



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

Bachelorarbeit

Untersuchung der Radionuklidmigration in Säulen- und Lysimeterversuchen mit spektroskopischen und massenspektrometrischen Methoden

Vorgelegt von: Kirsten Schmidt

Matrikelnummer: 3227750

18. Dezember 2019

Erstprüfer: Prof. Dr. Clemens Walther

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe. Ich versichere, dass ich keine anderen als die angegebenen Quellen benutze und alle wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommenen Aussagen als solche gekennzeichnet habe und dass die eingereichte Arbeit weder vollständig noch in wesentlichen Teilen Gegenstand eines anderen Prüfungsverfahrens gewesen ist.

Hannover, den 18. Dezember 2019.

Kirsten Schmidt

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretischer Hintergrund	3
2.1. Boden	3
2.2. Endlagerrelevante Radionuklide	5
2.2.1. Iod	6
2.2.2. Technetium	8
3. Material und Methoden	11
3.1. Messgeräte	11
3.1.1. ICP-MS	11
3.1.2. NatriumIodid-Detektor	12
3.1.3. pH, Eh und Kohlenstoffgehalt-Messung	15
3.2. Verwendete Böden	16
3.3. Versuchsaufbau	16
3.4. Messung und Auswertung des inaktiven Porenwassers	19
3.5. Messung und Auswertungsmethoden der aktiven Proben	19
3.5.1. Technetium-Proben	19
3.5.2. Iod-Proben	19
3.6. Lysimeter	20
4. Ergebnisse und Diskussion	23
4.1. Ungetracerertes System	23
4.1.1. pH-Werte	23
4.1.2. Eh-Werte	25
4.1.3. DOC-Werte	28
4.2. Getracerertes System	32
4.2.1. Ergebnisse Technetium	32
4.2.2. Ergebnisse Iod	33
5. Zusammenfassung und Ausblick	37
Literatur	38
Abbildungsverzeichnis	40
Tabellenverzeichnis	42
A. Anhang	45

1. Einleitung

In dieser Arbeit wird im Rahmen des Verbundprojekts TransLARA (Transport- und Transferverhalten langlebiger Radionuklide entlang der kausalen Kette Grundwasser-Boden-Oberfläche-Pflanze unter der Berücksichtigung langfristiger klimatischer Veränderungen), das Migrationsverhalten der Radionuklide I-125 und Tc-99 in vier Referenzböden mit Hilfe von Säulenversuchen untersucht.

Ziel des Projektes TransLARA ist es, den Radionuklidtransport aus dem Grundwasser über den Boden in die Pflanzen näher zu untersuchen, um eine verbesserte Risikoabschätzung für Störfälle in einem potentiellen Endlager treffen zu können. In Anbetracht der Langzeitsicherheit sollen dabei auch mögliche klimatische Veränderungen mit berücksichtigt werden. Innerhalb dieses Vorhabens werden vier Referenzböden betrachtet. Diese stellen aktuelle landwirtschaftlich genutzte Bodentypen in Deutschland da, bzw. landwirtschaftlich genutzte Bodentypen wie sie sich unter potentiellen klimatischen Veränderungen entwickeln könnten.

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung des Radionuklidtransports im Boden. Dafür wird die Adsorption von Iod und Technetium in Säulenversuchen analysiert. Betrachtet werden I-129 und Tc-99, da sich diese aufgrund ihrer langen Halbwertszeit und hohen Mobilität als zwei der Schlüsselnuklide bei der Abschätzung der Langzeitsicherheit von Endlagern gezeigt haben [1]. Verschiedene Bodenparameter wie z.B. pH und Eh werden in regelmäßigen Abständen bestimmt, um die Abhängigkeit des Nuklidtransport von den äußeren Bedingungen näher charakterisieren zu können. Bisherige Studien zeigen vor allem einen engen Zusammenhang der Adsorption von Iod und Technetium und dem Anteil organischer Substanz [2–4]. Für die Speziation und damit auch die Mobilität wird aber auch ein direkter Zusammenhang mit pH- und Eh-Werten beobachtet [3, 5]. Es wurde zwar beobachtet, dass die in Laborversuchen erhaltenen Werte, auch aufgrund des Einflusses der Speziation und der Verweildauer im Boden auf die Mobilität, nicht direkt auf die Umwelt übertragbar sind, eine Vergleichbarkeit der Werte untereinander allerdings sehr wohl gegeben ist [2]. Daher wurden pH-, Eh-Werte und Anteile an gelöstem organischen Kohlenstoff des Porenwassers der vier Referenzböden zu verschiedenen Zeitpunkten bestimmt, um Anhaltspunkte für spätere Messungen und Modellierungen dieser Böden zu erhalten.

2. Theoretischer Hintergrund

2.1. Boden

Böden setzen sich aus mineralischen Bestandteilen, organischer Substanz, Wasser und Luft zusammen. Im Porenraum der Böden leben zahlreiche Mikroorganismen. Die Bodenentwicklung (Pedogenese), bei der Faktoren wie Zeit, Klima, Vegetation und der Mensch Einfluss auf das Ausgangsgestein nehmen, führt zur Ausprägung typischer Bodenhorizonte. Ein exemplarischer Aufbau der Bodenhorizonte ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Die

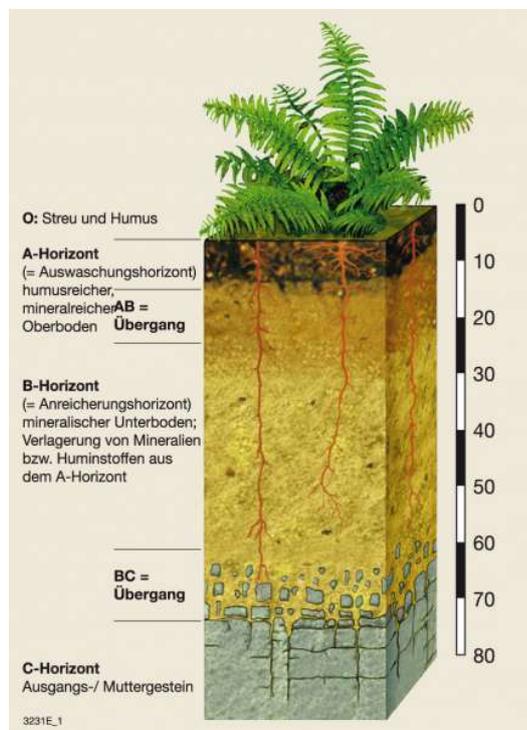


Abbildung 2.1.: Beispiel für die Horizontabfolge in einem Boden, bestehend aus Ausgangsgestein (C), mineralischem Unterboden (B), mineralreichem Boden (A) und der oberen Schicht aus Streu und Humus (O) [6].

verschiedenen Böden einer Landschaft sind eng mit dem Grund- und Bodenwasser verbunden. Die im Boden verwurzelten Pflanzen werden über diesen mit Wasser und Nährstoffen versorgt. Im Ökosystem übernehmen Böden wichtige Puffer-, Filter- und Speicherfunktionen. Nährstoffe und Schadstoffe werden gebunden und transformiert. Dies kann auch zu Anreicherungen potentiell toxischer Substanzen im Boden führen.

Für die Charakterisierung von Böden sind Farbe und Korngrößenverteilung erste wichtige Merkmale. Nach der Korngröße wird Boden dabei unter anderem in die Fraktionen

2. Theoretischer Hintergrund

Ton ($< 2 \mu\text{m}$), Schluff ($2 \mu\text{m} - 63 \mu\text{m}$) und Sand ($63 \mu\text{m} - 2 \text{mm}$) unterteilt. Daneben sind pH-Wert und der Gehalt organischer Substanzen zwei wichtige Kenngrößen, die verhältnismäßig einfach zu bestimmen sind.

Das System, das den Stofftransport im Boden beeinflusst, ist sehr komplex, da viele Prozesse gleichzeitig ablaufen, einander beeinflussen und von Umweltbedingungen wie Niederschlag und Temperatur abhängen. Sorptionsprozesse und Komplexbildung mit Bodenkomponenten, wie Tonmineralen und organischen Bestandteilen, spielen für die Mobilität von Radionukliden im Boden eine entscheidende Rolle. Kationenaustausch und spezifische Adsorption an Oberflächen sind entscheidend dafür, welche Ionen adsorbiert oder zurückgehalten werden. Ausschlaggebend für die Speziation der Nuklide und damit auch deren chemisches Verhalten sind dabei vor allem das Redoxpotential (Eh-Wert) und der pH-Wert im Boden. Zu beachten ist, dass Bodenparameter jahreszeitlich bedingten Schwankungen unterliegen können [7]. Für landwirtschaftlich genutzte Böden liegen die pH-Werte der Bodenlösung im Bereich von 4,8 bis 8,2 und innerhalb dieses Bereichs am häufigsten zwischen 5,6 bis 7,8 [7]. Typische Eh-Werte für Ackerböden liegen im Bereich von 100 mV bis 600 mV, können aber auch bis zu 800 mV erreichen [3]. Eine Übersicht über den typischen Eh-pH-Bereich in Böden ist in Abbildung 2.2 zu sehen. Der für die Mobilität

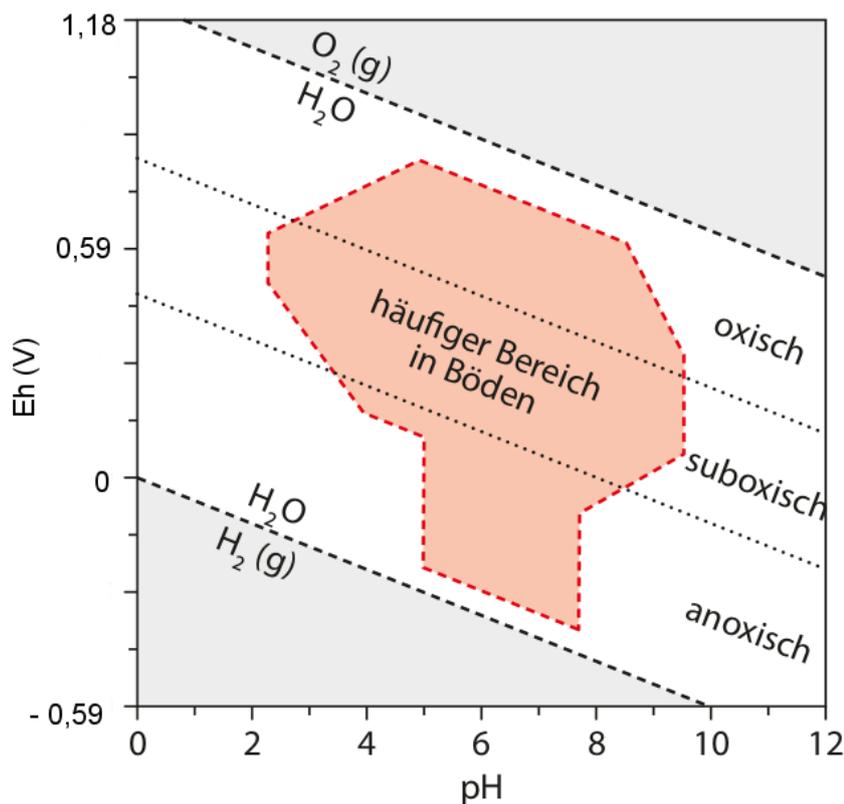


Abbildung 2.2.: Häufiger pH-Eh-Bereich in Böden (roter Bereich), dieser wird in einen oxischen, suboxischen und anoxischen Bereich unterteilt, nach [7].

wichtige Gehalt an gelöstem organischen Kohlenstoff (*dissolved organic carbon*, DOC) liegt bei Ackerböden normalerweise im Bereich von 5 mg L^{-1} bis 500 mg L^{-1} , am häufigsten sind Werte von 15 mg L^{-1} bis 50 mg L^{-1} [7].

2.2. Endlagerrelevante Radionuklide

Zur Ermittlung der Relevanz der verschiedenen Nuklide für die Betrachtung der Langzeitsicherheit eines Endlagers sind die Aspekte Halbwertszeit und Mobilität von herausragender Bedeutung. Neben den ursprünglichen Brennstoffen, wie U-238 und U-235, besteht der radioaktive Abfall vor allem aus den Spaltprodukten des Urans, sowie erbrüteten Transuranen (z.B. Pu-239, Np-237, Am-241). Während der ersten Jahre wird die Aktivität des Abfalls vor allem durch Cs-137 und Sr-90 verursacht. Aufgrund der geringen Halbwertszeit von ca. 30 Jahren spielen diese Nuklide allerdings bereits nach einigen hundert Jahren keine Rolle mehr [8]. Unter den Spaltprodukten geht die höchste Radiotoxizität im Fernfeld von den langlebigen Nukliden Tc-99 und I-129 aus. Wichtig sind diese beiden Nuklide insbesondere, weil sie eine hohe Mobilität in der Umwelt besitzen [9]. I-129 und Tc-99 sind damit zwei der Schlüsselnuklide bei der Betrachtung der Langzeitsicherheit von Endlagern [1, 10]. Die Radiotoxizität verschiedener Spaltprodukte ist in Abbildung 2.3 zu sehen.

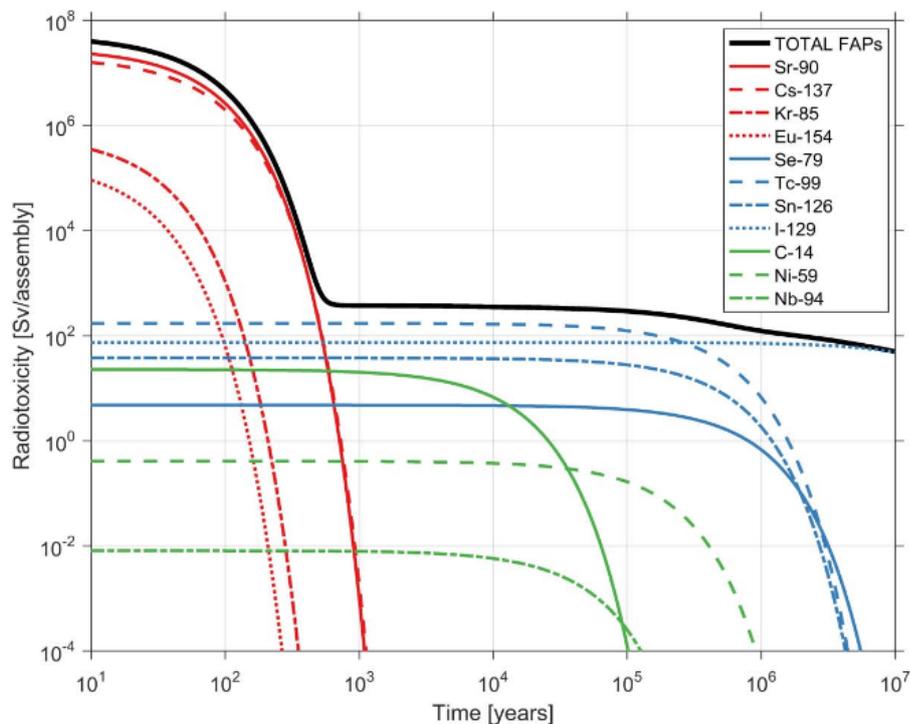


Abbildung 2.3.: Radiotoxizität verschiedener Spaltprodukte im Zeitverlauf, bezogen auf eine Refrenzanordnung belgischer abgebrannter Brennelemente aus Kernkraftwerken zur Energiegewinnung (Druckwasserreaktor, max. Anreicherung von U-235: 5 %, mittlerer Abbrand 44,88 GWd/tSM, 459 kg SM pro „assembly“). I-129 und Tc-99 besitzen mit über den längsten Zeitraum eine hohe Radiotoxizität [10].

2. Theoretischer Hintergrund

2.2.1. Iod

Iod ($Z=53$) ist ein Element aus der Gruppe der Halogene. Iod besitzt 37 bekannte Isotope, darunter ein einziges stabiles, das Iod-127. Weitere wichtige Iodisotope sind das mit einer Halbwertszeit von ca. 15,7 Millionen Jahren sehr langlebige I-129, sowie I-131 mit einer Halbwertszeit von 8 Tagen. I-131 ist vor allem aufgrund seiner hohen spezifischen Aktivität und dem damit verbundenen erhöhten Schilddrüsenkrebsrisiko relevant. I-129 ist das einzige natürlich vorkommende Radioisotop des Iods. Es zerfällt über β^- -Zerfall zu Xe-129.

In der Umwelt existiert der größte Teil an Iod in den Ozeanen [11]. Natürliche Iodvorkommen in Böden stammen vor allem aus Einträgen aus der Atmosphäre, menschlichen Einflüssen sowie in geringen Mengen aus der Verwitterung von Gesteinen [12]. Natürlicherweise wird I-129 durch Spontanspaltung von U-238, sowie Wechselwirkung kosmischer Strahlung mit Xenon in der Atmosphäre produziert. Anthropogenes I-129 in der Umwelt stammt zum größten Teil aus Wiederaufbereitungsanlagen und in geringeren Mengen aus Kernwaffentests. Große Mengen von Iod-129 entstehen bei der Spaltung von Uran in Kernkraftwerken, dort wird es zur Zeit allerdings in vernachlässigbaren Mengen in die Umwelt freigesetzt. Aufgrund seiner langen Halbwertszeit und der hohen Mobilität spielt I-129 allerdings eine wichtige Rolle bei der Betrachtung der Langzeitsicherheit bei der Lagerung radioaktiver Abfälle. [11]

Iod kommt in den Oxidationsstufen -I, 0, +I, +III, +IV und +VII vor. In der Umwelt liegt Iod natürlicherweise vor allem als Iodmolekül (I_2), Iodat (IO_3^-) und Iodid (I^-) vor. Die Speziation von Iod ist pH-Wert abhängig. In sauren Böden wird I^- in I_2 umgewandelt, das flüchtiger ist. Unter basischen Bodenbedingungen liegt Iod eher als Iodat vor [13]. Eine Übersicht über die pH und Eh abhängige Speziation von Iod in Böden ist in Abbildung 2.4 zu sehen. Das Verhalten von Iod in Böden ist eng verbunden mit dem Anteil organischer Substanzen. Mit erhöhtem Anteil organischer Bestandteile steigt die Immobilität des Iods. [3]

Für die Untersuchungen des Migrationsverhaltens von Iod wurde im Rahmen dieser Arbeit I-125 (Halbwertszeit 59,4 Tage) aufgrund der kürzeren Halbwertszeit verwendet. I-125 entsteht durch Elektroneneinfang aus dem synthetischen Xe-125. Und es zerfällt durch Elektroneneinfang zu einem angeregten Zustand von Te-125. Dieser angeregte Zustand zerfällt direkt über γ -Zerfall mit einer maximal Energie von 35 keV in den stabilen Grundzustand. Das Zerfallsschema von I-125 ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Aufgrund des Entstehungsprozesses und der relativ kurzen Halbwertszeit kommt I-125 natürlich praktisch nicht vor.

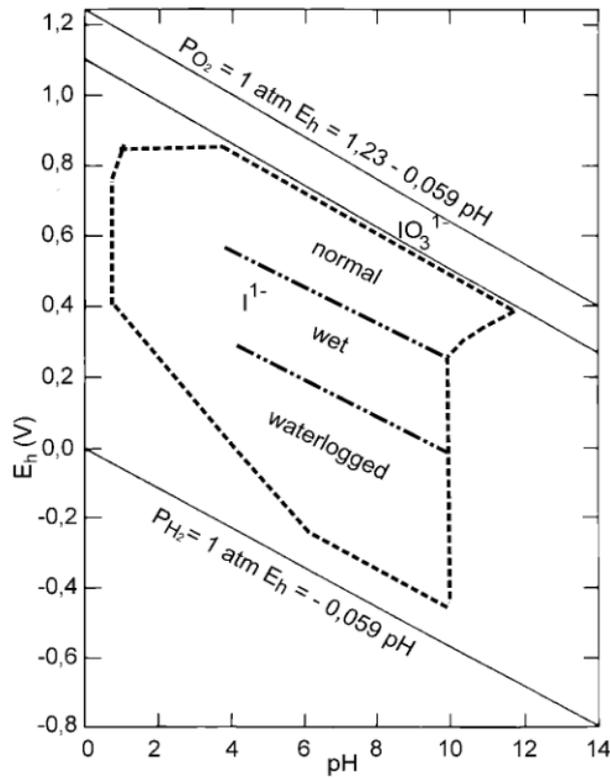


Abbildung 2.4.: Eh-pH Diagramm für Iod, im für Böden und Mikroorganismen möglichen Redox-Bereich (gestrichelter Bereich) [3].

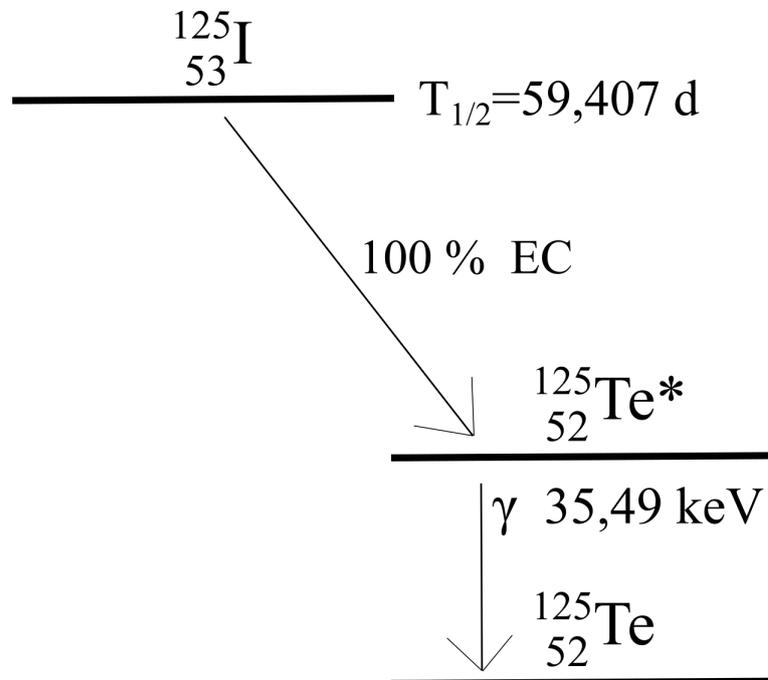


Abbildung 2.5.: Zerfallsschema von I-125.

2. Theoretischer Hintergrund

2.2.2. Technetium

Für das Übergangsmetall Technetium ($Z=43$) sind Isotope mit Massenzahlen zwischen 85 und 121 bekannt. Alle Isotope sind radioaktiv. Neben den vielen kurzlebigen Technetiumisotopen (Halbwertszeit $< 1\text{h}$ bis einige Tage) existieren 3 langlebige Technetiumisotope, Tc-99, Tc-97 und Tc-98. Aber nur das Tc-99 mit einer Halbwertszeit von ca. 211.000 Jahren, kommt in der Umwelt vor [14]. Tc-99 entsteht natürlicherweise durch Spontanspaltung von U-238, durch neutroneninduzierte Spaltung von U-235 oder bei der Reaktion kosmischer Strahlung mit Molybdän. Das so entstandene Technetium befindet sich allerdings überwiegend in der Erdkruste und nicht an der Erdoberfläche. Daher stammt fast das gesamte in der Umwelt verfügbare Technetium aus anthropogenen Quellen wie Kernwaffentests, Wiederaufbereitungsanlagen und Kernkraftwerken sowie aus medizinischen Anwendungen. [14] Tc-99 zerfällt über einen β^- - Zerfall mit einer Maximalenergie von 297,5 keV zu Ru-99. Ein Schema des Zerfalls ist in Abb. 2.6 zu sehen.

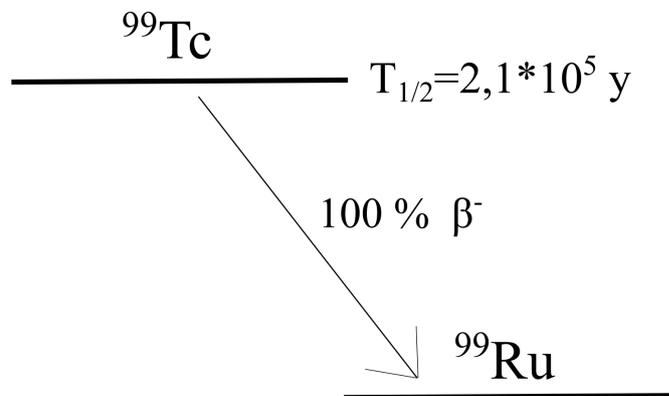


Abbildung 2.6.: Zerfallsschema von Tc-99.

Technetium kann in den Oxidationsstufen von -I bis +VII vorliegen. Die wichtigsten Oxidationsstufen sind +IV und +VII. Die Mobilität im Boden hängt dabei im wesentlichen vom Redox-Potential ab.[3] Eine Übersicht über die pH- und Eh-abhängige Speziation von Technetium zeigt Abbildung 2.7.

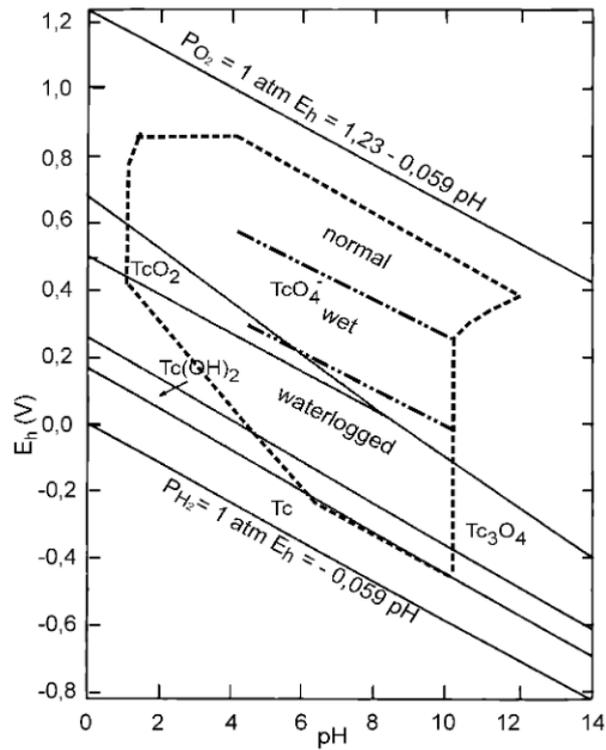


Abbildung 2.7.: Eh-pH-Diagramm für Technetium, im für Böden und Mikroorganismen möglichen Redox-Bereich (gestrichelter Bereich) [3].

In der Umwelt und damit auch in (aeroben) Böden liegt Technetium meist als Pertech-
netat(+VII) vor. Aufgrund der geringen Sorption von Pertech-
netat an Bodenpartikel ist Technetium im Boden sehr mobil [3, 14]. Durch Reduktion, beispiels-
weise durch Boden-
mikroorganismen, kann die Mobilität von Technetium beeinflusst werden, weshalb auch
der Technetiumtransport mit dem Gehalt des Bodens an organischer Substanz korreliert.
In reduzierenden Umgebungen liegt Technetium als Tc(+IV) vor und ist daher deutlich
immobiler [3, 15].

3. Material und Methoden

3.1. Messgeräte

Im folgenden werden die verwendeten Messgeräte und ihre Funktionsweise vorgestellt.

3.1.1. ICP-MS

Das Grundprinzip der Massenspektrometrie besteht darin, aus einer zu untersuchenden Probe Ionen zu erzeugen, die nach ihrem Masse-Ladungs-Verhältnis (m/z) getrennt werden. Dadurch ist es beispielsweise möglich, den Anteil eines Elements in einem Substanzgemisch zu bestimmen. Der grundsätzliche Aufbau besteht aus einer Ionenquelle, einem Massenanalysator und einem Detektor und ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

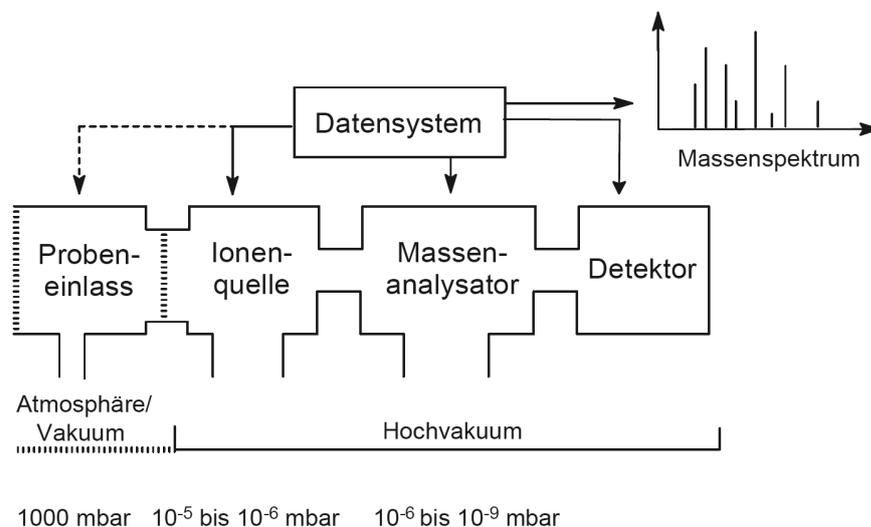


Abbildung 3.1.: Schematischer Aufbau eines Massenspektrometers, bestehend aus Ionenquelle, Massenanalysator und Detektor [16].

Die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (*inductively coupled plasma mass spectrometry*, ICP-MS) nutzt das Plasma, um die Probe zu ionisieren. Es werden dabei für die meisten Elemente Nachweisgrenzen im Bereich von ng/L erreicht. Der Ionisierungsprozess erfolgt in der ICP-MS mit Hilfe eines Argonplasmas. Durch einen Zündfunken wird das Argongas ionisiert. Über das fluktuierende Magnetfeld einer Spule wird anschließend eine Ionenbewegung erzeugt. Das Argongas wird auf diese Weise aufgeheizt und ein kontinuierlich strömendes Plasma wird erzeugt. Dabei können Temperaturen von bis zu 10 000 K erreicht werden. [16] Die Probe wird dann in der Plasmafackel verdampft, atomisiert und ionisiert. Flüssige Proben werden dazu vorher, mittels Nebulizer, vernebelt. Im Massenanalysator wird die Probe anschließend analysiert. In dem verwendeten Massenspektrometer erfolgt die Masse-Ladung-Trennung mit Hilfe eines Quadrupols.

3.1.2. Natriumiodid-Detektor

Nachweis von γ -Strahlung

Um γ -Strahlung detektieren zu können ist es entscheidend zu wissen, wie diese mit Materie wechselwirkt. Für Detektoren spielen dabei drei Prozesse eine Rolle, die im folgenden beschrieben werden, der Photoeffekt, der Compton-Effekt und die Paarbildung.

Beim Photoeffekt trifft ein Photon auf ein Atom und überträgt seine komplette Energie. Dadurch wird ein Elektron heraus gelöst (bzw. angeregt). Dieser Effekt tritt nur auf, wenn die Energie des Photons E_γ größer ist als die Bindungsenergie E_B des Elektrons. Die kinetische Energie des Elektrons entspricht danach der überschüssigen Energie:

$$E_{kin} = E_\gamma - E_B \quad [17].$$

Der Wirkungsquerschnitt hängt dabei von der Photonenenergie und der Ordnungszahl des wechselwirkenden Atoms ab. Durch die erhöhte Absorptionswahrscheinlichkeit, die auftritt wenn die Photonenenergie der Bindungsenergie entspricht, ergeben sich Absorptionskanten. Diese entstehen durch die unterschiedlichen Bindungsenergien der verschiedenen Schalen.

Bei dem Compton-Effekt handelt es sich, anders als beim Photoeffekt, nicht um einen Absorptions- sondern um einen Streuprozess. Ein Photon wird an einem freien oder quasi-freien (d.h. die Bindungsenergie ist deutlich niedriger als die Photonenenergie) Elektron gestreut. Der Prozess ist dabei als quasi-elastische Streuung zu verstehen und in Abbildung 3.2 dargestellt. Das Photon gibt einen Teil seiner Energie an das Elektron ab. Die Energie

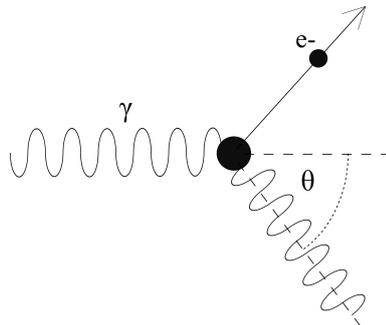


Abbildung 3.2.: Streuprozess beim Compton-Effekt. Ein Photon wird an einem Elektron gestreut und überträgt einen Teil seiner Energie. Das Photon wird dabei im Winkel Θ gestreut.

des Photons und damit die Wellenlänge des Lichts verschiebt sich dadurch. Das Rückstoßelektron erhält eine kinetische Energie. Der Streuwinkel sowie die kinetischen Energien des Photons und des Elektrons nach dem Stoß lassen sich über Energie- und Impulserhaltung bestimmen. Die Energie des gestreuten Photons ergibt sich damit zu

$$E'_\gamma = \frac{E_\gamma}{1 + \epsilon(1 - \cos \theta_\gamma)} \quad [17].$$

Die Rückstoßenergie des Elektrons kann auch in Detektoren nachgewiesen werden. Für die maximale Energie

$$E_{max} = E_\gamma \frac{2\epsilon}{1 + 2\epsilon}$$

führt dies im Spektrum zur Compton-Kante, die etwas unterhalb des Photopeaks liegt [17].

Unter Paarbildung wird die Umwandlung eines Photons in ein Elektron-Positron-Paar verstanden. Damit dieser Prozess stattfinden kann, muss die Energie des Photons den Schwellenwert von

$$E_\gamma = 2m_e c^2$$

überschreiten, da die Energieübetragung für Kerne fast immer vernachlässigbar ist. Für leichte Kerne findet der Paarbildungsprozess vor allem im Coulomb-Feld des Kerns statt [17].

Diese drei wichtigsten Prozesse der Wechselwirkung von γ -Strahlung mit Materie sind in unterschiedlichen Energiebereichen und bei unterschiedlichen Kernladungszahlen der Absorbermaterialien dominant. Eine Übersicht darüber, welcher der Effekte in welchem Bereich dominiert, ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Im Niedrigenergiebereich spielen hauptsächlich der Photoeffekt und der Compton-Effekt eine Rolle bei der Photonenabsorption. Erst oberhalb von 1 MeV wird auch die Paarbildung wichtig.

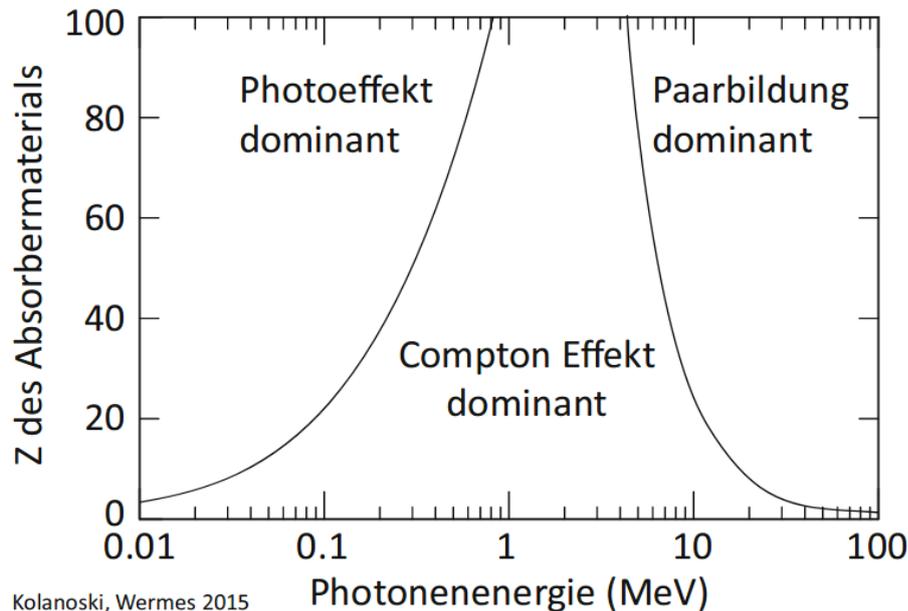


Abbildung 3.3.: Darstellung der Dominanzbereiche der wichtigsten Wechselwirkungsprozesse von γ -Strahlung mit Materie: Der Photoeffekt ist vor allem im niedrigen Energiebereich dominant, der Compton-Effekt im mittleren und die Paarbildung im hohen Energiebereich [17].

Natriumlodid-Detektor

Bei einem NaI-Detektor handelt es sich um einen Szintillationsdetektor zum Nachweis ionisierender Strahlung. Trifft ionisierende Strahlung auf den Natriumiodidkristall, wird eine energieabhängige Anzahl von Lichtblitzen ausgelöst. Das Prinzip beruht darauf, dass durch die Wechselwirkung von γ -Strahlung mit Materie (Photoeffekt, Compton-Effekt oder Paarbildung) erzeugte Elektronen abgebremst werden und dadurch die NaI-Atome ionisieren.

3. Material und Methoden

Die Erzeugung von Lumineszenz durch Absorption ionisierender Strahlung wird als Szintillation bezeichnet. Detektoren mit NaI-Kristallen haben eine hohe Lichtausbeute, besitzen dafür allerdings oft Abklingzeiten im Bereich von bis zu Millisekunden. [17]

Die Ursache für die mögliche Szintillation im NaI-Kristall liegt in der Bandstruktur anorganischer Kristalle. Die Elektronen befinden sich im Grundzustand komplett im Valenzband, sie können aber in das energetisch höher gelegene Leitungsband angeregt werden und anschließend wieder zurück rekombinieren. Bei diesem Bandübergang frei werdende Energie entspricht allerdings Wellenlängen außerhalb des sichtbaren Bereichs. Daher wird der Kristall mit Thallium dotiert. Dadurch entstehen sogenannte Lumineszenzzentren, mit Energieniveaus, die kleiner als die Bandlücke sind, und Strahlungsübergänge im sichtbaren Bereich haben. An den Lumineszenzzentren können die Elektronen nun in den Grundzustand rekombinieren und es entstehen Szintillationsphotonen die als Lichtblitze sichtbar sind. Der Mechanismus im NaI-Kristall ist in Abbildung 3.4 zu sehen. Das Licht trifft dann

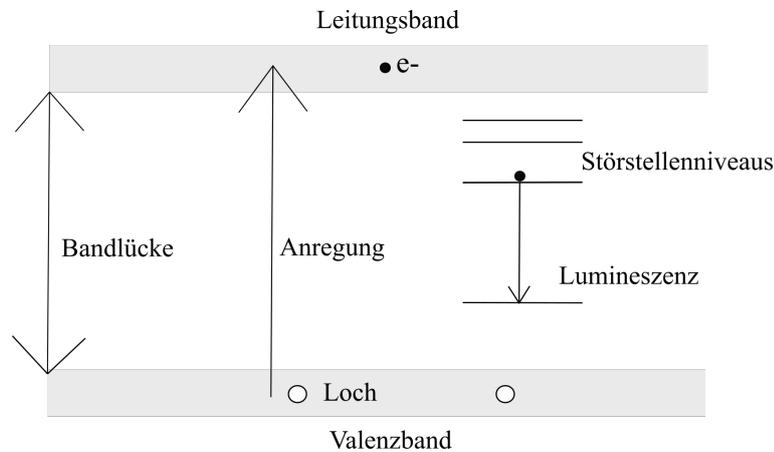


Abbildung 3.4.: Schematische Darstellung des Szintillationsmechanismus in einem NaI-Kristall. Elektronen werden in das Leitungsband angeregt und beim Rekombinieren entsteht Lumineszenz.

auf einen Photomultiplier. Im Photomultiplier werden durch den Photoeffekt Elektronen aus der Photokathode gelöst. Diese werden an den Dynoden vervielfacht und können anschließend als Strom an der Anode gemessen werden. Einen schematischen Aufbau eines Szintillationsdetektors zeigt Abbildung 3.5.

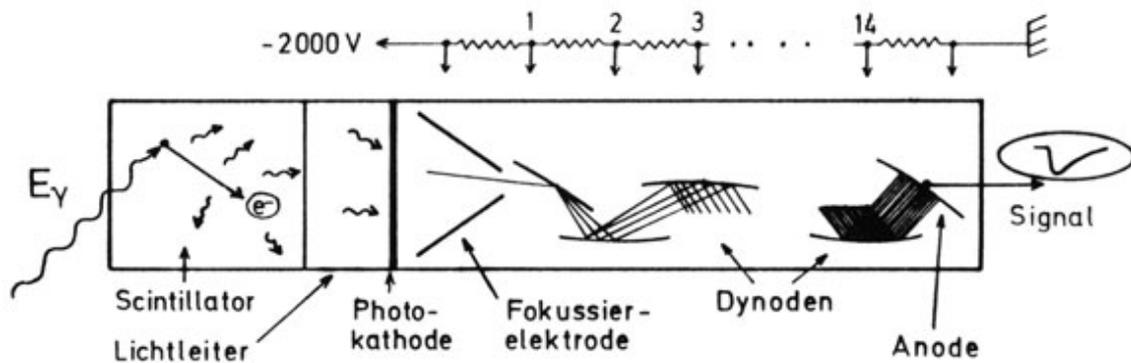


Abbildung 3.5.: Schematischer Aufbau eines Szintillationsdetektors, bestehend aus Scintillator, Photokathode, Dynoden und Anode [18].

In dem gemessenen Spektrum kann die durch Rekombination der durch den Photoeffekt heraus gelösten Elektronen frei gewordene Energie als charakteristischer Photopeak, mit der Energie des einfallenden Photons, beobachtet werden. Zu einem zweiten Escape-Peak kann es dabei kommen, wenn ein sekundäres Photon den Detektor verlässt. Die Energieauflösung von Szintillationsdetektoren ist, im Vergleich zu Halbleiterdetektoren, nur mäßig gut, sie sind daher eher für die Mengenbestimmung bei bereits bekanntem Nuklid geeignet.

3.1.3. pH, Eh und Kohlenstoffgehalt-Messung

Der pH-Wert, der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität, wird mit einem pH-Messgerät gemessen. Verwendet wurde ein Tischmessgerät der Firma Thermo Fisher Scientific mit einer pH-Mikrokompositionselektrode.

Der pH-Wert wird von Redoxprozessen beeinflusst, da an vielen Redoxreaktionen Protonen beteiligt sind. Als eine Redoxreaktion wird eine Reaktion bezeichnet, bei der Elektronen zwischen den Reaktionspartnern ausgetauscht werden. Die Aufnahme von Elektronen wird als Reduktion, die Abgabe als Oxidation, bezeichnet. Das Redoxpotential (oder Redox-Spannung) beschreibt das Verhältnis reduzierter und oxidiertes Spezies und wird relativ zu einer Bezugslektrode gemessen. Als Eh-Wert wird das Redoxpotential relativ zur Standardwasserstoffelektrode unter Standardbedingungen bezeichnet. Ein hoher Eh-Wert entspricht einer starken Oxidationskraft im Redox-System. Aus messtechnischen Gründen wird in den meisten und auch dem hier verwendeten Gerät eine Silber/Silberchlorid-Elektrode als Bezugslektrode genutzt und dieser Wert zu dem Eh-Wert umgerechnet. Bei dem verwendeten Gerät handelt es sich um ein Tischmessgerät mit Redox-Elektrode von Thermo Fisher Scientific.

Über die Messung des Gehalts an gelöstem organischen Kohlenstoff wird häufig die Gesamtheit der gelösten organischen Substanz angegeben. Unter gelöst wird im Allgemeinen der Stoffanteil der 0,45- μm -Membranfilter passiert verstanden [7]. Der DOC-Gehalt wurde mit Hilfe des vario TOC select von Elementar Analysensysteme GmbH bestimmt. Der gelöste und gebundene Kohlenstoff wird bei hohen Temperaturen zu CO_2 oxidiert. Die Kohlenstoffdioxidkonzentration kann nun mittels nichtdispersiver Infrarotspektrometrie (NDIR), über das Ausmaß der Absorption bestimmter Wellenlängen im Infrarot-Bereich bestimmt werden. Der so erhaltene Wert ist der gesamte Kohlenstoffgehalt der Probe (*total organic carbon*, TOC). Es werden dabei Nachweisgrenzen im ppb Bereich erreicht. Um nicht den

3. Material und Methoden

TOC-Gehalt, sondern den DOC-Gehalt zu erhalten, kann die Probe vor der Messung angesäuert werden und der anorganische Kohlenstoff somit über die Umwandlung in CO₂ vor der Messung entfernt werden.

3.2. Verwendete Böden

Bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Böden handelt es sich um die vier Referenzböden RefeSol 01-A, 02-A, 03-G und 04-A des Fraunhofer-Instituts für Molekularbiologie und angewandte Oekologie (IME). Die Bezeichnungen A und G stehen dabei für die Nutzung der Böden als Acker(A) bzw. Grünland(G). Der verwendete Boden stammt aus dem Oberboden (0 cm bis 30 cm) der Flächen. Die vier Böden sind repräsentativ für landwirtschaftlich genutzte Böden in Deutschland. [19]

Bei RefeSol 01A handelt es sich um Braunerde, die aus schwach lehmigem Sand besteht und einen geringen Anteil an organischen Substanzen enthält. RefeSol 02A besteht aus tonigem Schluff, hat ebenfalls einen geringen Humusanteil und ist schwach sauer. RefeSol 03G ist ein schluffiger Lehm, hat einen höheren Gehalt an organischer Substanz und ist mittel sauer. RefeSol 04A ist ein sandigerer Boden und ähnelt im pH-Wert RefeSol 03G und hat einen eher hohen Anteil an organischem Material.

Eine Übersicht der Eigenschaften der vier Referenzböden ist Tabelle 3.1 zu entnehmen. In dem Projekt TransLARA sollen auch mögliche klimatische Veränderungen berücksichtigt werden. RefeSol 01A und RefeSol 03G stehen exemplarisch für aktuelle Bodensituationen in Deutschland. RefeSol 04A repräsentiert eine mögliche Veränderung zu einem feucht-kühlen Klima. RefeSol 02A steht dagegen für eine warm-feuchte klimatische Entwicklung.

Tabelle 3.1.: Bodencharakterisierung der RefeSol 1-4, Analyse durch IRS

	RefeSol 01A	RefeSol 02A	RefeSol 03G	RefeSol 04A
Ton [%]	4,5	14,6	20,5	5,6
Schluff [%]	20,7	79,3	52,6	10,6
Sand [%]	74,8	6,2	26,8	83,8
C _{org} [%]	0,98	1,04	4,22	2,93
pH _{CaCl₂}	5,8	6,3	5,9	5,3
KAK _{eff} [mmol/kg]	39,1	113,6	132,3	45,6

3.3. Versuchsaufbau

Für die Versuche wurden Plexiglas-Säulen, mit einem Durchmesser von 5 cm und einer Füllhöhe von 28 cm verwendet. Um eine Adsorption des Iodtracers an der Säulewandung zu vermeiden und nur die Interaktion mit dem Boden zu erhalten, wurden die Säulen vor dem Befüllen in Kaliumiodid-Lösung mit einer Konzentration von 10⁻³ mol L⁻¹ eingelegt. Die vier Referenzböden wurden in einzelne Portionen abgewogen, in die Säulen gefüllt und mit einem Stempel verdichtet. Durch das schichtweise Einfüllen des Bodens in 2 cm Abschnitten wurde eine weitgehend gleichmäßige Verdichtung ermöglicht. Um eine bessere Verbindung der einzelnen Schichten zu gewährleisten, wurde der Boden nach dem Verdichten jeweils aufgeraut. Da sich die Böden unterschiedlich gut komprimieren lassen und unterschiedliche Wassergehalte aufwiesen, ergeben sich unterschiedliche Mengen für die

verwendeten Böden. Je nach Säule variierte dadurch die verwendete Gesamtmenge eines Bodens und das daraus resultierende Porenvolumen etwas. Eine Übersicht zur Spannweite von Dichte und Porenvolumen für die verwendeten Böden ist in Tabelle 3.2 zu sehen.

Tabelle 3.2.: Wertebereiche der verwendeten Bodenmengen, Dichten und Porenvolumen für die verwendeten Böden

RefeSol	Einwaage [g]	Dichte [g cm^{-3}]	Porenvolumen [cm^3]
01A	912 - 941	1,55 - 1,61	208 - 228
02A	826 - 848	1,38 - 1,40	259 - 261
03G	746 - 776	1,13 - 1,20	300 - 315
04A	854 - 875	1,45 - 1,50	238 - 249

Für die Säulenversuche wurde synthetisches Bodenwasser nach Bors, Erten und Martens verwendet [20]. Die Zusammensetzung ist Tabelle 3.3 zu entnehmen.

Tabelle 3.3.: Zusammensetzung des synthetischen Bodenwassers

Ion	Konzentration mg l^{-1}
Na^+	148.7
K^+	95.8
Ca^{2+}	274.5
Mg^{2+}	44.0
Cl^-	46.4
NO_3^-	553.0
SO_4^{2-}	173.9
pH	6.1
Eh	610 ± 60

Das Bodenwasser wurde mit einer Pumpgeschwindigkeit von ca. $34 \mu\text{L min}^{-1}$ von unten nach oben durch die Säulen gepumpt. Die Säulen wurden dementsprechend von unten aus dem Vorratsgefäß aufgesättigt. Das durch den Boden gelaufene Porenwasser wurde für jede Säule wieder aufgefangen. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.6 dargestellt.

3. Material und Methoden



Abbildung 3.6.: Aufbau der Säulenversuche - das Bodenwasser wird von unten durch die Säulen gepumpt und nach Durchlauf in Gefäßen gesammelt.

Für eine Vorlaufzeit von sieben Tagen, dies entspricht etwa einem durchgelaufenen Porenvolumen, wurden die Säulen mit inaktivem synthetischen Bodenwasser betrieben, bevor für weitere sieben Tage Laufzeit Tracer zu dem Bodenwasser hinzugefügt wurde. Anschließend wurden die Säulen für weitere sieben Tage erneut nur mit inaktivem Bodenwasser betrieben.

Während der einwöchigen Vorlaufzeit ohne Aktivität wurde das Porenwasser täglich hinsichtlich pH, Eh und DOC untersucht. Die durchgelaufene Menge wurde bestimmt, da diese je nach Boden und Säule variieren kann. Das Volumen beträgt am Tag in etwa 50 mL. Nach einer Woche wurde Tracer zu dem Bodenwasser hinzugefügt. Jeder der vier RefeSols wurde einmal mit I-125 und einmal mit Tc-99 getracert. Dabei wurden für RefeSol 02A und 03G 550 Bq mL^{-1} I-125 zum Tracern verwendet und für RefeSol 04A und 01A 275 Bq mL^{-1} . Das I-125, vorliegend als I^- in NaOH-Lösung, wurde dafür mit dem synthetischen Bodenwasser und $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ Kaliumiodid-Lösung vermischt. Für Technetium wurde bei allen vier Böden 25 Bq mL^{-1} in Form von Pertechetat verwendet. Um die Messgeräte nicht zu kontaminieren, wurden während der aktiven Phase keine Messungen des pH-Werts, Eh-Werts oder des DOC Gehalts vorgenommen. Um trotzdem abschätzen zu können wie sich die pH, Eh und DOC Werte entwickeln, wurden mit allen vier Böden zusätzliche Versuche mit Testsäulen mit einer Laufzeit von drei Wochen durchgeführt, die aber nicht getracert wurden. Bei diesen Säulen wurde über den gesamten Zeitraum regelmäßig der pH-Wert, Eh-Wert und DOC Gehalt des Porenwassers bestimmt. Außerdem

wird durch die größere Datenmenge, die für den Beginn der Versuchslaufzeit erhoben wird, eine Abschätzung möglich, inwieweit sich pH-, Eh- und DOC-Werte für Säulen mit dem selben Boden unterscheiden oder reproduzieren lassen.

3.4. Messung und Auswertung des inaktiven Porenwassers

Für die pH- und Eh-Messungen wurde ein Teil des im Laufe eines Tages aufgefangenen Porenwassers abgefüllt und mit einem zuvor kalibrierten pH/Eh-Messgerät gemessen.

Für die DOC Bestimmung wurde ein Teil der Probe mit 0,45 µm Filter gefiltert, um nur den Anteil gelöster organischer Substanz zu erhalten. Um anorganischen Kohlenstoff auszutreiben, wurden die Proben anschließend mittels 50 µl konzentrierter HCl (37%) angesäuert und für die Messung auf 1:10 verdünnt. Als Standard wurden Proben mit 10 mg l⁻¹ und 50 mg l⁻¹ Kohlenstoff verwendet.

3.5. Messung und Auswertungsmethoden der aktiven Proben

Nach dem Ende der Durchlaufzeit wurden die (getracerten) Säulen eingefroren, um das Bodenmaterial besser von der Säule trennen zu können. Zur Auswertung wurde der gefrorene Boden aus der Säule herausgedrückt und dabei in verschiedene Schichten aufgeteilt. Es wurden jeweils zehn Bodenproben aus unterschiedlichen Tiefen der Säule erhalten. Der untere Teil von 0 cm bis 10 cm wurde in 2 cm dicke Schichten aufgeteilt, der zweite Teil von 10 cm bis 16 cm wurde in 3 cm dicke Schichten und der dritte Teil von 20 cm bis 28 cm wurde in 4 cm dicke Schichten aufgeteilt, da im unteren Bereich eine höhere Aktivität erwartet wurde. Zu beachten ist dabei, dass die Schichtdicken Angaben nur ungefähre Werte darstellen und es aufgrund von Vermischungen zwischen den Schichten und Schwierigkeiten beim Schneiden der Schichten, aufgrund der Konsistenz, zu Ungenauigkeiten kommen kann.

3.5.1. Technetium-Proben

Die mit Tc-99 getracerten Bodenproben wurden nach dem Auftrennen der Säulen einen Tag im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet. Mit 10 ml HNO₃(3M) und 1000 µl Rhenium (1ppm) als Ausbeutetracer wurde anschließend mit 0,6 g der Probe ein Aufschluss für eine Stunde bei 160 °C in der Mikrowelle durchgeführt. Als Nächstes wurden die Proben eingedampft, in 10 ml HNO₃(1M) aufgenommen und filtriert. Für die chemische Trennung wurden TEVA-Säulen verwendet. Hierbei handelt es sich um Kationenaustauschharz der Firma Eichrom Technologies Inc. Dazu wurde die gesamte Probe mit HNO₃(1M) durch die TEVA-Säule gegeben. Mit 20 mL HNO₃(8M) wurde im Anschluss das Technetium von der Säule gespült. Die so erhaltene Technetium-Probe wurde mit der ICP-MS gemessen, dabei erfolgte für jede Probe eine fünfmalige Messung. Auch die Wiederfindungsrate des Rheniums wurde mit Hilfe der ICP-MS bestimmt. Für die Kalibrationen wurden Standardreihen mit bekannter Aktivität verwendet.

3.5.2. Iod-Proben

Für die Aufbereitung der Iod-getracerten Bodenproben wurde der Boden zunächst einige Tage an der Luft getrocknet. Anschließend wurde aus jeder Probe 1 g entnommen, mög-

3. Material und Methoden

lichst gleichmäßig auf einem Aktivkohlefilter in einer Petrischale verteilt, und mit 1 mL Wasser angefeuchtet, um Staubbildung zu vermeiden. Auf diese Art wurden aus jeder Bodenschicht drei Proben hergestellt, um mögliche Schwankungen und Einwaagefehler auszugleichen. Die so vorbereiteten Proben wurden mit einem NaI-Detektor gemessen, mit Messzeiten je nach erwarteter Aktivität zwischen 60 s bis 300 s. Für die Kalibration wurde mittels Top-Down-Verfahren eine Standardreihe zur Messung der Bodenproben erstellt. Das aktive Porenwasser wurde ebenfalls mit dem NaI-Detektor gemessen. Dazu wurde jeweils 1 mL der Probe entnommen, auf zwei Aktivkohlefilter pipettiert und für 300 s gemessen. Für diese Messung wurde eine Standardreihe aus Messungen von Lösungen mit bekannter Aktivität verwendet. Die Kalibrationsreihen befinden sich im Anhang in den Abbildungen A.1 und A.2.

3.6. Lysimeter

Ein Lysimeter ist ein Zylinder, der mit Boden gefüllt ist. Diese Bodenprobe kann sowohl dem Freiland entnommener, ungestörter Boden, als auch homogenisiertes Material wie die RefeSols sein. Bei Laborlysimetern steht die Bodensäule auf einer porösen Platte, durch die sowohl an der Oberfläche aufgegebene Lösung abfließen, als auch Lösung von der Unterseite zugeführt werden kann. Die Einstellung des Wasserspiegels beim Aufsättigen der Lysimeter von unten kann z.B. über Mariotte'sche Flaschen erfolgen.

Bei einer Mariotte'schen Flasche handelt es sich um eine luftdicht verschlossene Flasche, in die von oben ein Glasrohr eingelassen ist. Am unteren Ende der Flasche befindet sich ein Auslauf, über den in der Flasche befindliche Flüssigkeit mit einer gleichmäßigen Fließgeschwindigkeit herausgelassen werden kann. Der Wasserstand im Lysimeter stellt sich aufgrund des Druckausgleichs mit der Atmosphäre auf Höhe der Unterseite des Glasrohrs ein und lässt sich so regeln. Über Verdunstung wird ein Wasserfluss von unten nach oben im Lysimeter erreicht.

Anders als bei den in dieser Arbeit durchgeführten Säulenversuchen, sind bei Lysimetern auch in-situ-Messungen von pH und Eh im Boden möglich. Diese erfolgen über pH- und Redoxsonden, die seitlich in verschiedenen Tiefen in den Boden eingebracht werden können. Über Tensiometer kann analog die Wasserspannung an verschiedenen Stellen im Boden bestimmt werden. Um das Porenwasser gesondert untersuchen zu können, kann dieses mittels Saugsonden aus dem Boden entnommen werden. Eine Darstellung eines noch unbefüllten Lysimeters mit pH-Sonden und Beregnungsplatte zur Bewässerung von oben ist Abbildung 3.7 zu entnehmen.



Abbildung 3.7.: Aufbau eines Lysimeters der Firma ecoTech, ausgestattet mit einer Beregnungsplatte und eingebauten pH-Sonden [21].

Im Rahmen dieser Arbeit konnten die Lysimeterversuche aufgebaut, aber aufgrund von Verzögerungen wegen technischer Schwierigkeiten leider nicht mehr durchgeführt werden.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Ungetracertes System

Im ungetracerten System wurden pH-, Eh- und DOC-Werte im Porenwasser täglich bestimmt.

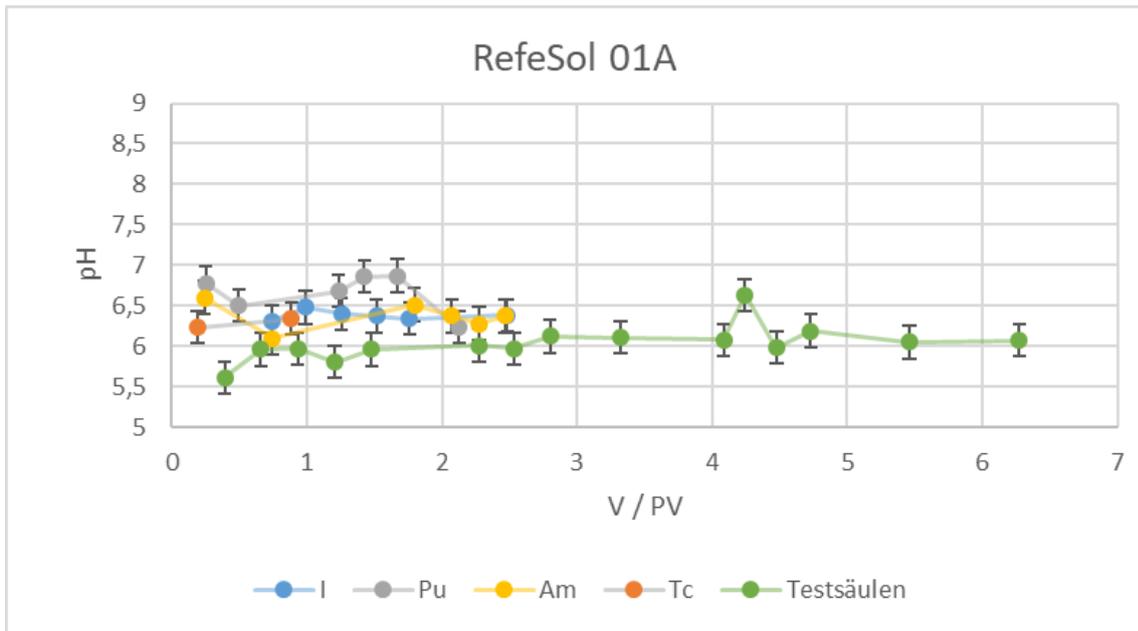
4.1.1. pH-Werte

Die Ergebnisse der pH-Messungen der Lösung aus den Testsäulen bzw. der ersten inaktiven Woche des Porenwassers sind in den Abbildungen 4.1 und 4.2 gegen das durchgelaufene Porenvolumen aufgetragen dargestellt. Die Bezeichnungen der Datenreihen mit I, Tc, Am und Pu dienen dabei zur Unterscheidung der Säulen und stehen für die Nuklide, mit denen im späteren Versuchsverlauf getracert wurde. Die Elemente Plutonium und Americium sind dabei kein Bestandteil dieser Arbeit. Es wurden lediglich die inaktiven Porenwassermessungen verwendet, um eine größere Anzahl von Vergleichsdaten zu generieren. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Säulen in der Gesamtmenge an durchgelaufenem Porenvolumen ergeben sich dadurch, dass die Fließgeschwindigkeiten je nach Boden, teilweise auch je nach Säule, unterschiedlich waren und sich somit bei gleicher Laufzeit unterschiedliche Volumina ergeben.

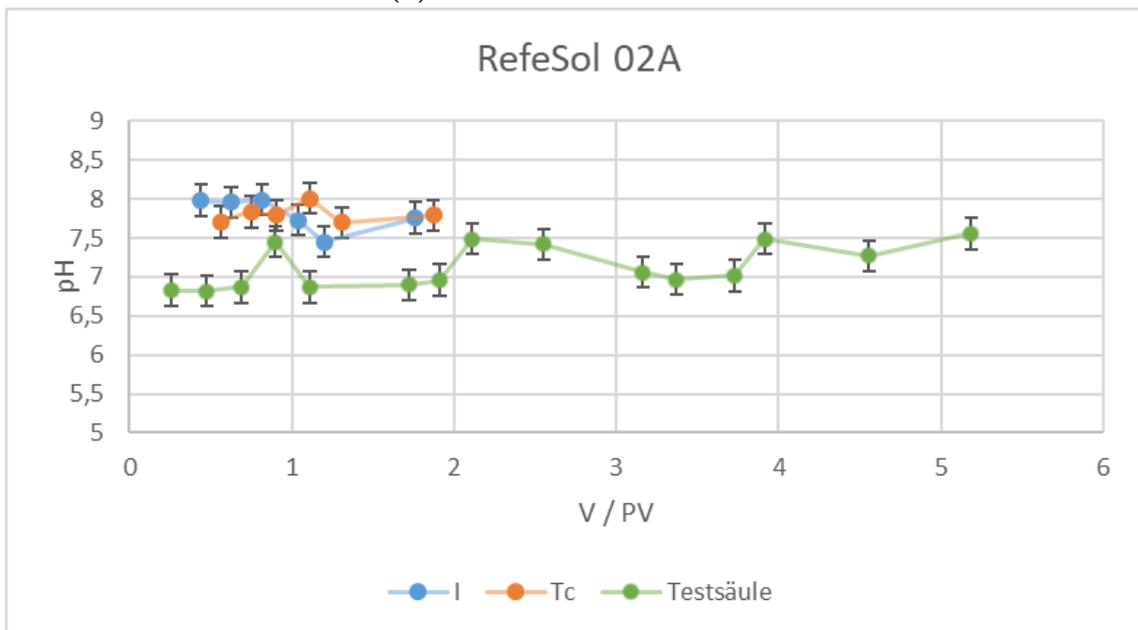
Der pH-Wert von Säulen mit RefeSol 01A liegt im Bereich zwischen 5,5 und 6,9. Die Schwankungen innerhalb einer Säule liegen größtenteils im Bereich des Messfehlers. Die pH-Werte der Säulen mit RefeSol 02A sind höher als die von RefeSol 01A und liegen im Bereich von 6,7 bis 8,1. Der pH-Wert der später mit Iod und Technetium getracerten Säulen ist teilweise um eins erhöht im Vergleich zu dem der Testsäule. Bei den Säulen mit RefeSol 03G gibt es noch deutlichere Unterschiede zwischen der Testsäule und den anderen beiden Säulen. Die pH-Werte liegen hier im Bereich von etwa 6,5 bis 8. Auffällig ist auch, dass der pH-Wert des Porenwassers der Testsäule nach ca. 3 Porenvolumina einen Anstieg von 6,5 auf über 8 zeigt. Die pH-Werte der Säulen mit RefeSol 04A liegen in einem ähnlichen Bereich wie die der Säulen mit RefeSol 01A und sind damit in einem niedrigeren Bereich als die von RefeSol 02A und 03G. Der niedrigste Wert liegt bei pH=5, der höchste bei pH=7,6. Generell ist zu beobachten, dass die Werte innerhalb der Säulen mit RefeSol 04A stärker schwanken als bei denen mit anderen Böden.

Die pH-Werte liegen damit alle in dem für Bodenlösungen von Ackerböden häufig beobachteten Bereich (vgl. Kapitel Boden). Die Unterschiede im pH-Wert zwischen den verschiedenen Böden ergeben sich durch unterschiedliche Eigenschaften der Böden, wie beispielsweise Pufferfähigkeit und Kalkgehalt. Auf die Unterschiede in den pH-Werten innerhalb einer Säule und den, insbesondere bei RefeSol 03G, großen Unterschieden zwischen den einzelnen Säulen eines Bodens wird im folgenden Kapitel bei der Betrachtung der Eh-Werte näher eingegangen. Denn pH- und Eh-Werte stehen in einem engen Zusammenhang, da an den meisten Redoxreaktionen Protonen beteiligt sind.

4. Ergebnisse und Diskussion

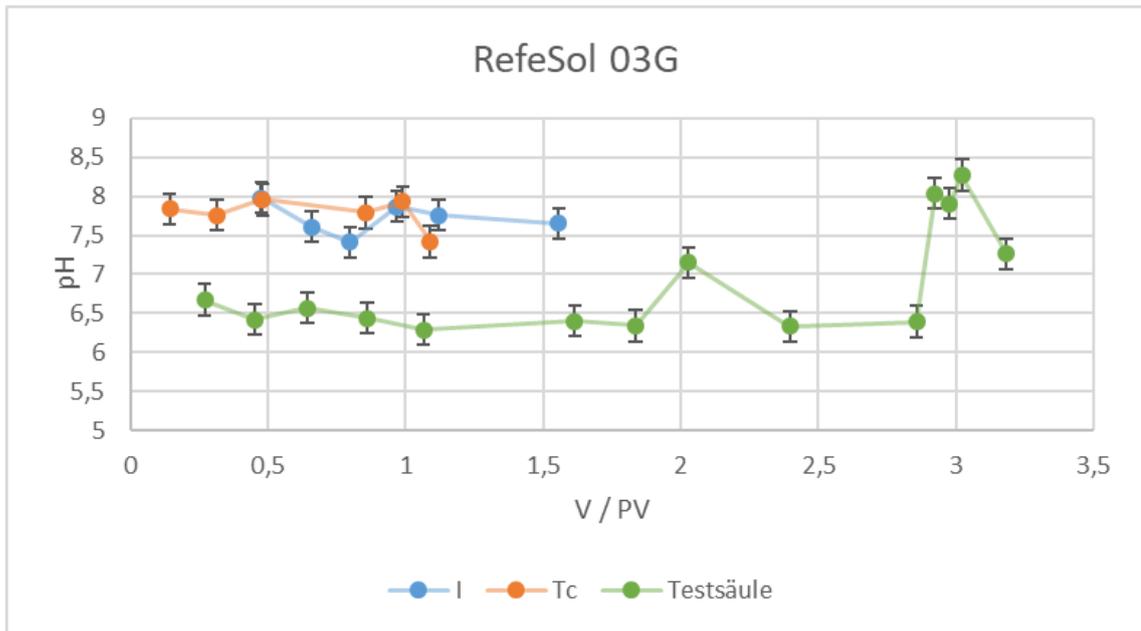


(a) Säulen mit RefeSol 01A

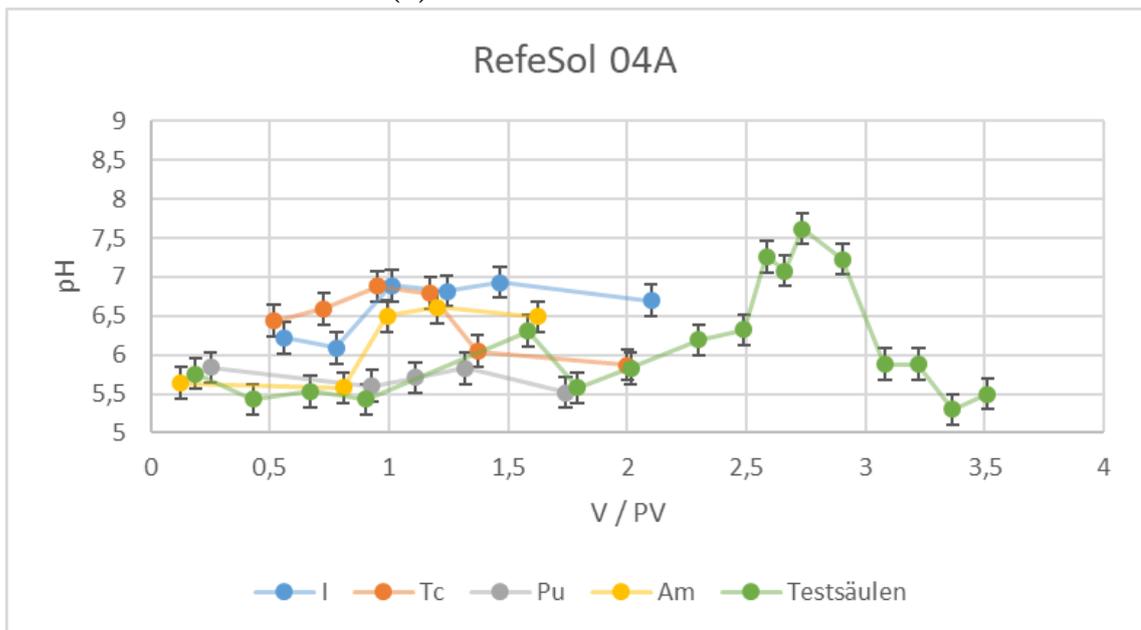


(b) Säulen mit RefeSol 02A

Abbildung 4.1.: pH-Werte des inaktiven Porenwassers in Abhängigkeit vom durchgelaufenen Volumen in Porenvolumina, bezeichnet mit den später zum Tracern verwendeten Nukliden



(a) Säulen mit RefeSol 03G



(b) Säulen mit RefeSol 04A

Abbildung 4.2.: pH-Werte des inaktiven Porenwassers in Abhängigkeit vom durchgelaufenen Volumen in Porenvolumina, bezeichnet mit den später zum Tracern verwendeten Nukliden

4.1.2. Eh-Werte

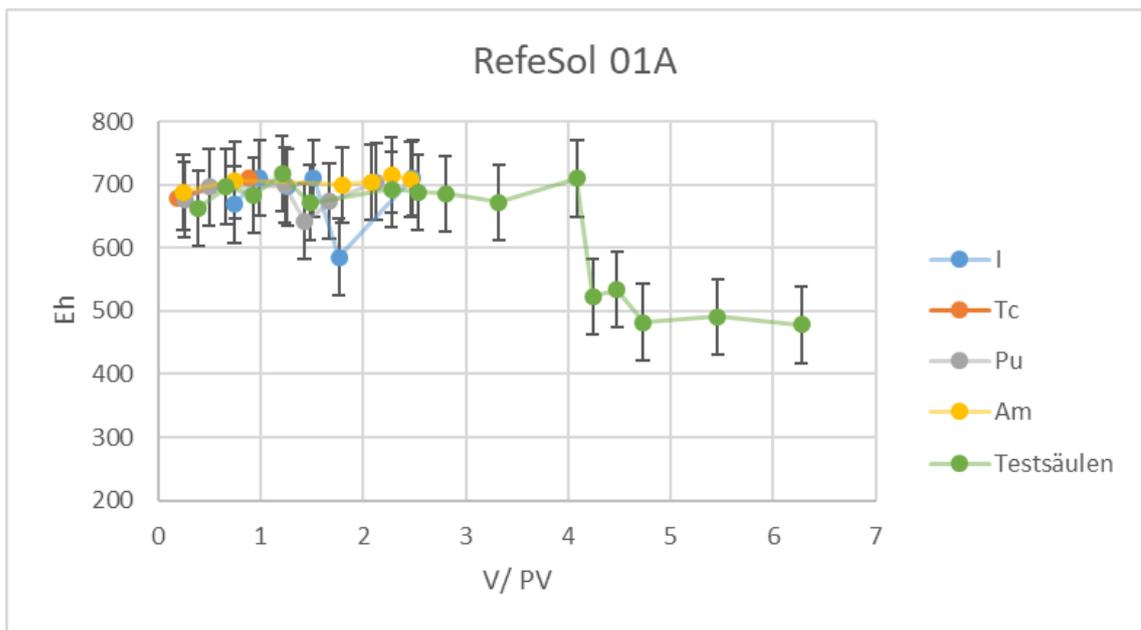
Die Ergebnisse der Eh-Messungen des Porenwassers der Testsäulen und der getracerten Säulen in der ersten inaktiven Woche sind in den Abbildungen 4.3 und 4.4 gegen das durchgelaufene Porenvolumen aufgetragen dargestellt. Die Bezeichnungen mit Nukliden

4. Ergebnisse und Diskussion

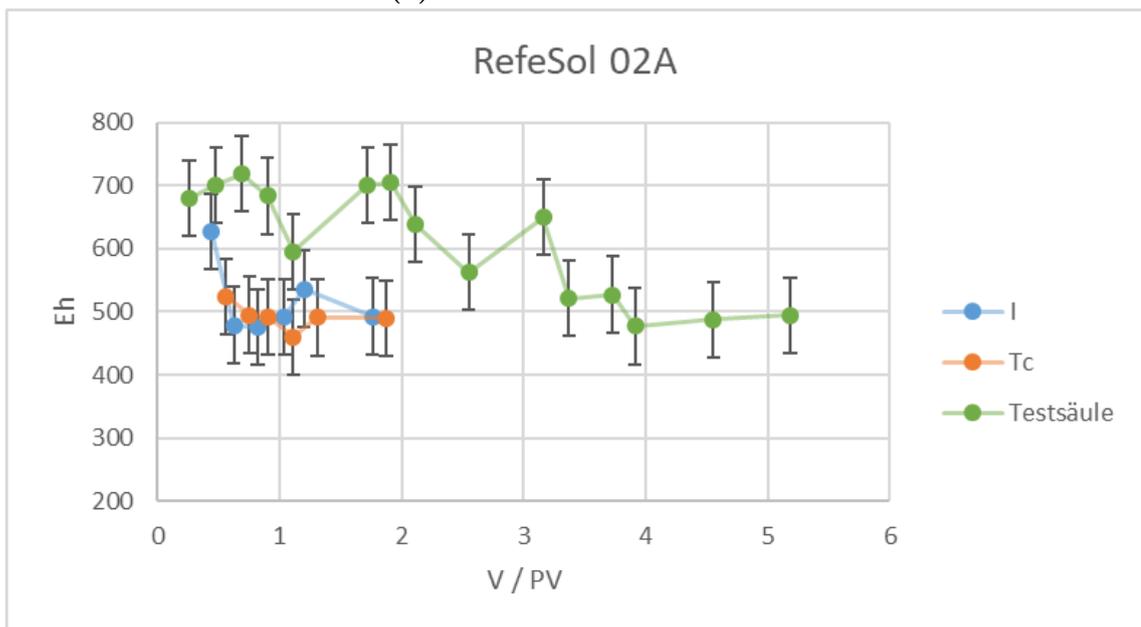
sind dabei identisch zu denen der pH-Diagramme und dienen zur Unterscheidung der Säulen und bezeichnen die Nuklide, mit denen im späteren Versuchsverlauf getracert wurde.

Die Eh-Werte von RefeSol 01A liegen zunächst alle in einem sehr ähnlichen Bereich um einen Eh-Wert von 700 mV. Nach Durchlauf von etwa 4 Porenvolumen sinkt der Wert der Testsäule allerdings deutlich auf nur noch 500 mV. Bei RefeSol 02A sind, wie auch schon bei den pH-Werten, deutliche Unterschiede zwischen der Testsäule und den später getracerten Säulen zu beobachten. Die ersten Werte der Testsäule liegen im Bereich von 700 mV. Die Eh-Werte für die späteren Zeitpunkte der Testsäule und für die später getracerten Säulen liegen hingegen im Bereich von 500 mV. Bei den Eh-Werten von RefeSol 03G lassen sich die selben Beobachtungen machen, wie bei RefeSol 02A. Die Eh-Werte liegen in einem ähnlichen Bereich und auch hier sind die Unterschiede von 200 mV zwischen der Testsäule und den anderen Säulen zu beobachten. Beim Porenwasser von RefeSol 04A liegt der Großteil der Messwerte im Bereich von 700 mV. Auffällig ist die mit Americium bezeichnete Säule, bei der durchgehend niedrigere Eh-Werte im Bereich von 500 mV gemessen wurden.

Bei der Betrachtung der Eh-Werte ist zunächst festzustellen, dass Eh-Messungen in Böden grundsätzlich problembehaftet sind. Die Ursache liegt darin, dass selten alle Redox-Paare im chemischen Gleichgewicht sind und Redoxbedingungen sich bereits wenige Zentimeter entfernt im gleichen Boden voneinander unterscheiden können [7]. Die hier durchgeführten Messungen sind zudem keine Messungen direkt im Boden, sondern Messungen des Porenwassers. In einer Studie wurde beobachtet, dass die Eh-Werte des Porenwassers bis zu 400 mV unter denen des Bodens liegen [22]. Außerdem wurden die Messungen nicht unter Sauerstoffabschluss durchgeführt. Die Reaktion mit dem Luftsauerstoff kann zu erhöhten Messwerten führen. Diese Effekte müssen zunächst einmal grundsätzlich bei der Betrachtung der gemessenen Eh-Werte berücksichtigt werden. Des weiteren spielen auch Mikroorganismen eine wichtige Rolle bei der Entwicklung des Redoxpotentials in Böden, da sie Sauerstoff verbrauchen und (Redox-)Reaktionen katalysieren. Die mikrobielle Aktivität kann dabei je nach Voraussetzungen im Boden unterschiedlich sein. Einfluss hat beispielsweise der Anteil an organischer Substanz, aber auch die herrschenden Temperaturen spielen eine Rolle. So sind unterschiedliche mikrobielle Aktivitäten eine mögliche Erklärung für die Schwankungen der pH- und Eh-Werte innerhalb einer Säule. Die größeren Unterschiede bei RefeSol 02A und 03G zwischen den Testsäulen und den später mit Iod und Technetium getracerten Säulen könnten ihre Ursache darin haben, dass die Säulenversuche mit Iod und Technetium gleichzeitig abgelaufen sind, während die Testsäulenversuche zu einem späteren Zeitpunkt stattgefunden haben. Dadurch haben unterschiedliche äußere Bedingungen, insbesondere in Bezug auf die Temperatur geherrscht, die wiederum Unterschiede in der mikrobiellen Aktivität zur Folge haben können und damit zu unterschiedlichen Redoxbedingungen führen. Bei der Betrachtung der pH- und Eh-Werte in Kombination, liegen die Säulen trotzdem für alle Böden in einem ähnlichen pH-Eh-Bereich. Der, davon ausgehend, dass die tatsächlichen Eh-Werte im Boden entweder etwas höher liegen aufgrund der Messung im Porenwasser oder etwas niedriger, da die Messungen nicht unter Sauerstoffabschluss stattgefunden haben, wahrscheinlich ein oxischer oder suboxischer Bereich ist.



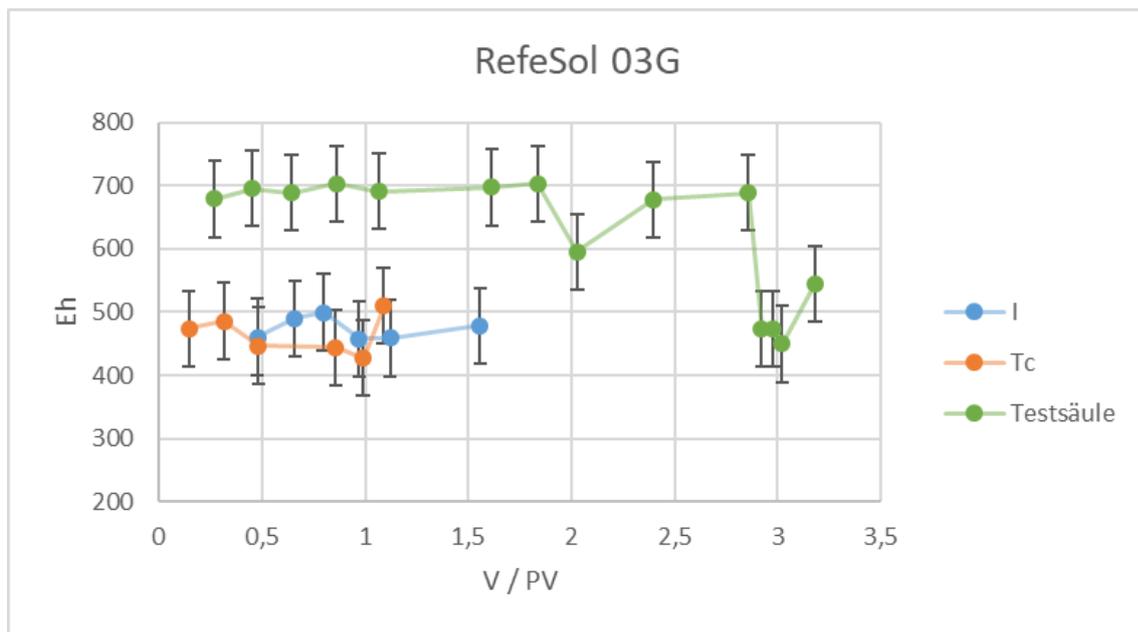
(a) Säulen mit RefeSol 01A



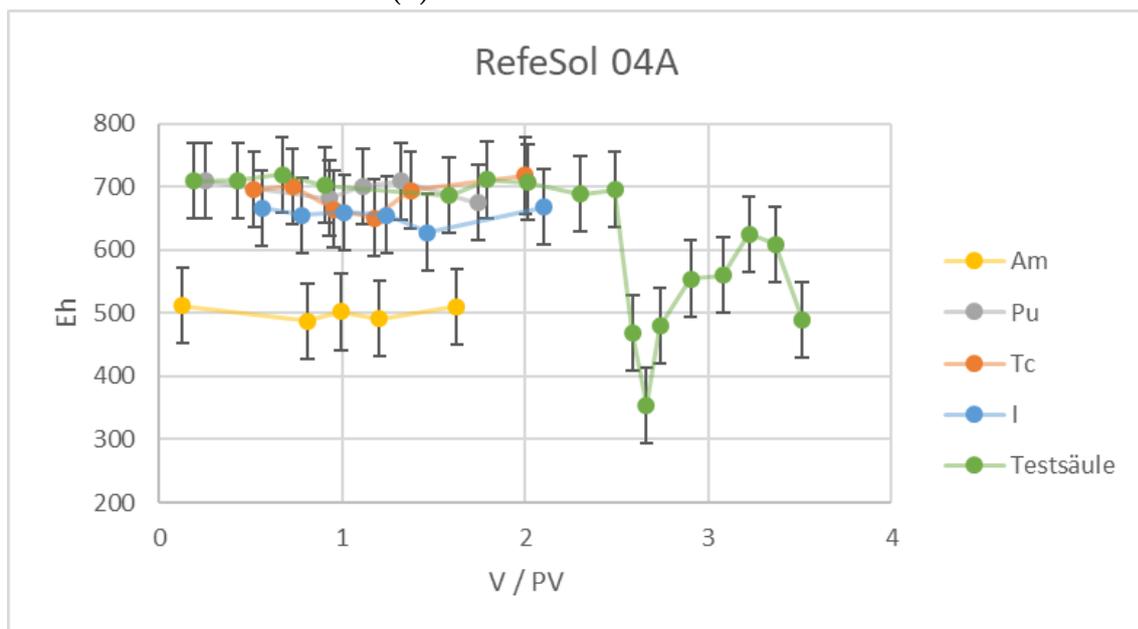
(b) Säulen mit RefeSol 02A

Abbildung 4.3.: Eh-Werte des inaktiven Porenwassers in Abhängigkeit vom durchgelaufenen Volumen in Porenvolumina, bezeichnet mit den später zum Tracern verwendeten Nukliden

4. Ergebnisse und Diskussion



(a) Säulen mit RefeSol 03G



(b) Säulen mit RefeSol 04A

Abbildung 4.4.: Eh-Werte des inaktiven Porenwassers in Abhängigkeit vom durchgelaufenen Volumen in Porenvolumina, bezeichnet mit den später zum Tracern verwendeten Nukliden

4.1.3. DOC-Werte

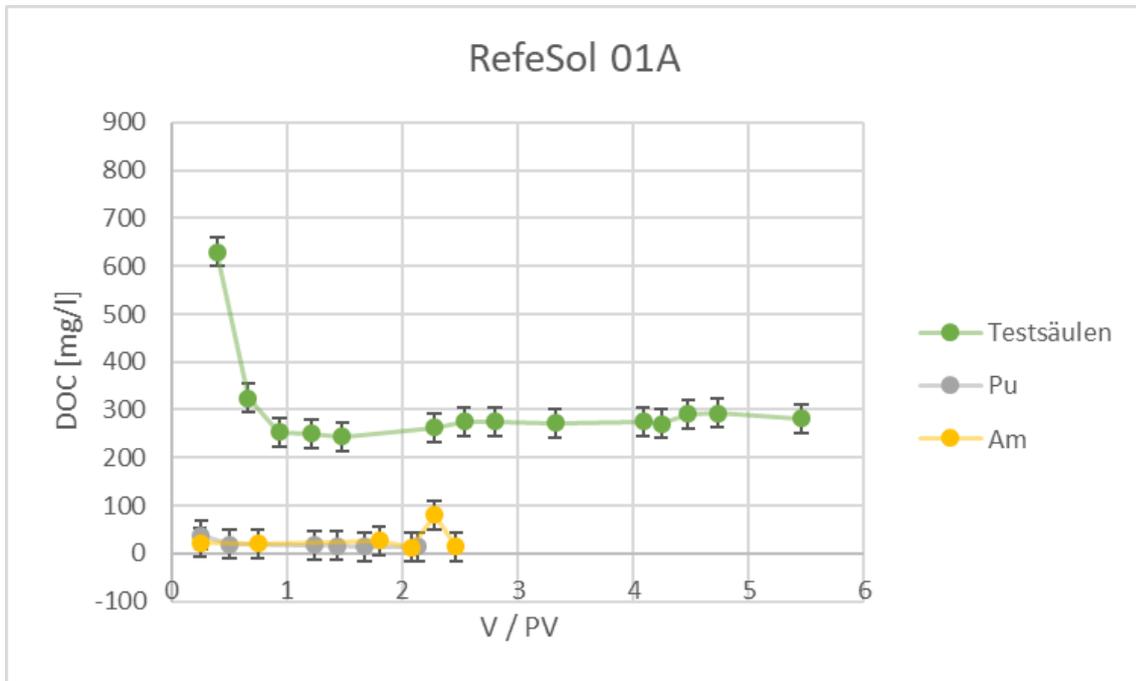
Die DOC-Gehalte des gemessenen inaktiven Porenwassers, aufgeteilt nach dem verwendeten RefeSols, sind in den Abbildungen 4.5 und 4.6 dargestellt. Es sei angemerkt, dass die DOC-Gehalte der mit Iod und Technetium getracerten Säulen mit RefeSol 01A und 04A

aufgrund von messtechnischen Problemen nicht bestimmt werden konnten.

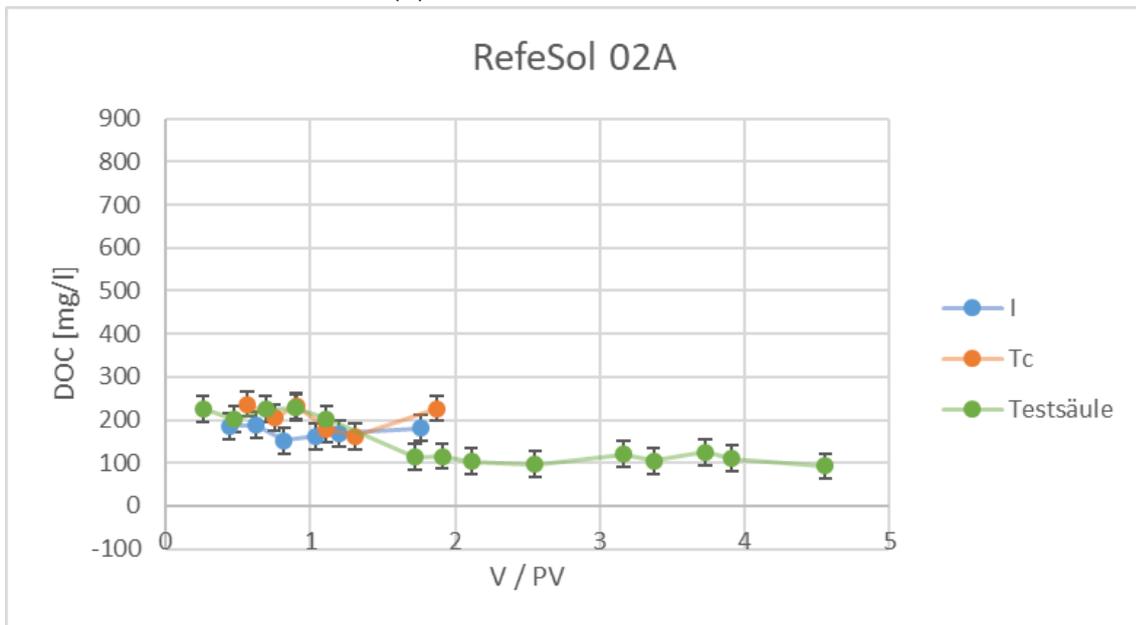
Bei RefeSol 01A ist auffällig, dass die Testsäule DOC-Gehalte im Bereich von knapp 300 mg L^{-1} erreicht, während die anderen beiden Säulen mit unter 100 mg L^{-1} deutlich niedrigere Werte aufweisen. Die DOC Gehalte des Porenwassers der Säulen mit RefeSol 02A liegen alle in einem ähnlichen Bereich, zwischen 100 mg L^{-1} bis 250 mg L^{-1} . Die ersten ein bis zwei Messwerte des DOC-Gehalts bei den Säulen mit RefeSol 03G sind deutlich höher als die späteren Messwerte. Hier könnte ein mobiler Teil des verfügbaren Kohlenstoffs im Boden direkt ausgewaschen worden sein. So werden zunächst Werte im Bereich von 650 mg L^{-1} bis 750 mg L^{-1} erreicht. Die weiteren DOC-Gehalte liegen hingegen eher im Bereich von 100 mg L^{-1} bis 400 mg L^{-1} . Bei RefeSol 04A ist ein ähnliches Bild wie bei RefeSol 01A erkennbar. Die Testsäule unterscheidet sich teilweise von den anderen Säulen um Werte von 150 mg L^{-1} . Bei RefeSol 04A werden DOC-Gehalte im Bereich zwischen 30 mg L^{-1} bis 250 mg L^{-1} gemessen.

Das Porenwasser von RefeSol 03G erreicht damit die höchsten DOC-Gehalte. Dies war zu erwarten, da RefeSol 03G den höchsten Anteil an organischem Kohlenstoff besitzt. Die Testsäule mit RefeSol 01A erreicht ähnlich hohe Werte. Die Unterschiede in den organischen Kohlenstoffanteilen sind ansonsten allerdings wenig bis gar nicht in den Messergebnissen erkennbar. So hat RefeSol 04A ebenfalls einen höheren Anteil an organischem Kohlenstoff (vgl. Tabelle 3.1), die hier gemessenen DOC-Gehalte sind im Vergleich zu den anderen Böden jedoch in einem ähnlichen, bis niedrigeren Bereich. Die gemessenen DOC-Gehalte sind im Vergleich mit denen für Ackerböden häufigen Werten und denen in anderen Studien beobachteten Werten von 15 mg L^{-1} bis 50 mg L^{-1} relativ hoch [7, 23]. Schwankungen in dem DOC-Gehalt können zustande kommen durch Temperatur, Aktivität von Mikroorganismen und unterschiedliche Bodenfeuchtigkeiten. Die bei den pH- und Eh-Werten bereits diskutierten Faktoren spielen hier also auch wieder eine Rolle. Besondere Aufmerksamkeit ist auch darauf zu richten, dass der Boden in den Säulen mit Wasser gesättigt ist. Die in den Säulen herrschenden Bedingungen entsprechen damit nicht realen Umweltbedingungen, beziehungsweise nur denen im Grundwasserbereich oder im untersten Teil des Kapillarsaums. Auch die hier beobachteten Schwankungen von bis zu einigen hundert mg L^{-1} sind im Vergleich zu den in einer Studie beobachteten (jahreszeitlich bedingten) Schwankungen im Bereich von 30 mg L^{-1} sehr groß [23]. Die Ursache könnte hier zum einen in Inhomogenitäten der verwendeten Böden liegen, sowie ebenfalls in dem Versuchsaufbau, bei dem je nach Wasserfluss in der Säule, unterschiedlich viel DOC mit dem Porenwasser die Säule verlässt und zu Beginn der Laufzeit der lösliche Kohlenstoff des Bodens zu großen Teilen herausgespült wird. Dies könnte die hohen Werte der ersten Messungen bei RefeSol 03G und die der Testsäule bei RefeSol 01A erklären. Dass dieses Verhalten bei RefeSol 01A nur in der Testsäule auftritt und nicht in den anderen beiden Säulen, könnte seine Ursache darin haben, dass die Proben der anderen beiden Säulen eine deutlich längere Lagerungszeit vor der Messung hatten. Dadurch könnte bereits ein Teil des DOC von Mikroorganismen abgebaut worden sein.

4. Ergebnisse und Diskussion

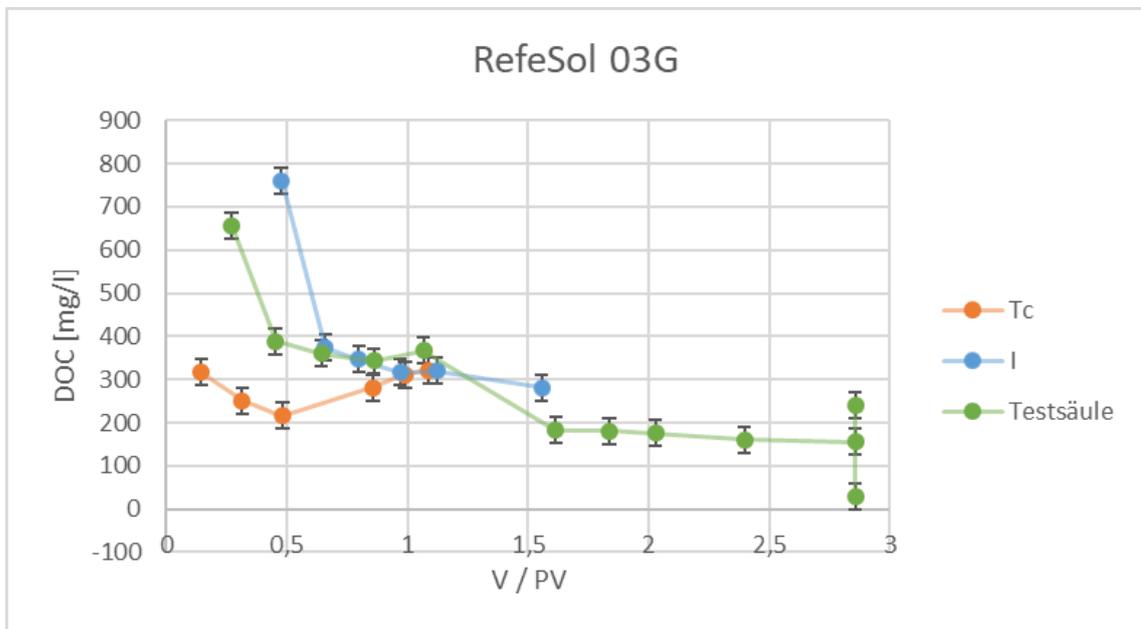


(a) Säulen mit RefeSol 01A

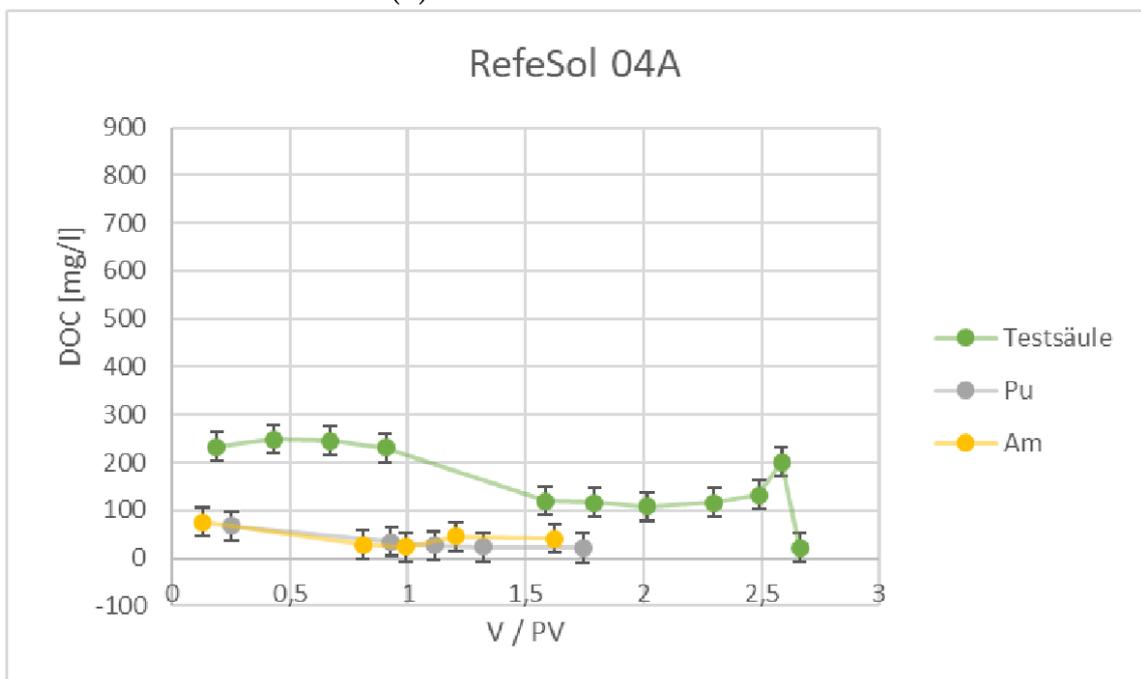


(b) Säulen mit RefeSol 02A

Abbildung 4.5.: DOC-Gehalte des inaktiven Porenwassers in Abhängigkeit vom durchgelaufenen Volumen in Porenvolumina, bezeichnet mit den später zum Tracern verwendeten Nukliden



(a) Säulen mit RefeSol 03G



(b) Säulen mit RefeSol 04A

Abbildung 4.6.: DOC-Gehalte des inaktiven Porenwassers in Abhängigkeit vom durchgelaufenen Volumen in Porenvolumina, bezeichnet mit den später zum Tracern verwendeten Nukliden

4.2. Getracertes System

4.2.1. Ergebnisse Technetium

Die Ergebnisse der Messungen der Bodenproben der mit Technetium getracerten Säulen sind, in Prozent auf die gesamte gemessene Aktivität umgerechnet, in Tabelle 4.1 dargestellt. Die Aktivitäten des Porenwassers entsprechen dabei der Differenz des eingesetzten Tracers zu dem in den Bodenschichten gemessenen Aktivitäten. Es wurden dabei der

Tabelle 4.1.: Anteil des zugegebenen Technetiums im Boden in unterschiedlichen Tiefen der Säulen in %

Höhe Schicht [cm]	RefeSol 01A	RefeSol 02A	RefeSol 03G	RefeSol 04A
24-28	7,24 ± 0,35	2,87 ± 0,08	0,08 ± 0,42	2,54 ± 0,09
20-24	1,59 ± 0,17	1,89 ± 0,06	23,38 ± 0,63	6,23 ± 0,19
16-20	0,94 ± 0,08	2,58 ± 0,13	28,92 ± 1,89	2,14 ± 0,13
13-16	0,84 ± 0,08	2,26 ± 0,09	10,21 ± 0,69	1,80 ± 0,13
10-13	0,44 ± 0,06	1,28 ± 0,05	11,23 ± 0,42	1,04 ± 0,14
8-10	0,27 ± 0,03	1,58 ± 0,04	4,19 ± 0,29	0,65 ± 0,08
6-8	0,24 ± 0,02	1,27 ± 0,05	1,48 ± 0,15	0,86 ± 0,06
4-6	0,33 ± 0,06	1,39 ± 0,04	3,84 ± 0,27	0,59 ± 0,08
2-4	0,07 ± 0,01	1,39 ± 0,05	4,39 ± 0,44	0,72 ± 0,04
0-2	0,19 ± 0,02	1,99 ± 0,06	8,77 ± 0,31	0,31 ± 0,05
Summe Boden	12,20 ± 0,88	18,54 ± 0,64	96,50 ± 5,52	16,89 ± 0,98
Porenwasser	87,80	81,46	3,50	83,11

Mittelwert und die Standardabweichung der fünfmaligen Messungen verwendet. Die Wiederfindungsrate lag im Bereich zwischen 60 % und 94 %. Eine Tabelle mit den genauen gemessenen Aktivitäten in Bq g^{-1} und den Wiederfindungsraten der einzelnen Schichten befindet sich im Anhang in Tabelle A.1.

Es ist erkennbar, dass Technetium in drei der vier Böden nur in sehr geringen Mengen nachweisbar ist. Heraus sticht allerdings RefeSol 03G, der einen großen Anteil des Technetiums adsorbiert hat. Dieser weist in fast allen Bodenschichten deutlich höhere Technetium-Gehalte auf als die anderen Böden.

Zu beobachten ist allerdings, dass in allen vier Böden die höchsten Gehalte in den oberen Schichten erreicht werden. So wird beispielsweise der höchste Wert in RefeSol 01A in der obersten Schicht erreicht und bei RefeSol 04A ist der größte Anteil in der zweit-obersten Schicht von 20 cm bis 24 cm. Auch wenn berücksichtigt wird, dass die oberen Schichten dicker sind, bleibt diese Beobachtung erhalten. Technetium scheint also im Verlaufe des Durchquerens der Säulen immobil zu werden. Die Ursache könnte darin liegen, dass Technetium durch die in der Säule herrschenden Bedingungen zu der immobileren Spezies Tc(IV) reduziert wird. Ein Vorgang, der bei der Verwendung von Perotechnetat zum Tracern, auch in anderen Säulenversuchen beobachtet wurde [2]. Ein direkter Zusammenhang zu den gemessenen pH- und Eh-Werten lässt sich nicht erkennen, allerdings ist dies auch schwierig, da die Werte für alle vier Böden in einem ähnlichen Bereich liegen und die Werte lediglich im Porenwasser bestimmt wurden. Aus der Beobachtung, dass Technetium anscheinend reduziert wird, lässt sich anhand des pH-Eh-Diagramms für Technetium (vgl.

Abbildung 2.7) allerdings schließen, dass die Eh-Werte im Boden wahrscheinlich in einem Bereich von unter 500 mV liegen. Dies zeigt noch einmal, dass der Rückschluss von den Eh-Werten des Porenwassers auf die Bedingungen im Boden schwierig ist. Und die Eh-Werte doch eher in einem für wassergesättigte Böden typischen Bereich liegen, und damit niedriger sind als die im Porenwasser gemessenen Werte. Ausgehend von den Gehalten an organischem Kohlenstoff der Bodencharakterisierung, lässt sich feststellen, dass in dem Boden mit dem höchsten Anteil an organischem Kohlenstoff, RefeSol 03G, auch die höchsten Technetium-Werte messbar sind. In RefeSol 01A, dem Boden mit dem geringsten Gehalt an organischem Kohlenstoff, sind wiederum die niedrigsten Technetiumanteile gefunden worden. Dies könnte den in anderen Studien ebenfalls beobachteten Zusammenhang der Mobilität des Technetiums mit dem Anteil organischer Bestandteile bestätigen. [2, 3] Mit den gemessenen DOC-Werten lässt sich dieser Zusammenhang allerdings nicht erkennen. RefeSol 03G zeigt zwar auch dort die höchsten Messwerte, die Unterschiede zwischen den Säulen eines Bodens und Schwankungen innerhalb einer Säule sind allerdings zu groß, um verlässliche Aussagen über den DOC-Gehalt eines Bodens und damit einen Zusammenhang zu der Mobilität von Technetium treffen zu können.

4.2.2. Ergebnisse Iod

Die Ergebnisse der Messungen der Bodenproben der mit Iod getracerten Säulen sind, in Prozent auf die gesamt eingesetzte Tracermenge bezogen, in Tabelle 4.2 dargestellt. Es wurden dabei Mittelwerte und Standardabweichungen der Triplet-Messungen verwendet.

Tabelle 4.2.: Anteil des eingesetzten Iod- Tracers in verschiedenen Tiefen der Säulen in %

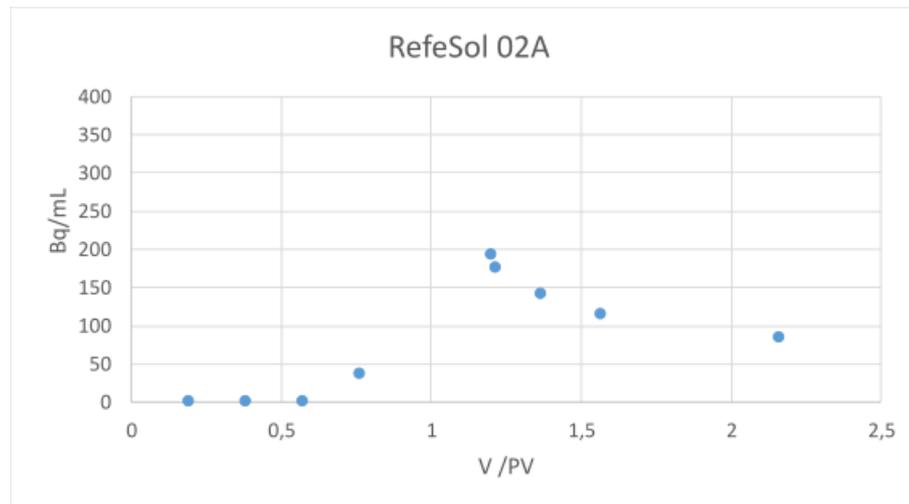
Höhe Schicht [cm]	RefeSol 01A	RefeSol 02A	RefeSol 03G	RefeSol 04A
24-28	0,19 ± 0,04	1,78 ± 0,09	2,93 ± 0,31	1,32 ± 0,18
20-24	0,40 ± 0,08	2,19 ± 0,10	3,36 ± 0,17	1,80 ± 0,10
16-20	0,49 ± 0,06	2,74 ± 0,21	3,56 ± 0,19	1,50 ± 0,17
13-16	0,33 ± 0,02	2,20 ± 0,15	1,98 ± 0,08	1,14 ± 0,12
10-13	0,45 ± 0,12	2,10 ± 0,06	1,50 ± 1,12	1,35 ± 0,08
8-10	0,37 ± 0,06	1,69 ± 0,06	1,01 ± 0,07	0,96 ± 0,07
6-8	0,50 ± 0,04	1,62 ± 0,13	1,25 ± 0,08	0,95 ± 0,03
4-6	0,75 ± 0,06	2,17 ± 0,16	1,50 ± 0,03	1,35 ± 0,09
2-4	7,15 ± 1,51	3,26 ± 0,37	2,02 ± 0,06	2,53 ± 0,27
0-2	94,63 ± 5,35	57,13 ± 18,61	40,77 ± 1,33	55,02 ± 6,67
Summe Boden	105,26 ± 7,34	76,88 ± 19,94	59,88 ± 3,44	67,92 ± 7,78
Porenwasser	0,87 ± 0,21	28,53 ± 0,35	46,29 ± 0,60	32,33 ± 6,91

Es ist erkennbar, dass unabhängig vom verwendeten Boden, in allen Säulen größere Mengen Iod absorbiert wurden. Die Mengen des im Boden absorbierten Iods schwanken zwischen knapp 60% bei RefeSol 03G und 100 % bei RefeSol 01A, bei dem der gesamte Tracer im Boden verblieben ist. Der deutlich größte Anteil ist bei allen Böden in der untersten Schicht zu finden. In den höher liegenden Schichten liegen die Anteile meist nur im Bereich von unter 3,5%. Iod wird im Boden demnach sofort immobil. Hier ist ein deutlicher Unterschied zu Technetium erkennbar, bei dem die Absorption, wenn überhaupt, vor

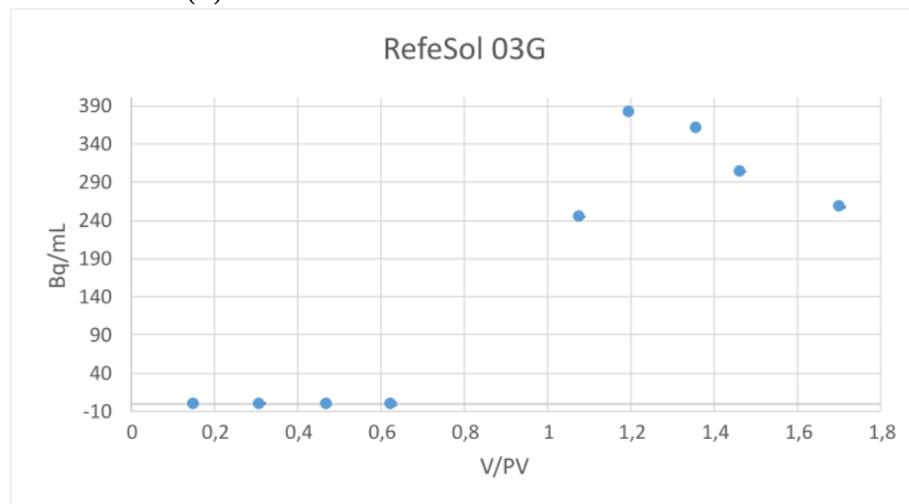
4. Ergebnisse und Diskussion

allem in den oberen Schichten zu beobachten ist. RefeSol 01A hat mit etwa 100 % die deutlich höchsten Absorptionswerte des Iods. Die anderen RefeSols haben ähnliche Absorptionsanteile im Bereich von 60% bis 76%. Iod scheint damit in allen vier Böden von vornherein sehr immobil zu sein. Ein Zusammenhang mit dem Anteil organischer Substanz im Boden, wie er in vielen Studien beobachtet wurde, lässt sich nicht erkennen, da in dem Boden mit dem höchsten Anteil, RefeSol 03G, die Adsorption am geringsten war [4, 24, 25]. Möglicherweise spielen in den verwendeten Böden andere Prozesse bei der Mobilität von Iod eine größere Rolle. Eventuell wird ein Teil des Iods gemeinsam mit den organischen Bestandteilen heraus gewaschen, dies würde zu den insbesondere bei RefeSol 03G hohen DOC-Werten im Porenwasser passen. Im Widerspruch dazu stehen allerdings die ebenfalls hohen DOC-Werte der Testsäule mit RefeSol 01A, da bei RefeSol 01A das Iod im Boden verblieben ist. Hier besteht, wie schon bei der Diskussion der Ergebnisse von Technetium, das Problem der großen Unterschiede zwischen den DOC-Werten, auch innerhalb eines Bodens, das eine Feststellung eines Zusammenhangs nahezu unmöglich macht.

Bei den mit Iod getracerten Säulen von RefeSol 02A und 03G wurde zudem ab dem ersten Tracertag regelmäßig die Aktivität des Porenwassers gemessen. Die gemessenen Aktivitäten sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Die ersten messbaren Aktivitäten finden sich bei beiden Säulen, wie zu erwarten, nach etwa einem durchgelaufenen Porenvolumen. Anschließend sind für alle Messpunkte Aktivitäten messbar, die allerdings im Zeitverlauf sinken. Im weiteren Verlauf der Messung, nachdem die Säulen wieder mit ungetracertem Bodenwasser betrieben wurden, ist noch Aktivität messbar. Allerdings war zum Endzeitpunkt der Messung (zumindest bei RefeSol03G) noch nicht das gesamte Porenvolumen ausgetauscht. Die vorhandenen Daten lassen vermuten, dass ein Teil des Tracers wieder ausgewaschen wird. Die Mengen scheinen im Vergleich zu der verwendeten Tracermenge aber eher gering. Die höchsten gemessenen Aktivitäten entsprechen nur 12%, bei RefeSol 02A, bzw. 16%, bei RefeSol 03G, des gesamt eingesetzten Tracers. Um diesen Effekt besser beurteilen zu können, wären Messungen in einem längeren Zeitraum nach der Umstellung auf Betrieb ohne Tracer notwendig.



(a) Aktives Porenwasser von RefeSol 02A



(b) Aktives Porenwasser von RefeSol 03G

Abbildung 4.7.: Aktivität des mit Iod getracerte Porenwassers in Bq mL^{-1} aufgetragen gegen das seit dem Tracern durchgelaufene Volumen in Porenvolumen

5. Zusammenfassung und Ausblick

In Säulenversuchen mit vier Referenzböden wurde die Mobilität von Iod und Technetium im Boden untersucht. Diese Versuche sollen dazu beitragen, eine bessere Abschätzung der Nuklidmigration, in Bezug auf die Langzeitsicherheit eines potentiellen Endlagers, treffen zu können. Über pH-, Eh- und DOC-Messungen im Porenwasser wurden dabei Bodenparameter bestimmt. Die Bestimmung des Iods und Technetiums im Boden erfolgte schichtweise mittels NaI-Detektor bzw. ICP-MS.

Technetium war in den Böden RefeSol 01A, 02A und 04A sehr mobil, während in RefeSol 03G das gesamte Technetium im Boden verblieben ist. Die Versuche mit Iod zeigten hingegen eine grundsätzlich hohe Immobilität von Iod in den vier verwendeten Böden. In RefeSol 01A ist das gesamte Iod im Boden verblieben, während, mit ca. 60% des eingesetzten Tracers, der niedrigste Anteil von Iod in RefeSol 03G verblieb. Ein direkter Zusammenhang mit den gemessenen pH-, Eh- und DOC-Werten konnte nicht beobachtet werden. Insbesondere der in der Literatur häufig beobachtete Zusammenhang der Mobilität von sowohl Iod als auch Technetium mit dem Anteil an organischer Substanz und insbesondere DOC [2, 24, 25], konnte hier, zumindest mit den im Porenwasser gemessenen DOC-Gehalten, nicht beobachtet werden. Es konnte allerdings ein Zusammenhang für Technetium mit dem Anteil an organischem Kohlenstoff der Böden beobachtet werden. Wie viel des organischen Kohlenstoffes gelöst wird, hängt dabei auch von den äußeren Bedingungen, wie pH-Werten, ab. Allerdings hängt der DOC-Gehalt normalerweise trotzdem mit dem Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff im Boden zusammen. Dass dieser Zusammenhang nicht beobachtet werden konnte, ist überraschend. Jedoch traten auch Schwankungen der pH-, Eh- und DOC-Werte zwischen Säulen des gleichen Bodens und auch innerhalb einer Säule auf. Der pH-Eh-Bereich der gemessenen Werte der Porenwasser war insgesamt gesehen für alle Böden sehr ähnlich. Diese beiden Ergebnisse bedeuten, dass die Beobachtung direkter Zusammenhänge mit pH-, Eh-Werten und DOC-Gehalt zu der Mobilität nahezu unmöglich wird. Das zeigt, dass Messungen, die nur im Porenwasser durchgeführt werden, für das komplexe System Boden nicht ausreichend sind. So ermöglichen die durchgeführten Versuche nur eine erste Abschätzung über die Mobilität von Iod und Technetium in den vier Referenzböden.

Um für die verwendeten Böden Zusammenhänge zu pH- und Eh-Werten besser feststellen zu können, wären in zukünftigen Versuchen pH- und Eh-Messungen im Boden sinnvoll. Durch Messungen an verschiedenen Stellen im Boden und in verschiedenen Höhen könnten veränderte Redox-Bedingungen und damit mögliche Veränderungen der Spezies der Nuklide erfasst werden und zu einem besseren Verständnis der Mobilität im Boden beitragen. Auch das Erfassen weiterer Parameter wie beispielsweise die genauere Zusammensetzung des Porenwassers könnte zu einem besseren Verständnis der Beobachtungen beitragen. Messungen mit beispielsweise ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry*) des Porenwassers, auch mit den bereits erhaltenen Porenwassern, ermöglichen auch Informationen über den Gehalt an anderen Stoffen zu erhalten und Reaktionsvorgänge in den Säulen zu verstehen. Eine längere Versuchslaufzeit ermöglicht, den

5. Zusammenfassung und Ausblick

bekanntem Einfluss der Dauer des Bodenkontakts auf die Adsorption zu berücksichtigen und das mögliche Auswaschen der Nuklide über regelmäßige Messungen festzustellen [2]. Diese Versuchsänderung können zu einer Optimierung der Messergebnisse führen und auch die Interpretationsmöglichkeiten der bereits erhaltenen Daten noch verbessern. Das selbe gilt für Wiederholungen von Säulenversuchen mit längerer Laufzeit oder generell eine Wiederholung (einzelner) der Säulenversuche, durch die mehr Vergleichswerte für die Referenzböden entstehen und die damit zu einer besseren Einordnung und einem besseren Verständnis der erhaltenen Ergebnisse beitragen können.

Des Weiteren ist bei den in den Säulenversuchen erhaltenen Messwerten zu berücksichtigen, dass in den Säulen eine Wassersättigung des Bodens herrscht, die die Redoxbedingungen beeinflusst. In natürlichen Bodenszenarien herrscht diese allerdings, vor allem in landwirtschaftlich genutzten Böden, nicht unbedingt vor. Versuche, die näher an den Umweltbedingungen liegen, sind daher notwendig, um die Migrationseigenschaften von Iod und Technetium in den verwendeten Böden besser beurteilen zu können. Eine Möglichkeit für diese Versuche, in denen auch Messungen von pH und Eh im Boden möglich wären, sind Lysimeterversuche. Da bei Lysimeterversuchen Messungen im Porenwasser schwieriger sind, können die erhaltenen Daten der Porenwassermessungen, in Kombination mit weiteren Messungen, und den Lysimeterversuchen für Modellierungen der Iod und Technetium Migration in den vier Referenzböden genutzt werden.

Literatur

- [1] B. M. Watkins u. a. „A biosphere modeling methodology for dose assessments of the potential Yucca Mountain deep geological high level radioactive waste repository“. In: *Health physics* 76.4 (1999), S. 355–367. ISSN: 0017-9078. DOI: 10.1097/00004032-199904000-00003.
- [2] Robert Artinger u. a. „Humic colloid mediated transport of tetravalent actinides and technetium“. In: *Radiochimica Acta* 91.12 (2003), S. 135. ISSN: 0033-8230. DOI: 10.1524/ract.91.12.743.23420.
- [3] H. Koch-Steindl und G. Pröhl. „Considerations on the behaviour of long-lived radionuclides in the soil“. In: *Radiation and Environmental Biophysics* 40.2 (2001), S. 93–104. ISSN: 1432-2099. DOI: 10.1007/s004110100098.
- [4] W.H. Shetaya u. a. „Iodine dynamics in soils“. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 77 (2012), S. 457–473. ISSN: 0016-7037. DOI: 10.1016/j.gca.2011.10.034. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703711006326>.
- [5] P. H. Santschi u. a. „Iodine and plutonium association with natural organic matter: A review of recent advances“. In: *Applied Geochemistry* 85 (2017), S. 121–127. ISSN: 0883-2927. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2016.11.009. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292716303766>.
- [6] *3231E_1.jpg (JPEG-Grafik, 436 × 600 Pixel)*. 27.10.2019. URL: https://media.diercke.net/omeda/800/3231E_1.jpg.
- [7] *Scheffer/Schachtschabel Lehrbuch der Bodenkunde*. Berlin: Springer Spektrum, 2018. ISBN: 9783662558713. DOI: 10.1007/978-3-662-55871-3.
- [8] Horst Geckeis, Klaus-Jürgen Röhlig und Kurt Mengel. „Endlagerung radioaktiver Abfälle“. In: *Chemie in unserer Zeit* 46.5 (2012), S. 282–293. ISSN: 1521-3781. DOI: 10.1002/ciuz.201200583. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/ciuz.201200583>.
- [9] A. Schwenk-Ferrero. „German Spent Nuclear Fuel Legacy: Characteristics and High-Level Waste Management Issues“. In: *Science and Technology of Nuclear Installations* 2013.1 (2013), S. 1–11. ISSN: 1687-6075. DOI: 10.1155/2013/293792.
- [10] Eef Weetjens u. a. *Boundary conditions for separation and conditioning: ASOF deliverable D4.1*. SCK•CEN Reports. Studiecentrum voor Kernenergie, 2019.
- [11] Xiaolin Hou u. a. „A review on speciation of iodine-129 in the environmental and biological samples“. In: *Analytica Chimica Acta* 632.2 (2009), S. 181–196. ISSN: 0003-2670. DOI: 10.1016/j.aca.2008.11.013. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267008019211>.
- [12] D. C. Whitehead. „The distribution and transformations of iodine in the environment“. In: *Environment International* 10.4 (1984), S. 321–339. ISSN: 0160-4120. DOI: 10.1016/0160-4120(84)90139-9. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0160412084901399>.

Literatur

- [13] John Rucklidge, Linas Kilius und Ronald Fuge. „129I in moss down-wind from the Sellafield nuclear fuel reprocessing plant“. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 92.1 (1994), S. 417–420. ISSN: 0168-583X. DOI: 10.1016/0168-583X(94)96046-1. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0168583X94960461>.
- [14] Keliang Shi u. a. „Determination of technetium-99 in environmental samples: A review“. In: *Analytica Chimica Acta* 709 (2012), S. 1–20. ISSN: 0003-2670. DOI: 10.1016/j.aca.2011.10.020. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267011013304>.
- [15] Amanda H. Meena und Yuji Arai. „Environmental geochemistry of technetium“. In: *Environmental Chemistry Letters* 15.2 (2017), S. 241–263. ISSN: 1610-3661. DOI: 10.1007/s10311-017-0605-7. URL: <https://doi.org/10.1007/s10311-017-0605-7>.
- [16] Jürgen H. Gross. *Massenspektrometrie*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN: 978-3-8274-2980-3. DOI: 10.1007/978-3-8274-2981-0.
- [17] Hermann Kolanoski und Norbert Wermes. *Teilchendetektoren*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016. ISBN: 978-3-662-45349-0. DOI: 10.1007/978-3-662-45350-6.
- [18] Günter Schatz und Alois Weidinger. *Nukleare Festkörperphysik: Kernphysikalische Meßmethoden und ihre Anwendungen*. 2., neubearbeitete und erweiterte Auflage. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 1992. ISBN: 9783519130796. DOI: 10.1007/978-3-322-93989-0.
- [19] W. KÖRDEL u. a. „Abschlussbericht: Informationen zur Charakterisierung von Referenzböden-Spezifizierung und Beschreibung des Verhaltens von Schadstoffen in Referenzböden“. In: *Umweltbundesamt FKZ 200.71* (2003), S. 241.
- [20] J. BORS, H. ERTEN und R. MARTENS. „SORPTION STUDIES OF RADIOIODINE ON SOILS WITH SPECIAL REFERENCES TO SOIL MICROBIAL BIOMASS“. In: *Radiochimica Acta* 52-3.2 (1991), S. 317–325. ISSN: 0033-8230.
- [21] *pH-electrode for soils*. URL: <https://www.ecotech-bonn.de/en/produkte/bodenkunde/redox+und+ph/ph-elektroden/>.
- [22] Tim Mansfeldt. „Redox potential of bulk soil and soil solution concentration of nitrate, manganese, iron, and sulfate in two Gleysols“. In: *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 167.1 (2004), S. 7–16. ISSN: 1436-8730. DOI: 10.1002/jpln.200321204.
- [23] Leon J. L. van den Berg, Laura Shotbolt und Mike R. Ashmore. „Dissolved organic carbon (DOC) concentrations in UK soils and the influence of soil, vegetation type and seasonality“. In: *The Science of the total environment* 427-428 (2012), S. 269–276. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.03.069.
- [24] X.L Hou u. a. „Iodine-129 and Caesium-137 in Chernobyl contaminated soil and their chemical fractionation“. In: *Science of The Total Environment* 308.1 (2003), S. 97–109. ISSN: 0048-9697. DOI: 10.1016/S0048-9697(02)00546-6. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969702005466>.
- [25] Violeta Hansen u. a. „Partition of iodine (129I and 127I) isotopes in soils and marine sediments“. In: *Journal of Environmental Radioactivity* 102.12 (2011), S. 1096–1104. ISSN: 0265-931X. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2011.07.005. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X11001706>.

Abbildungsverzeichnis

2.1.	Beispiel für die Horizontabfolge in einem Boden, bestehend aus Ausgangsgestein (C), mineralischem Unterboden (B), mineralreichem Boden (A) und der oberen Schicht aus Streu und Humus (O) [6].	3
2.2.	Häufiger pH-Eh-Bereich in Böden (roter Bereich), dieser wird in einen oxidischen, suboxidischen und anoxidischen Bereich unterteilt, nach [7].	4
2.3.	Radiotoxizität verschiedener Spaltprodukte im Zeitverlauf, bezogen auf eine Refrenzanordnung belgischer abgebrannter Brennelemente aus Kernkraftwerken zur Energiegewinnung (Druckwasserreaktor, max. Anreicherung von U-235: 5 %, mittlerer Abbrand 44,88 GWd/tSM, 459 kg SM pro „assembly“). I-129 und Tc-99 besitzen mit über den längsten Zeitraum eine hohe Radiotoxizität [10].	5
2.4.	Eh-pH Diagramm für Iod, im für Böden und Mikroorganismen möglichen Redox-Bereich (gestrichelter Bereich) [3].	7
2.5.	Zerfallsschema von I-125.	7
2.6.	Zerfallsschema von Tc-99.	8
2.7.	Eh-pH-Diagramm für Technetium, im für Böden und Mikroorganismen möglichen Redox-Bereich (gestrichelter Bereich) [3].	9
3.1.	Schematischer Aufbau eines Massenspektrometers, bestehend aus Ionenquelle, Massenanalysator und Detektor [16].	11
3.2.	Streuprozess beim Compton-Effekt. Ein Photon wird an einem Elektron gestreut und überträgt einen Teil seiner Energie. Das Photon wird dabei im Winkel Θ gestreut.	12
3.3.	Darstellung der Dominanzbereiche der wichtigsten Wechselwirkungsprozesse von γ -Strahlung mit Materie: Der Photoeffekt ist vor allem im niedrigen Energiebereich dominant, der Compton-Effekt im mittleren und die Paarbildung im hohen Energiebereich [17].	13
3.4.	Schematische Darstellung des Szintillationsmechanismus in einem NaI-Kristall. Elektronen werden in das Leitungsband angeregt und beim Rekombinieren entsteht Lumineszenz.	14
3.5.	Schematischer Aufbau eines Szintillationsdetektors, bestehend aus Szintillator, Photokathode, Dynoden und Anode [18].	15
3.6.	Aufbau der Säulenversuche - das Bodenwasser wird von unten durch die Säulen gepumpt und nach Durchlauf in Gefäßen gesammelt.	18
3.7.	Aufbau eines Lysimeters der Firma ecoTech, ausgestattet mit einer Beregnungsplatte und eingebauten pH-Sonden [21].	21
4.1.	pH-Werte des inaktiven Porenwassers in Abhängigkeit vom durchgelaufenen Volumen in Porenvolumina, bezeichnet mit den später zum Tracern verwendeten Nukliden	24

Abbildungsverzeichnis

4.2.	pH-Werte des inaktiven Porenwassers in Abhängigkeit vom durchgelaufenen Volumen in Porenvolumina, bezeichnet mit den später zum Tracern verwendeten Nukliden	25
4.3.	Eh-Werte des inaktiven Porenwassers in Abhängigkeit vom durchgelaufenen Volumen in Porenvolumina, bezeichnet mit den später zum Tracern verwendeten Nukliden	27
4.4.	Eh-Werte des inaktiven Porenwassers in Abhängigkeit vom durchgelaufenen Volumen in Porenvolumina, bezeichnet mit den später zum Tracern verwendeten Nukliden	28
4.5.	DOC-Gehalte des inaktiven Porenwassers in Abhängigkeit vom durchgelaufenen Volumen in Porenvolumina, bezeichnet mit den später zum Tracern verwendeten Nukliden	30
4.6.	DOC-Gehalte des inaktiven Porenwassers in Abhängigkeit vom durchgelaufenen Volumen in Porenvolumina, bezeichnet mit den später zum Tracern verwendeten Nukliden	31
4.7.	Aktivität des mit Iod getracerte Porenwassers in Bq mL^{-1} aufgetragen gegen das seit dem Tracern durchgelaufene Volumen in Porenvolumen	35
A.1.	Kalibrationsreihe mit Iod-Lösungen bekannter Aktivität	46
A.2.	Kalibrationsreihen für die Top-Down-Methode für die Iod-Bodenmessungen	47

Tabellenverzeichnis

3.1. Bodencharakterisierung der RefeSol 1-4, Analyse durch IRS	16
3.2. Wertebereiche der verwendeten Bodenmengen, Dichten und Porenvolumen für die verwendeten Böden	17
3.3. Zusammensetzung des synthetischen Bodenwassers	17
4.1. Anteil des zugegebenen Technetiums im Boden in unterschiedlichen Tiefen der Säulen in %	32
4.2. Anteil des eingesetzten Iod- Tracers in verschiedenen Tiefen der Säulen in %	33
A.1. Wiederfindungsraten Technetiummessungen	45

A. Anhang

Tabelle A.1.: Wiederfindungsraten Technetiummessungen

RefeSol	01A		02A		03G		04A	
Schicht [cm]	Bq/g	WFR	Bq/g	WFR	Bq/g	WFR	Bq/g	WFR
24-28	0.14	82.15	2.77	77.45	7.54	80.25	0.35	86.14
20-24	0.17	86.07	3.01	86.90	6.25	60.61	0.95	94.34
16-20	0.16	78.76	2.47	82.67	5.63	81.21	0.73	90.25
13-16	0.29	83.67	2.36	84.46	1.66	81.77	0.90	90.03
10-12	0.26	83.15	2.56	81.49	5.64	75.50	0.69	84.11
8-10	0.18	78.65	1.66	84.65	11.67	84.26	0.72	87.87
6-8	0.65	85.71	2.21	86.96	12.34	83.67	1.34	89.84
4-6	0.60	83.47	2.00	88.62	22.87	85.02	1.32	87.74
2-4	0.91	86.56	1.74	87.15	20.50	66.82	3.86	68.22
0-2	6.50	90.30	3.04	87.67	0.04	73.12	2.27	89.24

A. Anhang

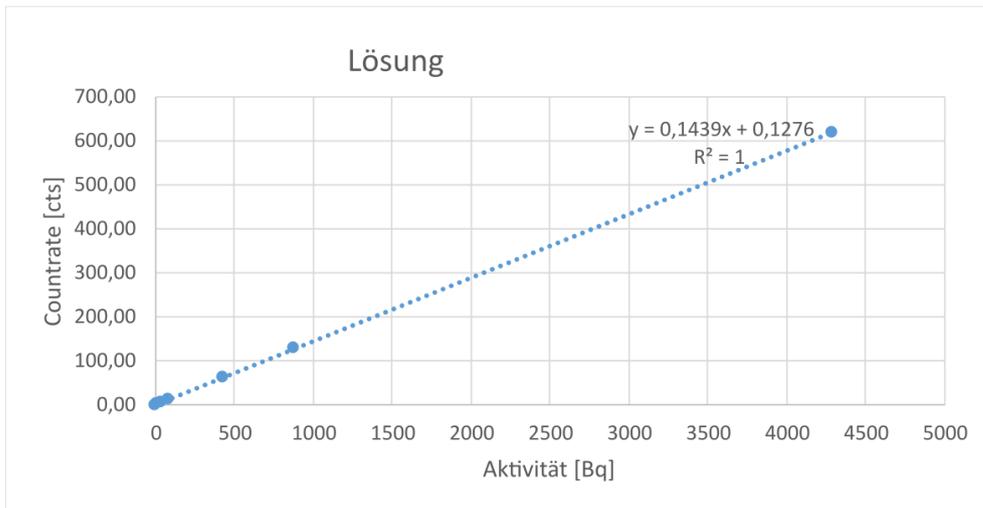
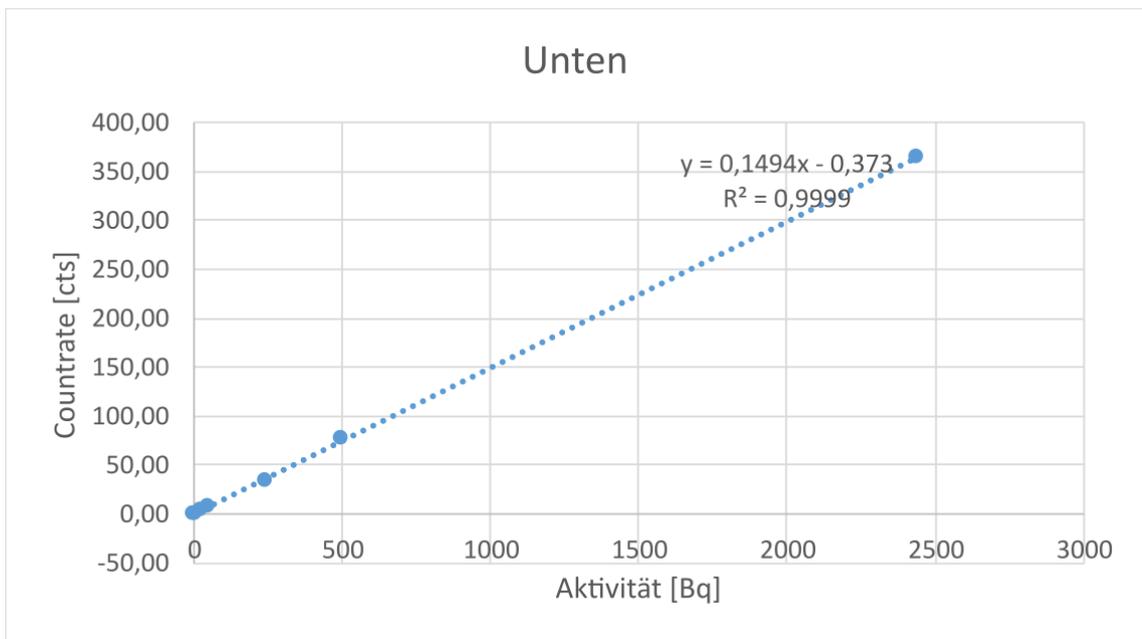
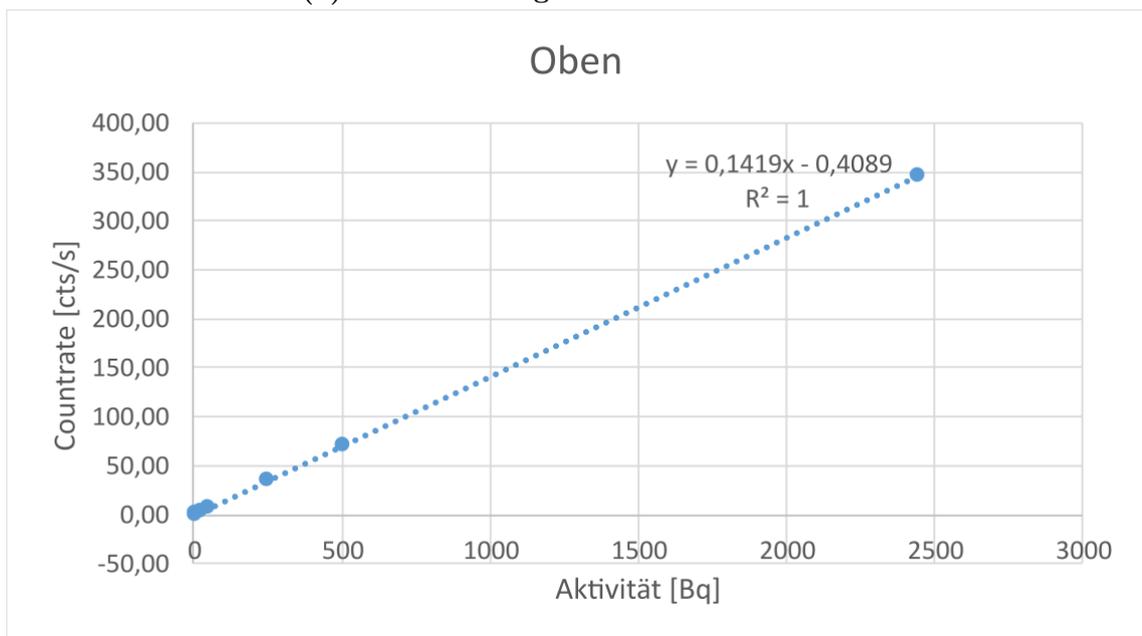


Abbildung A.1.: Kalibrationsreihe mit Iod-Lösungen bekannter Aktivität



(a) Aktive Lösung unterhalb des Bodens



(b) Aktive Lösung oberhalb des Bodens

Abbildung A.2.: Kalibrationsreihen für die Top-Down-Methode für die Iod-Bodenmessungen

