10 mg/L Kohlenstoff enthielt. Die Konzentration an gelöstem organischen Kohlenstoff in den untersuchten Lösungen konnte anschließend über die Formel

$$DOC_{mg/L} = 10 \cdot \frac{C_{Proben}}{C_{Standard}}$$

berechnet werden. Die gesamte Menge an gelöstem organischen Kohlenstoff ergab sich anschließend aus der Multiplikation der Konzentration mit dem Probenvolumen. Bei RefeSol03-G musste zudem noch ein Faktor von fünf berücksichtigt werden, da bei diesem wegen des hohen DOC-Gehalts das Messvolumen verringert worden war.

2.6.2 Ca-Test

Um Rückschlüsse auf den Gehalt an Calcium und Kalium in den Probenlösungen ziehen zu können wurden für beide Elemente Standards verschiedener Konzentrationen für die Messung mit der ICP-OES hergestellt. Aus den für die entsprechenden Standards gemessenen Countzahlen des Detektors ließ sich anschließend wegen des bekannten Gehalts des Analyten in den Standards eine Kalibrationsgerade erstellen, anhand derer eine quantitative Bestimmung an den Proben durchgeführt werden konnte. Die entsprechenden Kalibrationsgeraden und deren Parameter sind im Anhang in Abbildung 4.1 und 4.2 grafisch dargestellt beziehungsweise in Tabelle 4.1 zu finden. Die Menge des Analyten M_{Analyt} in der Lösung konnte anschließend über die Formel

$$M_{Analyt} = \frac{C_{Probe} - A}{B} \cdot F_{Verdünnung}$$

bestimmt werden. Dabei bezeichnet A den Schnittpunkt der Kalibrationsgeraden mit der y-Achse, das heißt die theoretisch gemessene Anzahl an Counts für $c(\text{Analyt})=0$, B die Steigung der Kalibrationsgeraden und $F_{Verdünnung}$ den genauen Verdünnungsfaktor der jeweiligen Proben.

2.6.3 Iod

Als Referenz für die gesamte der Lösung zugefügten Menge dienten Proben, die mit der gleichen Aktivitätskonzentration, aber ohne Boden und ohne Träger versetzt waren. Nach einem festgelegten Zeitraum (siehe 2.4 und 2.5.1) wurde die Aktivität in 1 mL Lösung der Referenz (A_0) und der übrigen Proben (A_P) gemessen und daraus die prozentuale Sorption ($S_{\%}$) des Radionuklids bestimmt:

$$S_{\%} = 1 - \frac{A_P}{A_0}. \quad (2.1)$$

Aus der prozentualen Adsorption und der gesamten, der Lösung zugefügten Menge des Radionuklids M_{tot} ließ sich so die durch die Böden adsorbierte Menge S_{tot} und die in Lösung verbliebene Menge V_{tot} des Radionuklids errechnen:

$$S_{tot} = S_{\%} \cdot M_{tot}$$

und

$$V_{tot} = M_{tot} - S_{tot}.$$

Werden diese beiden Werte auf $\|S_{tot}\|$ [g/kg] und $\|V_{tot}\|$ [g/L] normiert, so können daraus die K_d -Werte für die jeweiligen Böden und Radionuklide über die Formel (1.1) berechnet werden:

$$K_d = \frac{\|S_{tot}\|}{\|V_{tot}\|} = \frac{S_{\%}}{1 - S_{\%}} \cdot \frac{V_{Lösung}}{M_{Boden}}. \quad (2.2)$$

Dabei bezeichnet $V_{Lösung}$ das Volumen der Lösung und M_{Boden} die Masse des zugegebenen Bodens pro Probe. Da der Träger in allen Konzentrationsstufen einen Großteil des in Lösung befindlichen Iods ausmacht und die Masse des radioaktiven I-125 selbst in der geringsten genutzten Konzentrationsstufe eine Größenordnung unter der des Trägers liegt, kann die Masse des Iod-125 nahezu vernachlässigt werden. Die Menge des pro Probe genutzten Iods wurde allein durch die Menge an Tracer variiert. Da sich die Menge an adsorbiertem Iod in jeder Konzentrationsstufe gleich berechnet (Formel (2.1)) und die Masse in dieser nicht vorkommt, ist die Genauigkeit der Messung nicht Konzentrationsabhängig.

2.6.4 Americium

Die in Lösung verbliebene Menge an Americium wurde über ein Massenspektrometer und nicht über die Aktivität der Proben bestimmt. Daher wurde für jede Konzentrationsstufe eine Referenzprobe gemessen und anschließend analog zur Iodisorption die Adsorption bestimmt, wobei die gemessene Aktivität durch die Zählimpulse des Massenspektrometers ersetzt wurden.

Da die obersten Konzentrationsstufen vor der Messung verdünnt worden waren, musste bei diesen zusätzlich der genaue Verdünnungsfaktor berücksichtigt werden.

2.6.5 Messunsicherheiten

Als generelle Messunsicherheit wurde die Standardabweichung der Messergebnisse für die Sorptions- und Kinetikreihen sowie den DOC-Test verwendet. Da bei der Bestimmung der Adsorption von Iod und Americium die in Lösung verbliebene Menge gemessen worden war, musste zur Bestimmung des Fehler ΔK_d die Gaußsche Fehlerfortpflanzung verwendet werden:

$$\Delta K_d = N \cdot \Delta x \cdot \frac{d}{dx} \frac{1 - x/x_0}{x/x_0} = N \cdot \Delta x \cdot \frac{x_0}{x^2}.$$

Dabei bezeichnet N einen Normierungsfaktor, Δx die Standardabweichung der zum Mittelwert x gehörigen Messwerte sowie x_0 den Mittelwert der Referenzmessung. Für die Berechnung der Unsicherheit der Messung des Ca-Tests nach DIN 32 645 [24] wurde der sogenannte Vertrauensbereich V_x verwendet. Dieser berechnet sich aus

$$V_x = s_{x0} \cdot t(n-2, \alpha) \cdot \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \frac{1}{m} \cdot \frac{(y - \bar{y})^2}{b^2 \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}},$$

wobei s_{x0} die Standardabweichung des Verfahrens, $t(n-2, \alpha)$ einen Tabellenwert der Studentschen t-Verteilung, b die Steigung der Kalibriergeraden, n die Anzahl der Messwerte und m die Anzahl der Parallelen bezeichnet. Desweiteren steht x für die Menge des Analyten in Lösung, y für die gemessene Countzahl sowie \bar{x} und \bar{y} für deren jeweiligen Mittelwert. Dieser Vertrauensbereich gibt anschließend die

2.6 Auswertung der Messergebnisse

Unsicherheit des Messwertes mit einem Signifikanzniveau von α (hier $\alpha=5\%$) an. Ferner kann die Nachweisgrenzen des Analyten über die Formel

$$NG = s_{x0} \cdot t(n - 2, \alpha) \cdot \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \frac{1}{m} \cdot \frac{\bar{x}^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

bestimmt werden. Die Bestimmungsgrenze ergibt sich anschließend zu $BG=3 \cdot NG$. Um potenzielle Fehler in der Einwaage oder Pipettierfehler zu erkennen, wurden alle Proben nach der Einwaage des Bodens, nach Zugabe der Lösung und nach dem Abpipettieren der Probenflüssigkeit gewogen. Die Abweichung der Masse an Boden pro Probe lag bei weniger als fünf Prozent der Gesamtmasse; bei den Lösungen betrug sie weniger als zwei Prozent.

Für eine möglichst gleichmäßige Messgeometrie innerhalb der Versuchsreihe wurde bei den Messungen mit dem Natriumiodid-Detektor die abpipettierte Lösung gleichmäßig auf dem gesamten Aktivkohlefilter aufgebracht. Auf diese Weise sollten Schwankungen in der Messung aufgrund von räumlichen Bedingungen in Bezug auf den Natriumiodidkristall vermieden werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 DOC-Test

Es wurde der Gehalt an gelöstem organischen Kohlenstoff in Lösung für die vier Referenzböden bestimmt; die entsprechenden Messwerte sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Der DOC-Gehalt der Proben war stark abhängig von der untersuchten

Tabelle 3.1: Aus 1g Boden gelöster organischer Kohlenstoff.

		Desorption [$\text{mg}_{DOC}/\text{g}_{Boden}$]	
RefeSol	Probenmatrix	CaCl ₂	Milli-Q
01-A		0,71(55)	3,21(16)
02-A		1,23(8)	2,71(1)
03-G		1,02(59)	6,29(32)
04-A		0,66(52)	2,56(6)

Probenmatrix; mit Milli-Q-Wasser geschüttelte Proben zeigten einen deutlich höheren Gehalt an gelöstem organischen Kohlenstoff als solche, die mit 0,01 mol/L CaCl₂-Lösung geschüttelt worden waren. Den geringsten Unterschied zeigte dabei RefeSol 02-A, dessen DOC-Gehalt in Milli-Q-Wasser um einen Faktor von 2,2 höher war als in CaCl₂-Lösung. Bei RefeSol 03-G unterschieden sich die DOC-Gehalte beider Lösungen um einen Faktor von circa sechs. Diese Ergebnisse deckten sich mit der Beobachtung, dass der DOC-Gehalt negativ mit der Ionenstärke der Lösung korreliert ist [25].

Wie in Tabelle 3.1 gesehen werden kann, waren für CaCl₂-Lösung als Probenmatrix die DOC-Gehalte der vier Böden im Rahmen der Fehlertoleranz identisch. Dies lag insbesondere an einer großen Standardabweichung der Proben, die eine Aussage über die Menge an gelöstem organischen Kohlenstoff in den Proben erschwerten.

3 Ergebnisse und Diskussion

Die Proben, deren Probenmatrix aus Milli-Q-Wasser bestand, zeigten eine deutlich geringere Standardabweichung in ihrem DOC-Gehalt. Dabei zeigte RefeSol 03-G den höchsten DOC-Gehalt mit 6,3 mg, während bei den anderen drei Böden 2,6-3,2 mg organischer Kohlenstoff in Lösung vorlag.

Bei der Probenvorbereitung konnte zudem beobachtet werden, dass bei der Zugabe von HCl zu den zuvor filtrierten Proben RefeSol 03-G, anders als die anderen Böden, relativ starke Schaumentwicklung zeigte. Diese Beobachtung ließ auf einen möglicherweise hohen Gehalt an Eiweiß in den Probenlösungen von RefeSol 03-G schließen.

3.2 Ca-Test

Es wurde der Gehalt an Calcium und Kalium in den Probenlösungen der vier Referenzböden bestimmt. Die entsprechenden Messwerte sind in Tabelle 3.2 und 3.3 aufgeführt. Die Nachweisgrenze lag für Calcium bei 2,7 ppm und für Kalium bei 118 ppb; die Bestimmungsgrenze ergab sich dann zu 8,2 ppm für Calcium und 353 ppb für Kalium.

Tabelle 3.2: Gehalt an Calcium in Probenlösungen.

c(KI) [mol/L]	c(Ca) [mol/L]				
	RefeSol	01-A	02-A	03-G	04-A
Blank		0,012(4)	0,012(3)	0,012(3)	0,011(3)
10^{-8}		0,011(3)	0,012(3)	0,012(3)	0,011(3)
10^{-6}		0,011(3)	0,011(3)	0,012(3)	0,011(3)
10^{-4}		0,011(3)	0,012(3)	0,011(3)	0,011(3)

Die Konzentration von Calcium lag in allen Proben, das heißt unabhängig von der zugegebenen Menge an Kaliumiodid, innerhalb der Messunsicherheit bei 0,01 mol/L (siehe Tabelle Tabelle 3.2). Dies entsprach der Konzentration der zugegebenen Gleichgewichtslösung. Bei dem Gehalt an Kalium in den Lösungen hingegen war der Blindwert bereits in der Größenordnung der höchsten untersuchten Konzentration an Kaliumiodid in Lösung, wie aus Tabelle 3.3 abgelesen werden kann; die Messunsicherheit war dabei bereits durchschnittlich eine Größenordnung über der zweithöchsten Kaliumiodidkonzentration von 10^{-6} mol/L. Daher gab es keine

Tabelle 3.3: Gehalt an Kalium in Probenlösungen.

c(KI) [mol/L]	RefeSol	c(K) [mmol/L]			
		01-A	02-A	03-G	04-A
Blank		0,31(4)	0,12(4)	0,61(4)	0,43(4)
10^{-8}		0,38(3)	0,11(3)	0,69(3)	0,47(3)
10^{-6}		0,35(3)	0,11(3)	0,68(3)	0,47(3)
10^{-4}		0,50(3)	0,18(3)	0,72(3)	0,64(3)

erkennbaren Unterschiede zwischen den Konzentrationen von 10^{-6} und 10^{-8} mol/L Kaliumiodid, bei 10^{-4} mol/L stieg die Konzentration an Kalium innerhalb der Fehlertoleranz mit der zugegebenen Menge, allerdings schien die Zunahme an Kalium in der Lösung für RefeSol 02-A und 03-G etwas geringer als für RefeSol 01-A und 04-A. Dies könnte mit dem Tongehalt der Böden zusammengehangen haben, da die negative Oberflächenladung der Tonminerale Austauschplätze für das K^+ geboten haben könnte. Die Böden mit einem hohen Tongehalt (RefeSol 02-A: 14,6%; RefeSol 03-G: 20,5%) könnten so die Zugabe von Kalium in die Lösung besser abgepuffert haben als solche mit einem geringen Tongehalt (RefeSol 01-A: 4,5%; RefeSol 04-A: 5,6%); eine abschließende Aussage ließ sich aber ohne genaue Kenntnisse der Tonminerale nicht treffen. Zwischen den Böden schwankte die Konzentration an Kalium in den Probenlösungen; bei RefeSol 02-A fand sich geringere Mengen an Kalium in Lösung als bei den anderen drei Böden.

Die Konzentration an $CaCl_2$ in Lösung änderte sich innerhalb der Konzentrationsstufen demnach nicht, die Konzentration an Kalium stieg nur in der höchsten Konzentrationsstufe entsprechend der zugegebenen Menge an. Diese Ergebnisse ließen den Schluss zu, dass das zugegebene Kaliumiodid keinen signifikanten Einfluss auf die in den Adsorptionsexperimenten von Iod genutzte Probenmatrix hatte und sich diese zwischen den Konzentration im Gleichgewicht befand.

3.3 Kinetik der Iodadsorption

Für die Iodkinetik wurde die Adsorption von Iod durch RefeSol 01-A und 03-G nach verschiedenen Zeiträumen und für drei Kaliumiodidkonzentrationen bestimmt. Die Ergebnisse der Messung sind in Tabelle 3.4 aufgeführt und in Abbildung 3.1 grafisch dargestellt. Für die zwei untersuchten Böden war eine ansteigende Menge

3 Ergebnisse und Diskussion

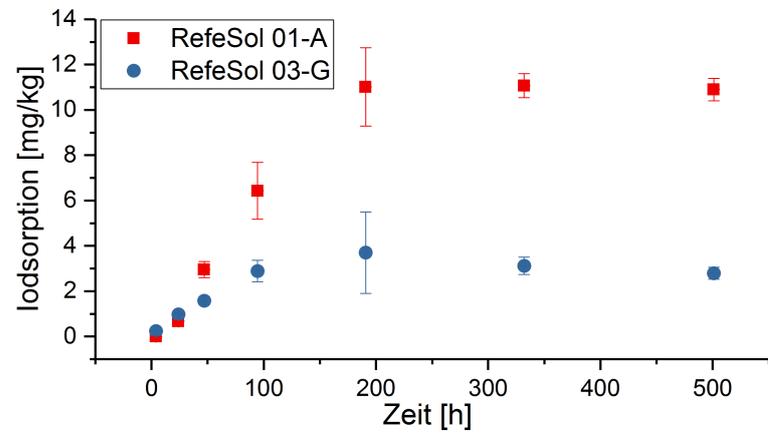
an adsorbiertem Iod mit zunehmender Kontaktzeit von Boden und Lösung zu erkennen. Die in Abbildung 3.1 dargestellten Daten ließen darauf schließen, dass sich für die hier verwendeten Konzentrationen nach spätestens acht Tagen ein Gleichgewicht eingestellt hatte und die Adsorption von Iod sich nur noch im Rahmen der Fehlertoleranz änderte. Dabei erreichte der RefeSol 03-G etwas schneller den Gleichgewichtszustand als der RefeSol 01-A, nämlich bereits nach circa vier Tagen. Während die Iodadsorption der beiden Referenzböden bei einer Trägerkonzentration von 10^{-7} mol/L innerhalb der Fehlertoleranz gleich war, zeigten sich zwischen RefeSol 01-A und 03-G zunehmende Unterschiede bei höheren Kaliumiodidkonzentrationen in Lösung (siehe Tabelle 3.4). Es ließ sich keine Adsorption von Iod durch RefeSol 01-A nach einer Kontaktzeit von vier Stunden feststellen, da die Aktivitäten der drei Proben innerhalb der statistischen Schwankung der Referenzproben lagen.

Tabelle 3.4: Adsorption von Iod durch RefeSol 01-A und RefeSol 03-G nach verschiedenen Kontaktzeiten von Boden und Lösung.

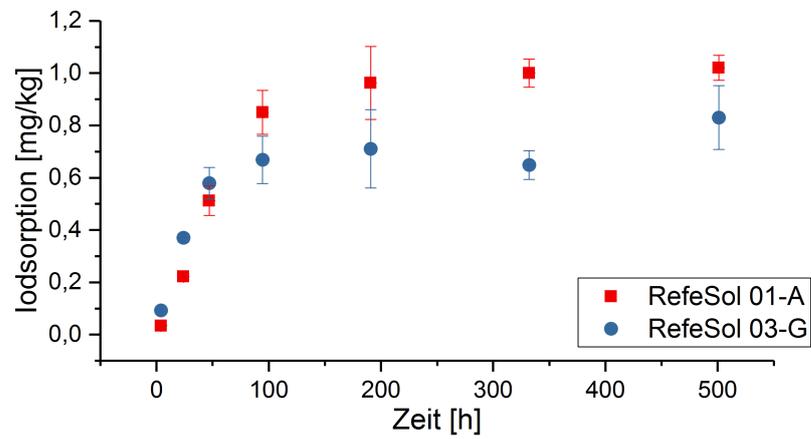
		Adsorption [$\text{mg}_{\text{Iod}}/\text{kg}_{\text{Boden}}$]					
		RefeSol 01-A			RefeSol 03-G		
Zeit [h]	$c(\text{KI})$ [mol/L]	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}
4	n.n.		0,0341(5)	0,0127(2)	0,239(4)	0,0927(10)	0,0359(7)
24		0,67(3)	0,22(1)	0,057(2)	0,98(4)	0,37(2)	0,095(6)
47		3,0(4)	0,51(6)	0,08(1)	1,6(2)	0,58(6)	0,11(1)
95		6,4(13)	0,85(8)	0,09(1)	2,9(5)	0,67(9)	0,11(1)
190		11(2)	1,0(1)	0,10(2)	4(2)	0,7(1)	0,10(2)
330		11,1(5)	1,00(5)	0,114(6)	3,1(4)	0,65(5)	0,093(13)
500		10,9(5)	1,02(5)	0,112(6)	2,8(3)	0,83(12)	0,109(7)

Für 10^{-7} mol/L Kaliumiodid in Lösung schien der Gleichgewichtszustand etwas schneller erreicht als für die beiden anderen Konzentrationsstufen, generell schien die Iodkonzentration in Lösung keinen signifikanten Unterschied in der Kinetik der Iodadsorption ausgemacht zu haben. Bei höheren Konzentrationen schien die von den Böden pro Zeiteinheit adsorbierte Menge an Iod ebenfalls zu steigen.

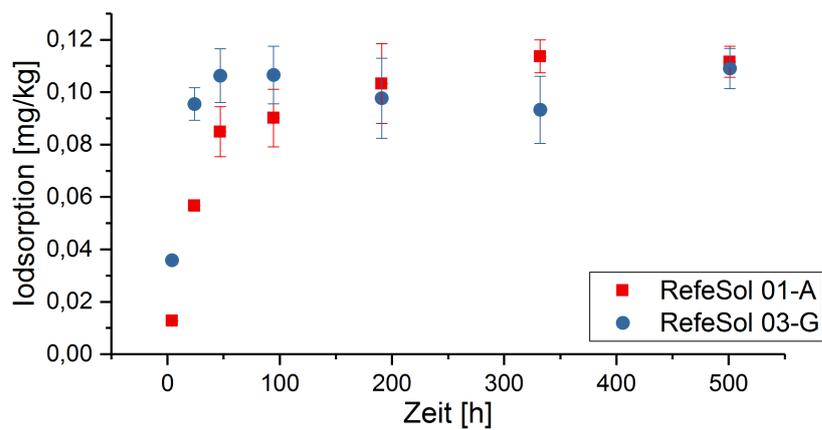
3.3 Kinetik der Iodadsorption



(a) $c(\text{KI}) = 10^{-5} \text{ mol/L}$



(b) $c(\text{KI}) = 10^{-6} \text{ mol/L}$



(c) $c(\text{KI}) = 10^{-7} \text{ mol/L}$

Abbildung 3.1: Kinetik der Iodadsorption für drei unterschiedliche Kaliumiodidkonzentrationen und zwei Böden.

3 Ergebnisse und Diskussion

An die Bestimmung der Iodadsorption durch die Böden wurde für die Proben mit einer Kontaktzeit von circa 21 Tagen eine Desorptionsmessung angeschlossen. Die Messwerte sind in Tabelle 3.5 aufgeführt. Für die Kaliumiodidkonzentrationen

Tabelle 3.5: Desorptionsmessung der Iodkinetik.

RefeSol	c(KI) [mol/L]	Desorption [$\mu\text{g}_{Iod}/\text{kg}_{Boden}$]		
		10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}
01-A		527(8)	39(12)	3,3(8)
03-G		296(26)	47(15)	4,5(6)

von 10^{-6} mol/L und 10^{-7} mol/L waren die Ergebnisse der Desorptionsmessung im Rahmen der Fehlertoleranz identisch. Für 10^{-5} mol/L zeigte der RefeSol 01-A eine höhere Desorption von Iod als RefeSol 03-G; im allgemeinen lag die durch die Referenzböden desorbierte Menge etwa eine Größenordnung unter der zuvor adsorbierten Menge an Iod. Die für die späteren Experimente der Iodadsorption gewählte Kontaktzeit von zwei Wochen war demnach genügend lang, um einen Gleichgewichtszustand in den Proben herzustellen. Shetaya et al. [26] fanden, dass die organische Substanz eines Bodens die Zeitabhängigkeit der Adsorption von Iod durch Böden kontrollierte. Daher könnte die geringfügig, besonders bei 10^{-7} mol/L zu beobachtende, schnellere Adsorption von Iod durch RefeSol 03-G mit einem höheren Organikanteil zusammenhängen; eine abschließende Aussage ließ sich aber nicht treffen.

3.4 Adsorption von Radionukliden durch Referenzböden

3.4.1 Adsorption von Iod

Die Adsorption von Iod durch die vier Referenzböden wurde für fünf verschiedene Trägerkonzentrationen nach zwei Wochen gemessen. Anschließend wurde eine Desorptionsmessung durchgeführt. Die entsprechenden Messergebnisse sind in Tabelle 3.6 und 3.7 aufgeführt.

Für hohe Konzentrationen waren teils deutliche Unterschiede in der Menge des adsorbierten Iods zu erkennen. Insbesondere RefeSol 04-A zeigte eine deutlich geringere Sorptionsfähigkeit als die anderen drei Böden, was insbesondere bei der

3.4 Adsorption von Radionukliden durch Referenzböden

höchsten Trägerkonzentration (10^{-4} mol/L) deutlich wurde. Bei RefeSol 02-A wurde die höchste Adsorption von Iod von allen verwendeten Böden festgestellt, circa die zwölfwache Menge im Vergleich zu RefeSol 04-A bei 10^{-4} mol/L Kaliumiodid in Lösung, wie in Tabelle 3.6 zu sehen ist. Mit abnehmender Trägerkonzentration nahmen die Unterschiede in der Sorptionsfähigkeit ab, die Menge des adsorbierten Iods war dann ab Trägerkonzentrationen von 10^{-6} mol/L nahezu identisch. Dies lag daran, dass bei niedrigen Iodkonzentrationen die Kapazitätsgrenze der Böden noch nicht erreicht war, weshalb die Böden nahezu alles in Lösung befindliche Iod aufnahmen. Die Genauigkeit der Messung der Konzentration 10^{-4} mol/L für

Tabelle 3.6: Adsorption von Iod durch vier verschiedene Referenzböden.

c(KI) [mol/L]	Adsorption [$\text{mg}_{\text{Iod}}/\text{kg}_{\text{Boden}}$]				
	RefeSol	01-A	02-A	03-G	04-A
10^{-4}		36(7)	60(5)	26(19)	5(5)
10^{-5}		5,4(7)	5,7(5)	4,4(6)	3,3(9)
10^{-6}		0,51(6)	0,55(7)	0,51(6)	0,51(6)
10^{-7}		0,055(10)	0,057(6)	0,056(6)	0,059(6)
10^{-8}		0,0055(8)	0,0061(6)	0,0056(8)	0,0060(6)

RefeSol 04-A war hierbei sehr niedrig, da die gemessene Aktivität der Proben innerhalb der Standardabweichung der Referenzlösung lag.

Bei der Desorption konnte ein ähnliches Verhalten wie bei der Adsorption festgestellt werden. In der höchsten Konzentrationsstufe desorbierte der RefeSol 04-A beinahe das gesamte Iod. Die Menge an desorbiertem Iod war dabei im Schnitt circa eine Größenordnung unter der vormals adsorbierten Menge.

Tabelle 3.7: Desorption des Iods durch die Referenzböden.

c(KI) [mol/L]	Desorption [$\mu\text{g}_{\text{Iod}}/\text{kg}_{\text{Boden}}$]				
	RefeSol	01-A	02-A	03-G	04-A
10^{-4}		2410(420)	2600(1890)	2650(280)	4660(280)
10^{-5}		394(12)	380(180)	419(17)	278(32)
10^{-6}		30,9(4)	20,1(35)	31,6(22)	26,9(33)
10^{-7}		2,13(3)	1,57(32)	2,19(12)	1,46(14)
10^{-8}		0,26(7)	0,07(4)	0,22(4)	0,14(1)

3 Ergebnisse und Diskussion

K_d-Werte von Iod

Aus den gewonnenen Messdaten ließen sich nun die K_d-Werte über Formel (2.2) berechnen; die Werte sind in den Tabellen 3.8 und 3.9 aufgeführt sowie in den Abbildungen 3.2 und 3.3 grafisch dargestellt. Die vier untersuchten Referenzböden zeigten dabei ein teils sehr unterschiedliches Verhalten bezüglich der Adsorption von Iod. RefeSol02-A zeigte von allen Böden die höchste Adsorption von Iod; der Unterschied in den K_d-Werten zwischen RefeSol02-A und den anderen drei Böden betrug in der höchsten Konzentrationsstufe über eine Größenordnung. Die K_d-Werte von RefeSol01-A und 03-G waren für Kaliumiodidkonzentrationen von 10⁻⁸ bis 10⁻⁶ mol/L sowie 10⁻⁴ mol/L innerhalb der Fehlertoleranz identisch, während bei Konzentrationen von 10⁻⁵ mol/L deutliche Unterschiede in den K_d-Werten beider Böden vorlagen (siehe Tabelle 3.8). Bei RefeSol04-A waren die K_d-Werte stärker konzentrationsabhängig als die der anderen Böden. Für niedrige Konzentrationen an Kaliumiodid in Lösung (10⁻⁷ und 10⁻⁸ mol/L) waren die K_d-Werte von RefeSol04-A vergleichsweise hoch, wohingegen sie für hohe Konzentrationen (10⁻⁴ und 10⁻⁵ mol/L KI) stärker als bei den anderen Böden sanken und die geringsten Werte aller vier gemessenen Böden waren.

Die K_d-Werte für RefeSol01-A, 03-G und 04-A sanken im Schnitt mit steigenden Kaliumiodidkonzentrationen, was auf Sättigungseffekte schließen lässt. Bei RefeSol02-A hingegen stiegen die K_d-Werte nach einem Abfall von 10⁻⁸ bis 10⁻⁶ mol/L KI bei höheren Konzentrationen wieder an, eindeutige Sättigungseffekte waren innerhalb der genutzten Konzentrationen also nicht zu beobachten.

Tabelle 3.8: K_d-Werte von vier verschiedenen Referenzböden für die Adsorption von Iod (10 mL Lösung auf 2,0 g Boden).

c(KI) [mol/L]	K _d [L/kg]				
	RefeSol	01-A	02-A	03-G	04-A
10 ⁻⁴		6,77(81)	79,46(329)	3,54(306)	0,43(7)
10 ⁻⁵		30(6)	45(1)	12(1)	6(1)
10 ⁻⁶		20(1)	31(6)	22(2)	21(2)
10 ⁻⁷		35(3)	47(7)	37(3)	63(9)
10 ⁻⁸		31(9)	134(83)	35(11)	80(10)

3.4 Adsorption von Radionukliden durch Referenzböden

Bei der Messung der Desorption von Iod durch die Böden zeigte sich ein ähnliches Bild wie schon bei der Adsorption. Die K_d -Werte von RefeSol 02-A waren im Schnitt am höchsten, wobei der Unterschied zu RefeSol 01-A und 03-G bei niedrigeren Kaliumiodidkonzentrationen innerhalb der Fehlertoleranz lag. Für Konzentrationen von 10^{-6} bis 10^{-8} mol/L KI waren auch die K_d -Werte von RefeSol 01-A und 03-G innerhalb der Fehlergrenzen identisch, für 10^{-4} und 10^{-5} mol/L waren allerdings die K_d -Werte von RefeSol 01-A leicht höher als die des RefeSol 03-G. Die geringsten K_d -Werte bei der Desorption von Iod zeigte RefeSol 04-A. Bei 10^{-5} mol/L Kaliumiodid in Lösung lagen diese bereits eine Größenordnung unter denen der anderen Böden und bei 10^{-4} mol/L war der Fehler deutlich größer als der eigentliche K_d -Wert (siehe Tabelle 3.9). Bei dieser Konzentrationsstufe gab der RefeSol 04-A über 90% des zuvor adsorbierten Iods an die Lösung ab.

Tabelle 3.9: K_d -Werte von vier verschiedenen Referenzböden für die Desorption von Iod (10 mL Lösung auf 2,0 g Boden).

c(KI) [mol/L]	K_d [L/kg]				
	RefeSol	01-A	02-A	03-G	04-A
10^{-4}		70(20)	110(90)	40(10)	0(4)
10^{-5}		64(2)	70(40)	48(3)	6(1)
10^{-6}		77(1)	130(30)	77(7)	21(2)
10^{-7}		125(2)	180(40)	122(8)	63(9)
10^{-8}		100(30)	400(200)	120(30)	80(10)

Eine generelle Abhängigkeit der K_d -Werte von einzelnen Bodenparametern (siehe Tabelle 2.1) konnte nicht beobachtet werden. Der Boden mit dem zweitniedrigsten Anteil an organischem Kohlenstoff (RefeSol 02-A, 1,04% C_{org}) zeigte insbesondere auch bei hohen Kaliumiodidkonzentrationen die höchsten K_d -Werte, während die Böden mit den höchsten Anteilen an C_{org} sowohl bei Adsorption als auch bei Desorption, wie in den Abbildungen 3.2 und 3.3 dargestellt, geringere K_d -Werte zeigten, das heißt weniger adsorbierten und mehr desorbierten. Die K_d -Werte von RefeSol 04-A (2,93% C_{org}) waren dabei besonders gering. Allerdings zeigte die große Spanne der K_d -Werte zwischen den einzelnen Böden und Konzentrationsstufen, dass die allgemein unterschiedliche Bodenbeschaffenheit der einzelnen Böden einen starken Einfluss auf die Adsorption von Iod hatte.

3 Ergebnisse und Diskussion

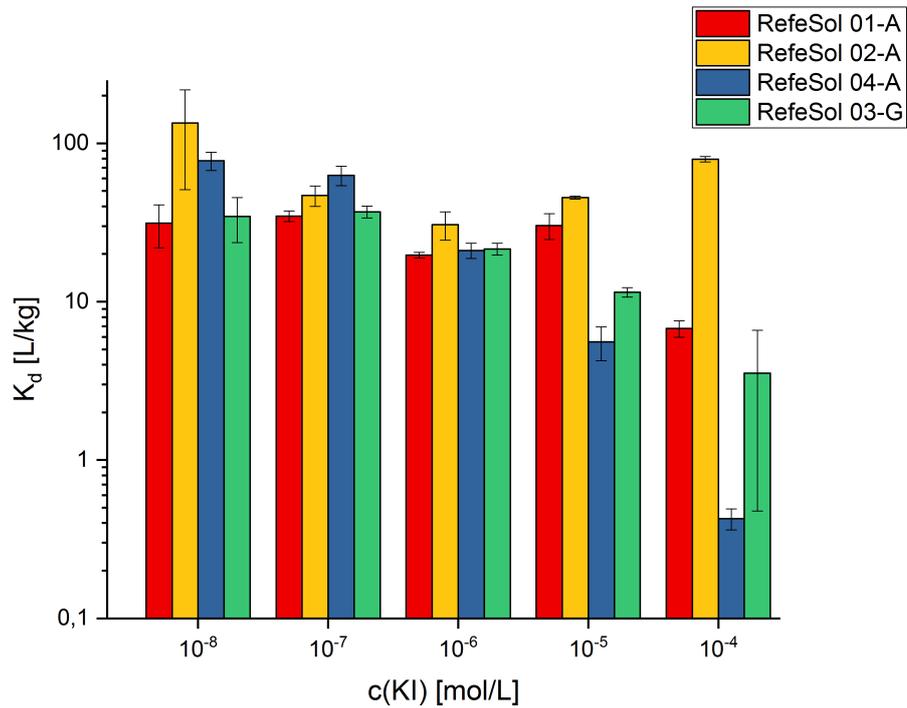


Abbildung 3.2: K_d -Werte von vier verschiedenen Referenzböden für die Adsorption von Iod. Böden sortiert nach aufsteigendem Anteil an C_{org} .

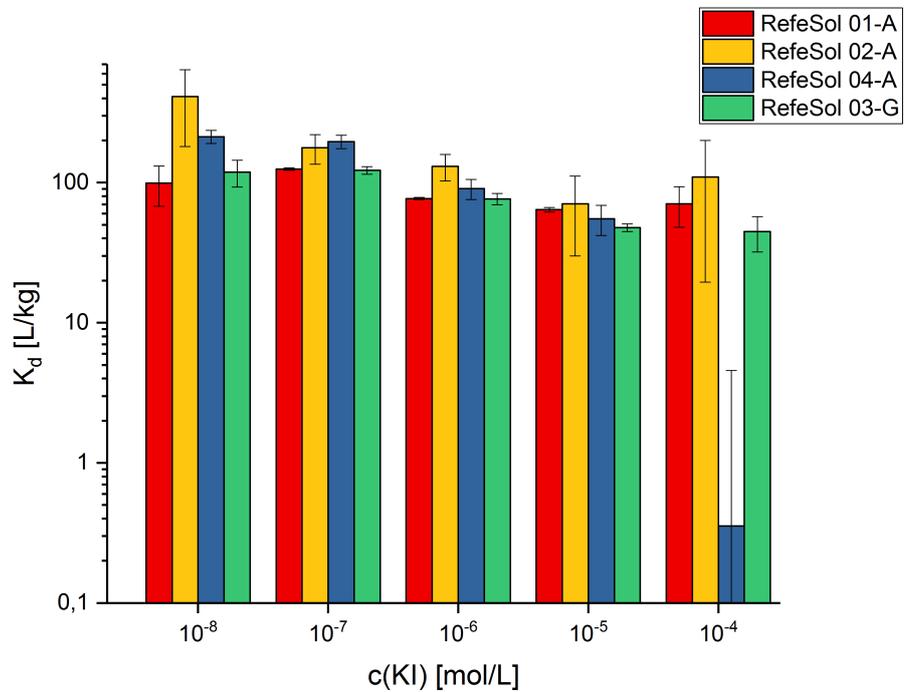


Abbildung 3.3: K_d -Werte von vier verschiedenen Referenzböden für die Desorption von Iod. Böden sortiert nach aufsteigendem Anteil an C_{org} .

3.4 Adsorption von Radionukliden durch Referenzböden

Ein möglicher Parameter, der einen Einfluss auf die Sorption von Iod hat, aber bei den genutzten Referenzböden nicht bestimmt wurde, ist die mikrobielle Aktivität der Böden [27]. Durch den Vergleich von sterilisierten und nicht sterilisierten Böden schätzten Yoshida et al., dass entweder der mikrobiellen Aktivität 86% der Adsorption von I^- und 50% der Adsorption von IO_3^- zugeordnet werden konnten oder eine besondere Sensibilität der Böden bezüglich des Autoklavierens vorlag [9]. Des Weiteren war die Durchmischung der Böden mit der Lösung stark unterschiedlich; insbesondere bei RefeSol 03-G aber auch bei den anderen Böden bildeten sich bereits nach wenigen Stunden teils Klumpen oder Ablagerungen am Rand der Gefäße während des Schüttelvorgangs. Daher ist es möglich, dass diese Schwankung in der Durchmischung von Lösung und Boden einen störenden Einfluss auf die gemessene Adsorption von Iod hatte.

3.4.2 Adsorption von Americium

Die Americiumadsorption durch die Referenzböden RefeSol 02-A und 04-A wurde für neun verschiedene Konzentrationen nach 21 Tagen gemessen (siehe Tabelle 3.10). Für Konzentrationen von 0,1 Bq/mL bis 1 Bq/mL Americium in Lösung traten im Rahmen der Fehlertoleranz keine großen Unterschiede zwischen beiden Böden auf; ab 2 Bq/mL gab es teilweise deutliche Unterschiede zwischen beiden Böden bezüglich des Gehalts an adsorbiertem Americium.

Tabelle 3.10: Americiumkonzentration in Lösung nach 21 Tagen Kontaktzeit.

c(Am) [Bq/mL]	Am [mBq/mL] in Lösung		
	RefeSol	02-A	04-A
0,1		0,9(4)	0,4(2)
0,5		0,24(12)	0,38(4)
1		0,32(5)	0,78(13)
2		0,48(6)	1,80(6)
5		3,0(4)	6,6(7)
10		28(12)	35(2)
15		120(80)	135(5)
20		730(40)	410(80)
25		1700(100)	760(70)

3 Ergebnisse und Diskussion

K_d -Werte von Americium

Aus den Messergebnissen der Americiumadsorption wurden K_d -Werte bestimmt. Diese sind in Tabelle 3.11 aufgeführt. Es war deutlich ein Sättigungsverhalten für höhere Americiumkonzentrationen zu erkennen; die K_d -Werte sanken dann deutlich. Die höchsten K_d -Werte konnten durch den RefeSol 02-A bei 2 Bq/mL und durch den RefeSol 04-A bei 1 Bq/mL erreicht werden. Dabei waren die K_d -Werte des RefeSol 02-A im Bereich von 1-10 Bq/mL deutlich größer als die des RefeSol 04-A, während dieser bei den Americiumkonzentrationen von 20 und 25 Bq/mL mehr als doppelt so hohe K_d -Werte aufwies. Für 0,1 und 0,5 Bq/mL waren die K_d -Werte beider Böden im Rahmen der Fehlertoleranz identisch, wobei RefeSol 02-A für 0,5 Bq/mL Americium in Lösung eine sehr große Unsicherheit aufwies.

Tabelle 3.11: K_d -Werte von Americium für zwei Referenzböden (2,0 g Boden und 20 mL Lösung).

c(Am) [Bq/mL]	K_d [L/kg]	
	RefeSol 02-A	04-A
0,1	1150(550)	2300(790)
0,5	21000(11000)	13300(1600)
1	31000(5200)	13000(2200)
2	42000(5100)	11100(370)
5	17000(2000)	7500(800)
10	3600(1600)	2900(160)
15	1200(800)	1100(40)
20	260(20)	480(100)
25	130(10)	320(30)

Wurden diese K_d -Werte von Americium mit denen von RefeSol 01-A und 03-G verglichen und nach der effektiven Kationenaustauschkapazität der vier Referenzböden sortiert (siehe Abbildung 3.4), so konnte beobachtet werden, dass der Boden mit der größten Kationenaustauschkapazität (RefeSol 03-G, 132,3 mmol/kg) bei den mittleren bis hohen Americiumkonzentrationen die höchsten K_d -Werte aufwies. Für RefeSol 03-G und RefeSol 02-A (KAK_{eff} : 113,6 mmol/kg) stiegen die K_d -Werte bis zu einer Americiumkonzentration von circa 2 Bq/mL und sanken ab circa 5 Bq/mL, was auf eine einsetzende Sättigung des jeweiligen Bodens hindeutet. Die K_d -Werte des Bodens mit der geringsten Kationenaustauschkapazität (RefeSol 01-A, 39,1 mmol/kg) sanken mit jeder Konzentrationsstufe, was auf eine frühe

3.4 Adsorption von Radionukliden durch Referenzböden

Sättigung des Bodens mit Americium hindeutet. Die K_d -Werte des Bodens mit der zweitschwächsten Kationenaustauschkapazität (RefeSol 04-A, 45,6 mmol/kg) waren in den drei niedrigsten Konzentrationsstufen im Rahmen der Fehlertoleranz identisch und sanken ab circa 5 Bq/mL Americium in Lösung.

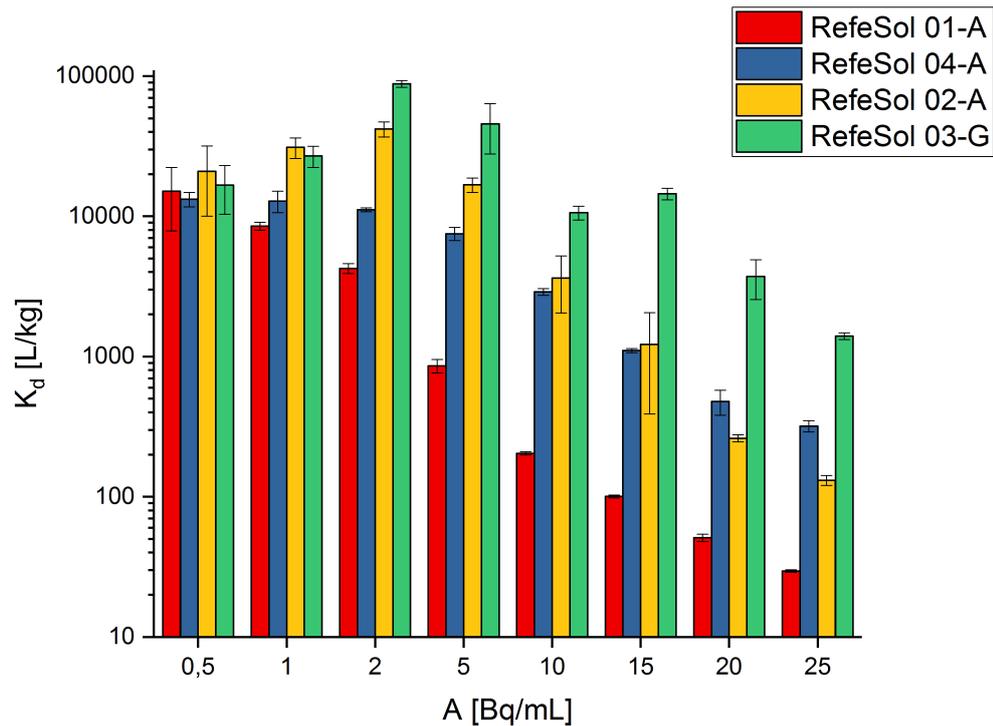


Abbildung 3.4: K_d -Werte von Americium für vier verschiedene Referenzböden sortiert nach Kationenaustauschkapazität in aufsteigender Reihenfolge. Die Werte für RefeSol01-A und RefeSol03-G stammen aus Messungen innerhalb von TRANS-LARA.

Für die Americiumkonzentration von 1 Bq/mL bis circa 10 Bq/mL konnte im Rahmen der Fehlertoleranz zudem eine qualitative Staffelung der K_d -Werte nach der effektiven Kationenaustauschkapazität beobachtet werden. Böden mit einer höheren Kationenaustauschkapazität wiesen höhere K_d -Werte auf und zeigten damit eine höhere Americiumadsorption als solche mit einer niedrigen Kationenaustauschkapazität. Für 0,5 Bq/mL waren die K_d -Werte der vier Referenzböden im Rahmen der Fehlertoleranz identisch; bei 20 und 25 Bq/mL war die qualitative

3 Ergebnisse und Diskussion

Staffelung bezüglich der Kationenaustauschkapazität für RefeSol 02-A und 04-A vertauscht.

Generell konnte daher eine Abhängigkeit der Americiumadsorption von der Kationenaustauschkapazität beobachtet werden; dies ist insoweit sinnvoll, als das Americium in der Lösung in den Oxidationsstufen +III bis +VI vorliegen sollte [13].

4 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit sollte die Adsorption von Iod und Americium durch vier ausgewählte Referenzböden untersucht werden. Dazu wurden Batchversuche verwendet, die eine Abschätzung der Sorptionsfähigkeit ermöglichen sollten. Des Weiteren sollten noch andere Eigenschaften der Referenzböden untersucht werden, insbesondere der Anteil an durch die Böden gelösten organischen Kohlenstoff (DOC).

Zwischen den vier Referenzböden waren keine signifikanten Unterschiede bezüglich des Gehaltes an gelöstem organischen Kohlenstoff bei Verwendung von 0,01 mol/l CaCl_2 -Lösung als Schüttelmedium zu erkennen, da die Messunsicherheit sehr hoch war; bei MilliQ-Wasser hingegen zeigten sich Unterschiede zwischen den Böden und es konnte eine negative Korrelation des DOC-Gehaltes mit der Ionenstärke der Probenmatrix beobachtet werden, was sich mit der vorliegenden Literatur deckt [25]. Bezüglich von Batchversuchen mit Iod und Kaliumiodid als verwendetem Träger konnte mittels des Ca-Tests festgestellt werden, dass sich die mit den Böden geschüttelte Lösung innerhalb der Konzentrationsstufen nicht signifikant veränderte und dass damit die chemischen Eigenschaften der Lösung zwischen den Konzentrationsstufen annähernd gleich sein sollte.

Bei der Kinetik der Iodadsorption konnte beobachtet werden, dass sich bei beiden untersuchten Böden nach spätestens acht Tagen ein Gleichgewicht bezüglich der Iodadsorption eingestellt hatte. Der Zeitraum, ab dem sich ein Gleichgewicht eingestellt hatte, war dabei weniger von der genutzten Konzentration von Iod in der Lösung als mehr von dem jeweiligen Boden abhängig. Bei der Adsorption von Iod durch die vier Referenzböden gab es deutliche Unterschiede zwischen den Böden und Konzentrationsstufen. So adsorbierte RefeSol 02-A über alle untersuchten Konzentrationsstufen die höchste Menge an Iod, während RefeSol 04-A bei insbesondere hohen Kaliumiodidkonzentrationen deutlich geringere K_d -Werte als die anderen Böden aufwies. Dieses Bild zeigte sich auch bei der Bestimmung der Desorption von Iod, bei der es keine großen Unterschiede zwischen den Böden gab bis auf bei RefeSol 04-A, welcher in der höchsten untersuchten Konzentrationsstufe einen Großteil

4 Zusammenfassung und Ausblick

des zuvor adsorbierten Iods wieder desorbierte. Eine generelle Abhängigkeit der Sorptionsfähigkeit von einem bestimmten Bodenparameter, wie zum Beispiel dem Gehalt an organischem Kohlenstoff, konnte allerdings nicht gefunden werden.

Auch bei Americium zeigten sich Unterschiede zwischen den zwei untersuchten Böden; bei mittleren Americiumkonzentrationen wurden bei RefeSol02-A deutlich höhere K_d -Werte beobachtet als bei RefeSol04-A, während dieser bei höheren Americiumkonzentration etwas stärker adsorbierte. Betrachtete man alle vier Referenzböden, so konnte eine positive Korrelation zwischen der Kationenaustauschkapazität der Böden und den K_d -Werten beobachtet werden.

Diese Ergebnisse ermöglichen eine grundlegende Abschätzung der Sorptionsfähigkeit von Iod und Americium durch die untersuchten Referenzböden und bilden die Grundlage für näher an Umweltbedingungen orientierten Versuche, bei denen mehr Faktoren als die alleinige Adsorptionskapazität eines Bodens für gewisse Radionuklide untersucht werden können. Um eine genauere Abschätzung der tatsächlichen Adsorption der Radionuklide durch die Böden zu ermöglichen, könnten im nächsten Schritt Säulenversuche durchgeführt werden, bei denen der Transfer der Radionuklide durch die Böden besser simuliert und damit eine genauere Abschätzung getroffen werden kann.

Literaturverzeichnis

- [1] HERRMANN, Ludger ; KANDELER, Ellen ; STAHR, Karl ; STRECK, Thilo: *UTB Agrarwissenschaften, Geographie*. Bd. 2967: *Bodenkunde und Standortlehre: Grundwissen Bachelor*. 1. Aufl. Stuttgart : Ulmer, 2008
- [2] U.S. DEPARTMENT OF AGRICULTURE: *A Soil Profile*. https://www.nrcs.usda.gov/wps/portal/nrcs/detail/soils/edu/?cid=nrcs142p2_054308. – Zuletzt geprüft am 08.11.2018
- [3] U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY: Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d, Values: Volume III. Review of Geochemistry and Available K_d Values for Americium, Arsenic, Curium, Iodine, Neptunium, Radium, and Technetium. EPA 402-R-04-002c, prepared for the U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C. by Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington. (2004)
- [4] TULI, Jagdish K.: Nuclear Wallet Cards: Eighth edition. <http://www.nndc.bnl.gov/wallet/wc8.html>. – Zuletzt geprüft am 08.11.2018
- [5] KAPLAN, D. I. ; DENHAM, M. E. ; ZHANG, S. ; YEAGER, C. ; XU, C. ; SCHWEHR, K. A. ; LI, H. P. ; HO, Y. F. ; WELLMAN, D. ; SANTSCHI, P. H.: Radioiodine Biogeochemistry and Prevalence in Groundwater. In: *Critical reviews in environmental science and technology* 44 (2014), Nr. 20, S. 2287–2335
- [6] WHITEHEAD, D. C.: The distribution and transformations of iodine in the environment. In: *Environment International* 10 (1984), Nr. 4, S. 321–339
- [7] SHEPPARD, Marsha I. ; THIBAUT, Denis H.: Chemical behaviour of iodine in organic and mineral soils. In: *Applied Geochemistry* 7 (1992), Nr. 3, S. 265–272

Literaturverzeichnis

- [8] SHEPPARD, Marsha I. ; THIBAUT, D. H. ; McMURRY, Jude ; SMITH, P. A.: Factors affecting the soil sorption of iodine. In: *Water, Air, & Soil Pollution* 83 (1995), Nr. 1-2, S. 51–67
- [9] YOSHIDA, S. ; MURAMATSU, Y. ; UCHIDA, S.: Soil-Solution Distribution Coefficients, K_d s, of I- and IO⁻³ for 68 Japanese Soils. In: *Radiochimica Acta* 82 (1998), Nr. s1
- [10] WHITEHEAD, D. C.: The sorption of iodide by soil components. In: *Journal of the Science of Food and Agriculture* 25 (1974), Nr. 1, S. 73–79
- [11] MURAMATSU, Y. ; UCHIDA, S. ; SRIYOTHA, P. ; SRIYOTHA, K.: Some considerations on the sorption and desorption phenomena of iodide and iodate on soil. In: *Water, Air, & Soil Pollution* 49 (1990), Nr. 1-2, S. 125–138
- [12] WHITEHEAD, D. C.: The sorption of iodide by soils as influenced by equilibrium conditions and soil properties. In: *Journal of the Science of Food and Agriculture* 24 (1973), Nr. 5, S. 547–556
- [13] ONISHI, Y. ; SERNE, R. J. ; ARNOLD, E. M. ; COWAN, C. E. ; THOMPSON, F. L.: *Critical review: Radionuclide transport, sediment transport, and water quality mathematical modeling; and radionuclide adsorption/desorption mechanisms.* 1981
- [14] ALLARD, B. ; OLOFSSON, U. ; TORSTENFELT, B.: Environmental actinide chemistry. In: *Inorganica Chimica Acta* 94 (1984), Nr. 4, S. 205–221
- [15] *Guidelines for Canadian drinking water quality: Guideline technical document : radiological parameters.* Ottawa : Health Canada, 2009
- [16] AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY: Toxicological profile for Americium. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. (2004). <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=811&tid=158>. – Zuletzt geprüft am 08.11.2018
- [17] EVANS, Robley D.: *The atomic nucleus.* Malabar, Fla., 1985
- [18] KNOLL, Glenn F.: *Radiation detection and measurement.* 4. ed. Hoboken, NJ : Wiley, 2010

- [19] SCHATZ, Günter ; WEIDINGER, Alois: *Nukleare Festkörperphysik*. Wiesbaden : Vieweg+Teubner Verlag, 1997
- [20] HUMPHREY, O. S. ; YOUNG, S. D. ; BAILEY, E. H. ; CROUT, N. M. J. ; ANDER, E. L. ; WATTS, M. J.: Iodine soil dynamics and methods of measurement: a review. In: *Environmental science. Processes & impacts* 20 (2018), Nr. 2, S. 288–310
- [21] PAUL, Wolfgang ; STEINWEDEL, Helmut: Notizen: Ein neues Massenspektrometer ohne Magnetfeld. In: *Zeitschrift für Naturforschung A* 8 (1953), Nr. 7
- [22] HARRIS, Daniel C. ; WERNER, Gerhard ; WERNER, Tobias: *Lehrbuch der Quantitativen Analyse*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2014
- [23] FRAUNHOFER-INSTITUT FÜR MOLEKULARBIOLOGIE UND ANGEWANDTE ÖKOLOGIE: *Informationen zur Charakterisierung von Referenzböden - Spezifizierung und Beschreibung des Verhaltens von Schadstoffen in Referenzböden : Abschlussbericht*. Berlin, Schmallenberg, 2005
- [24] *Chemical analysis - Decision limit, detection limit and determination limit under repeatability conditions - Terms, methods, evaluation, DIN 32645:2008-11*. 2008
- [25] KALBITZ, K. ; SOLINGER, S. ; PARK, J.-H. ; MICHALZIK, B. ; MATZNER, E.: CONTROLS ON THE DYNAMICS OF DISSOLVED ORGANIC MATTER IN SOILS: A REVIEW. In: *Soil Science* 165 (2000), Nr. 4, S. 277–304
- [26] SHETAYA, W. H. ; YOUNG, S. D. ; WATTS, M. J. ; ANDER, E. L. ; BAILEY, E. H.: Iodine dynamics in soils. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 77 (2012), S. 457–473
- [27] SHEPPARD, S.C: Interpolation of solid/liquid partition coefficients, K_d, for iodine in soils. In: *Journal of Environmental Radioactivity* 70 (2003), Nr. 1-2, S. 21–27
- [28] WHITEHEAD, D. C.: The volatilisation, from soils and mixtures of soil components, of iodine added as potassium iodide. In: *Journal of Soil Science* 32 (1981), Nr. 1, S. 97–102

Abbildungsverzeichnis

1.1	Vertikale Struktur eines Bodens	2
1.2	Zerfallschema des Iod-125	5
1.3	Zerfallsschema des Americium-243	7
1.4	Streuprozess beim Comptoneffekt	8
1.5	Wechselwirkung von γ -Strahlung mit Materie	9
1.6	Bandstruktur eines Szintillatorkristalls	10
1.7	Schematischer Aufbau eines Szintillationsdetektors	11
1.8	Erster Stabilitätsbereich der Mathieuschen Differentialgleichung . .	13
2.1	Die vier Referenzböden	17
3.1	Kinetik der Iodadsorption	29
3.2	K_d -Werte von Iod (Adsorption)	34
3.3	K_d -Werte von Iod (Desorption)	34
3.4	K_d -Werte von Americium	37

Tabellenverzeichnis

2.1	Bodenparameter der Referenzböden	16
3.1	Messung des DOC-Gehaltes	25
3.2	Calcium in Probenlösung	26
3.3	Kalium in Probenlösung	27
3.4	Kinetik der Iodadsorption	28
3.5	Desorption von Iod (Kinetikreihe)	30
3.6	Adsorption von Iod durch Referenzböden	31
3.7	Desorption von Iod durch Referenzböden	31
3.8	K_d -Werte von Iod (Adsorption)	32
3.9	K_d -Werte von Iod (Desorption)	33
3.10	Messwerte Americium	35
3.11	K_d -Werte von Americium	36
4.1	Parameter Kalibrationsgeraden	49

Anhang

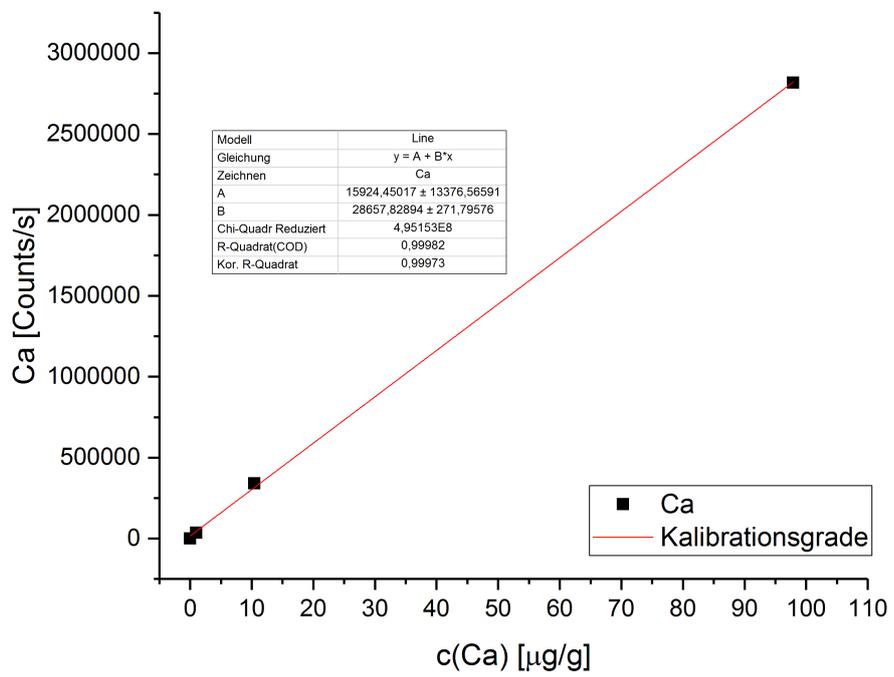


Abbildung 4.1: Kalibrationsgeraden der ICP-OES für Calcium.

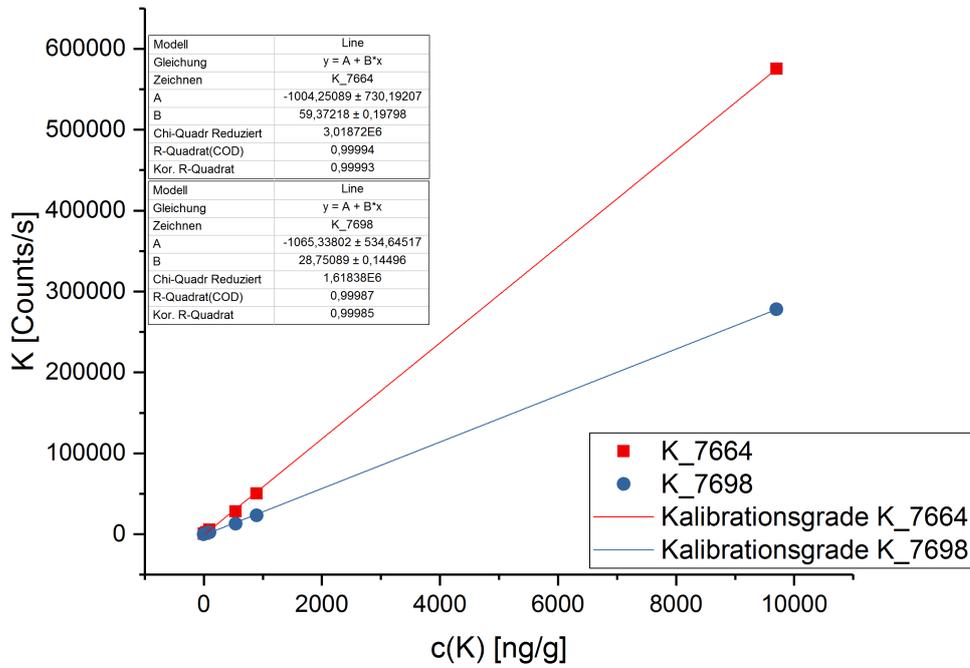


Abbildung 4.2: Kalibrationsgeraden der ICP-OES für Kalium.

Tabelle 4.1: Parameter der bestimmten Kalibrationsgeraden für Calcium und Kalium.

Parameter	Ca3968-2	K_7664	K_7698
Steigung	28660(270)	59,4(2)	28,8(1)
y-Achsenabschnitt	15900(13400)	-1000(730)	-1070(530)
Verfahrensstandardabweichung	0,776	29,3	44,3
angepasstes R ²	0,999	0,999	0,999

Danksagung

Zunächst gilt großer Dank Prof. Dr. Clemens Walther für die Möglichkeit, meine Arbeit zu diesem spannenden Thema am IRS anfertigen zu können.

Dir Annika, danke ich ganz besonders für die wunderbare Betreuung, die Unterstützung bei Problemen jeglicher Art sowie die vielen nützlichen Anmerkungen und Korrekturen.

Beate, dir danke ich für dein offenes Ohr bei jeglichen Fragen oder Problemen und die hilfreichen Anmerkungen zu meiner Arbeit.

Simon danke ich für die Hilfe mit dem Americium und die Messung mit der ICP-MS.

Und dir, Anica, danke ich nicht nur für die Messung mit der ICP-OES, sondern auch für die Einführung in die Welt der Standards und Kalibrationsgeraden.

Hilal danke ich für die Hilfe bei der Messung am LiquiTOC. Außerdem danke ich dem Institut für Bodenkunde, die diese Messung ermöglicht haben.

Vielen Dank auch an alle anderen Mitarbeiter des IRS für die Unterstützung und tolle Arbeitsatmosphäre!

Danke auch an euch, Katrin, Alwin und Momme, die jederzeit an meiner Seite standen und mich unterstützt haben.