

Leibniz Universität Hannover
Fakultät für Mathematik und Physik
Institut für Radioökologie und Strahlenschutz

Bachelorarbeit

Gammaspektrometrische Bestimmung der Sorption von I-125
an einem Referenzboden im wassergesättigten Zustand

Nils Sassenberg

Matrikelnummer: 10006549

Prüfer: Prof. Dr. Clemens Walther

Betreuer: Annika Wunnenberg-Gust

11. November 2020

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.

Bückerburg, den 11. November 2020

Nils Sassenberg

Danksagung

In erster Linie gilt mein Dank Prof. Dr. Clemens Walther für die Möglichkeit, meine Bachelorarbeit am IRS zu diesem sehr interessanten Thema anfertigen zu können.

Annika, Dir danke ich für die Betreuung, die Unterstützung bei Problemen aller Art, die zahlreichen Vorschläge und Tipps sowie für das Korrekturlesen meiner Bachelorarbeit.

Dir, Beate, danke ich für die hilfreichen Anmerkungen und das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Herzlich danke ich auch Dir, Hilal, für die Einführung in die Messungen des Tritiums am Quantulus und Dir, Fabian, für die Einführungen an der IC-ICP-MS.

Vielen Dank auch an Marcus und alle anderen Mitarbeiter des IRS für die Unterstützung und super Atmosphäre - sowohl im als auch außerhalb des Labors.

Danke auch an Dich, Erik, Du bist Deinem Titel als „Meister der Fehlerrechnung“ in allen Bereichen gerecht geworden!

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Theoretischer Hintergrund.....	10
2.1	Böden.....	10
2.1.1	Verwendeter Referenzboden	12
2.2	Verwendete Radionuklidtracer	13
2.2.1	Tritium.....	13
2.2.2	Iod.....	15
2.3	Wechselwirkung von γ -Strahlung mit Materie	17
3	Analytische Methoden	20
3.1	pH- und Eh-Messung	20
3.2	Flüssigkeitsszintillationsdetektor	21
3.2.1	Quencheffekte	23
3.2.2	2-Fenster-Methode	24
3.2.3	Kalibration des 2. Fensters	26
3.2.4	Kalibration des 1. Fensters	27
3.2.5	Quenchkalibration des Flüssigszintillationsdetektor.....	27
3.3	Nal-Detektor.....	29
3.3.1	I-125 Kalibration des Nal-Detektors für Porenwasserproben.....	31
3.3.2	I-125 Kalibration des Nal-Detektors für Bodenproben	32
3.4	Ionenchromatographie	32
3.5	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma.....	33
3.6	Kopplung IC-ICP-MS.....	34
4	Experimenteller Teil	35
4.1	Versuchsdurchführung	35
5	Auswertung und Ergebnisse	41
5.1	pH-Wert.....	41
5.2	Eh-Wert.....	42

5.3	Bestimmung des Tritiumgehalts.....	43
5.3.1	Berechnung der spezifischen Tritiumaktivität.....	43
5.3.2	Abschätzung der Messunsicherheit	44
5.3.3	Berechnete spezifische Tritiumaktivität des Porenwassers.....	45
5.3.4	Ermittlung der Tritium-Durchbruchskurven.....	48
5.3.5	Berechnung der Wiederfindungsrate.....	48
5.3.6	Erkennungs- und Nachweisgrenze	49
5.4	Bestimmung der Iod-125 Aktivität des Porenwassers.....	50
5.4.1	Berechnung der spezifischen I-125-Aktivität des Porenwassers.....	50
5.4.2	Abschätzung der Messunsicherheit	51
5.4.3	Berechnete spezifische Iod-125-Aktivität der Porenwasserproben	51
5.4.4	Ermittlung der Iod-125-Durchbruchskurven.....	54
5.4.5	Berechnung der Wiederfindungsrate des Iod-125 im Porenwasser	54
5.4.6	Erkennungs- und Nachweisgrenze	55
5.5	Bestimmung der Iod-125-Aktivität der Bodenschichten	55
5.5.1	Berechnung der spezifischen Iod-125-Aktivität der Bodenschichten.....	55
5.5.2	Abschätzung der Messunsicherheit	56
5.5.3	Berechnete spezifische Iod-125-Aktivität der Bodenschichten.....	56
5.5.4	Berechnung des relativen Anteils des Iod-125 pro Bodenschicht	57
5.5.5	Bestimmung der Wiederfindungsrate des Iod-125	59
5.5.6	Erkennungs- und Nachweisgrenze	59
5.6	Bestimmung der Speziation des Iods im Porenwasser.....	60
6	Zusammenfassende Diskussion und Ausblick.....	62
6.1	Fließverhalten des Porenwassers.....	62
6.2	Sorptionsverhalten von Iod-125.....	63
7	Literatur	65
8	Anhang	68

1 Einleitung

Die vorliegende Arbeit ist Teil des Verbundprojektes TRANSLARA (Transport- und Transferverhalten langlebiger Radionuklide entlang der kausalen Kette Grundwasser-Boden-Oberfläche-Pflanze unter Berücksichtigung langfristiger klimatischer Veränderungen, Förderkennzeichen: 02NUK051A-E), bei dem Migrations- und Akkumulationswege langlebiger Radionuklide im Fernfeld untersucht werden, um im Falle eines Störfalls einer Endlagerstätte Risikoabschätzungen für Umwelt und Bevölkerung treffen zu können. Dabei werden die Einflüsse verschiedener Böden und Bodenbestandteile auf die Radionuklidaufnahme in Nutzpflanzen untersucht, wobei im Zuge der Langzeitsicherheit auch klimatische Veränderungen betrachtet werden sollen. [1]

Im Rahmen dieser Bachelorarbeit soll das Migrations- und Sorptionsverhalten von Iod-125 als Analogon zum bei der Kernspaltung entstehenden, langlebigen Iod-129 in Säulenversuchen mit einem für Deutschland repräsentativen Referenzboden untersucht werden. Außerdem wird durch eine Speziationsanalyse der Oxidationszustand des aus dem Boden austretenden Iods bestimmt, um zusätzliche Informationen zum chemischen Verhalten des Iods im Boden zu gewinnen. Zusätzlich wird das Fließverhalten des zugeführten Porenwassers durch die Zugabe von Tritium als Tracer untersucht.

Die Detektion des Iod-125 erfolgte dabei gammaspektrometrisch mit einem Szintillationsdetektor, während die Speziation durch die Kopplung von Ionenchromatographie mit der Massenspektrometrie erfolgte. Der Tritiumanteil im Porenwasser wurde mittels eines Flüssigkeitsszintillationsdetektors bestimmt.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Böden

Böden (Pedosphäre) stellen den belebten Teil der obersten Erdkruste dar, welcher nach unten durch das Ausgangsgestein (Lithosphäre) und oben durch den Übergang zur Atmosphäre begrenzt ist. Bestandteile von Böden sind vor allem mineralische Substanzen unterschiedlicher Größe und Art und organische Substanz. Durch die bestimmte Anordnung dieser im Raum ergibt sich ein Hohlraumsystem, in welchem die vorliegenden Poren durch Wasser und Luft gefüllt sind, sodass eine Vielzahl von chemischen und physikalischen Wechselwirkungen auftreten. Zusätzlich sind die Poren ein Lebensraum für zahlreiche Bodenorganismen wie Mikroorganismen, Algen und Pilze und können von Pflanzenwurzeln durchdrungen werden.

Durch Verwitterung in Kontakt mit der Atmosphäre und Biosphäre wandelt sich das Ausgangsgestein in Böden um. Dabei spielen viele Faktoren eine wichtige Rolle, wobei vor allem das Klima, das Ausgangsgestein, die Pflanzen und Tiere von größerer Bedeutung sind. Es bilden sich so typische Bodenhorizonte aus, deren Anordnung beispielhaft in Abbildung 2.1 gezeigt ist.

Böden sind komplexe Systeme, die sich fortlaufend weiterentwickeln. Für den Vergleich unterschiedlicher Böden werden verschiedene Parameter benötigt. Wichtige Kenngrößen dafür sind unter anderem Dichte, pH-Wert, Gehalt an organischer Substanz, Farbe und Bodenart. Die Bodenart beschreibt dabei die Korngrößenverteilung der mineralischen Bodenpartikel, wobei in drei Fraktionen unterschieden wird: Kleinere Bestandteile des Bodens mit einer Korngröße kleiner $2\ \mu\text{m}$ werden als Ton, Partikel mit einer Größe zwischen $2\ \mu\text{m}$ und $63\ \mu\text{m}$ als Schluff und Partikel zwischen $63\ \mu\text{m}$ und $2\ \text{mm}$ als Sand bezeichnet. [2]

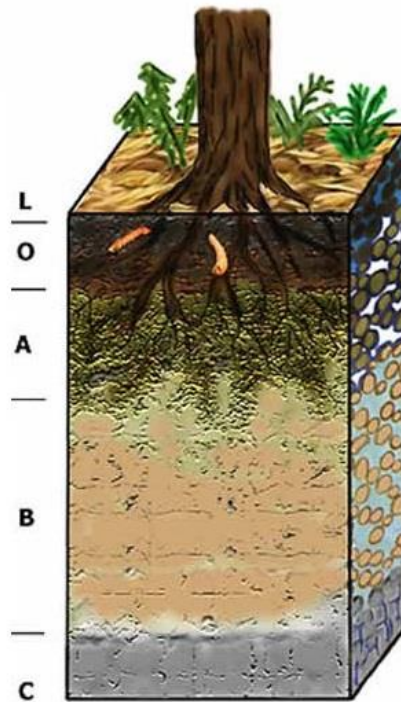


Abbildung 2.1: Exemplarischer Aufbau der Bodenhorizonte, aufgebaut aus weitgehend unzersetztem, organischen Ausgangsmaterial (L), organischem Horizont (O), Oberboden aus vermischter mineralischer und organischer Substanz (A), mineralischem Unterboden (B) und unverwittertem Ausgangsgestein (C). [3]

Für das Sorptions- und Migrationsverhalten von Ionen und organischen Molekülen ist vor allem die Oberflächenladung kolloidaler Bestandteile der Tonfraktion von großer Bedeutung. Diese entsteht dabei hauptsächlich durch isomorphen Ersatz innerhalb der Kristallstruktur der Minerale sowie durch Ad- bzw. Desorption von Protonen an die oberflächenaktiven Hydroxidgruppen. Erstere sind dabei pH-Wert unabhängig und führen zu einer permanenten, meist negativen Oberflächenladung. Sie treten vor allem in 2:1-Schichtsilikaten auf und sind hauptsächlich für die Kationenaustauschkapazität verantwortlich. Letztere sind hingegen abhängig vom pH-Wert und können negative oder positive Oberflächenladungen ausbilden. Bei sauren Bedingungen werden positive Oberflächenladungen ausgebildet, sodass die Anionenaustauschkapazität erhöht wird, währenddessen im basischen Milieu ebenfalls die Kationenaustauschkapazität gesteigert wird. Dieses führt im Gesamten dazu, dass vor allem Kationen bei Ionenaustauschprozessen bevorteilt sind. [2]

2.1.1 Verwendeter Referenzboden

Für die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Experimente wurde der Referenzboden RefeSol 01-A des Fraunhofer-Instituts für Molekularbiologie und angewandte Ökologie (IME) genutzt. Er ist einer von zwölf unterschiedlichen, in Deutschland vorkommenden Referenzböden. Es handelt sich dabei um Oberboden eines landwirtschaftlich genutzten Ackerbodens. RefeSol 01-A lässt sich dabei den Braunerden zuordnen und zeichnet sich durch schwach lehmigen Sand mit geringem Anteil an organischer Substanz und schwach saurem pH-Wert aus. Die genaue Zusammensetzung und Eigenschaften des Bodens sind in Tabelle 2.1 gezeigt, ein Abbild im getrockneten sowie wassergesättigten Zustand ist in Abbildung 2.2 zu finden. [4]

Tabelle 2.1: Bodencharakteristika des verwendeten Referenzbodens RefeSol 01-A. Bestimmung durch das Institut für Radioökologie und Strahlenschutz (IRS).

Parameter	Wert
Sand [%]	74,8
Schluff [%]	20,7
Ton [%]	4,5
C _{org} [%]	0,98
pH(CaCl ₂)	5,8
KAK _{eff} [mmol/kg]	39,1



Abbildung 2.2: Verwendeter Referenzboden RefeSol 01-A im getrockneten (links) und wassergesättigten Zustand (rechts).

2.2 Verwendete Radionuklidtracer

Tracer sind im allgemeinen Markierungsstoffe, die zur Untersuchung von Fließbewegungen, Fließwegen, Stofftransport und Stoffsorptions innerhalb von Böden eingesetzt werden. Die Bandbreite möglicher Tracer reicht von natürlich vorkommenden Inhaltsstoffen über Färbungsmitteln bis hin zu radioaktiven Substanzen.

Die Wahl des Tracers ist neben dem Untersuchungsziel von einigen weiteren, wichtigen stoffspezifischen Eigenschaften abhängig. Es gibt dabei keinen idealen Tracer, jedoch sollte die gewählte Substanz auch in starker Verdünnung über einen empfindlichen Nachweis messbar sein. Weiterhin sollte die gewählte Substanz eine geringe Hintergrundkonzentration aufweisen und chemisch stabil sein. Zusätzlich sollte der gewählte Stoff wirtschaftlich in der Anschaffung, der Handhabung sowie der Analytik sein. [5]

2.2.1 Tritium

Tritium (kurz: ^3H oder T) ist neben Protium (^1H) und Deuterium (^2H oder D) eines der drei auf der Erde natürlich vorkommenden Isotope des Wasserstoffs. Es ist das einzige radioaktive Nuklid des Wasserstoffs und ein reiner β^- -Strahler. [6] Das zugehörige Zerfallsschema ist in Abbildung 2.3 gezeigt. Die Halbwertszeit $T_{1/2}$ beträgt 12,32 a. [7]

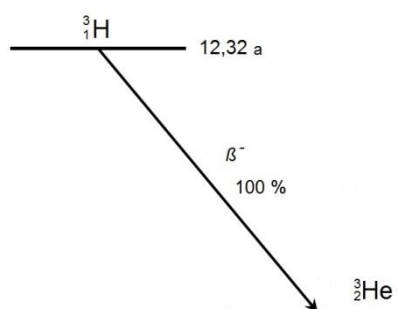


Abbildung 2.3: Zerfallsschema von Tritium, Daten entstammen [7].

Natürliches Tritium entsteht hauptsächlich durch von kosmischer Strahlung ausgelöster Spallation atmosphärischer Moleküle. Zu kleinen Teilen entsteht es jedoch auch in der Lithosphäre durch Reaktionen mit thermischen Neutronen. Der natürliche Anteil von Tritium auf der Erde beträgt etwa 10^{-16} %. Anthropogenes Tritium wird größtenteils durch Kernfusionswaffentests freigesetzt und befindet sich hauptsächlich in den Ozeanen. Die Konzentration des anthropogenen Tritiums war dabei zu Hochzeiten (1962) um mehr als zwei Größenordnungen höher als die natürlich vorkommende Tritium-konzentration. [8]

Tritium liegt in der Umwelt gebunden in Wassermolekülen (HTO) vor. [8] Chemisch unterscheidet es sich dabei kaum von normalem Wasser (H_2O), sodass es sich im hydrogeologischen Sinne um einen nahezu idealen Tracer handelt. [5] Die geringen chemischen Unterschiede zu normalem Wasser beruhen dabei auf der langsameren Kinetik der HTO-Moleküle, die durch das höhere Molekulargewicht hervorgerufen wird. [6]

Zur Untersuchung von Fließbewegungen in wässrigen Systemen eignet sich aufgrund des nahezu identischen chemischen und physikalischen Verhaltens vor allem Tritium-haltiges Wasser. Dabei erfolgt nach Einbringung des Tracers in den zu untersuchenden Fluss eine zeitlich zunehmende, räumliche Verteilung durch die (hydrodynamische) Dispersion des Tracers. Ursache für diese Dispersion sind vor allem die Mikrostrukturen der Porenräume des Bodens sowie die Inhomogenität des Wasserflusses. Zusätzlich hat die Diffusion einen großen Einfluss auf die Dispersion des Tracers, wenn eine geringe Fließgeschwindigkeit $v_F < 5 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ vorliegt. Aufgrund dessen wird auch bei homogener Fließgeschwindigkeit nach schon kurzer Fließstrecke bereits eine Konzentrationsverteilung erhalten, die einer GAUß'schen Glockenkurve ähnelt. Diese wird Durchbruchkurve genannt und ist beispielhaft in Abbildung 2.4 dargestellt. [5]

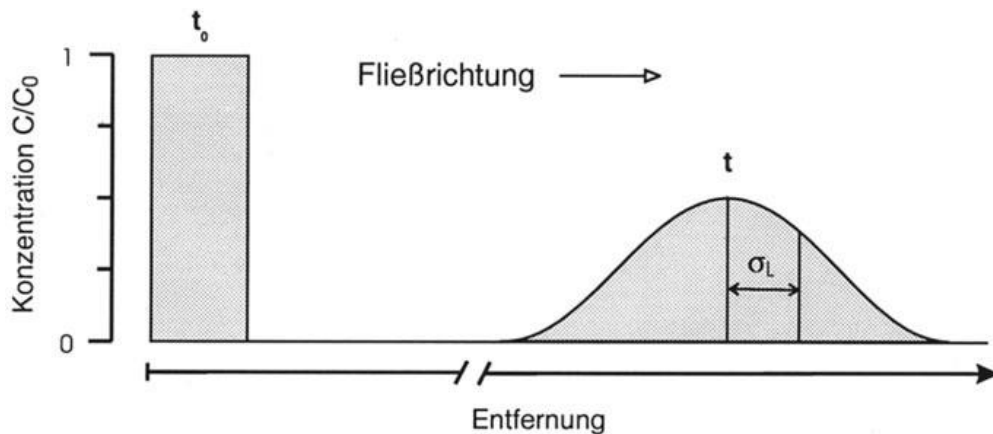


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Durchbruchkurve, einer räumlichen, relativen Konzentrationsverteilung eines Tracers bei homogener Fließgeschwindigkeit zu den Zeitpunkten t_0 und t . [5]

2.2.2 Iod

Iod gehört zur Gruppe der Halogene und hat die Ordnungszahl 53. Es gibt 37 bekannte Nuklide, wovon nur I-127 stabil ist. [7] Von den restlichen Radioiodisotopen sind vor allem I-129 und I-131 erwähnenswert. Sie stammen hauptsächlich aus anthropogenen Quellen und werden durch Kernkraftwerke, Wiederaufbereitungsanlagen, Nuklearwaffentests und Reaktorunfälle als Spaltprodukt des dort eingesetzten Urans freigesetzt. Iod-129 stellt dabei mit seiner langen Halbwertszeit ($T_{1/2} = 1,57 \cdot 10^7$ y [7]) auch in der Endlagerung ein Langzeitrisko dar, währenddessen Iod-131 mit seiner kurzen Halbwertszeit ($T_{1/2} = 8,03$ d [7]) und dementsprechend hoher spezifischer Aktivität vor allem bei Reaktorunfällen ein unmittelbares Gefährdungspotential aufweist. [9] Im menschlichen Körper ist Iod größtenteils in der Schilddrüse als Di- und Triiodthyronin sowie als Thyroxin aufzufinden. [6] Somit besteht durch Aufnahme von radioaktiven Iods, vor allem durch I-131, ein erhöhtes Risiko für Schilddrüsenkrebs. [10]

In der Umwelt ist Iod hauptsächlich in den Oxidationsstufen -I als Iodid (I^-), 0 als elementares Iod (I_2) und +V als Iodat (IO_3^-) in Spuren zu finden. Letztere Spezies ist besonders in stark oxidierender und basischer Umgebung bedeutend und häufiger. [9] Die Abhängigkeit der vorliegenden Iod-Spezies von dem im Boden vorhandenen pH- und Eh-Wert ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Aufgrund der starken Tendenz von Iod Anionen auszubilden, ist Iod, wie schon in Kapitel 2.1 für Anionen allgemein erwähnt, weniger am Ionenaustausch in Böden beteiligt. Dadurch sollte Iod im Vergleich zu

anderen Spaltprodukten, die Kationen ausbilden können, im Boden eigentlich sehr mobil sein.

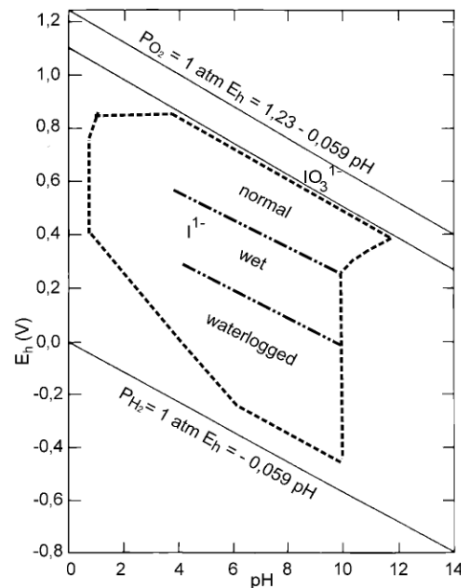


Abbildung 2.5: Eh-pH-Diagramm von Iod. Der gestrichelte Bereich zeigt den in Böden typisch vorliegenden Redoxbereich. [11]

Diese Mobilität wird jedoch durch andere Adsorptionsprozesse, die vor allem von der Speziation (Oxidationszustand) des Iods abhängig sind, im Boden eingeschränkt. So ist für Iodid vor allem die Adsorption an den im Boden enthaltenen Anteil an organischer Substanz unter Bildung organischer Iodverbindungen nennenswert ([12], [13]), währenddessen Iodat in größerem Ausmaß an mineralische Bodenbestandteile wie Hämatit (Fe_2O_3) oder Kaolinit ($\text{Al}_4[(\text{OH})_8|\text{Si}_4\text{O}_{10}]$) gebunden werden kann. [14]

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde Iod-125 zur Bestimmung des Sorptionsverhaltens an einen Referenzboden genutzt. Das Radionuklid hat eine Halbwertszeit $T_{1/2} = 59,4$ d und zerfällt unter Elektroneneinfang. Dabei entsteht der angeregte Zustand von Tellur-125, der unter Aussendung von γ -Strahlung mit einer Energie von 35,49 keV in den Grundzustand übergeht. [7] Das zugehörige Zerfallsdiagramm ist in Abbildung 2.6 gezeigt.

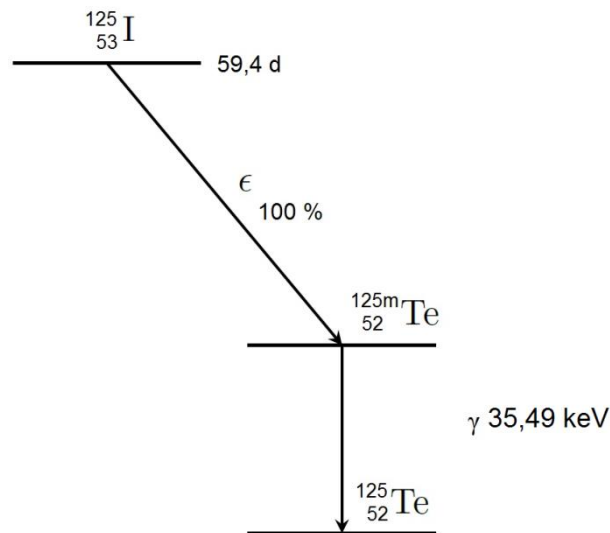


Abbildung 2.6: Zerfallsschema von I-125, Daten entstammen [7].

2.3 Wechselwirkung von γ -Strahlung mit Materie

Die beim Zerfall von I-125 ausgesandte γ -Strahlung wird im Rahmen dieser Arbeit mithilfe eines Natriumiodid-Detektors (kurz: NaI-Detektor) gemessen. Um dessen Funktionsweise verstehen zu können, sind drei Arten der Wechselwirkung von γ -Strahlung mit Materie von Bedeutung: Der Photoeffekt, der Compton-Effekt und die Paarbildung.

Bei dem Photoeffekt handelt es sich um eine Ionisierung eines Atoms durch Kollision und anschließende Absorption eines Photons mit einem Elektron der Atomhülle. Das Photon hat dabei die Energie $E_P = h\nu$, wobei h das PLANCK'sche Wirkungsquantum und ν die Frequenz des Photons bezeichnet. Das Elektron ist mit der Energie $E_{\text{bind.}}$ an den Atomkern gebunden. Wenn nun $E_P > E_{\text{bind.}}$ gilt, kann das Photon vom Elektron absorbiert werden, wobei das Elektron mit einer kinetischen Energie

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{bind.}} \quad (2.1)$$

von dem Atomkern gelöst wird.

Der Compton-Effekt ist im Gegensatz zum Photoeffekt kein Absorptionsprozess, sondern ein Streuprozess eines Photons an einem ungebundenen Elektron. Dabei wird ein Teil der Photonenenergie auf das Elektron übertragen und das Photon um den Winkel θ gestreut. Dies ist beispielhaft in Abbildung 2.7 gezeigt. Durch das teilweise Übertragen von Energie wird die Frequenz des Photons gemäß

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{m_e c^2} (1 - \cos(\theta))} \quad (2.2)$$

verringert, wobei $m_e c^2$ die Ruhemasse des Elektrons ist. [15]

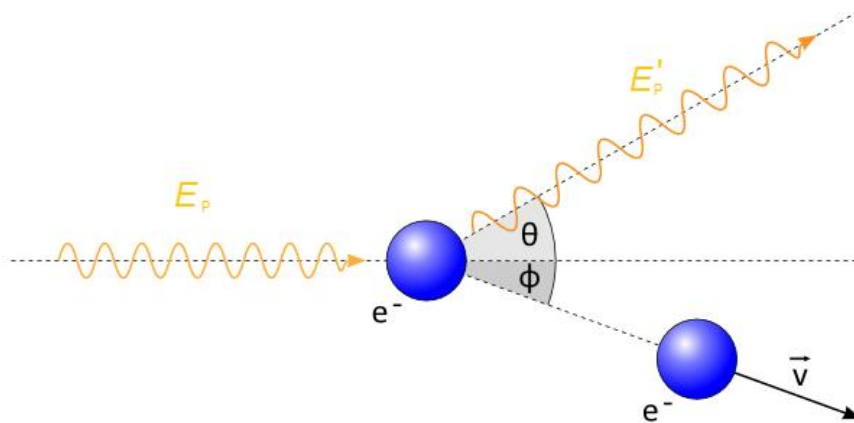


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Streuprozesses beim Compton-Effekt. Das auftreffende Photon mit der Energie E_p gibt Energie an das Elektron ab und wird mit verringerter Energie E'_p um den Winkel θ gestreut. [16]

Bei der Paarbildung wird durch die Interaktion eines energiereichen Photons mit dem elektrischen Feld eines Kerns unter Vernichtung des Photons ein Elektron-Positron-Paar erzeugt. Damit dieser Prozess stattfinden kann, muss das einfallende Photon nach EINSTEIN eine Energie $E_p > 2 m_e c^2 = 1022 \text{ keV}$ aufweisen. Außerhalb des elektrischen Feldes des Atomkerns kann dieser Prozess aufgrund der Impulserhaltung nicht stattfinden. [15]

Die drei zuvor genannten Prozesse sind neben der Photonenenergie auch abhängig von der Kernladungszahl Z des Absorbermaterials. Somit ergeben sich, wie in Abbildung 2.8 zu sehen, je nach Energie der Photonen und Kernladungszahl verschiedene Bereiche, in dem jeweils ein Prozess dominant ist. Im Bereich niedriger Energien ist vor allem der Photoeffekt dominant, währenddessen die Paarbildung erst bei höheren Energien von Bedeutung ist. Der Compton-Effekt ist hingegen im Bereich mittlerer Energien um 1 MeV dominant.

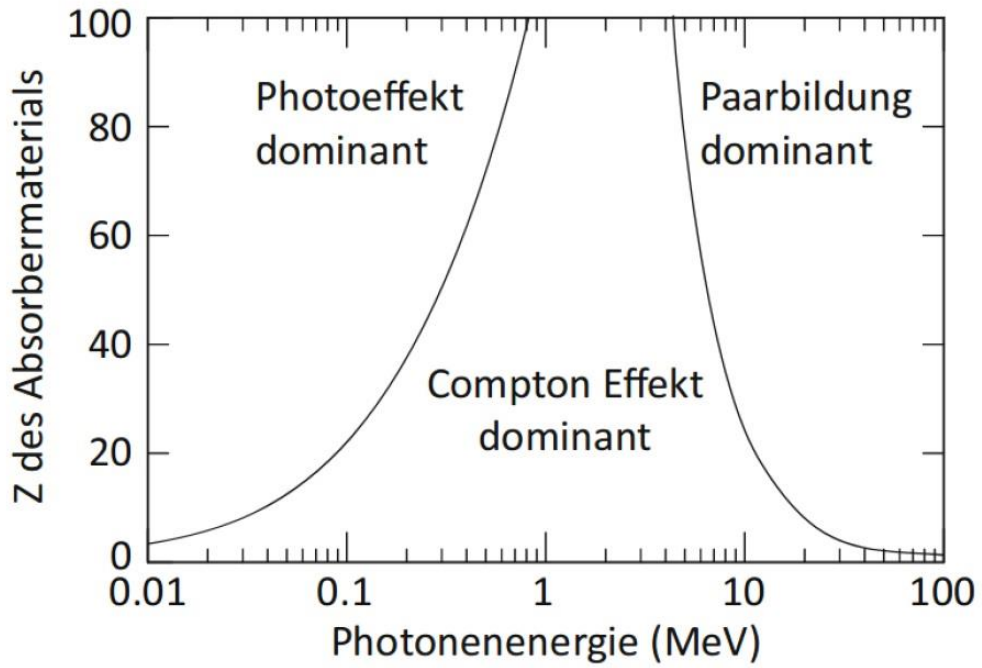


Abbildung 2.8: Dominanzbereiche der drei wichtigsten Prozesse der Wechselwirkung von γ -Strahlung mit Materie in Abhängigkeit der Photonenenergie und Kernladungszahl Z des Absorbermaterials. Im Bereich niedriger Energie dominiert der Photoeffekt, bei hohen Energien die Paarbildung. Aus [17].

3 Analytische Methoden

Im Rahmen dieser Arbeit schloss die Untersuchung des Porenwassers die Bestimmung des pH-Wertes und des Redoxpotentials ein. Weiterhin wurde die Aktivität des Iod-125 im Porenwasser und Boden mithilfe eines NaI-Detektors gamma-spektrometrisch bestimmt. Die Speziation des Iods erfolgte über eine Kopplung der Ionenchromatographie mit der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (kurz: IC-ICP-MS). Zur Bestimmung der Tritiumkonzentration im Porenwasser wurde ein Flüssigszintillationsdetektor verwendet.

3.1 pH- und Eh-Messung

Der pH-Wert ist als negativer, dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionen-Aktivität definiert. In den hier beschriebenen Versuchen wird der pH-Wert mittels pH-Meter gemessen. Eingesetzt wird dabei eine Einstab-Messkette der Firma THERMO SCIENTIFIC, bestehend aus einer Glaselektrode und einer Silber-Silberchlorid-Bezugselektrode, welche über ein Diaphragma miteinander verbunden sind.

Der pH-Wert innerhalb eines Bodens ist nicht konstant, sondern wird unter anderem von Redoxprozessen beeinflusst, da in vielen Reaktionen Wasserstoffionen beteiligt sind. Redoxreaktionen sind Elektronenübertragungsreaktionen, bei denen Elektronen von einem Reduktionsmittel (Elektronendonator) auf ein Oxidationsmittel (Elektronenakzeptor) übertragen werden. Werden Elektronen abgegeben, so wird von einer Oxidation, werden sie aufgenommen, so wird von einer Reduktion gesprochen. Da Elektronenaufnahme und –abgabe immer zeitgleich ablaufen, werden solche Prozesse Redoxreaktionen genannt. Das Verhältnis der Ionenaktivitäten von oxidierenden zu reduzierenden Spezies in einer Lösung wird mithilfe des Redoxpotentials E angegeben. Anhand von diesem kann bestimmt werden, ob ein der Lösung zugeführter Stoff oxidiert oder reduziert wird.

Das Redoxpotential einer Lösung kann als elektrisches Potential (in Volt) einer inerten Edelmetall-Elektrode gegenüber einer Bezugselektrode gemessen werden. Als Bezugselektrode gilt die Standard-Wasserstoffelektrode, deren Potential als null definiert ist. Der Eh-Wert bezeichnet das Redoxpotential relativ zu dieser Standard-Wasserstoffelektrode. Da diese Elektrode messtechnisch jedoch schwer umzusetzen ist, wird aus praktischen Gründen ersatzweise eine Silber-Silberchlorid-Elektrode als Bezugselektrode verwendet, welche auf die Wasserstoff-Bezugselektrode umge-

rechnet wird. [2] Für die beschriebene Messung wurde ebenfalls eine Messkette der Firma THERMO SCIENTIFIC verwendet.

3.2 Flüssigkeitsszintillationsdetektor

Zur Detektion des Tritiums wird der Flüssigszintillationsdetektor (engl.: *Liquid Scintillation Counter*, kurz LSC) verwendet.

Bei der Flüssigszintillationsspektrometrie handelt es sich um ein Verfahren zur Detektion von ionisierender Strahlung mittels Anregung und folgender Photonenemission bestimmter Szintillator-Moleküle. Die so abgegebenen Photonen werden anschließend über einen Photomultiplier in ein elektrisches Signal umgewandelt und gemessen.

Um möglichst hohe Wirkungsgrade zu erzielen, werden Probe und Szintillator miteinander vermischt. Dies ermöglicht ebenfalls die Messung von Strahlung mit kurzer Reichweite, sodass sich dieses Verfahren besonders für schwache α - und β -Strahlung eignet, zu denen auch Tritium mit einer maximalen Zerfallsenergie von $E_{\text{Tritium}} = 18,6 \text{ keV}$ gehört. Der Szintillator besteht dabei aus einem Gemisch von mehreren Stoffen (dem sogenannten Szintillatorcocktail), die hauptsächlich in vier Kategorien aufgeteilt werden können: Lösungsmittel, Zusatzstoffe, primäre und sekundäre Szintillatoren.

Bei den Lösungsmitteln handelt es sich zumeist um aromatische Lösungsmittel wie beispielsweise Toluol, Xylol oder Cumol. Aufgabe dieser ist es, die Energie der ionisierenden Strahlung aufzunehmen und mittels elastischer Stöße an die primären Szintillator-Moleküle weiterzugeben. Da jedoch vor allem Wasser in diesen Lösungsmitteln eine nur sehr geringe Löslichkeit hat, werden Zusatzstoffe zugesetzt, die die Löslichkeit des Wassers in den organischen Lösungsmitteln erhöht. Hierbei sind vor allem Alkohole und Dioxane als Zusatzstoffe erwähnenswert. Die primären Szintillator-Moleküle emittieren nach Anregung kurzwelliges UV-Licht. Dieses regt wiederum die sekundären Szintillator-Moleküle an, welche dann Photonen emittieren können, deren Wellenlänge länger und besser an den verwendeten Photomultiplier angepasst ist. [18] Das so resultierende Energieflussschema ist in Abbildung 3.1 gezeigt.

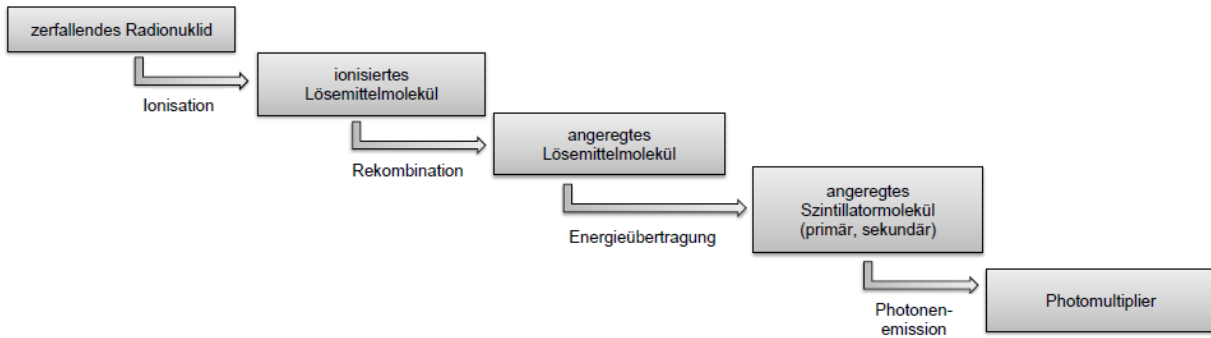


Abbildung 3.1: Energieübertragungswege innerhalb des Szintillatorcocktails.

Eine Gemeinsamkeit typischer primärer Szintillatoren wie 2,5-Diphenyloxazol (PPO), 2-Phenyl-5-biphenyl-1,3,4-oxadiazol (PBD), 2-(4-tert-Butylphenyl)-5-(4-biphenyl)-1,3,4-oxadiazol (butyl-PBD) oder 2,5-bis-2-(tert-Butylbenzoxazolyl)-thiophen (BBOT) ist das in allen vorhandene aromatische π -Elektronen-System. Sekundäre Szintillatoren weisen ebenfalls aromatische π -Elektronen-Systeme auf, die allerdings räumlich ausgedehnter sind als die primärer Szintillatoren. Hierbei sind vor allem 1,4-(di-2-(5-phenyloxazolyl)-benzol (POPOP), sowie das methylierte Derivat (M₂-POPOP) und p-bis-(ortho-methystyryl)-benzol (Bis-MSB) erwähnenswert. Der Aufbau der genannten Szintillatoren kann Abbildung 3.2 entnommen werden. In Tabelle 3.1 ist die Wellenlänge der emittierten Photonen sowie die zugehörige Quantenausbeute dargestellt. [19] In dieser Arbeit wurde der Flüssigszintillationszähler WALLAC 1220 *Quantulus*TM und der Szintillatorcocktail *Ultima Gold LLT* der Firma PERKINELMER[®] verwendet.

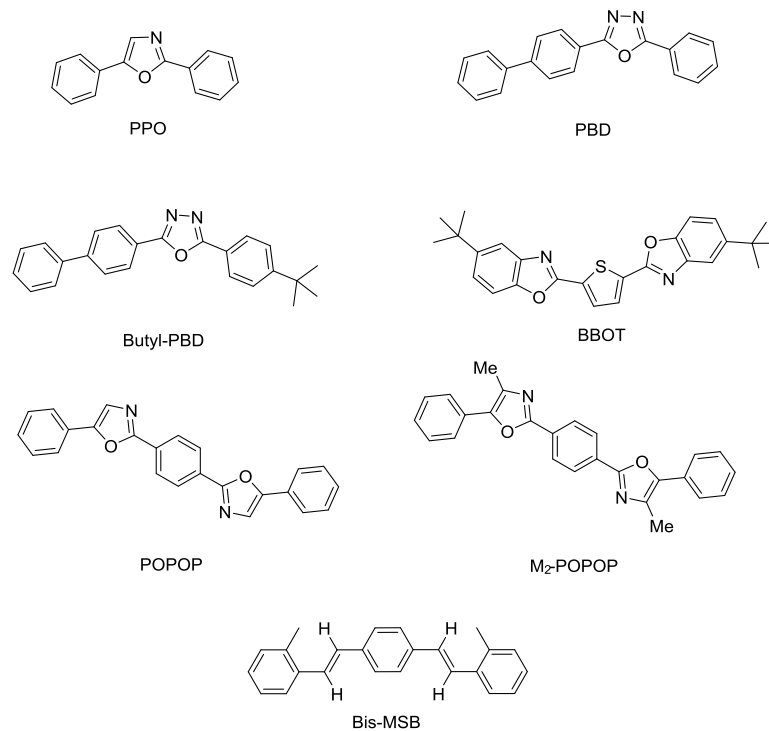


Abbildung 3.2: Strukturen häufig verwendeter primärer und sekundärer Szintillatoren. [19]

Tabelle 3.1: Wellenlänge λ der von Szintillatoren emittierten Photonen sowie die zugehörige Quantenausbeute ϕ . [19]

Szintillator	λ [nm]	ϕ
PPO	375	0,83
PBD	375	0,69
Butyl-PBD	385	0,69
BBOT	446	0,61
POPOP	415	-
M ₂ -POPOP	427	-
Bis-MSB	425	-

3.2.1 Quencheffekte

Während des Messvorganges kann es durch verschiedene chemische und physikalische Prozesse zu Störungen und Unterbrechungen im Ablauf der Energieübertragungskette kommen. Diese Störungen werden als „Quench“ bezeichnet und können über einen oder mehrere Mechanismen zur Störung führen.

Beim chemischen Quench wird durch die Anwesenheit nicht fluoreszierender Moleküle der Energieübertrag zwischen Lösungsmittel und Szintillatormolekülen inhibiert. Ähnliche Effekte sind beim Verdünnungsquench zu beobachten, bei dem die Störung der Energieübertragung durch starke Verdünnung des Szintillators verursacht wird. Ein weiterer Störungsweg ist der Farbquench, bei dem der sonst freie Weg der Photonen vom Szintillator zum Photomultiplier durch farbige Moleküle gestört wird. Außerdem kann es durch ungleichmäßige Gefäßstrukturen oder beschlagene Probengefäße zu Photonenverlust kommen. Diese Art des Quenchs wird optischer Quench genannt. [20]

3.2.2 2-Fenster-Methode

Da in den auf Tritium zu untersuchenden Porenwasserproben zwei unterschiedliche Radionuklide nebeneinander vorliegen, muss die 2-Fenster-Methode angewandt werden. Eine destillative Trennung der beiden Radionuklide ist aufgrund der Flüchtigkeit der im Porenwasser enthaltenen iodhaltigen Verbindungen nicht durchführbar gewesen.

Die 2-Fenster-Methode beruht auf der Detektion von Lichtquanten, die nach dem zuvor beschriebenen Mechanismus vom Szintillatorcocktail emittiert werden. Die Besonderheit hierbei ist jedoch, die gemessenen Impulse dem Radionuklid zuzuordnen, das diese verursacht hat.

Eine Besonderheit von β -Zerfällen ist das, bis zur maximalen Zerfallsenergie (β -Endpunktsenergie) erhaltene, kontinuierliche Energiespektrum. Dies bedeutet für die energieaufgelöste Messung mit einem Flüssigszintillationsdetektor, dass im vorderen Bereich mit niedriger Energie (1. Fenster), welches bis zur β -Endpunktsenergie des ersten Radionuklids reicht, sich gegenseitig überlagernde Anteile von beiden Radionukliden vorzufinden sind. Im hinteren Fenster höherer Energien (2. Fenster) ist jedoch nur der Anteil des zweiten Radionuklids zu sehen, da dieses Energiefenster erst jenseits der β -Endpunktsenergie des ersten Radionuklids beginnt. Mithilfe des 2. Fensters ist es nun nach einer dafür durchgeführten Kalibration möglich, den Anteil des zweiten Radionuklids im 1. Fenster zu bestimmen und ermöglicht so eine Bestimmung des Gehalts des ersten Radionuklids.

In den vorliegenden Proben sind die beiden Radionuklide Tritium ($E_{\text{Tritium}} = 18,6 \text{ keV}$ [7]) und Iod-125 ($E_{\text{I-125}} = 35,49 \text{ keV}$ [7]) vorhanden. Die zuvor beschriebene Überlagerung beider Spektren ist in Abbildung 3.3 gezeigt. In der gewählten Messanord-

nung wird das 1. Fenster von Kanalnummer 510 bis 647 festgelegt, das 2. Fenster reicht von Kanalnummer 648 bis 710. Die gemessenen Impulse im 1. Fenster setzen sich aus den vom Tritium und Iod-125 verursachten Impulsen zusammen, während im 2. Fenster nur Impulse gemessen werden, die durch den Zerfall von Iod-125 verursacht werden.

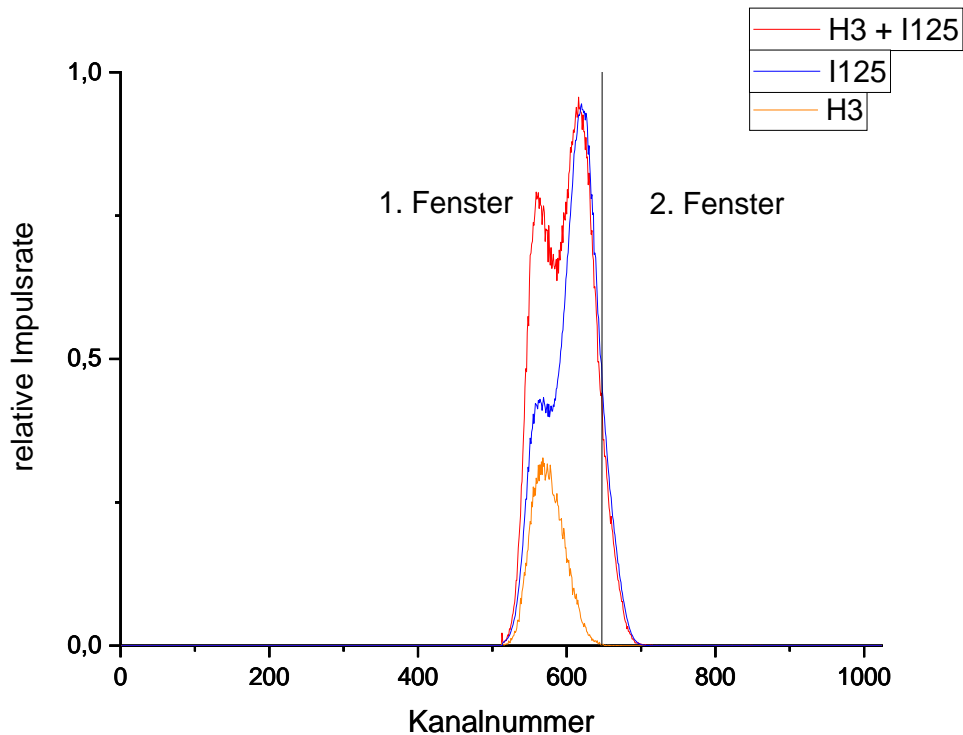


Abbildung 3.3: Beispielhafte Energiespektren von Tritium (gelb), Iod-125 (blau) und das kombinierte Energiespektrum beider Nuklide (rot). Das 1. Fenster reicht bis Kanalnummer 647, ab Kanalnummer 648 beginnt das 2. Fenster.

Um nun den Gehalt von Tritium in der Probe bestimmen zu können werden die im Folgenden beschriebene Schritte durchlaufen.

Zunächst werden die Impulse im 2. Fenster aufsummiert, die durch das I-125 verursacht werden. Anhand einer zuvor durchgeführten Kalibrationsreihe für das 2. Fenster wird daraus der I-125-Anteil in der Probe bestimmt. Mithilfe einer weiteren Kalibrationsreihe für das 1. Fenster lässt sich nun die Anzahl an Impulsen des Iods bestimmen, die im Weiteren von der Gesamtanzahl an Impulsen im 1. Fenster subtrahiert wird. Diese Impulse entsprechen nun den Tritium-Impulsen, sodass aus diesen über eine weitere, dritte (Quench-)Kalibration der Tritiumgehalt bestimmt werden kann.

3.2.3 Kalibration des 2. Fensters

Für die Kalibration des 2. Fensters wurde eine Tritium-freie Iod-125-Kalibrationsreihe bekannter Aktivität vermessen. Anschließend wurde die Summe der Bruttoimpulse im 2. Fenster $N_{B,2}$ gebildet, aus der nach

$$r_{N,2} = \frac{N_{B,2}}{t_M} - \frac{N_{\text{Untergrund}}}{t_{M,\text{Untergrund}}} \quad (3.1)$$

mit der Probenmesszeit t_M die Nettozählrate (auch Impulsrate genannt) des 2. Fensters $r_{N,2}$ bestimmt werden kann. Die erhaltenen Werte sind im Anhang in Tabelle 8.8 zu finden. Diese werden anschließend gegen die eingesetzte Aktivität aufgetragen. Unter der Annahme, dass die Kalibrationsgerade durch den Ursprung verläuft, wird der in Abbildung 3.4 gezeigte Graph erhalten.

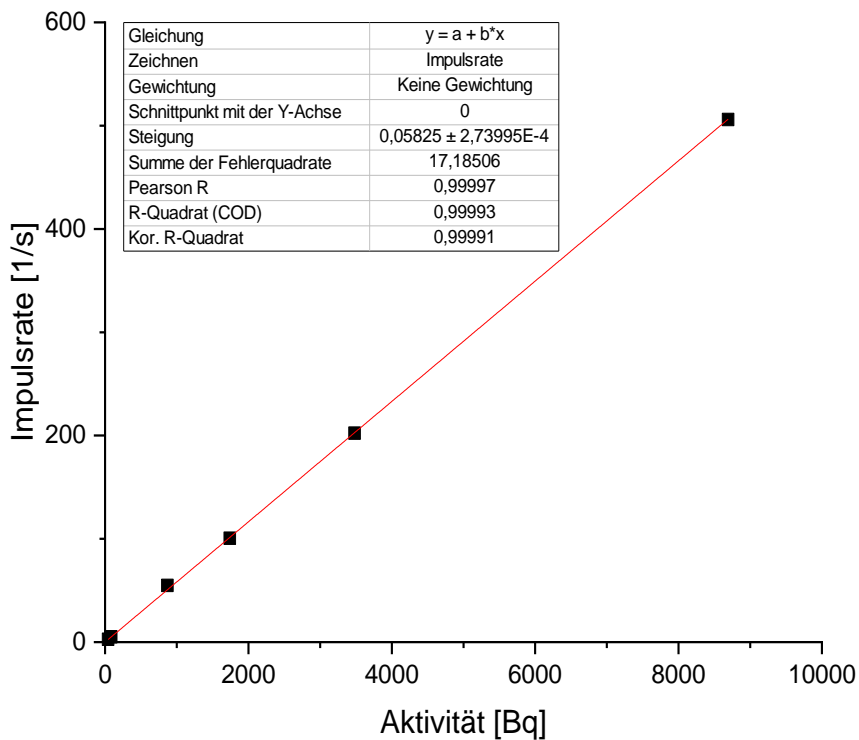


Abbildung 3.4: Kalibrationsgerade für I-125 im 2. Fenster.

3.2.4 Kalibration des 1. Fensters

Für die Kalibration des 1. Fensters wurde die gleiche Messreihe wie zuvor verwendet. Analog zu Gleichung 3.1 wird die Nettozählrate des 1. Fensters $r_{N,1}$ berechnet und gegen die eingesetzte Aktivität aufgetragen. Es wird der in Abbildung 3.5 gezeigte Graph erhalten.

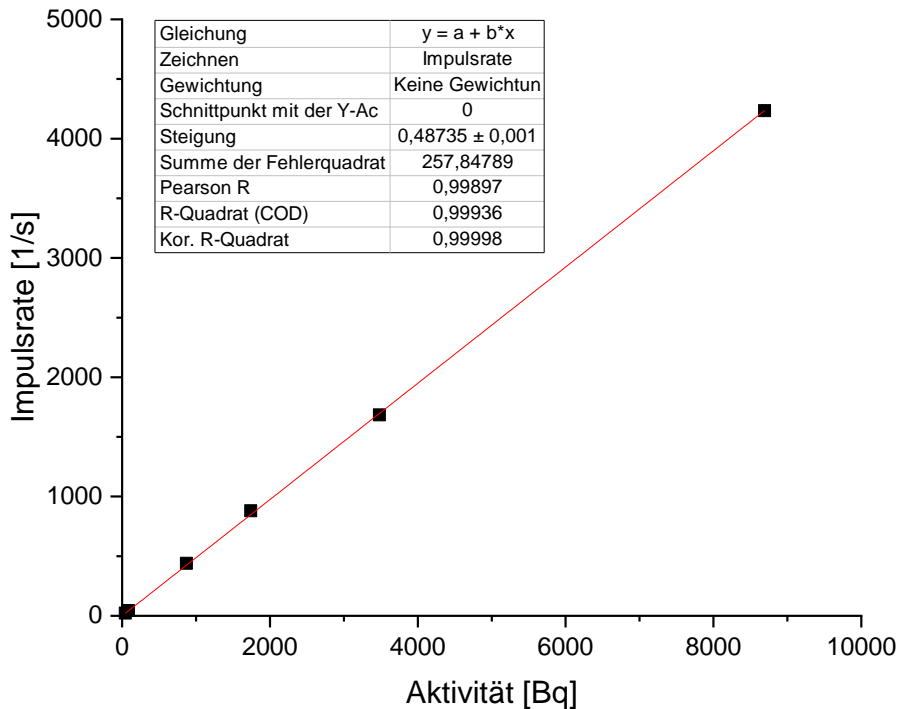


Abbildung 3.5: Kalibrationsgerade für I-125 im 1. Fenster.

3.2.5 Quenchkalibration des Flüssigszintillationsdetektor

Um die Quencheffekte in der Auswertung zu berücksichtigen, erfolgt vor jeder Messung eine Kalibration mit einem externen Standard bekannter Aktivität. Hierfür wird eine Tritium-Quenchreihe vom 03.04.2014 genutzt.

Die Kalibration erfolgt durch Auftragung der Effizienz ε gegen den intern vom Messgerät bestimmten *Spectral Quench Parameter SQP*. Dabei wird eine parabelähnliche Kurve erhalten, die durch die Gleichung

$$\varepsilon = C \cdot SQP^2 + B \cdot SQP + A \quad (3.2)$$

mit den Kalibrationskonstanten C, B und A beschrieben wird.

Die Effizienz wird dafür zunächst über

$$\varepsilon = \frac{CPM}{DPM} \quad (3.3)$$

aus dem Verhältnis von gemessen Impulsen pro Minute (engl.: *counts per minute*, kurz: *CPM*) zu Zerfällen pro Minute (engl.: *decays per minute*, kurz: *DPM*) des bekannten Standards ermittelt. Zu beachten ist dabei, dass sich die Aktivität A_t zum Zeitpunkt t des Tritium-Standards, die der *DPM* entspricht, seit der Bestimmung der Ausgangsaktivität A_0 verringert hat und ebenfalls nach

$$A_t = A_0 \cdot e^{\frac{-\ln(2)}{T_{1/2}} \cdot t} \quad (3.4)$$

mit der Halbwertszeit $T_{1/2}$ und der vergangenen Zeit seit der Messung t berechnet werden muss.

Durch Auftragen des *SQP* gegen die nach Gleichung 5.2 bestimmte Effizienz ε werden die in Abbildung 3.6 und Abbildung 3.7 gezeigten Graphen erhalten. Der erste Graph ist dabei für die Messung des Porenwassers der ersten Säule, der zweite analog für die Messung der zweiten Säule und für die Messung der Tracerlösung. Mithilfe von diesen und den zuvor gezeigten Kalibrationen für die 2-Fenster-Methode wird im Folgenden der Tritiumgehalt des Porenwassers bestimmt.

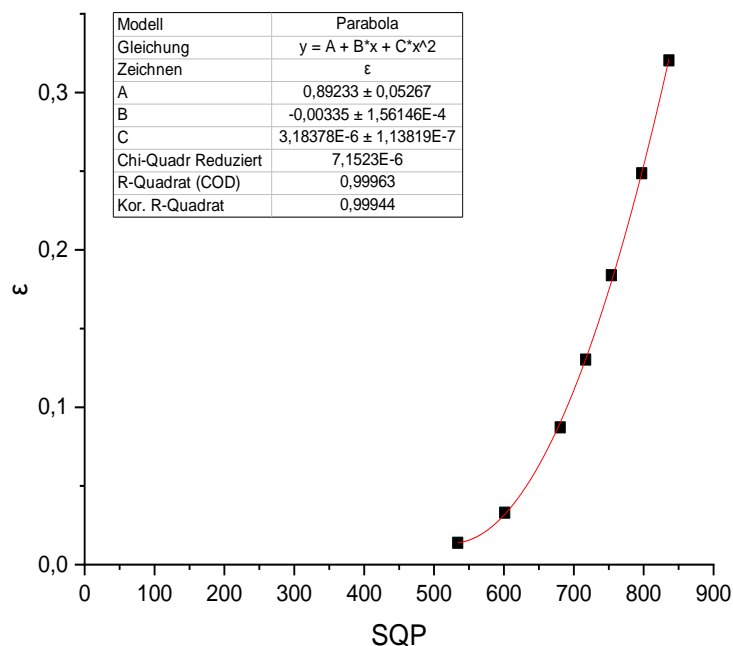


Abbildung 3.6: Quenchkalibration für die Messung von Säule „lod-1“.

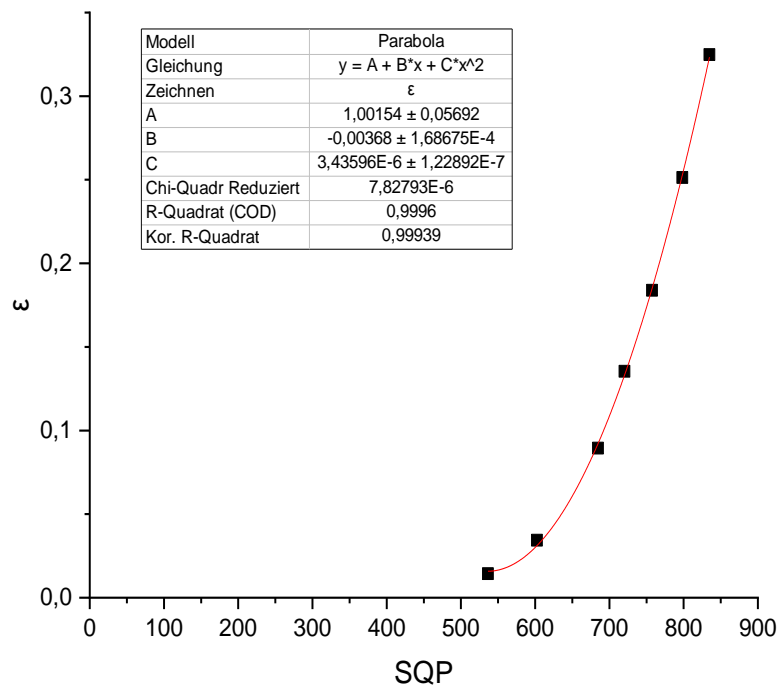


Abbildung 3.7: Quenchkalibration für die Messung von Säule „Iod-2“ und den Tracerlösungen.

3.3 NaI-Detektor

Der NaI-Detektor ist ein typischer Vertreter der Szintillationsdetektoren aus der Klasse der anorganischen Kristalle. Der Szintillationsmechanismus, welcher im Folgenden genauer betrachtet wird, liegt bei dieser Klasse in der Gitterstruktur begründet und wird wesentlich von der Bandstruktur beeinflusst.

Die Elektronen befinden sich in einem nicht-metallischen Kristall sowohl im Valenzband als auch im energetisch darunter liegenden Atomrumpfband, während das Leitungsband keine Elektronen enthält. Das Leitungsband liegt mit einer Energiedifferenz (entspricht der Bandlücke) von typischerweise 4 bis 12 eV über dem Valenzband. Durch Anregung, ausgelöst durch Energiezufuhr (bspw. durch Photonenabsorption), werden Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben. Dadurch entstehen im Valenzband frei bewegliche Löcher, während Elektronen im Leitungsband ebenfalls frei beweglich sind.

Bei der Rekombination beider kommt es zur Freisetzung von Energie in Form von Photonen, deren Wellenlänge aufgrund der Größe der Bandlücke außerhalb des Be-

reichs von sichtbarem Licht liegt. Werden nun durch Dotierung des Kristalls (bspw. Thallium im Natriumiodid-Kristall) Störstellen in die Bandstruktur eingebaut, so werden zusätzliche Energieniveaus in die Bandlücke eingeführt, die von den Elektronen besetzt werden können. Dadurch werden Strahlungsübergänge gebildet, die im sichtbaren Bereich liegen. Zusätzlich reicht die Energie der emittierten Photonen nicht mehr aus, um erneut Elektronen aus dem Valenzband anzuregen, sodass der Kristall für diese Photonen durchlässig wird. [17] Eine schematische Darstellung der Bandstruktur und des Szintillationsmechanismus ist in Abbildung 3.8 gezeigt. Anschließend treffen die so erzeugten Szintillationsphotonen auf eine Photokathode, aus der durch den Photoeffekt Elektronen herausgelöst werden. Diese werden dann durch Stöße an Dynoden vervielfacht und anschließend als messbarer Stromimpuls detektiert. Da die Anzahl an emittierten Szintillationsphotonen proportional zur zuvor von den Elektronen absorbierten Energie ist, entsteht durch die Amplitude des Photopeaks eine Energieauflösung der detektierten ionisierenden Strahlung. [21]

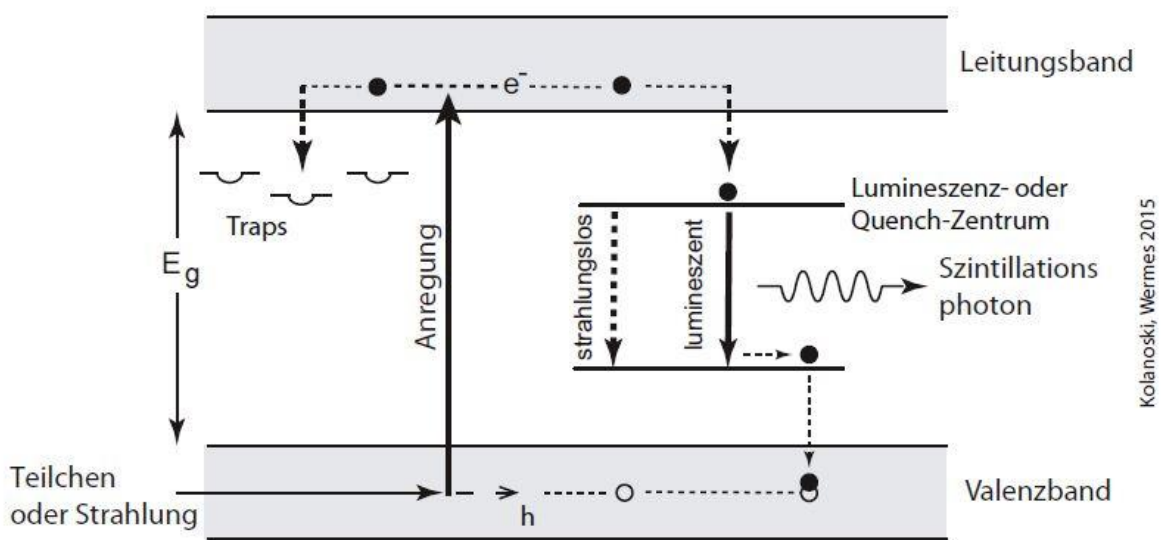


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des Szintillationsmechanismus und der Bandstruktur eines dotierten, anorganischen Kristalls. Aus [17].

3.3.1 I-125 Kalibration des NaI-Detektors für Porenwasserproben

Die Kalibration erfolgt durch Auftragen der gemessenen Nettozählrate r_N , welche sich aus der Bruttozählrate N_B und der Messzeit t_M nach

$$r_N = \frac{N_B}{t_M} - \frac{N_{B, \text{Untergrund}}}{t_{M, \text{Untergrund}}} \quad (3.5)$$

bestimmen lässt, gegen die eingesetzte Aktivität A_{I-125} der Iod-125-Kalibrationsreihe.

Dabei wird ein linearer Zusammenhang erhalten, der durch die Gleichung

$$r_N = b \cdot A_{I-125} + c \quad (3.6)$$

mit der Steigung b und dem y-Achsenabschnitt c beschrieben wird.

Es wurde jeweils eine Triplettmessung für jeden eingesetzten I-125-Messstandard durchgeführt, wobei für die Kalibration jeweils der Mittelwert der erhaltenen Nettozählraten gebildet wird. Die für die Kalibration verwendeten Rohdaten sind im Anhang in Tabelle 8.11 zu finden, der Graph der Kalibration sowie die erhaltene Regressionsgerade sind in Abbildung 3.9 dargestellt.

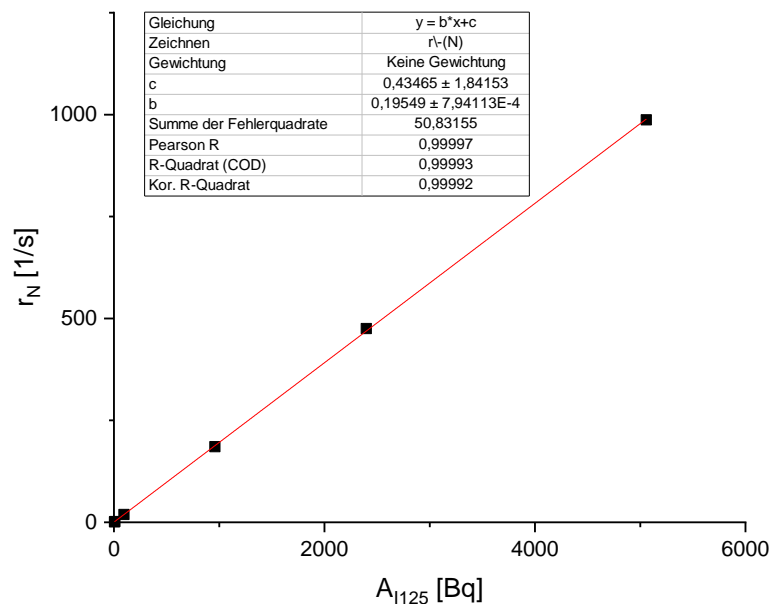


Abbildung 3.9: Kalibrationsgerade des verwendeten NaI-Detektors für Messungen des Porenwassers, bei der die Nettozählrate r_N gegen die Iod-125-Aktivität A_{I-125} aufgetragen wurde.

3.3.2 I-125 Kalibration des NaI-Detektors für Bodenproben

Die Kalibration erfolgt analog zum in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Verfahren. Die verwendeten Messdaten der Triplettmessung der Iod-125-Kalibrationsreihe mit Boden sind im Anhang in Tabelle 8.15 zu finden.

Der Graph mit ermittelter Regressionsgeraden ist in Abbildung 3.10 zu sehen.

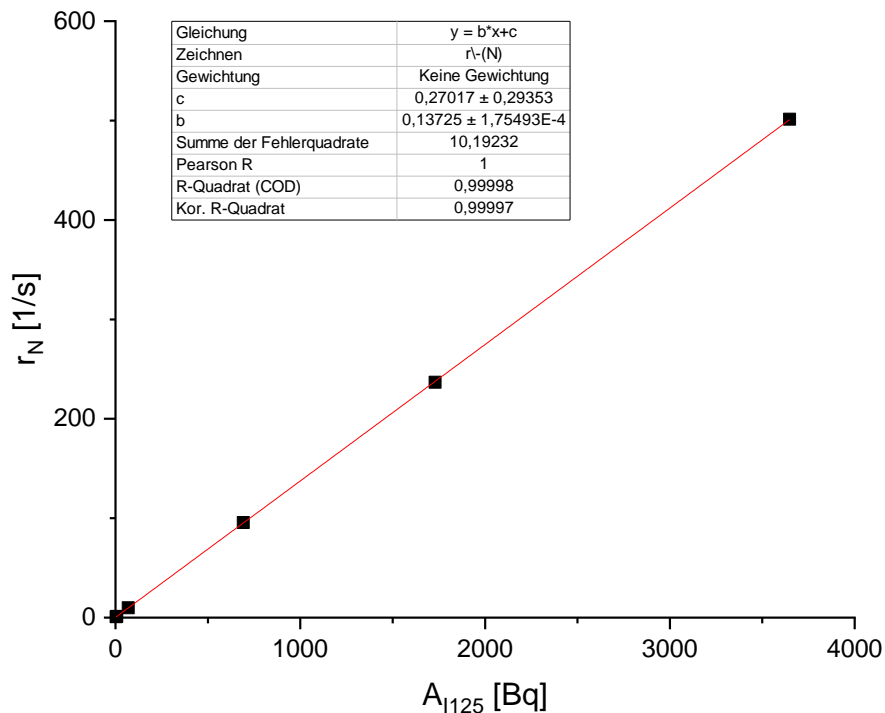


Abbildung 3.10: Kalibrationsgerade des verwendeten NaI-Detektor für Messungen des Bodens, bei der die Nettozählrate r_N gegen die Iod-125-Aktivität A_{I-125} aufgetragen wurde.

3.4 Ionenchromatographie

Die Chromatographie beinhaltet eine Reihe von unterschiedlichen Verfahren, sehr ähnliche Substanzen aus einem komplexen Stoffgemisch abzutrennen. Dafür wird das zu trennende Gemisch in der mobilen Phase gelöst und anschließend über eine fixierte stationäre Phase geleitet, durch die die Trennung über unterschiedlich starke Wechselwirkungen zwischen Probenbestandteilen und stationärer Phase hervorgerufen wird. Je nach Aggregatzustand der mobilen Phase wird dabei zwischen Flüssigkeits- und Gaschromatographie unterschieden.

Die Ionenchromatographie (kurz: IC) gehört zu den flüssigkeitschromatographischen Verfahren, bei der die Auftrennung von Ionen an Ionenaustauscherharzen als stationäre Phase erfolgt. Die Detektion wird hierbei im Regelfall über einen Leitfähigkeitsdetektor realisiert, nachdem die Eigenleitfähigkeit des Eluenten mithilfe einer Suppressorsäule unterdrückt wurde. [22]

Zur Auftrennung von Iodid und Iodat im Porenwasser wurde im Rahmen dieser Arbeit das Ionenchromatographiesystem DIONEX ICS-2000 von THERMO FISHER SCIENTIFIC mit der Anionenaustauschersäule DIONEX IONPAC AS20 (2x250 mm) und einer Kaliumhydroxid-Lösung als Eluenten verwendet.

3.5 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Die Massenspektrometrie (kurz: MS) beschreibt die Detektion von zuvor ionisierten Probenbestandteilen anhand ihrer Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse. Der allgemeine Aufbau eines Massenspektrometers besteht aus Einlasssystem, Ionenquelle, Massenanalysator und Detektor. Dieser ist schematisch in Abbildung 3.11 gezeigt. Damit es nicht zu ungewollten Kollisionen und Ablenkungen im System kommt, wird in der gesamten Apparatur ein Hochvakuum von 10^{-5} bis 10^{-8} Torr (etwa $1,3 \cdot 10^{-3}$ bis $1,3 \cdot 10^{-6}$ Pa) benötigt.

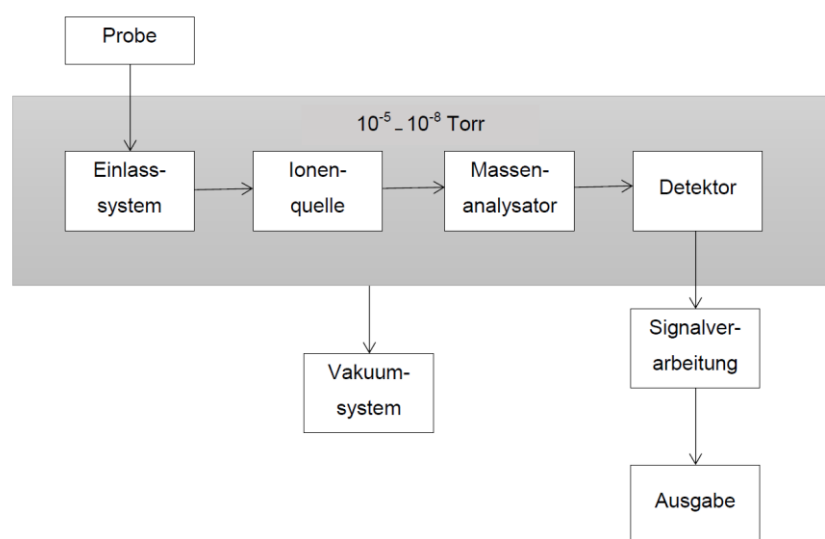


Abbildung 3.11: Schematische Anordnung der Komponenten eines Massenspektrometers. Erstellt nach [22].

In der vorliegenden Arbeit wurde als Ionenquelle ein induktiv gekoppeltes Plasma (engl.: *inductively coupled plasma*, kurz: ICP) verwendet, das durch ein Argon-Plasma mit Temperaturen von bis zu 10000 K die Probenbestandteile atomisiert und ionisiert. Die ionisierten Probenbestandteile werden anschließend über einen Quadrupol geleitet, fokussiert und nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis sortiert. [22] Das dabei verwendete ICP-MS-Gerät ICAP Q von THERMO FISHER SCIENTIFIC, sowie die Funktion einzelner Bauteile, werden von HÖLZER in [23] genauer beschrieben.

3.6 Kopplung IC-ICP-MS

Um eine Speziationsanalyse des im Porenwasser vorkommenden Iods durchführen zu können, werden die beiden zuvor genannten Systeme miteinander gekoppelt. Die IC ist dabei für die Auftrennung der in der Lösung enthaltenen Iodid- und Iodat-Ionen verantwortlich, während mit der ICP-MS die Detektion vorgenommen wird.

Für die Kopplung, die ebenfalls von HÖLZER in [23] beschrieben wird, wird von der ICP-MS destilliertes Wasser in die Suppressorsäule der IC geleitet, damit dort irreversible Schäden durch Austrocknen verhindert werden. Im Gegenzug wird von der IC die aufgetrennte (chromatographierte) Probenlösung zur ICP-MS geleitet, in der die Bestandteile analysiert werden.

Durch die Kopplung beider Systeme ist es möglich, das in der Probe vorliegende Iod nach der anionischen Spezies aufzutrennen und anschließend auch geringe Anteile zu bestimmen.

4 Experimenteller Teil

4.1 Versuchsdurchführung

Es wurden zwei Plexiglas-Säulen (Länge: 30 cm, Durchmesser: 5 cm) schichtweise zuerst mit einer Sandschicht und anschließend mit 14 Schichten des Referenzbodens RefeSol 01-A befüllt. Dafür wurden jeweils etwa 70 g angefeuchteter Boden eingewogen, in die Säule gefüllt und verdichtet. Um eine bessere Verbindung zwischen den Schichten zu schaffen, wurde nach jedem Verdichten die Oberfläche aufgeraut.

Zur Bestimmung des Wassergehalts und Porenvolumens wurden dreimal etwa 15 g des angefeuchteten Bodens in Aluminiumschälchen eingewogen und anschließend bei 105 °C für 24 h getrocknet. Danach wurde die Trockenmasse der Böden ermittelt, mit denen die Dichte, das Porenvolumen und der Wassergehalt bestimmt werden konnten. Die erhaltenen Werte sowie die eingewogenen Bodenmengen der beiden Säulen sind in Tabelle 4.1 zu finden.

Tabelle 4.1: Einwaage des Bodens, Wassergehalt, Dichte und Porenvolumen der verwendeten Säulen.

Säulen-Nr.	Eingewogener Boden [g]	Wassergehalt [%]	Dichte [g cm ⁻³]	Porenvolumen [mL]
Iod-1	1027,01	6,9	1,78	177,57
Iod-2	1008,87	6,9	1,75	183,97

Anschließend wurden beide Säulen an eine Pumpe angeschlossen und es wurde synthetisches Bodenwasser (kurz: SBW, nach BORS, ERTEN und MARTENS [24]) mit einer Pumpgeschwindigkeit von etwa 35 $\mu\text{L min}^{-1}$ von unten nach oben durch die Säulen gepumpt. Die Zusammensetzung des SBW ist in Tabelle 4.2 zu sehen. Für jede Säule wurde ein eigenes Vorratsgefäß mit SBW befüllt und das durchgelaufene Porenwasser separat aufgefangen. Der Aufbau ist in Abbildung 4.1 zu sehen.

Tabelle 4.2: Zusammensetzung des synthetischen Bodenwassers nach BORS, ERTEN und MARTENS. [24]

Ion	Massenkonzentration [mg L ⁻¹]
Ca ²⁺	274,95
Mg ²⁺	43,99
Na ⁺	148,97
K ⁺	96,18
SO ₄ ²⁻	173,86
Cl ⁻	486,06
NO ₃ ⁻	553,08



Abbildung 4.1: Aufbau der Säulen. Synthetisches Bodenwasser wird aus Vorratsgefäßen (1) von der Pumpe (2) von unten nach oben durch die Säulen (3) gepumpt und in Sammelgefäßen (4) aufgefangen.

Beide Säulen wurden für eine Woche nur mit inaktiven SBW betrieben. Innerhalb der ersten Tage kam es jedoch bei Säule „Iod-2“ wiederholt zu Undichtigkeiten, sodass diese erst eine Woche später ohne Störungen mit inaktiven SBW betrieben werden konnte. In der ersten Woche wurde das Sammelgefäß des Porenwassers einmal täglich gewechselt. Bei dem gesammelten Porenwasser wurden anschließend der pH- und Eh-Wert bestimmt und die Menge des durchgeflossenen Porenwassers durch Wägen ermittelt. Die erhaltenen Daten sind im Anhang in Tabelle 8.1 und Tabelle 8.2 dargestellt. Für die weiteren Untersuchungen des inaktiven Porenwassers wurden jeweils etwa 50 mL in ein Plastikröhrchen umgefüllt, verschlossen und bis zur Verwendung im Kühlschrank kühl und dunkel gelagert.

Nach der einwöchigen Vorlaufzeit wurden beide Säulen für etwa einen Tag mit Tritium- und Iod-125-haltigem SBW getracert. Dafür wurde das Vorratsgefäß durch ein kleineres Gefäß ausgetauscht, welches die Tracerlösung beinhaltete. Die Tracerlösung bestand dabei aus SBW, welches eine Tritiumkonzentration von etwa 110 Bq mL^{-1} und eine Iod-125-Konzentration von etwa 3 kBq mL^{-1} aufwies. Zusätzlich wurde das SBW mit KI versetzt, sodass die KI-Konzentration bei $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ lag. Nach beendeter Tracerzugabe wurde das Vorratsgefäß wieder gewechselt und die Säulen wurden für weitere vier Wochen mit inaktivem, Iodid-freiem SBW betrieben.

Ab der Tracerzugabe wurde für zwei Wochen das Sammelgefäß zweimal täglich gewechselt (i.d.R. morgens und nachmittags), im Anschluss erneut einmal täglich und die Menge des durchgeflossenen Porenwassers durch Wägen bestimmt. Die ermittelten Masse sind im Anhang in Tabelle 8.3 dargestellt. Die gesammelten Proben wurden ebenfalls in Plastikröhrchen umgefüllt und bis zur weiteren Untersuchung kühl und dunkel im Kühlschrank gelagert. Zum Schutz vor Kontamination der pH- und Eh-Messelektroden wurde ab der Tracerzugabe keine pH- und Eh-Messung durchgeführt. Während der vierwöchigen Laufzeit der Säulen kam es bei Säule „Iod-1“ einmal zu einem verstopften Zuflussschlauch, sodass die Zuführung von SBW für einen Tag unterbrochen war. Bei Säule „Iod-2“ kam es nach der Tracerzugabe zu keiner Störung.

Das aufgefangene Porenwasser wurde anschließend auf mehrere Parameter untersucht. Zum einen wurde mittels Flüssigszintillationsdetektor der Tritiumgehalt der Proben bestimmt, zum anderen wurde mithilfe des NaI-Detektors die Iod-125-Aktivität gemessen. Zusätzlich wurde durch die Kopplung IC-ICP-MS die Speziation des Iods im Porenwasser untersucht.

Zur Bestimmung des Tritiumgehalts wurden jeweils 10 mL des gesammelten Porenwassers zusammen mit 10 mL Szintillatorcocktail *Ultima Gold LLT* der Firma PERKIN-ELMER® in ein kaliumarmes Probengefäß aus Polyethylen (kurz: „PE-vial“) gefüllt. Die Messzeit im Flüssigkeitsszintillationsdetektor betrug 30 min pro Probe, 1200 min für die Untergrundmessung und jeweils 2 min pro Quenchstandard. Da in den Proben zwei Radionuklide nebeneinander vorliegen, musste zusätzlich eine Iod-125-Kalibrationsreihe angefertigt werden. Dafür wurden 10 mL Iod-125-haltiger Lösung bekannter Aktivität ($4,4 \text{ Bq g}^{-1}$ bis 874 Bq g^{-1}) mit 10 mL des Cocktails in ein PE-vial gefüllt. Die Messzeit für diese Proben betrug ebenfalls 30 min. Die eingewogenen Mengen sind im Anhang in Tabelle 8.4 bis Tabelle 8.6 aufgelistet. Bei Säule „Iod-1“ wurden alle Porenwasserprobe von 1-7 bis 1-23, bei Säule „Iod-2“ alle Proben von 2-8 bis 2-24 auf den Tritiumgehalt untersucht, da vorherige Untersuchungen im Rahmen eines Vertiefungspraktikums gezeigt haben, dass bis zu diesem Zeitpunkt das Tritium-haltige Wasser nahezu restlos durch die Säulen durchgeflossen ist. Zusätzlich wurde in der Messung des Porenwassers von Säule „Iod-2“ auch die eingesetzte Tracerlösung vermessen.

Für die Bestimmung des Iod-125-Gehalts am NaI-Detektor wurde 1 mL des Porenwassers auf zwei Aktivkohlefilter in einer Petrischale gegeben und diese anschließend verschlossen. Die Messzeit am NaI-Detektor betrug pro Probe 300 s. Um die Iod-125-Aktivität bestimmen zu können, musste zudem eine Kalibrationsreihe mit Proben bekannter Iod-125-Aktivität angefertigt werden. Diese wurden ebenfalls durch Zugabe von 1 mL der Kalibrationslösung auf zwei Aktivkohlefilter in einer Petrischale hergestellt und auch für 300 s vermessen. Zur Fehlerminimierung wurden die Kalibrationsproben dreifach vermessen. Es wurden alle Proben nach der Tracerzugabe auf ihren Iod-125-Gehalt untersucht. Zusätzlich wurde eine Probe der eingesetzten Tracerlösung für jede Säule angefertigt.

Für die qualitative Speziationsanalyse des Porenwassers wurden die Proben zuerst durch Filtern (Porengröße des Filters: 0,45 µm) von groben Bodenpartikeln befreit und anschließend mit MILLIQ-Wasser verdünnt. Für die Messung mit der Kopplung von IC-ICP-MS wurden dann 5 mL der verdünnten Lösung in ein Probengefäß gefüllt und vermessen. Um eine Verschleppung und Vermischung von Iod aus unterschiedlichen Proben zu vermeiden, wurde nach jeder Messung eine Leermessung mit MILLIQ-Wasser durchgeführt. Aufgrund der zeitintensiven Messung wurden nur die Proben 1-1 bis 1-6 der Säule „Iod-1“, ausgewählte Proben der Säule „Iod-2“ und die eingesetzte Tracerlösung qualitativ auf die Speziation des Iods untersucht. Bei den Proben von Säule „Iod-2“ handelt es sich jeweils um die Proben, die im Abstand von zwei Tagen zueinander erhalten worden sind.

Nach beendeter Laufzeit wurde bei beiden Säulen die Pumpe abgeschaltet und die Bodensäule für drei Tage eingefroren, um den Boden besser aus der Plexiglas-Säule drücken zu können. Zur weiteren Untersuchung wurde der Boden oben (von erwarteter niedriger zu hoher Aktivität) aus der Säule gedrückt und in zehn Schichten aufgeteilt. Die obersten drei Schichten waren dabei etwa 4 cm, die folgenden zwei etwa 3 cm und die letzten fünf Schichten etwa 2 cm stark. Der unten in der Säule befindliche Sand wurde ebenfalls aufgefangen. Die einzelnen Schichten wurden anschließend für etwa eine Woche an der Luft getrocknet und die Trockenmasse bestimmt. Die ermittelten Trockenmassen sind im Anhang in Tabelle 8.7 gezeigt.

Zur Ermittlung der Iod-125-Aktivität wurde 1 g des getrockneten und zuvor homogenisierten Bodens auf einen mit 0,5 ml MILLIQ-Wasser angefeuchteten Aktivkohlefilter in einer Petrischale gegeben. Anschließend wurde ein zweiter Aktivkohlefilter über den Boden gelegt und ebenfalls mit 0,5 ml MILLIQ-Wasser angefeuchtet und die Petrischale verschlossen. Von jeder Bodenschicht wurden zur Minimierung möglicher Fehlerquellen drei Proben angefertigt. Die Probenvorbereitung ist in Abbildung 4.2 gezeigt. Zusätzlich wurde aufgrund der veränderten Probengeometrie (Selbstabschirmung durch den Boden) eine erneute Kalibration durchgeführt, bei der in diesem Fall 1 mL Kalibrationslösung bekannter Aktivität auf 1 g Boden gegeben wurde, der sich zwischen zwei Aktivkohlefiltern befand. Die Messzeit aller Proben betrug hierbei ebenfalls 300 s. Die Kalibrationsproben wurden zur Fehlerminimierung ebenfalls dreifach vermessen.

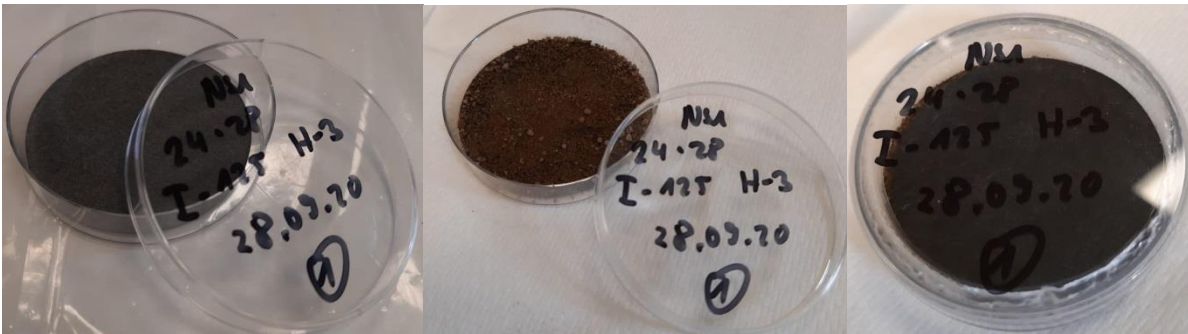


Abbildung 4.2: Vorbereitung der Bodenproben zur Bestimmung des I-125-Gehalts. Links im leeren Zustand, in der Mitte im mit Boden befüllten Zustand und rechts im verschlossenen, messbereiten Zustand.

5 Auswertung und Ergebnisse

5.1 pH-Wert

Die gemessenen pH-Werte des Porenwassers beider Säulen liegt im gesamten betrachteten Zeitraum im Bereich zwischen 5 und 7. Der Verlauf des pH-Wertes ist in Abbildung 5.1 gegen das durchgelaufene Volumen in Einheiten des Porenvolumens aufgetragen. Aufgrund schwankender Werte des pH-Meters wurde eine Unsicherheit von 0,1 Einheiten angenommen. Der gemessene pH-Wert beider Säulen bewegt sich über den gesamten Zeitraum im für Bodenlösungen zu erwartenden Bereich, zeigt jedoch mit der Zeit die Tendenz, weniger sauer zu werden. Dies könnte durch Reduktionsprozessen, die von anaeroben Mikroorganismen verursacht werden, und dabei stattfindender Bindung von Wasserstoffionen erklärt werden. [2]

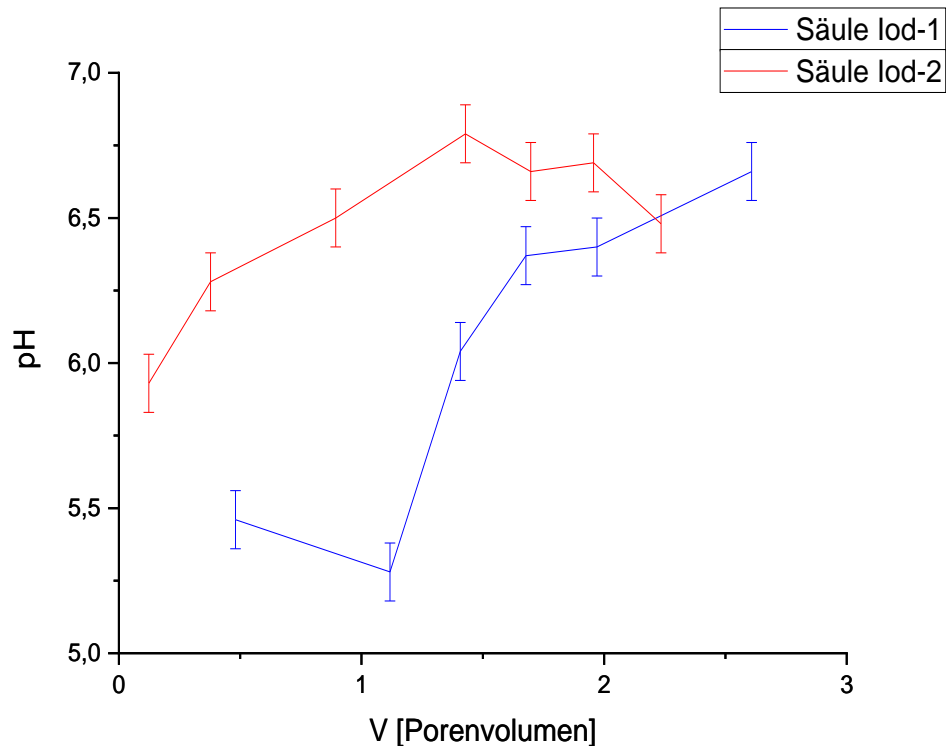


Abbildung 5.1: Verlauf des pH-Wertes aufgetragen gegen das durchgelaufene Volumen des Porenwassers in Einheiten des Porenvolumens. Säule „lod-1“ ist in blau, Säule „lod-2“ in rot dargestellt.

5.2 Eh-Wert

Die gemessenen Eh-Werte liegen im Bereich zwischen etwa 275 mV und 350 mV, wobei Säule Iod-2 tendenziell höhere Eh-Werte aufweist. Die Eh-Werte, aufgetragen gegen das durchgelaufene Porenwasservolumen in Porenvolumen, sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Es wurde ein Fehler von 10 mV angenommen, da der vom Messgerät angezeigte Wert während der Messung leichte Schwankungen aufwies. Der Eh-Wert bewegt sich über den gesamten Zeitraum im durch vorherige Untersuchungen im Rahmen eines Forschungspraktikums prognostizierten Bereich.

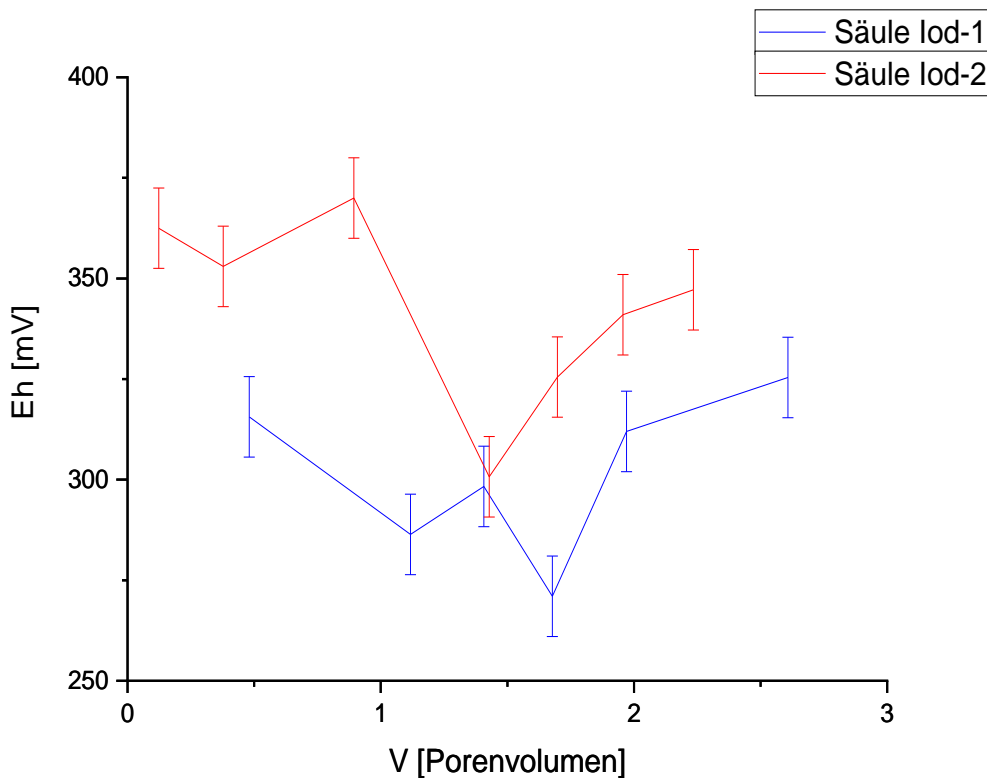


Abbildung 5.2: Verlauf des Eh-Wertes gegen das Volumen des durchgeflossenen Porenwassers in Einheiten des Porenvolumens. Säule „Iod-1“ ist in blau, Säule „Iod-2“ in rot dargestellt.

5.3 Bestimmung des Tritiumgehalts

Für die Bestimmung des Tritiumanteils im Porenwasser werden die in Kapitel 3.2.3 und 3.2.4 durchgeführten Kalibrationen der 2-Fenster-Methode verwendet.

5.3.1 Berechnung der spezifischen Tritiumaktivität

Für die Bestimmung der spezifischen Tritiumaktivität in den einzelnen Porenwasserproben werden die im Anhang in Tabelle 8.4 und Tabelle 8.5 gezeigten Massen, sowie die in Tabelle 8.9 und Tabelle 8.10 dargestellten Messdaten des *Quantulus* verwendet.

Im ersten Schritt werden aus den Bruttoimpulsanzahlen nach

$$r_N = \frac{N_B}{t_M} - \frac{N_{\text{Untergrund}}}{t_{M,\text{Untergrund}}} \quad (5.1)$$

die Nettoimpulsraten jeder Messprobe sowohl im 1. als auch im 2. Fenster ermittelt. Anschließend wird gemäß

$$A_{I-125} = \frac{r_{N,2.}}{b_{2.}} \quad (5.2)$$

die Iod-125-Aktivität der Probe A_{I-125} aus dem Quotienten aus Nettoimpulsrate im 2. Fenster $r_{N,2.}$ und Steigung der Kalibrationsgeraden für das 2. Fenster $b_{2.}$ (vgl. Abbildung 3.4) ermittelt. Mithilfe dieser Aktivität lässt sich die Nettoimpulsrate des Iod-125 im 1. Fenster $r_{N,I-125}$ nach

$$r_{N,I-125} = A_{I-125} \cdot b_{1.} \quad (5.3)$$

mit der Steigung der Kalibrationsgeraden für das 1. Fenster $b_{1.}$ (vgl. Abbildung 3.5) berechnen. Durch Subtraktion dieser von der Nettoimpulsrate des 1. Fensters $r_{N,1}$ kann im Anschluss die Nettoimpulsrate des Tritiums $r_{N,H-3}$ gemäß

$$r_{N,H-3} = r_{N,1.} - r_{N,I-125} \quad (5.4)$$

bestimmt werden.

Im nächsten Schritt wird die Effizienz ε aus dem vom *Quantulus* bestimmten *SQP* nach Gleichung 3.2 mit den in Kapitel 3.2.5 bestimmten Kalibrationsparametern berechnet. Aus der Effizienz kann mit der eingewogenen Probenmasse m nach

$$w = \frac{1}{\varepsilon \cdot m} \quad (5.5)$$

der erweiterte, verfahrensbezogene Kalibrationsfaktor w ermittelt werden.

Aus diesem und der zuvor bestimmten Nettoimpulsrate des Tritiums kann nun über

$$a_{\text{H-3}} = r_{\text{N,H-3}} \cdot w \quad (5.6)$$

die spezifische Tritiumaktivität $a_{\text{H-3}}$ der Probe bestimmt werden.

5.3.2 Abschätzung der Messunsicherheit

Die Abschätzung der Messunsicherheit erfolgt gemäß DIN ISO 11929:2010. [25]

Dabei wird die Messunsicherheit der spezifischen Aktivität $u(a_{\text{H-3}})$ über

$$u(a_{\text{H-3}}) = \sqrt{u^2(r_{\text{N,H-3}}) \cdot w^2 + r_{\text{N,H-3}}^2 \cdot u^2(w)} \quad (5.7)$$

mit der statistischen Unsicherheit der Nettozählrate $u(r_{\text{N,H-3}})$ und der Unsicherheit des erweiterten, verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors $u(w)$ bestimmt. Die statistische Unsicherheit der Nettozählrate wird dabei über

$$u(r_{\text{N,H-3}}) = \sqrt{\frac{r_{\text{B,H-3}}}{t_{\text{M}}} + \frac{r_0}{t_0}} \quad (5.8)$$

aus der Messzeit der Probe t_{M} , der Bruttoimpulsrate des Tritiums $r_{\text{B,H-3}}$, der Untergrundimpulsrate r_0 und der Messzeit des Untergrundes t_0 berechnet.

Die Unsicherheit des erweiterten, verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors setzt sich hingegen aus der relativen Unsicherheit der Aktivität der verwendeten Kalibrierstandards $u_{\text{rel}}(A)$, der relativen Unsicherheit der verwendeten Kalibrationen $u_{\text{rel}}(K)$ und dem Wägefehler $u(m)$ nach

$$u(w) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(A_{\text{I-125}}) + u_{\text{rel}}^2(A_{\text{H-3}}) + u_{\text{rel}}^2(K_{\text{I-125,1}}) + u_{\text{rel}}^2(K_{\text{I-125,2}}) + u_{\text{rel}}^2(K_{\text{Q}}) + u^2(m)} \quad (5.9)$$

zusammen. Für die relative Unsicherheit der Aktivität der Iod-125-Standards $u_{\text{rel}}(A_{\text{I-125}})$ wurde eine Unsicherheit von 10 %, für die relative Unsicherheit der Aktivität der Tritiumstandards $u_{\text{rel}}(A_{\text{H-3}})$ hingegen eine Unsicherheit von 5 % angenommen. Der Wägefehler wurde als $u(m) = 1$ mg angenommen. Für die Unsicherheit der Kalibrationen wurde eine Rechteckverteilung (Faktor $\frac{1}{\sqrt{12}}$) mit einer Unsicherheit von 5 % verwendet, sodass

$$u_{\text{rel}}(K_Q) = u_{\text{rel}}(K_{I-125,1}) = u_{\text{rel}}(K_{I-125,2}) = \frac{0,05}{\sqrt{12}} \quad (5.10)$$

gilt, wobei K_Q die Quenchkalibration und K_{I-125} die Kalibrationen der 2-Fenster-Methode bezeichnen.

5.3.3 Berechnete spezifische Tritiumaktivität des Porenwassers

Die Berechnung der spezifischen Tritiumaktivität a der vermessenen Porenwasserproben beider Säulen folgt der in 5.3.1 und 5.3.2 beschriebenen Prozedur. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 und Tabelle 5.3 dargestellt. Für Folgerechnungen werden negative spezifische Aktivitäten als null definiert. Für die Tracerlösungen ergeben sich unter Berücksichtigung der Verdünnung (1:10) die in Tabelle 5.1 gezeigten spezifischen Aktivitäten.

Tabelle 5.1: Berechnete spezifische Tritiumaktivitäten der Tracerlösungen.

Probennummer	a [Bq g ⁻¹]	$u(a)$ [Bq g ⁻¹]
Tracerlösung „Iod-1“	111,62	26,34
Tracerlösung „Iod-2“	113,17	26,38

Tabelle 5.2: Berechnete spezifische Tritiumaktivitäten der Porenwasserproben von Säule „lod-1“.

Probennummer	a [Bq g ⁻¹]	$u(a)$ [Bq g ⁻¹]
1-7	-0,002	0,0008
1-8	0,001	0,0004
1-9	0,002	0,0008
1-10	0,05	0,01
1-11	1,92	0,40
1-12	10,64	2,00
1-13	34,66	7,49
1-14	3,72	0,79
1-15	1,72	0,36
1-16	0,17	0,03
1-17	0,05	0,01
1-18	0,02	0,005
1-19	0,02	0,005
1-20	0,02	0,004
1-21	0,02	0,004
1-22	0,02	0,004
1-23	0,01	0,003

Tabelle 5.3: Berechnete spezifische Tritiumaktivitäten der Porenwasserproben von Säule „lod-2“.

Probennummer	a [Bq g ⁻¹]	$u(a)$ [Bq g ⁻¹]
2-8	-0,01	0,004
2-9	0,002	0,0009
2-10	0,01	0,003
2-11	0,03	0,007
2-12	0,02	0,006
2-13	1,57	0,29
2-14	10,17	2,28
2-15	75,02	14,23
2-16	45,00	10,03
2-17	8,01	1,65
2-18	0,62	0,14
2-19	0,51	0,10
2-20	0,09	0,02
2-21	0,07	0,01
2-22	0,03	0,007
2-23	-0,01	0,003
2-24	0,02	0,004

5.3.4 Ermittlung der Tritium-Durchbruchkurven

Zur Ermittlung der Tritium-Durchbruchkurve wird zunächst das relative Verhältnis der gemessenen spezifischen Tritiumaktivität des Porenwassers zur spezifischen Tritiumaktivität der Tracerlösung a_0 bestimmt. Dieses wird anschließend gegen das gesammelte Volumen an Porenwasser in Einheiten des Porenvolumens aufgetragen. Die erhaltenen Durchbruchkurven sind in Abbildung 5.3 zu sehen.

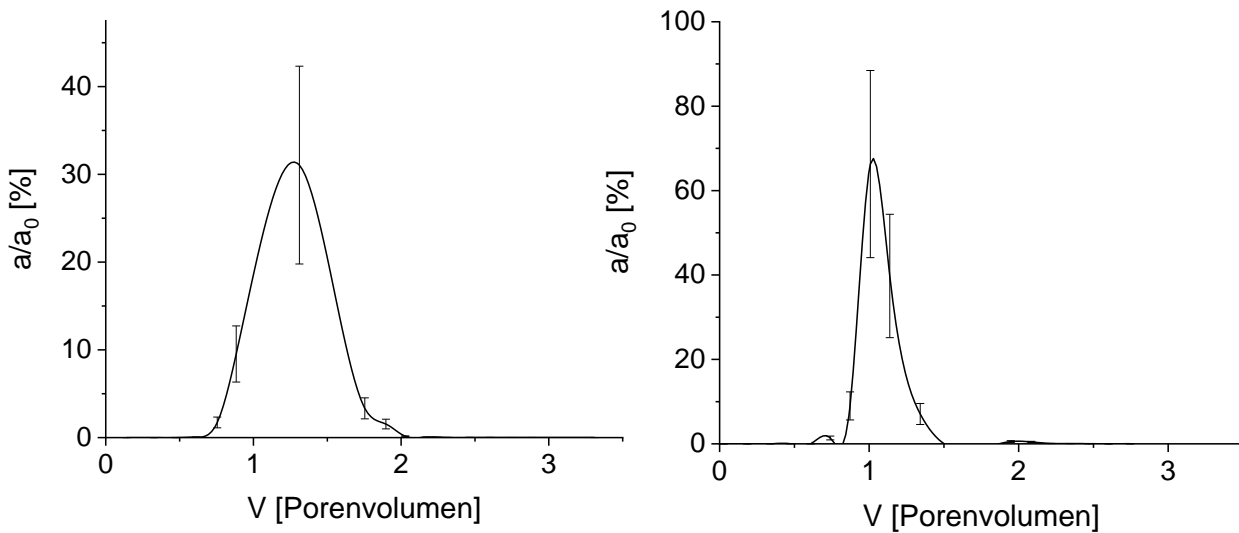


Abbildung 5.3: Tritium-Durchbruchkurven, links ist Säule „lod-1“, rechts Säule „lod-2“ dargestellt

5.3.5 Berechnung der Wiederfindungsrate

Die Wiederfindungsrate WFR ist ein Maß für die Qualität eines analytischen Verfahrens. Im Optimalfall liegt sie bei 100 %, ist sie niedriger, bedeutet dies einen teilweisen Verlust bzw. im Falle des Tritiums einen Verbleib des eingesetzten Tracers in der Säule. Sie lässt sich nach

$$WFR = \frac{A_{ges}}{A_0} \cdot 100 \% = \frac{\sum a_i \cdot m_i}{a_0 \cdot m_0} \cdot 100 \% \quad (5.11)$$

aus dem Verhältnis der gesamten, gemessenen Aktivität A_{ges} zur eingesetzten Aktivität A_0 berechnen.

Die Unsicherheit wird dabei gemäß Gauß'scher Fehlerfortpflanzung nach

$$u(WFR) = \sqrt{\left(\frac{100\%}{A_0}\right)^2 \cdot u^2(A_{\text{ges}}) + \left(\frac{A_{\text{ges}} \cdot 100\%}{-A_0^2}\right)^2 \cdot u^2(A_0)} \quad (5.12)$$

mit

$$u(A_{\text{ges}}) = \sqrt{\sum (a_i^2 \cdot u^2(m_p)) + \sum (m_i^2 \cdot u^2(a_i))} \quad (5.13)$$

und

$$u(A_0) = \sqrt{a_0^2 \cdot u^2(m_p) + m_0^2 \cdot u^2(a_0)} \quad (5.14)$$

bestimmt, wobei die Unsicherheit der Masse des Porenwassers einem Wägefehler von $u(m_p) = 0,01$ g entspricht. Die Masse der eingesetzten Tracerlösung m_0 sowie die berechneten Wiederfindungsraten sind in Tabelle 5.4 dargestellt.

Tabelle 5.4: Masse eingesetzter Tracerlösung sowie berechnete Wiederfindungsraten des Tritiums.

Säule	m_0 [g]	WFR [%]
„lod-1“	49,95	94,50 ± 34,23
„lod-2“	45,89	87,94 ± 30,21

5.3.6 Erkennungs- und Nachweisgrenze

Gemäß DIN ISO 11929:2010 ([23]) kann die Erkennungsgrenze a^* einer einzelnen Messung nach

$$a^* = k_{1-\alpha} \cdot w \cdot \sqrt{r_0 \cdot \left(\frac{1}{t_M} + \frac{1}{t_0}\right)} \quad (5.15)$$

und die Nachweisgrenze $a^\#$ nach

$$a^\# = \frac{2 \cdot a^* + k^2 \frac{w}{t_M}}{1 - k^2 u_{\text{rel}}^2(w)} \quad (5.16)$$

mit $k = k_{1-\alpha} = k_{1-\beta}$, wobei $k_{1-\alpha}$ das Quantil der Standardnormalverteilung für Fehler 1. Art und $k_{1-\beta}$ das Quantil der Standardnormalverteilung für Fehler 2. Art ist, bestimmt werden.

Für die Berechnung wurde eine Fehlerwahrscheinlichkeit von 5 % angenommen, sodass $k = 1,645$ ist. Somit ergibt sich eine mittlere Erkennungsgrenze $\bar{a}_{\text{H-3}}^* = 0,003 \text{ Bq g}^{-1}$ und eine mittlere Nachweisgrenze $\bar{a}_{\text{H-3}}^\# = 0,008 \text{ Bq g}^{-1}$.

5.4 Bestimmung der Iod-125 Aktivität des Porenwassers

Die Iod-125-Aktivität wird mithilfe eines NaI-Detektors und der in Kapitel 3.3.1 durchgeführten Kalibration bestimmt. Das genaue Vorgehen der Auswertung wird im Folgenden genauer beschrieben.

5.4.1 Berechnung der spezifischen I-125-Aktivität des Porenwassers

Für die Bestimmung der spezifischen Iod-125-Aktivität der Porenwasserproben werden die im Anhang in Tabelle 8.12 bis Tabelle 8.14 gezeigten Messdaten des NaI-Detektors verwendet.

Zunächst wird die gemessene Bruttoimpulsanzahl N_B gemäß Gleichung 3.5 in die Nettozählrate r_N überführt. Anschließend wird diese nach

$$A_{\text{I-125}} = \frac{r_N - c}{b} \quad (5.17)$$

mithilfe der in Kapitel 3.3.1 getätigten Kalibration in die Iod-125-Aktivität umgerechnet. Aus dieser kann gemäß

$$a_{\text{I-125}} = \frac{A_{\text{I-125}}}{m_p} \quad (5.18)$$

mit der Probenmasse m_p die spezifische Iod-125-Aktivität $a_{\text{I-125}}$ bestimmt werden. Da Iod-125 eine vergleichsweise kurze Halbwertszeit hat ($T_{1/2} = 59,4 \text{ d}$ [7]), muss die bestimmte spezifische Aktivität mittels

$$a_{0,\text{I-125}} = \frac{a_{\text{I-125}}}{e^{-\frac{\ln(2)}{T_{1/2}} \cdot t}} \quad (5.19)$$

in die Ausgangsaktivität $a_{0,\text{I-125}}$ zu einem Referenzzeitpunkt umgerechnet werden. Als Referenzzeitpunkt wird jeweils der Tag der Tracerzugabe gewählt, sodass t die Zeitspanne zwischen Tracerzugabe und Messzeitpunkt bezeichnet. Die Tracerzugabe fand für Säule „Iod-1“ am 17.08.2020, für Säule „Iod-2“ am 24.08.2020 statt.

5.4.2 Abschätzung der Messunsicherheit

Die Messunsicherheit wird ebenfalls gemäß DIN ISO 11929:2010 ([25]) bestimmt.

Dabei setzt sich die Messunsicherheit der spezifischen Aktivität $u(a_{I-125})$ gemäß

$$u(a_{I-125}) = \sqrt{u^2(r_N) \cdot w^2 + r_N^2 \cdot u^2(w)} \quad (5.20)$$

zusammen, wobei $u(r_N)$ die statistische Unsicherheit der Nettozählrate und $u(w)$ die Unsicherheit des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors w , der nach

$$w = \frac{1}{b \cdot m_p} \quad (5.21)$$

bestimmt werden kann, bezeichnet.

Die statistische Unsicherheit der Nettozählrate wird über

$$u(r_N) = \sqrt{\frac{r_B}{t_M} + \frac{r_0}{t_0}} \quad (5.22)$$

berechnet. Die Unsicherheit des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors ist hingegen als

$$u(w) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(A_{I-125}) + u_{\text{rel}}^2(K_{I-125}) + u^2(m_p)} \quad (5.23)$$

definiert. Der Term $u_{\text{rel}}(A_{I-125})$ bezeichnet die relative Unsicherheit der verwendeten Iod-125-Standards, $u_{\text{rel}}(K_{I-125})$ die relative Unsicherheit der angefertigten Kalibration des NaI-Detektors. Für beide wird eine Unsicherheit von 5 % angenommen, wobei für die Kalibration zusätzlich eine Rechteckverteilung angenommen wird. Somit folgt für die relative Unsicherheit der Kalibration

$$u_{\text{rel}}(K_{I-125}) = \frac{0,05}{\sqrt{12}} \quad (5.24)$$

Als Wägefehler $u(m_p)$ werden 10 mg angenommen.

5.4.3 Berechnete spezifische Iod-125-Aktivität der Porenwasserproben

Die Berechnung der spezifischen Iod-125-Aktivität folgt dem in 5.4.1 und 5.4.2 beschriebenen Ablauf. Die Probenmasse m_p beträgt dabei für jede Probe 1 g. Die erhaltenen Ergebnisse der spezifischen Iod-125-Aktivität des Porenwassers sind in Tabelle 5.5 und Tabelle 5.6 gezeigt. Für die Tracerlösungen ergibt sich analog

$a_{0,T1} = 3196 \pm 29 \text{ Bq g}^{-1}$ für Säule „Iod-1“ bzw. $a_{0,T2} = 2941 \pm 29 \text{ Bq g}^{-1}$ für Säule „Iod-2“. Für Folgerechnungen werden negative spezifische Aktivitäten als null definiert, für die fehlenden Werte wird der Mittelwert aus den beiden direkt benachbarten Werten verwendet. Für die Proben 1-12, 1-16, 2-8, 2-10 und 2-22 konnte keine direkte Messung und Berechnung der spezifischen Aktivität erfolgen, da diese Proben komplett bei der Tritiumbestimmung mittels Flüssigszintillationsdetektor aufgebraucht worden sind.

Tabelle 5.5: Berechnete spezifische Iod-125-Aktivitäten zum Zeitpunkt der Tracerzugabe $a_{0,I-125}$ für Säule „Iod-1“. Durch fehlende Proben mit Mittelwert berechnete spezifische Aktivitäten sind in rot gekennzeichnet.

Proben-Nr.	$a_{0,I-125}$ [Bq g ⁻¹]	$u(a_{0,I-125})$ [Bq g ⁻¹]	Proben-Nr.	$a_{0,I-125}$ [Bq g ⁻¹]	$u(a_{0,I-125})$ [Bq g ⁻¹]
1-7	-2,75	0,19	1-23	3,47	0,36
1-8	-3,89	0,16	1-24	3,23	0,31
1-9	-2,59	0,19	1-25	3,36	0,35
1-10	-3,63	0,17	1-26	2,44	0,30
1-11	2,84	0,34	1-27	2,31	0,32
1-12	23,65	0,6	1-28	1,24	0,28
1-13	44,5	0,9	1-29	1,78	0,31
1-14	14,1	0,5	1-30	1,75	0,31
1-15	12,0	0,5	1-31	1,86	0,31
1-16	10,2	0,5	1-32	0,50	0,28
1-17	8,42	0,45	1-33	-0,06	0,27
1-18	6,75	0,37	1-34	-0,009	0,27
1-19	6,37	0,41	1-35	0,47	0,28
1-20	5,76	0,35	1-36	0,06	0,27
1-21	5,11	0,39	1-37	0,21	0,27
1-22	3,40	0,32	1-38	-0,66	0,26

Tabelle 5.6: Berechnete spezifische Iod-125-Aktivitäten zum Zeitpunkt der Tracerzugabe $a_{0,I-125}$ für Säule „Iod-2“. Durch fehlende Proben mit Mittelwert berechnete spezifische Aktivitäten sind in **rot** gekennzeichnet.

Proben-Nr.	$a_{0,I-125}$ [Bq g ⁻¹]	$u(a_{0,I-125})$ [Bq g ⁻¹]	Proben-Nr.	$a_{0,I-125}$ [Bq g ⁻¹]	$u(a_{0,I-125})$ [Bq g ⁻¹]
2-8	-1,3	0,30	2-24	2,89	0,31
2-9	-2,59	0,33	2-25	3,28	0,35
2-10	-2,50	0,33	2-26	2,01	0,33
2-11	-2,40	0,33	2-27	1,37	0,31
2-12	-3,48	0,16	2-28	1,01	0,29
2-13	-1,05	0,36	2-29	0,94	0,29
2-14	20,9	0,6	2-30	0,59	0,28
2-15	128	2	2-31	0,59	0,28
2-16	209	3	2-32	0,45	0,28
2-17	39,0	1,0	2-33	-0,34	0,26
2-18	6,66	0,38	2-34	-0,42	0,26
2-19	5,82	0,50	2-35	0,21	0,27
2-20	5,10	0,35	2-36	0,13	0,27
2-21	5,21	0,39	2-37	-0,73	0,24
2-22	4,71	0,38	2-38	-0,58	0,25
2-23	4,20	0,37	2-39	-1,02	0,25

5.4.4 Ermittlung der Iod-125-Durchbruchskurven

Die Ermittlung der Iod-125-Durchbruchskurve erfolgt analog zur Vorgehensweise in Abschnitt 5.3.4. Es werden die in Abbildung 5.4 gezeigten Durchbruchskurven erhalten.

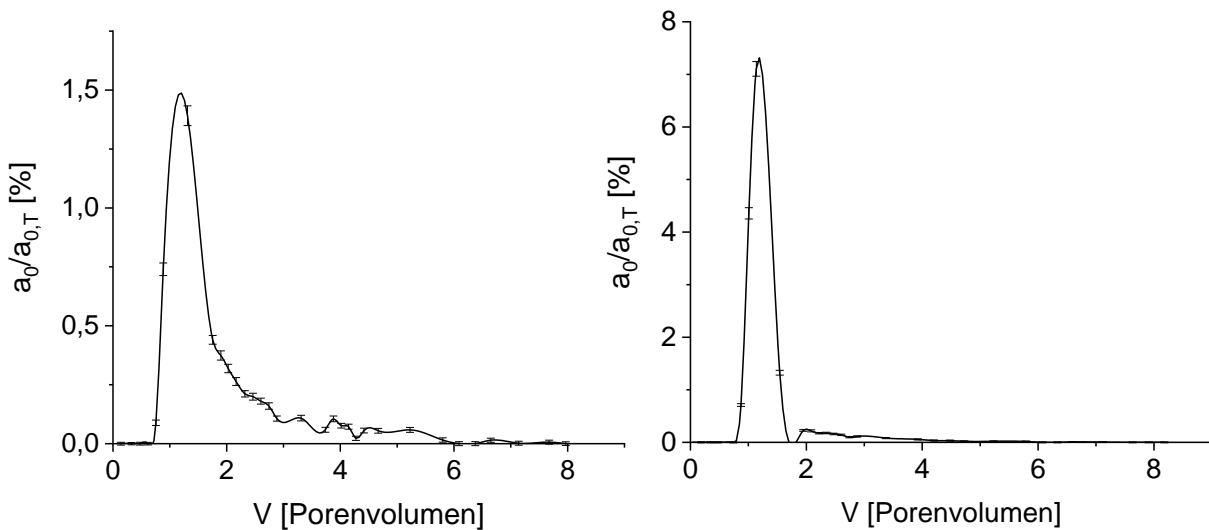


Abbildung 5.4: Iod-125-Durchbruchskurven, links ist Säule „lod-1“, rechts Säule „lod-2“ dargestellt.

5.4.5 Berechnung der Wiederfindungsrate des Iod-125 im Porenwasser

Die Berechnung der Wiederfindungsrate WFR erfolgt analog zum in Kapitel 5.3.5 beschriebenen Verfahren. Die Ergebnisse für den Iod-125-Anteil im Porenwasser sind in Tabelle 5.7 gezeigt.

Tabelle 5.7: Berechnete Wiederfindungsraten des Iod-125 im Porenwasser.

Säule	WFR [%]
„lod-1“	$6,04 \pm 0,39$
„lod-2“	$10,61 \pm 0,57$

5.4.6 Erkennungs- und Nachweisgrenze

Die Erkennungs- und Nachweisgrenze des gewählten Verfahrens werden gemäß DIN ISO 11929:2010 ([25]) analog zum in Kapitel 5.3.6 beschriebenen Vorgehen berechnet.

Die mittlere Erkennungsgrenze für die Detektion von Iod-125 im Porenwasser liegt bei $\bar{a}_{I-125}^* = 0,30 \text{ Bq g}^{-1}$, die mittlere Nachweisgrenze bei $\bar{a}_{I-125}^* = 0,65 \text{ Bq g}^{-1}$.

5.5 Bestimmung der Iod-125-Aktivität der Bodenschichten

Die Iod-125-Aktivität der Bodenschichten wird mithilfe eines NaI-Detektors und der in Kapitel 3.3.2 durchgeführten Kalibration bestimmt. Aufgrund der veränderten Probengeometrie und Selbstabschirmung durch den Boden kann die in Kapitel 3.3.1 durchgeführte Kalibration nicht verwendet werden. Das genaue Vorgehen der Auswertung wird im Folgenden beschrieben.

5.5.1 Berechnung der spezifischen Iod-125-Aktivität der Bodenschichten

Für die Bestimmung der spezifischen Iod-125-Aktivität der Bodenschichten werden die im Anhang in Tabelle 8.7 gezeigten, nach Lufttrocknung erhaltenen Trockenmassen, sowie die in Tabelle 8.16 und Tabelle 8.17 gezeigten Messwerte der Triplettmessung am NaI-Detektor verwendet.

Die Berechnung der spezifischen I-125-Aktivität ist analog zu der in Kapitel 5.4.1 gezeigten Vorgehensweise. Da eine Triplettmessung durchgeführt worden ist, wird für jede Bodenschicht der Mittelwert der spezifischen I-125-Aktivität \bar{a}_{I-125} nach

$$\bar{a}_{I-125} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a_{I-125,i} \quad (5.25)$$

mit der Anzahl der Messung n gebildet.

5.5.2 Abschätzung der Messunsicherheit

Aufgrund der Triplettmessung wird die Messunsicherheit der spezifischen Iod-125-Aktivität $u(\bar{a}_{I-125})$ mithilfe der Varianz σ^2 gemäß

$$u(\bar{a}_{I-125}) = \sqrt{\frac{\sigma^2}{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (a_{I-125,i} - \bar{a}_{I-125})^2}{n(n-1)}} \quad (5.26)$$

als mittlerer Fehler des Mittelwertes bestimmt.

5.5.3 Berechnete spezifische Iod-125-Aktivität der Bodenschichten

Die Berechnung folgt der zuvor beschriebenen Prozedur. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 5.8 und Tabelle 5.9 dargestellt.

Tabelle 5.8: Berechnete mittlere spezifische Iod-125-Aktivitäten der Bodenschichten von Säule „Iod-1“.

Bodenschicht	\bar{a}_{I-125} [Bq g ⁻¹]	$u(\bar{a}_{I-125})$ [Bq g ⁻¹]
Sand	65,0	2,1
0-2 cm	1559	109
2-4 cm	124	4
4-6 cm	62,3	2,3
6-8 cm	42,7	0,8
8-10 cm	36,6	1,0
10-13 cm	29,8	1,3
13-16 cm	26,3	0,8
16-20 cm	21,0	0,6
20-24 cm	17,6	0,3
24-28 cm	14,3	0,6

Tabelle 5.9: Berechnete mittlere spezifische Iod-125-Aktivitäten der Bodenschichten von Säule „Iod-2“.

Bodenschicht	\bar{a}_{I-125} [Bq g ⁻¹]	$u(\bar{a}_{I-125})$ [Bq g ⁻¹]
Sand	70,0	1,3
0-2 cm	1485	15
2-4 cm	98,1	1,0
4-6 cm	45,1	0,9
6-8 cm	38,4	0,4
8-10 cm	29,9	0,4
10-13 cm	30,1	0,9
13-16 cm	27,3	0,6
16-20 cm	22,8	1,6
20-24 cm	17,5	0,6
24-28 cm	15,0	0,7

5.5.4 Berechnung des relativen Anteils des Iod-125 pro Bodenschicht

Der relative Anteil p des Iod-125 in den einzelnen Bodenschichten wird nach

$$p_i = \frac{A_{I-125,i}}{A_{I-125,T}} = \frac{a_{I-125,i} \cdot m_i}{a_{I-125,T} \cdot V_{I-125,T}} \quad (5.27)$$

bestimmt. Die Unsicherheit $u(p_i)$ wird dabei über

$$u(p_i) = \sqrt{\left(\frac{1}{A_{I-125,T}}\right)^2 \cdot u^2(A_{I-125,i}) + \left(\frac{A_{I-125,i}}{-A_{I-125,T}^2}\right)^2 \cdot u^2(A_{I-125,T})} \quad (5.28)$$

mit

$$u(A_{I-125,i}) = \sqrt{a_{I-125,i}^2 \cdot u^2(m) + m_i^2 \cdot u^2(a_{I-125})} \quad (5.29)$$

berechnet. Es werden die in Tabelle 5.10 gezeigten Werte erhalten. Eine Darstellung dieser ist in Abbildung 5.5 zu finden.

Tabelle 5.10: Relative Anteile des Iod-125 pro Bodenschicht in Prozent.

Bodenschicht	Säule „Iod-1“	Säule „Iod-2“
Sand	1,86 ± 0,06	1,99 ± 0,04
0-2 cm	70,05 ± 4,90	67,85 ± 0,95
2-4 cm	6,21 ± 0,19	4,65 ± 0,07
4-6 cm	3,03 ± 0,11	2,45 ± 0,05
6-8 cm	1,91 ± 0,04	2,03 ± 0,03
8-10 cm	1,62 ± 0,04	1,24 ± 0,02
10-13 cm	1,95 ± 0,08	1,96 ± 0,06
13-16 cm	1,84 ± 0,05	1,64 ± 0,04
16-20 cm	1,85 ± 0,05	1,94 ± 0,14
20-24 cm	1,45 ± 0,02	1,76 ± 0,05
24-28 cm	0,91 ± 0,04	1,44 ± 0,07

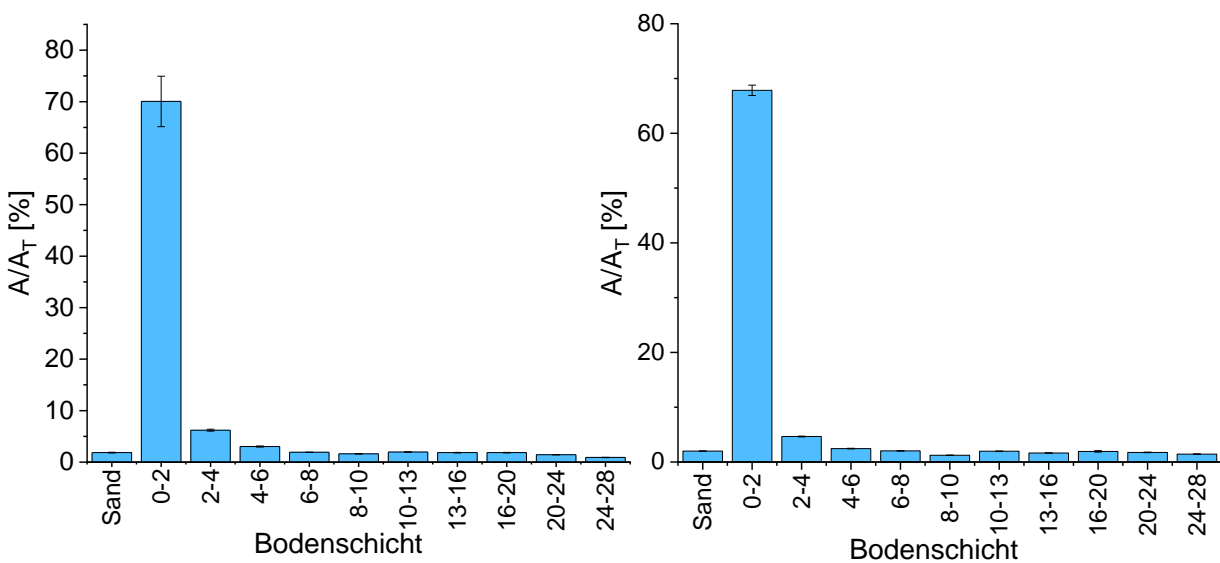


Abbildung 5.5: Verteilung des Iod-125 in den unterschiedlichen Bodenschichten, links von Säule „Iod-1“, rechts von Säule „Iod-2“.

5.5.5 Bestimmung der Wiederfindungsrate des Iod-125

Die Wiederfindungsrate WFR des Iod-125 im Boden wird gemäß

$$WFR = \sum_{i=1}^n (p_i \cdot 100 \%) \quad (5.30)$$

mit der Unsicherheit

$$u(WFR) = \sqrt{\sum_{i=1}^n (u^2(p_i) \cdot (100 \%)^2)} \quad (5.31)$$

berechnet. Es werden die in Tabelle 5.11 dargestellten Wiederfindungsraten erhalten.

Tabelle 5.11: Wiederfindungsraten des Iod-125 im Boden.

Säule	WFR [%]
„Iod-1“	$92,67 \pm 4,90$
„Iod-2“	$88,95 \pm 0,97$

5.5.6 Erkennungs- und Nachweisgrenze

Die Erkennungs- und Nachweisgrenze des gewählten Verfahrens werden gemäß DIN ISO 11292:2010 ([25]) analog zum in Kapitel 5.3.6 beschriebenen Vorgehen berechnet.

Die mittlere Erkennungsgrenze für die Detektion von Iod-125 im Boden liegt bei $\bar{a}_{I-125}^* = 0,90 \text{ Bq g}^{-1}$, die mittlere Nachweisgrenze bei $\bar{a}_{I-125}^\# = 1,87 \text{ Bq g}^{-1}$.

5.6 Bestimmung der Speziation des Iods im Porenwasser

Wie bereits von Hölzer in [23] beschrieben, erfolgt die Speziationsanalyse des Iods über eine Kopplung von IC und ICP-MS.

Das Verhältnis von Iodat zu Iodid wird nach

$$\frac{c(\text{IO}_3^-)}{c(\text{I}^-)} = \frac{F(\text{IO}_3^-)}{F(\text{I}^-)} \quad (5.32)$$

aus dem Verhältnis der erhaltenen Peakflächen F bestimmt. Ein beispielhaftes Spektrum ist in Abbildung 5.6 gezeigt. Dabei entspricht der erste Peak dem Iodat, da dieses schon bei einer Kaliumhydroxid-Konzentration von 1 mmol L^{-1} aus der Anionentrennsäule eluiert wird. Der zweite Peak entspricht dem Iodid, welches bei einer Kaliumhydroxid-Konzentration von 50 mmol L^{-1} eluiert wird. Die Differenz der Retentionszeiten liegt im Bereich um 250 s.

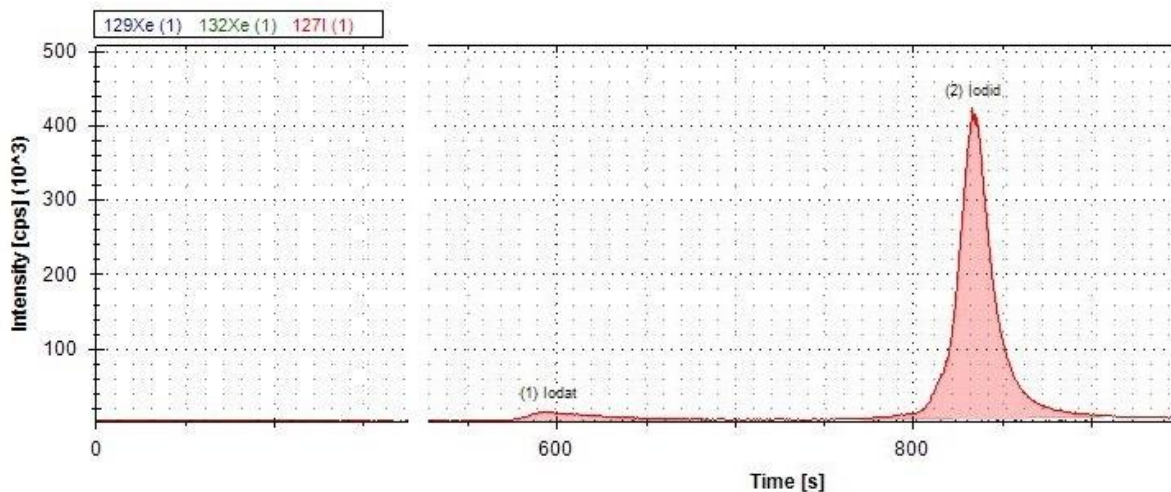


Abbildung 5.6: Spektrum der Messung des ersten Porenwassers von Säule „Iod-1“. Zuerst wird Iodat, dann Iodid eluiert. Probe unverdünnt.

Die gemessenen Spektren sind im Anhang von Abbildung 8.1 bis Abbildung 8.16 dargestellt. Dabei ist auffällig, dass nur in der ersten Porenwasserprobe, bei dem noch kein Iodid mit dem SBW in die Säule gepumpt wurde, Iodat neben Iodid in qualitativen Mengen vorliegt. Das Iodat-Iodid-Verhältnis in Probe 1-1 beträgt dabei etwa 0,05.

In den Porenwasserproben 2-25 und 2-28 sind Spuren von Iodat zu erkennen. In allen restlichen Proben konnte fast ausschließlich Iodid gefunden werden. Zudem konnte in den Proben vor der Tracerzugabe (Probe 1-1 bis 1-6) Iodid gefunden werden, welches ausschließlich aus dem Boden stammen kann, da zu diesem Zeitpunkt dem SBW noch kein Iodid hinzugefügt worden ist.

6 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

6.1 Fließverhalten des Porenwassers

Die für das Tritium bestimmten Durchbruchkurven (Abbildung 5.3) entsprechen in ihrer Form der von der Theorie prognostizierten Form (vgl. Abbildung 2.4). Die unterschiedliche Höhe und Breite beider kommt dadurch zustande, dass die maximale Tritiumkonzentration bei Säule „Iod-1“ innerhalb einer Probe lag, die über 3 Tage gesammelt wurde, sodass durch das große gesammelte Probenvolumen die Probe verdünnt wurde. Bei Säule „Iod-2“ lag die maximale Tritiumkonzentration hingegen in einer „Nachmittagsprobe“, sodass diese ohne signifikante Verdünnungseffekte erhalten worden ist.

Allgemein betrachtet liegen bei den erhaltenen spezifischen Tritiumaktivitäten, vor allem bei den höchsten gemessenen Werten, hohe Fehlerbereiche vor. Diese beruhen auf dem Messverfahren, bei dem mehrere Kalibrationen benötigt werden und an der Wahl des Szintillatorcocktails, der nach Herstellerangaben vor allem für niedrige Radionuklidkonzentrationen optimiert ist. Dieser Fehler könnte minimiert werden, wenn es gelingt, das zweite, für die Messung nicht relevante Radionuklid I-125 abzutrennen, ohne die weitere Probenzusammensetzung maßgeblich zu verändern.

Bei einem Vergleich mit ähnlich erstellten Durchbruchkurven (SUN et al., 2019 [26]; WANG et al., 2004 [27]; XIE et al., 2014 [28]) fällt auf, dass ein ähnlicher Kurvenverlauf erhalten wurde. Da eine annähernd symmetrische Kurve ohne maßgeblichen Tailingeffekt zu beobachten ist, ist nach SUN et al. davon auszugehen, dass in der homogen gepackten Bodensäule des RefeSols 01-A nicht reaktive, ideale Transportbedingungen für Tritium-haltiges Wasser vorliegen. [26] Anhand der von WANG et al. aufgenommen Kurven, die in Abhängigkeit der Peclet-Zahl aufgenommen wurden, lässt sich eine Abschätzung der Peclet-Zahl für die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Kurven treffen. Die Peclet-Zahl ist dabei ein Maß für das Verhältnis von Advektion zu Diffusion des Porenwassers und liegt bei den untersuchten Säulen im Bereich um 100. Somit lässt sich vermuten, dass die Advektion einen deutlich größeren Einfluss auf den Stofftransport hat als die Diffusion. [27] Zusätzlich ist nach XIE et al. davon auszugehen, dass die erhaltene Kurvenform kaum von der gewählten Fließgeschwindigkeit abhängig ist. [28]

6.2 Sorptionsverhalten von Iod-125

Wie bereits in Abbildung 5.5 zu sehen ist, sorbiert das Iod zum größten Teil (etwa 70 %) unmittelbar in der untersten Bodenschicht. Geringe Anteile (bis zu etwa 20 %) lassen sich in weiter oben befindlichen Bodenschichten finden. Zudem wird ein Bruchteil (etwa 10 %) mit dem Porenwasser ausgewaschen, wobei die Lage, wie in Abbildung 6.1 zu sehen, der maximalen Konzentration in etwa mit der des Tritiums übereinstimmt. Diese Verteilung innerhalb des Bodens wurde ebenfalls von SCHMIDT (2019, [29]) in Säulenversuchen mit leicht kürzerer Laufzeit beobachtet. Dies deutet auf eine deutlich eingeschränkte Mobilität innerhalb vergleichsweise kurzer Laufzeiten von Iod in Böden hin, wobei über die Art der Sorption ohne weitere Untersuchungen keine genauere Aussage getroffen werden kann.

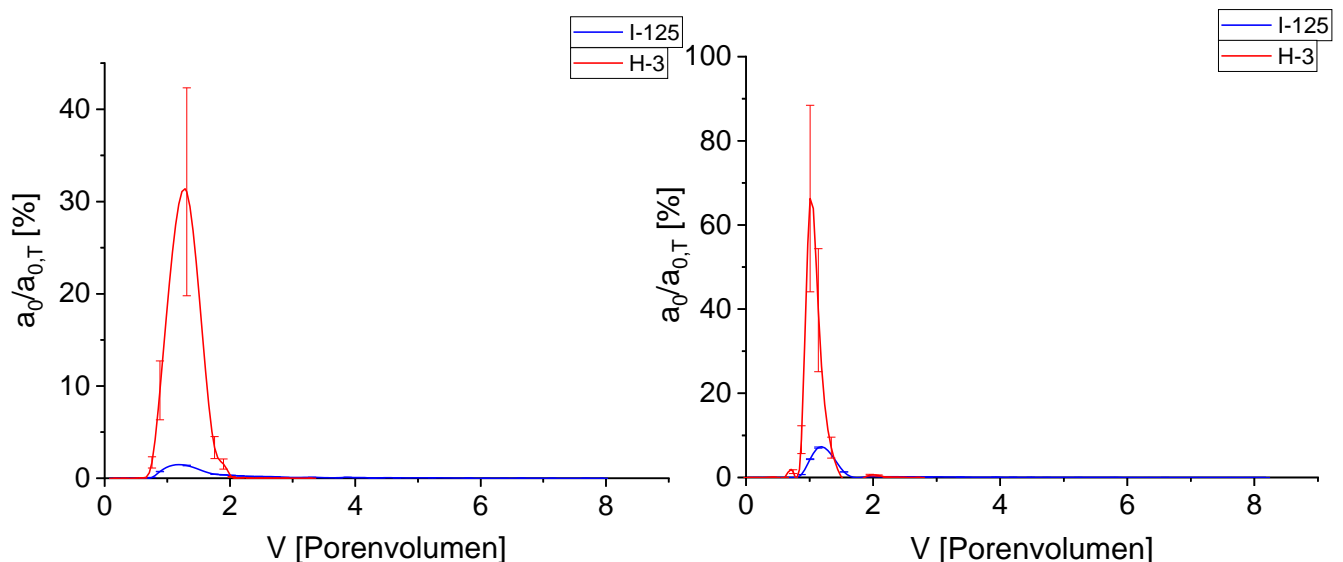


Abbildung 6.1: Vergleich der erstellten Durchbruchkurven von Iod-125 (blau) und Tritium (rot). Links ist Säule „Iod-1“, rechts Säule „Iod-2“ dargestellt.

Die von KEPLER et al. (2003, [12]) und WHITEHEAD et al. (1974, [13]) beschriebenen Vorgänge, bei dem Iod als Iodid an organische Bestandteile gebunden wird, erscheinen dabei jedoch plausibel, da im verwendeten Boden eine organische Fraktion enthalten ist. Der Sorptionsvorgang von Iodat an mineralische Bestandteile, welcher von KAPLAN et al. (2000, [10]) beschrieben wird, kann zwar ohne weitere Untersuchungen nicht ausgeschlossen werden, erscheint aber bei Betrachtung der in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Eh-Werte zunehmend unwahrscheinlicher (vgl. Kapitel 5.2), da diese auf eine nicht ausreichende oxidierende Umgebung zur Bildung von Iodat hin-

weisen (vgl. Abbildung 2.5). Diese Annahme wird auch durch die Untersuchung der Iod-Spezies im Porenwasser bestärkt (vgl. Kapitel 5.6), da dort, bis auf in der ersten Porenwasserprobe, keine Spuren von Iodat gefunden werden konnten.

Das Vorhandensein von Iodat in der ersten Probe kann hingegen durch die Lagerungsbedingungen des Referenzbodens vor Inbetriebnahme der Säule erklärt werden, da dieser an der Luft (und somit im direkten Kontakt zu Luftsauerstoff) über einen längeren Zeitraum gelagert worden ist. Das so gebildete Iodat wird anschließend mit dem ersten durchgeflossenen (iodfreiem) Porenwasser ausgewaschen. Da der Säulenboden anschließend nahezu keine Sauerstoffzufuhr hat, kann vermutet werden, dass kein Iodat nachgebildet werden kann. Diese Schlussfolgerung wird durch die beobachteten Spektren der Speziationsanalyse unterstützt.

In zukünftigen Untersuchungen sollte eine genauere Untersuchung der Iodspezies des sorbierten Iods erfolgen, um genauere Aussagen zu den Sorptionsmechanismen treffen zu können. Dazu könnte das von KÖHLER et al. (2019, [30]) beschriebene Extraktionsverfahren Anwendung finden. Alternativ könnten die durchgeführten Säulenversuche mit Iodat-haltigem SBW wiederholt werden, um das Sorptionsverhalten von Iodat innerhalb des Bodens zu untersuchen. Abhängig von den so erhaltenen Ergebnissen könnten Abschätzungen erfolgen, welche Böden bzw. Bodenbestandteile besonders bei einer ungewollten, großflächigen Freisetzung von radioaktivem Iod gefährdet sind. Als Grundlage dazu können die Untersuchungen von YEAGER et al. (2017, [31]) dienen, die auch den Einfluss von Mikroorganismen auf den Oxidationszustand des Iods mit einbeziehen. Außerdem könnte dies Hinweise darauf geben, in welcher Form das freigesetzte Iod an Nutzpflanzen gelangt und diesen zur Verfügung steht.

7 Literatur

- [1] TransLara Projektseite, 2020, aufgerufen am 15.08.2020 über <https://www.translara.de/>
- [2] W. Amelung, H.-P. Blume, H. Fleige et al., *Scheffer/Schachtschnabel: Lehrbuch der Bodenkunde*, Springer Spektrum, 17. Auflage, Berlin 2018. ISBN: 9783662558713, DOI: 10.1007/978-3-662-55871-3.
- [3] G. Hellberg-Rode, *Bodenkörper*, Universität Münster 2004, aufgerufen am 23.08.2020 über: <https://hypersoil.uni-muenster.de/0/03.htm> .
- [4] Fraunhofer-IME, *RefeSol – Aufbau des Systems*, abgerufen am 16.09.2020 über <https://refesol.de/aufbaudessystems.shtml>
- [5] M. Schreiner, K. Kreysing, *Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten Band 4 Geotechnik Hydrogeologie*, Springer-Verlag, Berlin 1998. ISBN: 3-540-59461-2
- [6] A. F. Holleman, E. und N. Wiberg, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, 103. Auflage, Berlin 2017. ISBN: 978-3-11-026932-1
- [7] IAEA, *Live chart of Nuclides*, aufgerufen am 15.08.2020 über <https://nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html#dcy1>
- [8] P. K. Aggarwal, J. R. Gat, K. F. O. Froehlich et al., *Isotopes in the Water Cycle: Past, Present and Future of a Developing Science*, Springer, Dordrecht 2005. ISBN: 978-1-4020-3010-9
- [9] M. Fukui, Y. Fujikawa, N. Satta, *Factors Affecting Interaction of Radioiodide and Iodate Species with Soil in Journal of Environmental Radioactivity*, Vol. 31, No. 2, Elsevier Science Limited, Osaka 1995. DOI: 0265-931X(95)00039-D
- [10] D. I. Kaplan, M. E. Denham, S. Zhang et al., *Radioiodine Biogeochemistry and Prevalence in Groundwater in Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44:20, Aiken 2014. DOI: 10.1080/10643389.2013.828273
- [11] H. Koch-Steindl, G. Pröhl, *Considerations on the behaviour of long-lived radionuclides in the soil in Radiation and Environmental Biophysics 40.2*, Neuerberg 2001. DOI: 10.1007/s004110100098

- [12] F. Keppler, H. Biester, A. Putschew et al., *Organiodine formation during humification in peatlands* in *Environmental Chemistry Letters*, 1, Belfast 2003. DOI: 10.1007/s10311-003-0044-5
- [13] D. C. Whitehead, *The Sorption of Iodide by Soil Components* in *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 25, Hurley 1974. DOI: 10.1002/jsfa.2740250109
- [14] D. I. Kaplan, R. J. Serne, K. E. Parker et al., *Iodide Sorption to Subsurface Sediments and Illitic Minerals* in *Environmental Science and Technology* 2000, 34, 3, Aiken 1999. DOI: 10.1021/es990220g
- [15] F. Rösch et al., *Nuclear- and Radiochemistry Volume 2: Modern Applications*, de Gruyter, Mainz 2016. ISBN: 978-3-11-022185-5
- [16] N. Krieger, A. Frey, *E2: Compton-Effekt und Gamma-Spektroskopie*, Georg-August-Universität, Göttingen 2012, aufgerufen am 13.09.2020 über <http://lp.uni-goettingen.de/get/text/5339>.
- [17] H. Kolanoski, N. Wermes, *Teilchendetektoren Grundlagen und Anwendungen*, Springer Spektrum, Berlin Heidelberg 2016. ISBN: 978-3-662-45349-0
DOI: 10.1007/978-3-662-45350-6
- [18] S. Rothchild, *Advances in Tracer Methodology Volume 1*, Springer, 1. Auflage, New England Nuclear Corporation, Boston 1963. ISBN: 9781468486216 DOI: 10.1007/978-1-4684-8619-3
- [19] R. Edler, *Cocktails for Liquid Scintillation Counting*, PerkinElmer, Rodgau-Jügesheim 2015.
- [20] S. Rothchild, *Advances in Tracer Methodology Volume 3*, Plenum Press, 1. Auflage, New England Nuclear Corporation, Boston 1966. ISBN: 9781468486278
DOI: 10.1007/978-1-4684-8625-4
- [21] G. Schatz, A. Weidinger, M. Deicher, *Nukleare Festkörperphysik: Kernphysikalische Messmethoden und ihre Anwendungen*, Vieweg+Teubner Verlag, 4. Auflage, Wiesbaden 2010. ISBN: 978-3-8351-0228-6
- [22] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik: Grundlagen – Geräte – Anwendungen*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin 1996. ISBN: 978-3-662-07917-1

- [23] A. Hölzer, *Simultane Quantifizierung von ¹²⁷I- und ¹²⁹I-Spezies in Umweltproben mittels IC-ICP-MS und AMS*, Institut für Radioökologie und Strahlenschutz, Leibniz Universität Hannover, Hannover 2018.
- [24] J. Bors, H. Erten, R. Martens, *Sorption studies of radioiodine on soils with special references to soil microbial biomass* in *Radiochimica Acta* 52-3.2, de Gruyter, Berlin 1991. ISSN: 0033-8230
- [25] Deutsches Institut für Normungen e.V., *DIN ISO 11929: Bestimmung der charakteristischen Grenzen (Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Grenzen des Vertrauensbereich) bei Messungen ionisierender Strahlung – Grundlagen und Anwendungen (ISO 11929:2010)*, Berlin 2010.
- [26] W. Sun, H. M. Selim, *Transport and Retention of Molybdenum(VI) in Soils: Kinetic Modeling* in *Soil Science Society of America Journal* Vol. 83 No. 1, Balton Rouge 2019. DOI: 10.2136/sssaj2018.05.0189
- [27] H. Wang, N. Persaud, *Division S-1 – Soil Physics: Miscible Displacement of Initial Solute Distributions in Laboratory Columns* in *Soil Science Society of America Journal* Vol. 68 No. 5, Gainesville 2004. DOI: 10.2136/sssaj2004.1471
- [28] J. Xie, J. Lu, J. Lin et al., *Insights into transport velocity of colloid-associated plutonium relative to tritium in porous media* in *Scientific Reports* 4, 5037, Xi'an City 2014. DOI: 10.1038/srep05037
- [29] K. Schmidt, *Untersuchung der Radionuklidmigration in Säulen- und Lysimeterversuchen mit spektroskopischen und massenspektrometrischen Methoden*, Bachelorarbeit, Leibniz Universität, Hannover 2019.
- [30] F. Köhler, B. Riebe, A. C. Scheinost et al., *Sorption of iodine in soils: insight from selective sequential extractions and X-ray absorption spectroscopy* in *Environmental Science and Pollution Research*, Springer-Verlag, Hannover 2019. DOI: 10.1007/s11356-019-05623-y
- [31] C. M. Yeager, S. Amachi, R. Grandbois et al., *Microbial Transformation of Iodine: From Radioisotopes to Iodine Deficiency* in *Advances in Applied Microbiology, Volume 101*, Los Alamos 2017. DOI: 10.1016/bs.aambs.2017.07.002

8 Anhang

Tabelle 8.1: In der einwöchigen Vorlaufzeit gesammelte Daten für Säule „Iod-1“.

Porenwasser Nr.	gesammelte Menge [g]	pH	Eh
1-1	170,7	5,46	315,6
1-2	55,48	5,28	286,4
1-3	47,48	6,04	298,3
1-4	48,51	6,37	271,0
1-5	55,63	6,40	312,0
1-6	170,55	6,66	325,4

Tabelle 8.2: In der einwöchigen Vorlaufzeit gesammelte Daten für Säule „Iod-2“.

Porenwasser Nr.	gesammelte Menge [g]	pH	Eh
2-1	45,3	5,93	362,5
2-2	48,41	6,28	353,0
2-3	141,51	6,50	370,0
2-4	55,20	6,79	300,7
2-5	43,85	6,66	325,5
2-6	51,32	6,69	341,0
2-7	51,09	6,48	347,2

Tabelle 8.3: Massen des durchgeflossenen Porenwassers nach Tracerzugabe aller Säulen in g.

Porenwasser Nr.	Säule „Iod-1“	Säule „Iod-2“
7	50,15	-
8	15,68	10,09
9	36,53	47,87
10	12,84	9,28
11	37,81	38,58
12	7,75	12,69
13	144,00	35,22
14	13,50	13,60
15	37,22	36,29
16	9,17	11,56
17	40,04	137,05
18	14,52	12,24
19	36,06	38,02
20	13,47	11,13
21	36,68	35,30
22	13,06	10,25
23	138,50	38,89
24	12,76	13,78
25	37,82	35,03
26	10,89	147,53
27	35,33	55,56
28	10,55	46,54
29	39,23	55,51
30	49,80	35,64
31	149,44	149,04
32	55,05	57,90
33	46,42	47,35
34	55,89	46,00
35	40,75	50,82
36	133,31	141,33
37	56,69	48,44
38	47,84	53,60
39	-	46,11

Tabelle 8.4: Eingewogene Massen des Porenwassers, sowie Leermasse der PE-vials zur Bestimmung der Tritiumaktivität im Porenwasser der Säule „Iod-1“.

Porenwasser Nr.	Leermasse [g]	Masse Poren- wasser [g]
1-7	6,73297	9,94399
1-8	6,73220	10,03683
1-9	6,73734	10,07722
1-10	6,70398	10,04117
1-11	6,72110	10,06741
1-12	6,75898	7,70509
1-13	6,73160	10,05832
1-14	6,71642	10,00326
1-15	6,69628	10,07242
1-16	6,71044	9,08050
1-17	6,72480	10,05121
1-18	6,71260	10,00708
1-19	6,71647	10,02963
1-20	6,73185	9,97328
1-21	6,69492	9,96597
1-22	6,69328	9,87141
1-23	6,70801	10,02952

Tabelle 8.5: Eingewogene Massen des Porenwassers, sowie Leermasse der PE-vials zur Bestimmung der Tritiumaktivität im Porenwasser der Säule „Iod-2“.

Porenwasser Nr.	Leermasse [g]	Masse Poren- wasser [g]
2-8	6,72866	10,04742
2-9	6,70494	10,01285
2-10	6,69469	9,20898
2-11	6,73463	10,01037
2-12	6,74809	9,97748
2-13	6,75626	9,83485
2-14	6,73228	9,97969
2-15	6,73245	10,02205
2-16	6,73621	9,96130
2-17	6,69963	10,02166
2-18	6,70919	9,97959
2-19	6,70359	9,99575
2-20	6,73452	9,97663
2-21	6,71507	10,01302
2-22	6,74788	9,95650
2-23	6,74102	9,98417
2-24	6,72473	9,96927
Tracerlsg. (1)	6,72504	9,97880
Tracerlsg. (2)	6,73094	9,92420

Tabelle 8.6: Eingewogene Massen und Aktivität der Iod-125-Standards für die Kalibrierung der 2-Fenster-Methode.

spezifische Akti- vität a [Bq g ⁻¹]	Leermasse [g]	Masse Iod-125- Lösung [g]
874	6,73947	9,94760
348	6,75486	9,95099
174	6,69550	9,99942
87,4	6,73932	9,95915
8,74	6,69742	9,97596
4,37	6,71222	9,96286

Tabelle 8.7: Trockenmassen der einzelnen Bodenschichten beider Säulen nach beendeter Laufzeit in g.

Bodenschicht	Säule „lod-1“	Säule „lod-2“
Sand	45,96	41,84
0-2 cm	71,74	67,11
2-4 cm	79,86	69,67
4-6 cm	77,57	79,75
6-8 cm	71,54	77,76
8-10 cm	70,66	61,05
10-13 cm	104,74	95,61
13-16 cm	112,05	88,27
16-20 cm	140,86	125,03
20-24 cm	131,56	147,07
24-28 cm	101,07	140,43

Tabelle 8.8: Eingesetzte Aktivitäten A der I-125-Kalibrationslösungen, die gemessenen Bruttoimpulsanzahlen N_B im 1. und 2. Fenster, sowie die erhaltenen Nettozählraten r_N . Das 1. Fenster reicht von Kanal 510 bis 647, das 2. von 648 bis 710. Die Messzeit pro Probe betrug 30 min, der Untergrund wurde für 20 h gemessen.

A [Bq]	$N_{B,1.}$	$r_{N,1.}$	$N_{B,2.}$	$r_{N,2.}$
43,5	39870	22,13	4949	2,73
87,2	79362	44,07	9204	5,09
870	791919	439,9	98650	54,78
1740	1584264	880,1	180985	100,5
3480	3031200	1684	363964	202,2
8691	7621360	4234	910554	505,8
Untergrund	1743	-	1438	-

Tabelle 8.9: Bruttoimpulsanzahlen N_B der Porenwassermessung von Säule „Iod-1“, aufgeteilt nach den oben beschriebenen Fenstern. Die Messzeit der Proben betrug 30 min, die des Untergrundes 20 h.

Probennummer	$N_{B,1.}$	$N_{B,2.}$
1-7	39	40
1-8	53	37
1-9	66	38
1-10	396	57
1-11	43318	4460
1-12	232080	24007
1-13	350653	27884
1-14	113819	12153
1-15	80474	8969
1-16	63053	7506
1-17	63784	7634
1-18	63949	7666
1-19	57207	6861
1-20	52448	6293
1-21	49205	5906
1-22	46947	5636
1-23	41096	4938
Untergrund	1763	1440

Tabelle 8.10: Bruttoimpulsanzahlen N_B der Porenwassermessung von Säule „Iod-2“ und der Tracerlösung (Verdünnung 1:10), aufgeteilt nach den oben beschriebenen Fenstern. Die Messzeit der Proben betrug 30 min, die des Untergrundes 20 h.

Probennummer	$N_{B,1.}$	$N_{B,2.}$
2-8	40	42
2-9	50	37
2-10	45	32
2-11	92	31
2-12	48	28
2-13	9193	580
2-14	163487	15291
2-15	866786	76910
2-16	1351712	142763
2-17	313637	34405
2-18	68013	7902
2-19	48956	5697
2-20	45187	5393
2-21	42233	5053
2-22	38100	4574
2-23	37549	4525
2-24	35585	4278
Untergrund	1792	1480
Tracerlsg. (1)	1957550	229049
Tracerlsg. (2)	1949594	228101

Tabelle 8.11: Bruttoimpulsanzahlen N_B der Iod-125-Kalibrationsreihe des NaI-Detektors für die eingesetzten Aktivitäten A_{I-125} . Die Messzeit t_M betrug bei jeder Messung 300 s.

A_{I125}	$N_{B,1}$	$N_{B,2}$	$N_{B,3}$
5058	295839	295848	296753
2398	142950	140042	144957
959	55890	53328	57675
95,9	5483	5888	5890
9,6	612	615	648
4,8	345	384	355
Untergrund	82	58	45

Tabelle 8.12: Bruttoimpulsanzahlen N_B sowie Messzeitpunkte der Messungen des NaI-Detektors für die Porenwasserproben von Säule „Iod-1“.

Proben-Nr.	Messdatum	N_B	Proben-Nr.	Messdatum	N_B
1-7	01.09.20	58	1-24	02.10.20	287
1-8	02.10.20	43	1-25	01.09.20	359
1-9	01.09.20	66	1-26	02.10.20	260
1-10	02.10.20	52	1-27	08.09.20	293
1-11	01.09.20	333	1-28	02.10.20	219
1-12	-	-	1-29	08.09.20	269
1-13	01.09.20	2382	1-30	08.09.20	268
1-14	02.10.20	659	1-31	08.09.20	273
1-15	01.09.20	782	1-32	08.09.20	211
1-16	-	-	1-33	15.09.20	184
1-17	01.09.20	608	1-34	15.09.20	186
1-18	02.10.20	408	1-35	15.09.20	206
1-19	01.09.20	507	1-36	15.09.20	189
1-20	02.10.20	374	1-37	15.09.20	195
1-21	01.09.20	445	1-38	30.09.20	166
1-22	02.10.20	293	Tracerlsg.	01.09.20	157524
1-23	01.09.20	364			

Tabelle 8.13: Bruttoimpulsanzahlen N_B sowie Messzeitpunkte der Messungen des NaI-Detektors für die Porenwasserproben von Säule „Iod-2“.

Proben-Nr.	Messdatum	N_B	Proben-Nr.	Messdatum	N_B
2-8	-	-	2-25	08.09.20	350
2-9	01.09.20	55	2-26	08.09.20	306
2-10	-	-	2-27	08.09.20	269
2-11	01.09.20	65	2-28	15.09.20	232
2-12	02.10.20	47	2-29	15.09.20	229
2-13	01.09.20	137	2-30	15.09.20	213
2-14	02.10.20	952	2-31	15.09.20	213
2-15	01.09.20	7040	2-32	15.09.20	207
2-16	02.10.20	7952	2-33	30.09.20	176
2-17	01.09.20	2275	2-34	30.09.20	176
2-18	02.10.20	424	2-35	30.09.20	197
2-19	01.09.20	535	2-36	30.09.20	194
2-20	02.10.20	366	2-37	30.09.20	146
2-21	08.09.20	445	2-38	30.09.20	155
2-22	-	-	2-39	30.09.20	150
2-23	08.09.20	395	Tracerlsg.	01.09.20	157266
2-24	02.10.20	284			

Tabelle 8.14: Untergrundimpulsanzahlen $N_{\text{Untergrund}}$ für die jeweiligen Messtage der Porenwasserproben am NaI-Detektor.

Messtag	$N_{\text{Untergrund},1}$	$N_{\text{Untergrund},2}$	$N_{\text{Untergrund},3}$
01.09.20	82	49	58
08.09.20	53	61	60
15.09.20	65	49	54
30.09.20	68	55	53
02.10.20	44	51	43

Tabelle 8.15: Bruttoimpulsanzahlen N_B der Iod-125-Kalibrationsreihe mit Boden für die eingesetzten Aktivitäten A_{I-125} am NaI-Detektor. Die Messzeit t_M betrug bei jeder Messung 300 s.

A_{I-125}	$N_{B,1}$	$N_{B,2}$	$N_{B,3}$
3649	150460	150021	150985
1729	71405	70805	71006
692	28644	28942	28754
69,2	3001	2982	3042
6,9	452	469	444
3,5	324	315	309
Untergrund	85	70	66

Tabelle 8.16: Bruttoimpulsanzahlen N_B der Triplettmessung und Einwaagen der Bodenschichten von Säule „Iod-1“. Die Messzeit t_M betrug bei jeder Probe 300 s.

Bodenschicht	$m_{P,1}$ [g]	$N_{B,1}$	$m_{P,2}$ [g]	$N_{B,2}$	$m_{P,3}$ [g]	$N_{B,2}$
Sand	1,018	1664	1,029	1847	1,025	1811
0-2 cm	1,033	36665	1,060	38391	1,036	45466
2-4 cm	1,075	3278	1,023	3440	1,060	3319
4-6 cm	1,011	1712	1,101	1914	1,027	1596
6-8 cm	1,046	1264	1,002	1150	1,154	1354
8-10 cm	1,077	1054	0,999	1064	1,051	1098
10-13 cm	1,034	839	1,109	1007	1,091	929
13-16 cm	1,025	760	1,060	841	1,107	865
16-20 cm	1,113	735	1,073	661	0,992	644
20-24 cm	1,004	580	1,118	605	1,023	572
24-28 cm	1,020	470	1,027	521	1,047	499
Untergrund	-	47	-	52	-	56

Tabelle 8.17: Bruttoimpulsanzahlen N_B der Triplettmessung der Bodenschichten von Säule „Iod-2“. Die Messzeit t_M betrug bei jeder Probe 300 s.

Boden- schicht	$m_{P,1}$ [g]	$N_{B,1}$	$m_{P,2}$ [g]	$N_{B,2}$	$m_{P,3}$ [g]	$N_{B,2}$
Sand	1,021	1886	1,061	1968	1,268	2434
0-2 cm	1,005	36615	1,074	40409	1,021	38226
2-4 cm	1,038	2629	1,009	2638	1,000	2607
4-6 cm	1,149	1406	1,009	1317	1,058	1310
6-8 cm	1,045	1130	1,071	1165	1,057	1170
8-10 cm	1,008	911	1,078	934	1,081	936
10-13 cm	1,032	944	1,039	940	1,020	836
13-16 cm	1,118	914	1,079	848	1,079	895
16-20 cm	1,053	771	1,114	827	1,021	641
20-24 cm	1,030	568	1,037	597	1,006	602
24-28 cm	1,060	514	1,064	528	1,076	581
Untergrund	-	61	-	57	-	63

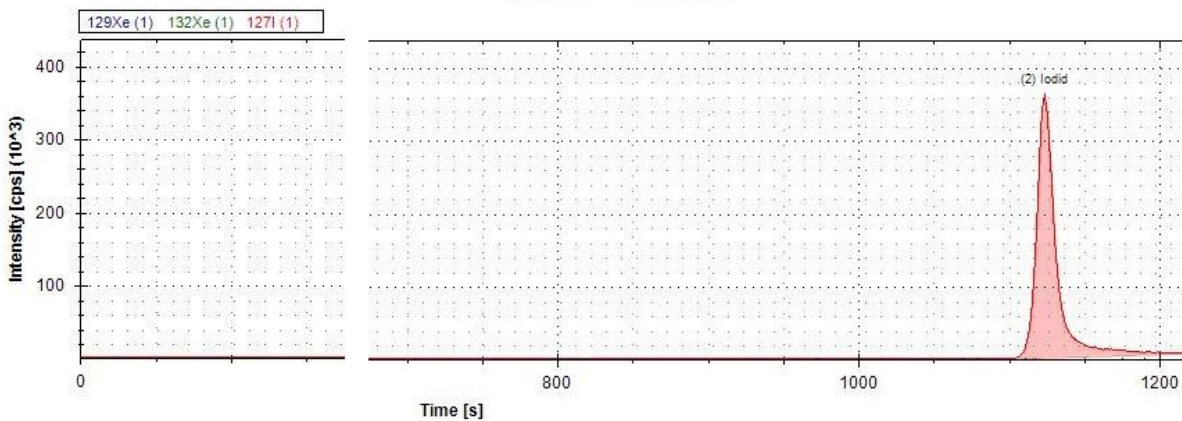


Abbildung 8.1: Spektrum der IC-ICP-MS-Messung von Porenwasser 1-2. Verdünnung: 1:100.

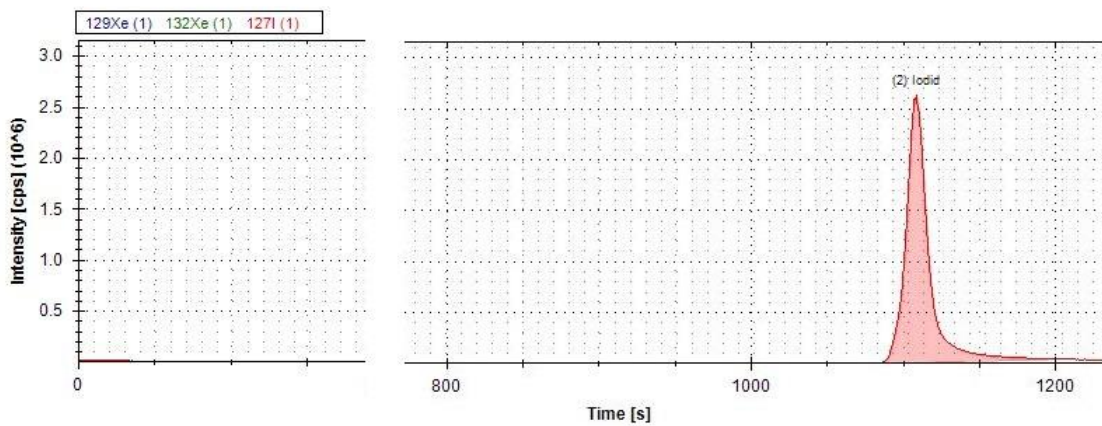


Abbildung 8.2: Spektrum der IC-ICP-MS-Messung von Porenwasser 1-3. Verdünnung: 1:20.

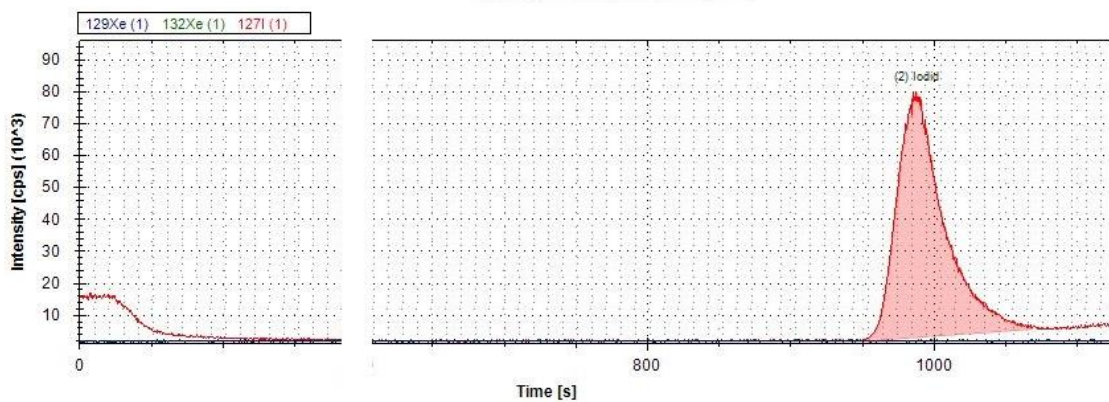


Abbildung 8.3: Spektrum der IC-ICP-MS-Messung von Porenwasser 1-4. Verdünnung: 1:500.

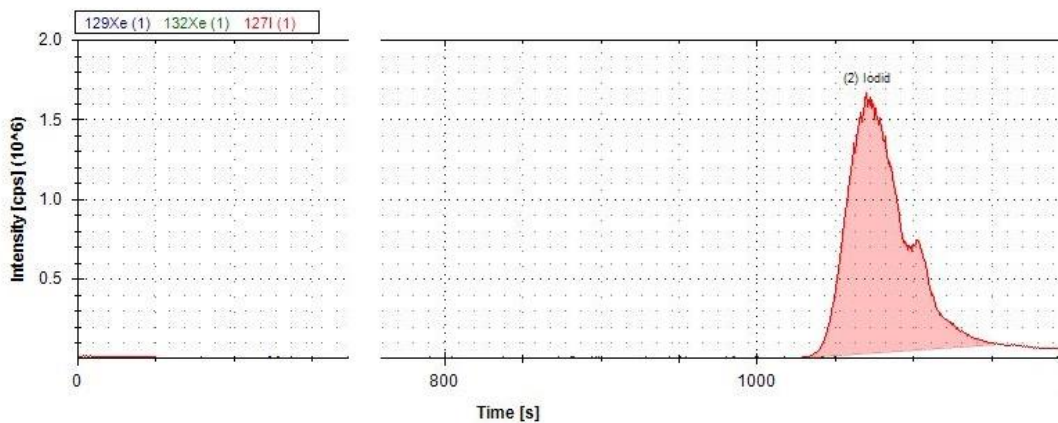


Abbildung 8.4: Spektrum der IC-ICP-MS-Messung von Porenwasser 1-5. Verdünnung: 1:100.

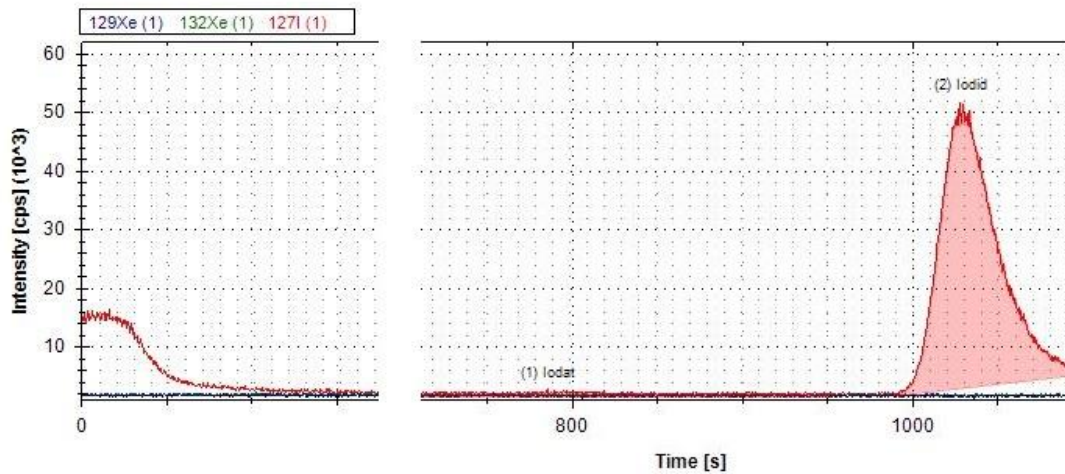


Abbildung 8.5: Spektrum der IC-ICP-MS-Messung von Porenwasser 1-6. Verdünnung: 1:100.

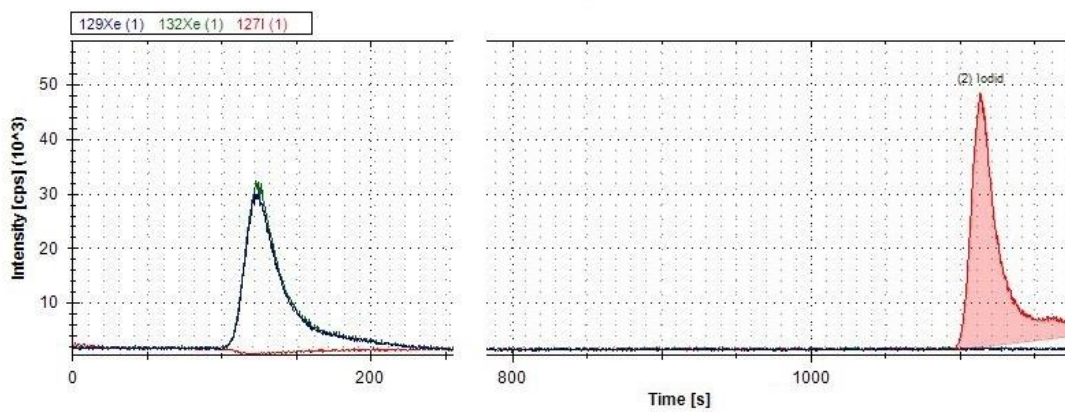


Abbildung 8.6: Spektrum der IC-ICP-MS-Messung des SBW. Verdünnung: 1:5000.

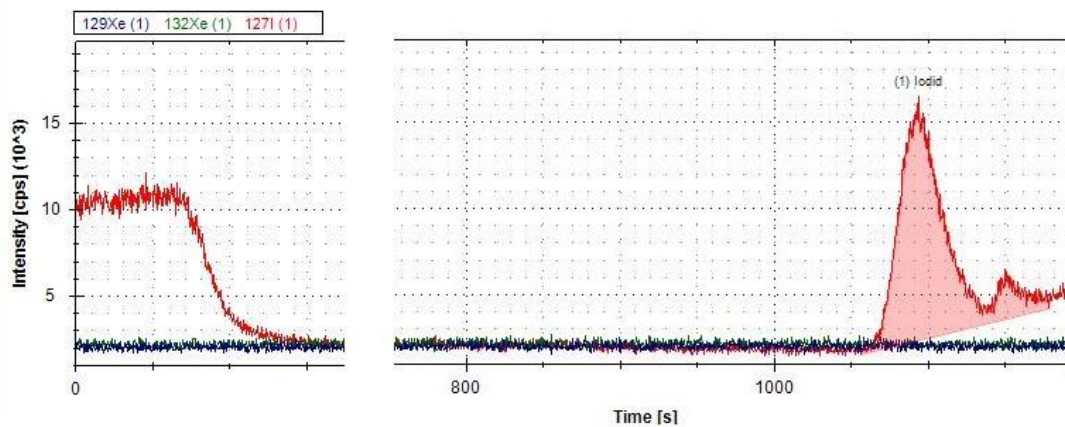


Abbildung 8.7: Spektrum der IC-ICP-MS-Messung von Porenwasser 2-11. Verdünnung: 1:20.

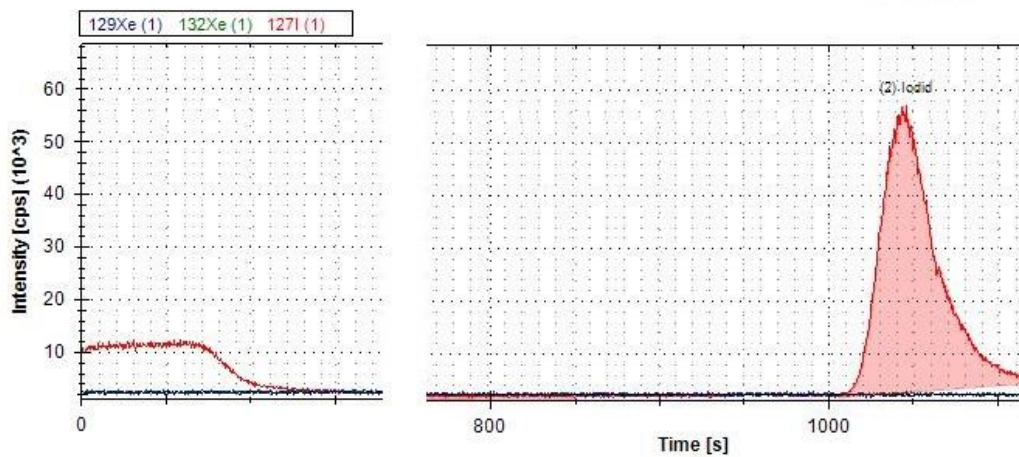


Abbildung 8.8: Spektrum der IC-ICP-MS-Messung von Porenwasser 2-15. Verdünnung: 1:250.

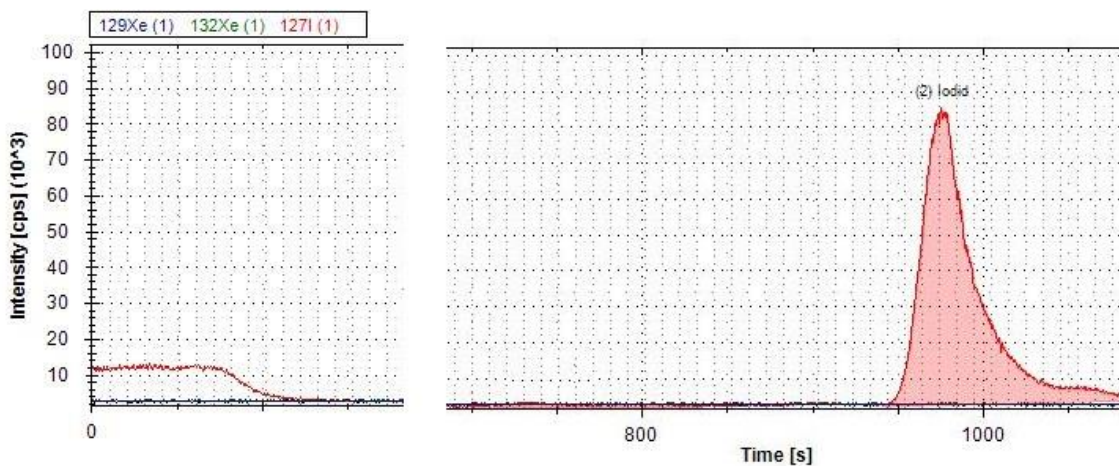


Abbildung 8.9: Spektrum der IC-ICP-MS-Messung von Porenwasser 2-17. Verdünnung: 1: 50.

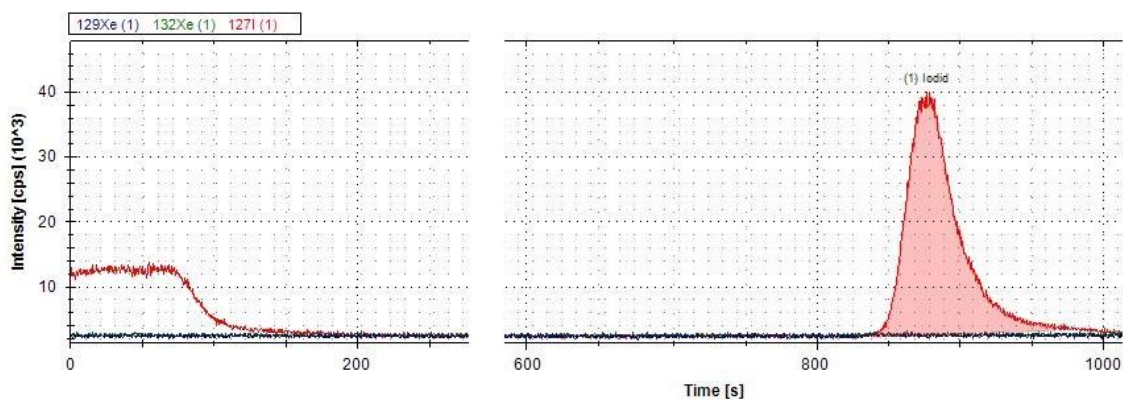


Abbildung 8.10: Spektrum der IC-ICP-MS-Messung von Porenwasser 2-21. Verdünnung: 1: 20.

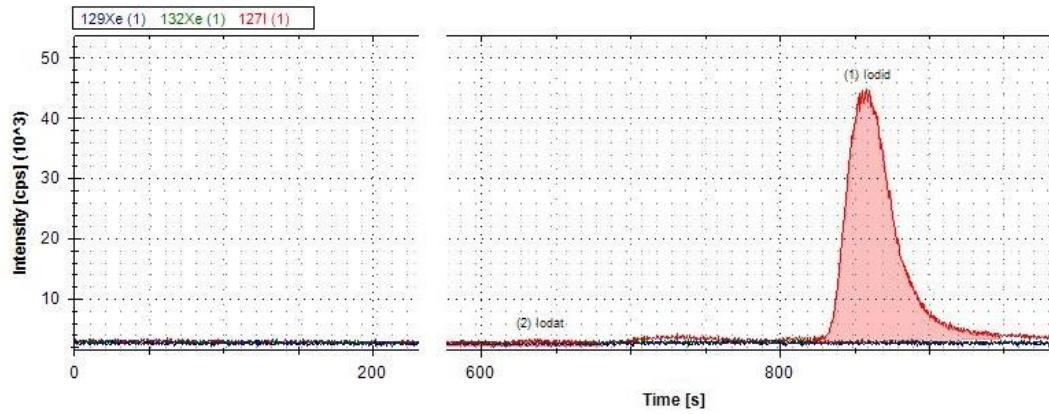


Abbildung 8.11: Spektrum der IC-ICP-MS-Messung von Porenwasser 2-25. Verdünnung: 1: 20.

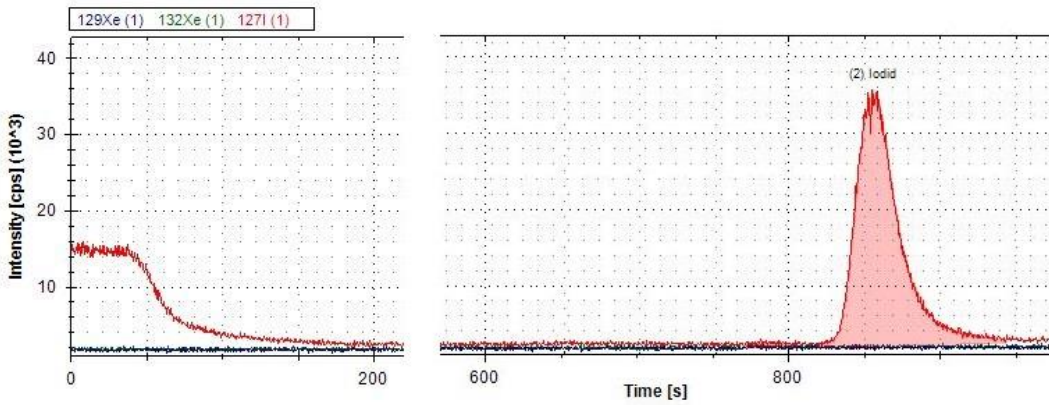


Abbildung 8.12: Spektrum der IC-ICP-MS-Messung von Porenwasser 2-26. Verdünnung: 1: 20.

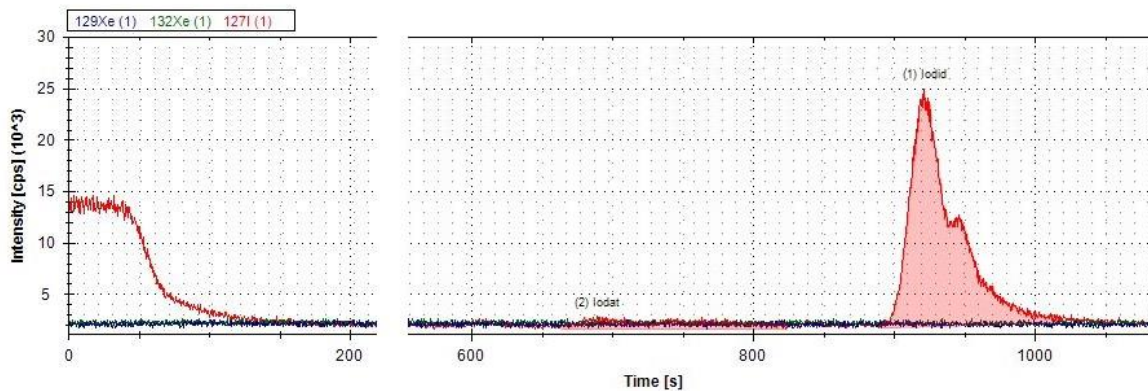


Abbildung 8.13: Spektrum der IC-ICP-MS-Messung von Porenwasser 2-28. Verdünnung: 1: 20.

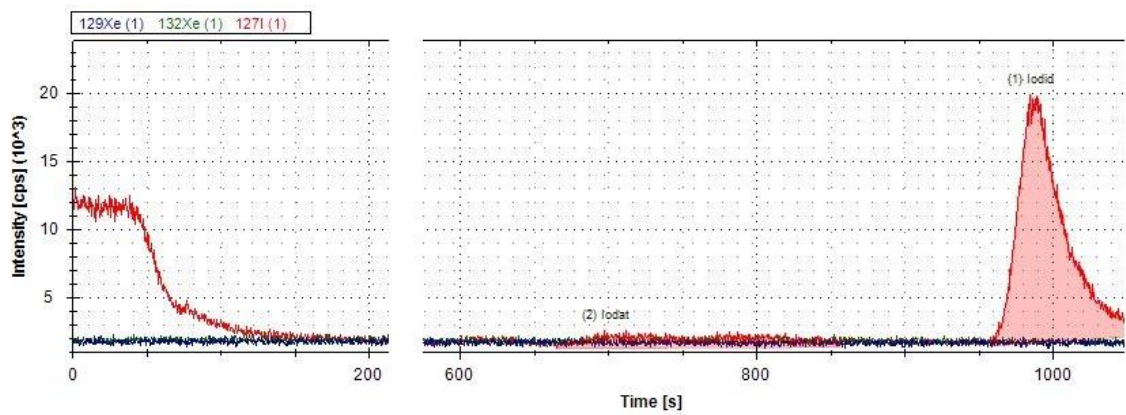


Abbildung 8.14: Spektrum der IC-ICP-MS-Messung von Porenwasser 2-30. Verdünnung: 1: 20.

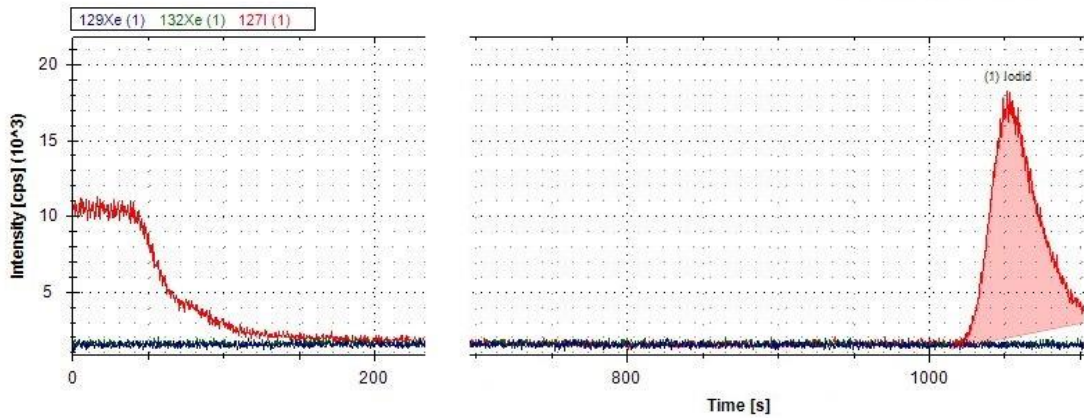


Abbildung 8.15: Spektrum der IC-ICP-MS-Messung von Porenwasser 2-31. Verdünnung: 1: 20.

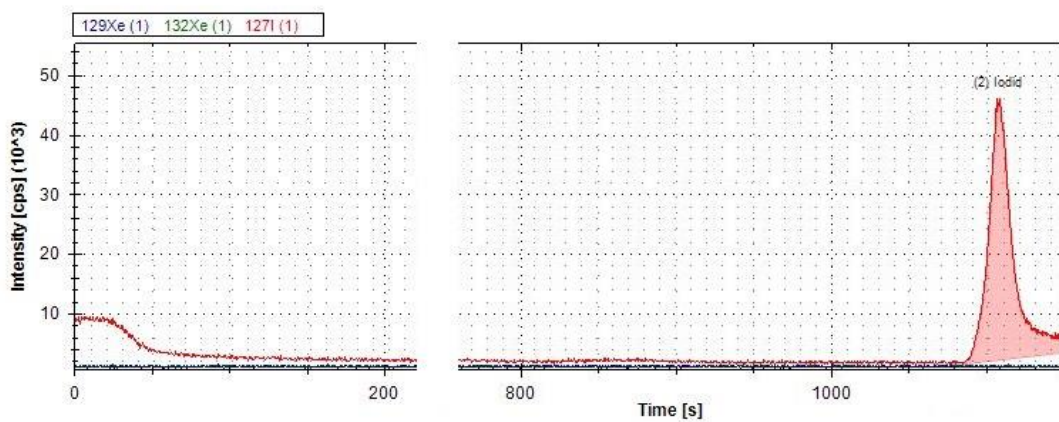


Abbildung 8.16: Spektrum der IC-ICP-MS-Messung von Porenwasser 2-33. Verdünnung: 1: 20.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Exemplarischer Aufbau der Bodenhorizonte, aufgebaut aus weitgehend unzersetztem, organischen Ausgangsmaterial (L), organischem Horizont (O), Oberboden aus vermischter mineralischer und organischer Substanz (A), mineralischem Unterboden (B) und unverwittertem Ausgangsgestein (C). [3]	11
Abbildung 2.2: Verwendeter Referenzboden RefeSol 01-A im getrockneten (links) und wassergesättigten Zustand (rechts).	12
Abbildung 2.3: Zerfallsschema von Tritium, Daten entstammen [7].	13
Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Durchbruchkurve, einer räumlichen, relativen Konzentrationsverteilung eines Tracers bei homogener Fließgeschwindigkeit zu den Zeitpunkten t_0 und t . [5]	15
Abbildung 2.5: Eh-pH-Diagramm von Iod. Der gestrichelte Bereich zeigt den in Böden typisch vorliegenden Redoxbereich. [11]	16
Abbildung 2.6: Zerfallsschema von I-125, Daten entstammen [7].	17
Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Streuprozesses beim Compton-Effekt. Das auftreffende Photon mit der Energie EP gibt Energie an das Elektron ab und wird mit verringerter Energie $E'P$ um den Winkel θ gestreut. [16]	18
Abbildung 2.8: Dominanzbereiche der drei wichtigsten Prozesse der Wechselwirkung von γ -Strahlung mit Materie in Abhängigkeit der Photonenenergie und Kernladungszahl Z des Absorbermaterials. Im Bereich niedriger Energie dominiert der Photoeffekt, bei hohen Energien die Paarbildung. Aus [17].	19
Abbildung 3.1: Energieübertragungswege innerhalb des Szintillatorcocktails.	22
Abbildung 3.2: Strukturen häufig verwendeter primärer und sekundärer Szintillatoren. [19].....	23
Abbildung 3.3: Beispielhafte Energiespektren von Tritium (gelb), Iod-125 (blau) und das kombinierte Energiespektrum beider Nuklide (rot). Das 1. Fenster reicht bis Kanalnummer 647, ab Kanalnummer 648 beginnt das 2. Fenster.	25
Abbildung 3.4: Kalibrationsgerade für I-125 im 2. Fenster.....	26
Abbildung 3.5: Kalibrationsgerade für I-125 im 1. Fenster.....	27
Abbildung 3.6: Quenchkalibration für die Messung von Säule „Iod-1“	28
Abbildung 3.7: Quenchkalibration für die Messung von Säule „Iod-2“ und den Tracerlösungen.	29
Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des Szintillationsmechanismus und der Bandstruktur eines dotierten, anorganischen Kristalls. Aus [17].....	30

Abbildung 3.9: Kalibrationsgerade des verwendeten NaI-Detektors für Messungen des Porenwassers, bei der die Nettozählrate r_N gegen die Iod-125-Aktivität A_{I-125} aufgetragen wurde.....	31
Abbildung 3.10: Kalibrationsgerade des verwendeten NaI-Detektor für Messungen des Bodens, bei der die Nettozählrate r_N gegen die Iod-125-Aktivität A_{I-125} aufgetragen wurde.....	32
Abbildung 3.11: Schematische Anordnung der Komponenten eines Massenspektrometers. Erstellt nach [22].....	33
Abbildung 4.1: Aufbau der Säulen. Synthetisches Bodenwasser wird aus Vorratsgefäßen (1) von der Pumpe (2) von unten nach oben durch die Säulen (3) gepumpt und in Sammelgefäßen (4) aufgefangen.....	36
Abbildung 4.2: Vorbereitung der Bodenproben zur Bestimmung des I-125-Gehalts. Links im leeren Zustand, in der Mitte im mit Boden befüllten Zustand und rechts im verschlossenen, messbereiten Zustand.....	40
Abbildung 5.1: Verlauf des pH-Wertes aufgetragen gegen das durchgelaufene Volumen des Porenwassers in Einheiten des Porenvolumens. Säule „Iod-1“ ist in blau, Säule „Iod-2“ in rot dargestellt.	41
Abbildung 5.2: Verlauf des Eh-Wertes gegen das Volumen des durchgeflossenen Porenwassers in Einheiten des Porenvolumens. Säule „Iod-1“ ist in blau, Säule „Iod-2“ in rot dargestellt.	42
Abbildung 5.3: Tritium-Durchbruchkurven, links ist Säule „Iod-1“, rechts Säule „Iod-2“ dargestellt.....	48
Abbildung 5.4: Iod-125-Durchbruchkurven, links ist Säule „Iod-1“, rechts Säule „Iod-2“ dargestellt.....	54
Abbildung 5.5: Verteilung des Iod-125 in den unterschiedlichen Bodenschichten, links von Säule „Iod-1“, rechts von Säule „Iod-2“.....	58
Abbildung 5.6: Spektrum der Messung des ersten Porenwassers von Säule „Iod-1“. Zuerst wird Iodat, dann Iodid eluiert. Probe unverdünnt.	60
Abbildung 6.1: Vergleich der erstellten Durchbruchkurven von Iod-125 (blau) und Tritium (rot). Links ist Säule „Iod-1“, rechts Säule „Iod-2“ dargestellt.....	63
Abbildung 8.1: Spektrum der IC-ICP-MS-Messung von Porenwasser 1-2. Verdünnung: 1:100.	78
Abbildung 8.2: Spektrum der IC-ICP-MS-Messung von Porenwasser 1-3. Verdünnung: 1:20.	79

Abbildung 8.3: Spektrum der IC-ICP-MS-Messung von Porenwasser 1-4. Verdünnung: 1:500.....	79
Abbildung 8.4: Spektrum der IC-ICP-MS-Messung von Porenwasser 1-5. Verdünnung: 1:100.....	79
Abbildung 8.5: Spektrum der IC-ICP-MS-Messung von Porenwasser 1-6. Verdünnung: 1:100.....	80
Abbildung 8.6: Spektrum der IC-ICP-MS-Messung des SBW. Verdünnung: 1:5000.	80
Abbildung 8.7: Spektrum der IC-ICP-MS-Messung von Porenwasser 2-11. Verdünnung: 1:20.....	80
Abbildung 8.8: Spektrum der IC-ICP-MS-Messung von Porenwasser 2-15. Verdünnung: 1:250.....	81
Abbildung 8.9: Spektrum der IC-ICP-MS-Messung von Porenwasser 2-17. Verdünnung: 1: 50.....	81
Abbildung 8.10: Spektrum der IC-ICP-MS-Messung von Porenwasser 2-21. Verdünnung: 1: 20.....	81
Abbildung 8.11: Spektrum der IC-ICP-MS-Messung von Porenwasser 2-25. Verdünnung: 1: 20.....	82
Abbildung 8.12: Spektrum der IC-ICP-MS-Messung von Porenwasser 2-26. Verdünnung: 1: 20.....	82
Abbildung 8.13: Spektrum der IC-ICP-MS-Messung von Porenwasser 2-28. Verdünnung: 1: 20.....	82
Abbildung 8.14: Spektrum der IC-ICP-MS-Messung von Porenwasser 2-30. Verdünnung: 1: 20.....	83
Abbildung 8.15: Spektrum der IC-ICP-MS-Messung von Porenwasser 2-31. Verdünnung: 1: 20.....	83
Abbildung 8.16: Spektrum der IC-ICP-MS-Messung von Porenwasser 2-33. Verdünnung: 1: 20.....	83

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Bodencharakteristika des verwendeten Referenzbodens RefeSol 01-A. Bestimmung durch das Institut für Radioökologie und Strahlenschutz (IRS).	12
Tabelle 3.1: Wellenlänge λ der von Szintillatoren emittierten Photonen sowie die zugehörige Quantenausbeute ϕ . [19]	23
Tabelle 4.1: Einwaage des Bodens, Wassergehalt, Dichte und Porenvolumen der verwendeten Säulen.	35
Tabelle 4.2: Zusammensetzung des synthetischen Bodenwassers nach BORS, ERTEN und MARTENS. [24]	36
Tabelle 5.1: Berechnete spezifische Tritiumaktivitäten der Tracerlösungen.	45
Tabelle 5.2: Berechnete spezifische Tritiumaktivitäten der Porenwasserproben von Säule „Iod-1“	46
Tabelle 5.3: Berechnete spezifische Tritiumaktivitäten der Porenwasserproben von Säule „Iod-2“	47
Tabelle 5.4: Masse eingesetzter Tracerlösung sowie berechnete Wiederfindungsraten des Tritiums.	49
Tabelle 5.5: Berechnete spezifische Iod-125-Aktivitäten zum Zeitpunkt der Tracerzugabe $a_{0,I-125}$ für Säule „Iod-1“. Durch fehlende Proben mit Mittelwert berechnete spezifische Aktivitäten sind in rot gekennzeichnet.	52
Tabelle 5.6: Berechnete spezifische Iod-125-Aktivitäten zum Zeitpunkt der Tracerzugabe $a_{0,I-125}$ für Säule „Iod-2“. Durch fehlende Proben mit Mittelwert berechnete spezifische Aktivitäten sind in rot gekennzeichnet.	53
Tabelle 5.7: Berechnete Wiederfindungsraten des Iod-125 im Porenwasser.....	54
Tabelle 5.8: Berechnete mittlere spezifische Iod-125-Aktivitäten der Bodenschichten von Säule „Iod-1“	56
Tabelle 5.9: Berechnete mittlere spezifische Iod-125-Aktivitäten der Bodenschichten von Säule „Iod-2“	57
Tabelle 5.10: Relative Anteile des Iod-125 pro Bodenschicht in Prozent.	58
Tabelle 5.11: Wiederfindungsraten des Iod-125 im Boden.	59
Tabelle 8.1: In der einwöchigen Vorlaufzeit gesammelte Daten für Säule „Iod-1“....	68
Tabelle 8.2: In der einwöchigen Vorlaufzeit gesammelte Daten für Säule „Iod-2“....	68
Tabelle 8.3: Massen des durchgeflossenen Porenwassers nach Tracerzugabe aller Säulen in g.....	69

Tabelle 8.4: Eingewogene Mengen des Porenwassers, sowie Leermasse der PE-vials zur Bestimmung der Tritiumaktivität im Porenwasser der Säule „Iod-1“.....	70
Tabelle 8.5: Eingewogene Massen des Porenwassers, sowie Leermasse der PE-vials zur Bestimmung der Tritiumaktivität im Porenwasser der Säule „Iod-2“.....	71
Tabelle 8.6: Eingewogene Massen und Aktivität der Iod-125-Standards für die Kalibration der 2-Fenster-Methode.....	71
Tabelle 8.7: Trockenmassen der einzelnen Bodenschichten beider Säulen nach beendeter Laufzeit in g.....	72
Tabelle 8.8: Eingesetzte Aktivitäten A der I-125-Kalibrationslösungen, die gemessenen Bruttoimpulsanzahlen NB im 1. und 2. Fenster, sowie die erhaltenen Nettozählraten rN . Das 1. Fenster reicht von Kanal 510 bis 647, das 2.von 648 bis 710. Die Messzeit pro Probe betrug 30 min, der Untergrund wurde für 20 h gemessen.....	72
Tabelle 8.9: Bruttoimpulsanzahlen NB der Porenwassermessung von Säule „Iod-1“, aufgeteilt nach den oben beschriebenen Fenstern. Die Messzeit der Proben betrug 30 min, die des Untergrundes 20 h.	73
Tabelle 8.10: Bruttoimpulsanzahlen NB der Porenwassermessung von Säule „Iod-2“ und der Tracerlösung (Verdünnung 1:10), aufgeteilt nach den oben beschriebenen Fenstern. Die Messzeit der Proben betrug 30 min, die des Untergrundes 20 h.	74
Tabelle 8.11: Bruttoimpulsanzahlen NB der Iod-125-Kalibrationsreihe des NaI-Detektors für die eingesetzten Aktivitäten AI -125. Die Messzeit tM betrug bei jeder Messung 300 s.....	75
Tabelle 8.12: Bruttoimpulsanzahlen NB sowie Messzeitpunkte der Messungen des NaI-Detektors für die Porenwasserproben von Säule „Iod-1“.....	75
Tabelle 8.13: Bruttoimpulsanzahlen NB sowie Messzeitpunkte der Messungen des NaI-Detektors für die Porenwasserproben von Säule „Iod-2“.....	76
Tabelle 8.14: Untergrundimpulsanzahlen $N_{\text{Untergrund}}$ für die jeweiligen Messtage der Porenwasserproben am NaI-Detektor.....	76
Tabelle 8.15: Bruttoimpulsanzahlen NB der Iod-125-Kalibrationsreihe mit Boden für die eingesetzten Aktivitäten AI 125 am NaI-Detektor. Die Messzeit tM betrug bei jeder Messung 300 s.....	77
Tabelle 8.16: Bruttoimpulsanzahlen NB der Triplettmessung und Einwaagen der Bodenschichten von Säule „Iod-1“. Die Messzeit tM betrug bei jeder Probe 300 s. .	77

Tabelle 8.17: Bruttoimpulsanzahlen NB der Triplettmessung der Bodenschichten von Säule „Iod-2“. Die Messzeit t_M betrug bei jeder Probe 300 s. 78