

Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

Institut für Radioökologie und Strahlenschutz

Einfluss des Porenwassers auf die Migration von Technetium in
verschiedenen Referenzböden

Masterarbeit

vorgelegt von

Tim Schmalz

Matrikelnummer: 3211310

Abgabe

31.01.2023

Erstprüfer

Prof. Dr. Clemens Walther

Zweitprüfer

Prof. Dr. Denis Gebauer

Eigenständigkeitserklärung

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

Hannover, den 31.01.2023

Tim Schmalz

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Hintergrund	2
2.1 Technetium.....	2
2.2 Boden.....	4
2.2.1 Bodenlösung	5
2.2.2 Sorption und Ionenaustausch.....	6
2.2.3 Extraktion von Bodenlösungen	7
2.2.4 RefeSol-Böden	8
2.3 Analytische Methoden.....	9
2.3.1 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) ..	9
2.3.2 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS).....	11
3 Material und Methoden.....	13
3.1 Untersuchte Böden	13
3.2 Bodensättigungsextrakte.....	15
3.2.1 Gewinnung der Bodensättigungsextrakte	15
3.2.2 Untersuchung der Bodensättigungsextrakte mittels ICP-OES.....	16
3.3 Säulenversuche.....	17
3.3.1 Synthetische Bodenlösungen.....	17
3.3.2 Vorbereitung und Betrieb der Säulen.....	19
3.3.3 Gewinnung von Bodenproben aus den Säulen und Probenaufbereitung	21
3.4 Untersuchung der Proben aus den Säulenversuchen mittels ICP-MS.....	22
4 Ergebnisse und Diskussion.....	22
4.1 Ermittelte Zusammensetzung der Bodensättigungsextrakte	23
4.2 Ergebnisse der Säulenversuche.....	27
4.2.1 RefeSol-01A	28
4.2.2 RefeSol-02A	32
4.2.3 RefeSol-03G	34
4.2.4 RefeSol-04A	36
5 Zusammenfassung und Ausblick	39
Literaturverzeichnis	45
Abbildungsverzeichnis	55
Tabellenverzeichnis.....	57
Anhang.....	58

1 Einleitung

Die vorliegende Arbeit schließt inhaltlich an das abgeschlossene Verbundprojekt Trans-LARA (Förderkennzeichen: 02NUK051A-E) an, welches das Transport- und Transferverhalten langlebiger Radionuklide entlang der kausalen Kette Grundwasser-Boden-Oberfläche-Pflanze zum Thema hatte. Dabei sollten Erkenntnisse über die Radionuklidmigration im Fernfeld eines Endlagers radioaktiver Abfälle im Falle eines potentiellen Störfalls gewonnen werden.

Für verschiedenste Bodenuntersuchungen innerhalb des Projekts wurden insgesamt vier Referenzböden aus dem sogenannten RefeSol-System des Fraunhofer-Instituts für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie (Fraunhofer IME) ausgewählt, während als Bodenlösung eine synthetische Lösung verwendet wurde, die auf Bors *et al.* [1] zurückgeht.

Diese enthält einige der wesentlichen ionischen Bestandteile natürlicher Bodenlösungen, um den unter Umweltbedingungen im Boden vorliegenden Medium nahe zu kommen. Die Verwendung einer einheitlichen synthetischen Bodenlösung trug jedoch nicht der Tatsache Rechnung, dass in den vier ausgewählten Referenzböden große Unterschiede in der Zusammensetzung der Bodenlösung zu erwarten sind.

Für die hier vorliegende Arbeit wurden für die vier Referenzböden Bodensättigungsextrakte gemäß Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) erstellt und mittels optischer Emissionsspektrometrie analysiert. Auf dieser Grundlage wurden für die jeweiligen Böden individuelle synthetische Bodenlösungen entwickelt, die an die tatsächlich vorliegenden Konzentrationsverhältnisse angepasst sind.

Im Anschluss wurden sowohl mit den individuellen Bodenlösungen, als auch mit der Bodenlösung nach Bors *et al.* mit allen vier Böden Versuche mit Durchlaufsäulen durchgeführt, um den Einfluss der Bodenlösung auf die Migration des endlagerrelevanten Radionuklids ^{99}Tc zu ermitteln. Die Analytik von ^{99}Tc in den Eluaten und in den Bodenschichten der Säulen erfolgte dabei mittels ICP-Massenspektrometrie.

Die durch die vorliegende Arbeit gewonnenen Erkenntnisse tragen einen Teil zum besseren Verständnis der Migration von ^{99}Tc in Böden bei und liefern somit einen Beitrag zur Risikobewertung von Endlagern für radioaktive Abfälle. Zusammen mit den jeweiligen Referenzböden stellen die für diese Arbeit individuell erstellten Bodenlösungen zudem realitätsnahe Modellsysteme für Bodenuntersuchungen im Labormaßstab dar, welche in der künftigen Forschung von Nutzen sein können.

2 Hintergrund

2.1 Technetium

Technetium ist ein Element ohne stabiles Isotop, womit es im Vergleich zu benachbarten Elementen im Periodensystem eine Sonderstellung einnimmt. Die Technetiumisotope mit der längsten Halbwertszeit sind ^{97}Tc ($4,21 \cdot 10^6$ Jahre) und ^{98}Tc ($4,2 \cdot 10^6$ Jahre) [2], größere Bedeutung zeigt jedoch das ^{99}Tc , da es ein langlebiges Spaltprodukt der neutroneninduzierten Spaltung von ^{235}U und ^{239}Pu darstellt (isobare Spaltausbeute jeweils $> 6 \%$) und als solches einen erheblichen Anteil am Abfall von Kernkraftwerken hat [3, 4].

Darüber hinaus kommt ^{99}Tc in geringen Mengen natürlich in der Erdkruste vor, da es auch bei der Spontanspaltung, insbesondere von ^{238}U , gebildet werden kann. Zudem ist durch den Einfang von Neutronen aus sekundärer kosmischer Strahlung die Bildung von Technetium in Molybdänmineralen möglich [5].

Der Großteil des ^{99}Tc in der Umwelt ist jedoch anthropogenen Ursprungs und lässt sich beispielsweise auf Kernwaffentests, den Nuklearunfall von Tschernobyl und die Ableitungen der Wiederaufbereitungsanlagen für Kernbrennstoff in Sellafield und La Hague zurückführen [6]. Zudem ist der medizinische Bereich eine Quelle von ^{99}Tc , da das metastabile Isomer $^{99\text{m}}\text{Tc}$ in der nuklearmedizinischen Diagnostik eingesetzt wird und dort mit einem Anteil von über 70 % an allen diagnostischen Untersuchungen das meist verwendete Radionuklid darstellt [7].

^{99}Tc und $^{99\text{m}}\text{Tc}$ werden über den Zerfall von ^{99}Mo erhalten. Wie in Abbildung 2-1 zu sehen ist, wird bei dem β^- -Zerfall mit einer Halbwertszeit von etwa 66 h überwiegend das metastabile $^{99\text{m}}\text{Tc}$ gebildet, welches schließlich mit einer Halbwertszeit von etwa 6 h unter Emission eines γ -Quants ($E_\gamma = 141 \text{ keV}$) in ^{99}Tc übergeht. ^{99}Tc wiederum ist ein reiner β^- -Strahler, welcher mit einer Halbwertszeit von $2,111 \cdot 10^5$ Jahren und einer Energie von $E_{\beta, \text{max}} = 0,2937 \text{ MeV}$ zu stabilem ^{99}Ru zerfällt [2].

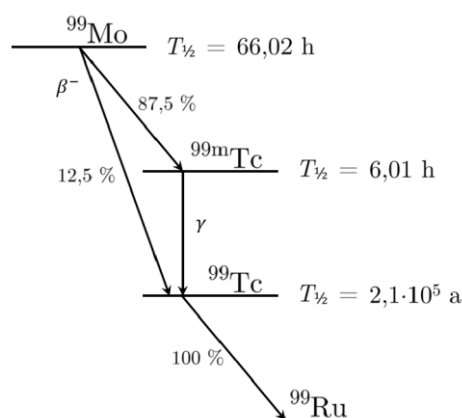


Abbildung 2-1: Bildung und Zerfall von ^{99}Tc .

Technetium ist zwischen Mangan und Rhenium in der siebten Gruppe des Periodensystems zu finden. Aufgrund der Lanthanoidenkontraktion weisen Technetium und Rhenium nahezu identische Ionenradien auf, die sich deutlich von denen des Mangans unterscheiden (z.B. in Oxidationsstufe +VII und tetraedrischer Koordination; Tc: 0,51 Å; Re: 0,52 Å; Mn: 0,39 Å). Dies hat zur Folge, dass sich Technetium und Rhenium auch in ihren chemischen Eigenschaften sehr ähneln, wohingegen zur Chemie des Mangans große Unterschiede bestehen [8, 9]. Rhenium wird aus diesem Grund auch als Homolog für Technetium verwendet [10].

Alle drei Elemente weisen sieben Elektronen in ihrer Valenzschale auf. Die äußeren d-Elektronen sind im Technetium- bzw. Rhenium-Atom aufgrund der größeren Entfernung zum Kern jedoch schwächer gebunden, weswegen sie leichter abgegeben werden als beim Mangan-Atom. Während für Mangan deshalb unter Standardbedingungen die Oxidationsstufe +II die stabilste ist, während es in der Oxidationsstufe +VII ein starkes Oxidationsmittel darstellt, ist für Technetium und Rhenium die Oxidationsstufe +VII unter Standardbedingungen die stabilste, während sich die Oxidationsstufe +II kaum beobachten lässt [8].

Neben der Oxidationsstufe +VII, in der es vor allem in Form des Pertechmetat-Anions TcO_4^- vorliegt, ist für Technetium die Oxidationsstufe +IV von Bedeutung, was auch im Pourbaix-Diagramm in Abbildung 2-2 zu erkennen ist. Darüber hinaus kann Technetium zahlreiche weitere Oxidationsstufen einnehmen, welche jedoch schnell in die Oxidationsstufen +IV und +VII übergehen, wenn sie nicht durch geeignete Liganden stabilisiert werden [11].

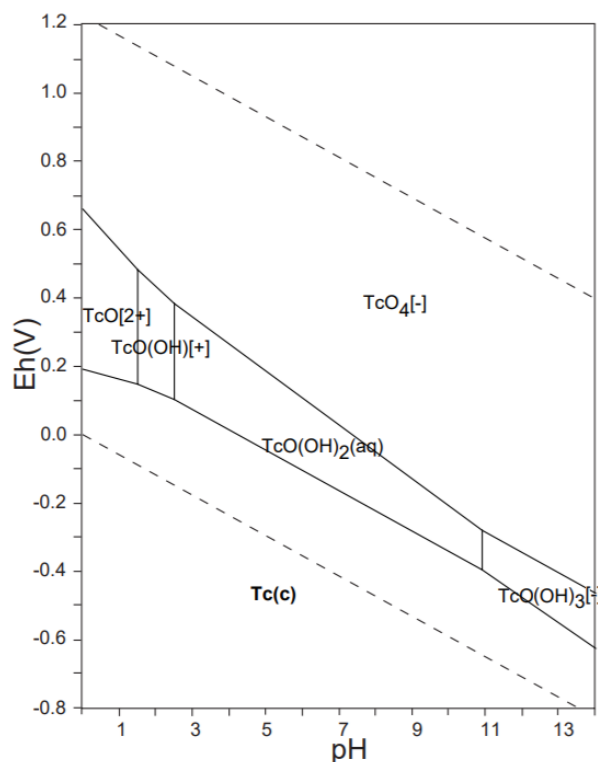


Abbildung 2-2: Pourbaix-Diagramm des Systems Tc-O-H
($T = 298,15 \text{ K}$, $p = 10^5 \text{ Pa}$, $c = 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) [12].

Technetium in der Oxidationsstufe +IV bildet schwerlösliche Oxide der Form $\text{TcO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ [13]. Wie aus dem Pourbaix-Diagramm hervorgeht, sind diese Oxide amphoter, da sie sowohl im sauren, also auch im basischen Bereich in Lösung gehen. Die Löslichkeit von Tc(IV) in Abhängigkeit des pH-Werts ist in Abbildung 2-3 dargestellt.

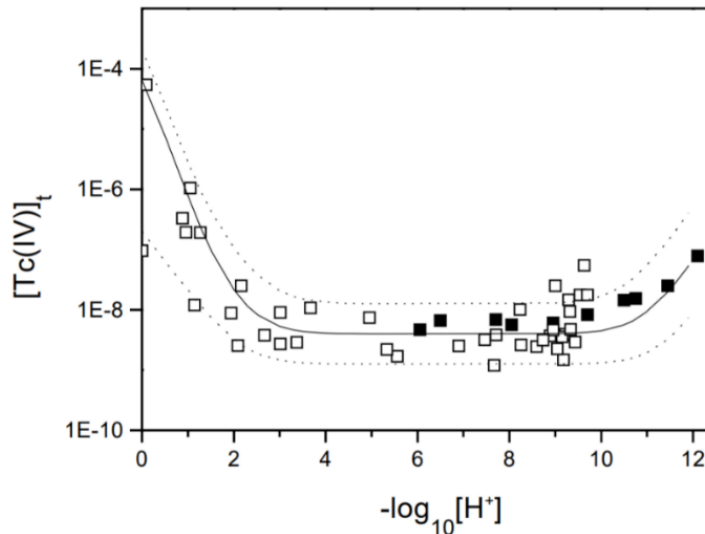


Abbildung 2-3: Tc(IV)-Löslichkeit in Abhängigkeit des pH-Werts bei $T = 298,15 \text{ K}$; die Kästchen entsprechen experimentell ermittelten Werten aus der Literatur (weiß: [14], schwarz: [15]), die durchgezogene, sowie die beiden gestrichelten Linien geben die berechnete Löslichkeit von $\text{TcO}_2 \cdot 1,6 \text{ H}_2\text{O}$ mit Vertrauensbereich an [16].

Technetium(IV)-oxide lösen sich zudem unter oxidativen Bedingungen langsam auf, infolge der Oxidation zum Pertechnetat [17]. Dieses zeigt im Allgemeinen eine hohe Wasserlöslichkeit [3]. Zusammen mit der Tatsache, dass TcO_4^- kaum an Bodenbestandteile sorbiert [18], führt dies dazu, dass Technetium in der Umwelt eine hohe Mobilität aufweist [10]. In Form von Pertechnetat kann Technetium zudem leicht von Pflanzen über den Wurzelpfad aufgenommen werden und so in die Nahrungskette gelangen [19, 20].

2.2 Boden

Mit dem Begriff Boden wird die äußerste Schicht der Erdkruste (Lithosphäre) bezeichnet. Böden setzen sich aus mineralischer und organischer Substanz zusammen, wobei die Minerale des Bodens auf Verwitterungsprozesse des Ausgangsgesteins zurückgehen und sich der organische Anteil aus Humus, Pflanzenwurzeln sowie den zahlreichen Bodenorganismen zusammensetzt. Zudem sind Böden von Wasser und Luft durchsetzt, weshalb das System Boden auch als Überschneidungsbereich von Lithosphäre, Hydrosphäre, Biosphäre und Atmosphäre bezeichnet werden kann [21, 22].

Infolge der bei der Bodenbildung ablaufenden Prozesse sind Böden im Allgemeinen in mehrere Schichten untergliedert, die als Bodenhorizonte bezeichnet werden [23]. Die Horizonte

werden üblicherweise mit einer Buchstabenkombination näher klassifiziert, die als Horizontsymbol bezeichnet wird. Gemäß ihrer Lage im Bodenprofil wird ihnen ein Hauptsymbol in Form eines Großbuchstabens zugeordnet, welches anhand ihrer Eigenschaften durch ein Suffix in Form eines Kleinbuchstabens ergänzt wird [22, 24]. Die verschiedenen Lagen eines Bodenprofils sind mit ihren entsprechenden Hauptsymbolen in Abbildung 2.1 dargestellt.

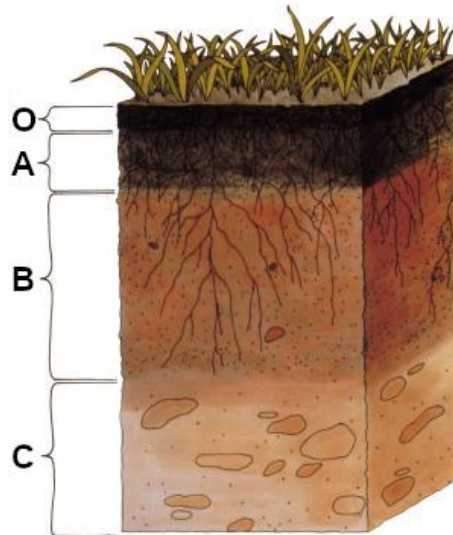


Abbildung 2-4: Bodenprofil mit Bezeichnung der Haupthorizonte; über dem nahezu unverwittertem Ausgangsgestein (C) befindet sich der Unterboden (B) aus vorwiegend mineralischer Substanz, darüber der Oberboden (A) aus mineralischer und organischer Substanz, auf dem ein organischer Horizont (O) liegt [25].

Ein Parameter für die Charakterisierung von Böden ist die Korngrößenzusammensetzung, die auch mit dem Begriff Textur bezeichnet wird. Sie gibt die anteilmäßige Zusammensetzung eines Bodens aus Sand, Schluff und Ton an. Dabei umfasst Sand gröbere Bodenpartikel mit einem Durchmesser von 2 mm bis 63 μm und Schluff Partikel mit einem Durchmesser zwischen 63 μm und 2 μm , während Tonpartikel kleiner als 2 μm sind [26].

Leerräume zwischen den Bodenpartikeln bilden zusammen das Porensystem des Bodens. Die Größe des Porenvolumen eines Bodens wird üblicherweise in Prozent des gesamten Bodenvolumens angegeben und ist zum einen abhängig von der Textur des Bodens sowie von der Anordnung der einzelnen Bodenpartikel (Gefüge). Die Bodenporen stellen den Lebensraum von Bodenorganismen dar und ermöglichen die Durchwurzelung des Bodens durch Pflanzen. Zudem ist der Porenraum von Bodenluft und der Bodenlösung gefüllt und damit essentiell für den Gasaustausch und den Stofftransport innerhalb des Bodens [21, 27].

2.2.1 Bodenlösung

Der Begriff Bodenlösung bezeichnet die wässrige Phase des Bodens, die aus dem freien Wasser, den darin gelösten Ionen und Molekülen sowie kolloidalen Partikeln besteht [21]. Im

Ökosystem hat die Bodenlösung eine wichtige Rolle als Nährstoffvermittler, da fast alle Nährstoffe von Pflanzen in gelöster Form aus dem Bodenwasser aufgenommen werden [28].

Bei hohem Grundwasserstand kann Wasser durch Kapillarkräfte in den ungesättigten Boden aufsteigen, im Allgemeinen erfolgt die Wasserzufuhr jedoch überwiegend durch atmosphärische Niederschläge, sofern der Boden die nötige Durchlässigkeit aufweist. Die Niederschlagshäufigkeit und -menge hat einen entscheidenden Einfluss auf die Zusammensetzung des Bodenwassers. Zum einen wird die Bodenlösung in niederschlagsreichen Perioden verdünnt, zum anderen werden dem Boden über Niederschläge jedoch auch immer gelöste Stoffe zugeführt [21].

Darüber hinaus wird die Konzentration und Zusammensetzung der Bodenlösung durch zahlreiche weitere Faktoren beeinflusst. So werden Ionen durch die Verwitterung von Mineralen und die Verwesung und Mineralisation von organischer Substanz freigesetzt, während sie der Bodenlösung durch Fällung anorganischer Verbindungen entzogen werden [29]. Darüber hinaus finden stetig mikrobielle Umsetzungsprozesse statt, beispielsweise die Oxidation von Ammonium- zu Nitrat-Ionen. Durch Niederschläge, Verdunstung und Versickerung werden Gleichgewichte im Boden ständig gestört und chemische Reaktionen angetrieben. Die Zusammensetzung der Bodenlösung ist somit niemals konstant, sondern ständigen Schwankungen unterworfen [21]. Auch anthropogene Einflüsse verändern die Zusammensetzung der Bodenlösung, beispielsweise durch den Eintrag von Schadstoffen [30] oder durch die Düngung landwirtschaftlich genutzter Flächen [31].

2.2.2 Sorption und Ionenaustausch

Stoffe aus der Bodenlösung können sich an feste Bodenbestandteile anlagern, was als Sorption bezeichnet wird. Beispielsweise kann ein Sorbat Bindungen mit reaktiven Oberflächengruppen eingehen, die kovalenten Charakter haben können oder im Fall von Ionen durch elektrostatischer Wechselwirkung an gegensätzlich geladene Oberflächen gebunden sein. Letzteres stellt eine vergleichsweise schwache Bindung dar, weshalb diese unspezifisch sorbierten Ionen leicht gegen andere Ionen ausgetauscht werden können. Sowohl organische als auch anorganische Bodenbestandteile zeigen überwiegend eine negative Oberflächenladung, sodass in Böden vor allem der Kationenaustausch vorherrscht [21].

Auch Protonen aus der Bodenlösung werden an den vorwiegend negativ geladenen Oberflächen von Bodenpartikeln sorbiert. Aus diesem Grund wird der pH-Wert von Böden üblicherweise in einer verdünnten Calciumchlorid-Lösung gemessen, sodass die sorbierten Protonen ausgetauscht und reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden [32].

Die Fähigkeit von Böden, Kationen in austauschbarer Form zu adsorbieren, wird in Form der effektiven Kationenaustauschkapazität (KAK_{eff} , in $\text{mmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$) ausgedrückt. Neben dem pH-Wert wird die effektive Kationenaustauschkapazität eines Bodens vor allem von seinem Anteil

an organischer Substanz sowie seinem Tongehalt bestimmt. Letzterer hat großen Einfluss auf die spezifische Oberfläche des Bodens. In einem tonig lehmigen Boden, der zu gleichen Gewichtsanteilen aus Sand, Schluff und Ton zusammengesetzt ist, trägt die Tonfraktion zu etwa 99 % zur spezifischen Oberfläche des Bodens bei [21].

2.2.3 Extraktion von Bodenlösungen

Die Frage nach der Zusammensetzung von Bodenlösungen ist für viele bodenkundliche Fragestellungen relevant. Ein Hindernis hierfür stellt jedoch oftmals die Gewinnung des Probenmaterials für die Analyse dar. Hierzu sind in der Literatur einige Verfahren beschrieben, von denen sich jedoch bislang keines eindeutig als Standardverfahren etablieren konnte, da alle mit gewissen Vor- aber auch Nachteile verbunden sind [33].

Ein Verfahren zur Gewinnung von Bodenlösungen ist die Nutzung von Saugsonden. Diese können in Böden eingebracht werden, um in-situ Proben aus dem Porenwasser zu gewinnen. Die Lösung wird dabei, infolge eines eingestellten Unterdrucks, durch die poröse Oberfläche der Sonden abgezogen. Die Reichweite der Saugsonden ist jedoch gering, was insbesondere bei inhomogenen Böden die Ergebnisse beeinträchtigen kann. Darüber hinaus können Schwebstoffe aus der Bodenlösung mit der Zeit die Poren der Sondenoberfläche verstopfen, was sich negativ auf die Lebensdauer der Sonden auswirkt [34].

Eine weitere Methode, um die Bodenlösung aus dem Boden zu extrahieren, stellt die Abtrennung durch Zentrifugation dar. Dazu werden Bodenproben in Gefäßen mit einer porösen Platte zentrifugiert, welche den Boden zurückhält, während die Bodenlösung durch die Platte gelangt und in einem Sammelgefäß aufgefangen wird. Nachteilig ist, dass infolge der Kräfte, die auf den Boden wirken, eine Verdichtung des Bodens erfolgt und das Porensystem des Bodens beeinflusst wird [34]. Zudem werden durch die Zentrifugation oft nur geringe Mengen Bodenlösung erhalten [35].

Neben der direkten Extraktion von Bodenlösung aus dem Bodengefüge besteht auch die Möglichkeit der Herstellung wässriger Suspensionen. Dazu wird den Böden eine bekannte Menge an Flüssigkeit zugegeben und diese nach einer Gleichgewichtseinstellung wieder abgetrennt. Vorteilhaft ist, dass so vergleichsweise leicht auch größere Probenvolumina erhalten werden. Zudem sind apparativer Aufwand und damit auch die Kosten gering [34].

Beispielhaft zu nennen ist das 2:1-Schüttelverfahren nach DIN 19529, für das das einzustellende Wasser/Boden-Verhältnis der Suspension fest vorgegeben ist [36]. Hier erfolgt zusätzlich ein Schütteln der Probe, um die Gleichgewichtseinstellung zu beschleunigen. Dadurch wird jedoch das Bodenmaterial beansprucht, was zu einer Oberflächenvergrößerung und der Schaffung neuer Sorptionsplätze führt. Die Folge ist, dass durch Schüttelversuche die Konzentrationen gelöster Stoffe in der Bodenlösung unterschätzt werden können [37].

In der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999, die zuletzt durch Artikel 126 der Verordnung vom 19. Juni 2020 geändert worden ist (Stand Januar 2023), wird die Herstellung von Bodensättigungsextrakten empfohlen, um Proben der Bodenlösung zu gewinnen. Im Gegensatz zum 2:1-Schüttelverfahren nach DIN 19529 ist die zuzugebende Wassermenge hier nicht an ein festes Verhältnis gebunden, sondern wird durch die Fließgrenze des Bodens nach Atterberg bestimmt. Die Fließgrenze eines Bodens wiederum gibt den Wassergehalt eines Bodens an, bei dem die Kohäsion der Bodenpartikel nur noch so gering ausgeprägt ist, dass er eine flüssige Konsistenz erhält [21]. Der BBodSchV zufolge ist die Fließgrenze erreicht, wenn die Oberfläche des Bodens zu glänzen beginnt und sich eine mit einem Spatel gezogene Kerbe im Boden allein durch das Fließen des Bodens schließt [38].

Der Nachteil der Bodensättigungsextrakte liegt darin, dass die zuzugebende Menge Wasser somit nur unscharf definiert ist, obwohl diese einen entscheidenden Einfluss auf das Sorptionsgleichgewicht im Boden hat [34]. Durch die feste Vorgabe eines Wasser/Boden-Verhältnisses werden jedoch Versuchsbedingungen geschaffen, die mitunter stark von den realen Verhältnissen von flüssiger und fester Phase im Boden abweichen [39].

2.2.4 RefeSol-Böden

Um eine bessere Vergleichbarkeit von bodenkundlichen Untersuchungen zu ermöglichen, wurden vom Umweltbundesamt und dem Fraunhofer IME zwölf Referenzböden bestimmt, die alle für Untersuchungen und Tests nach der BBodSchV geeignet sind und zusammen das RefeSol-System bilden. Sie sind anhand vorgegebener Kriterien auf vier Ebenen definiert, wie in Abbildung 2-5 dargestellt ist.

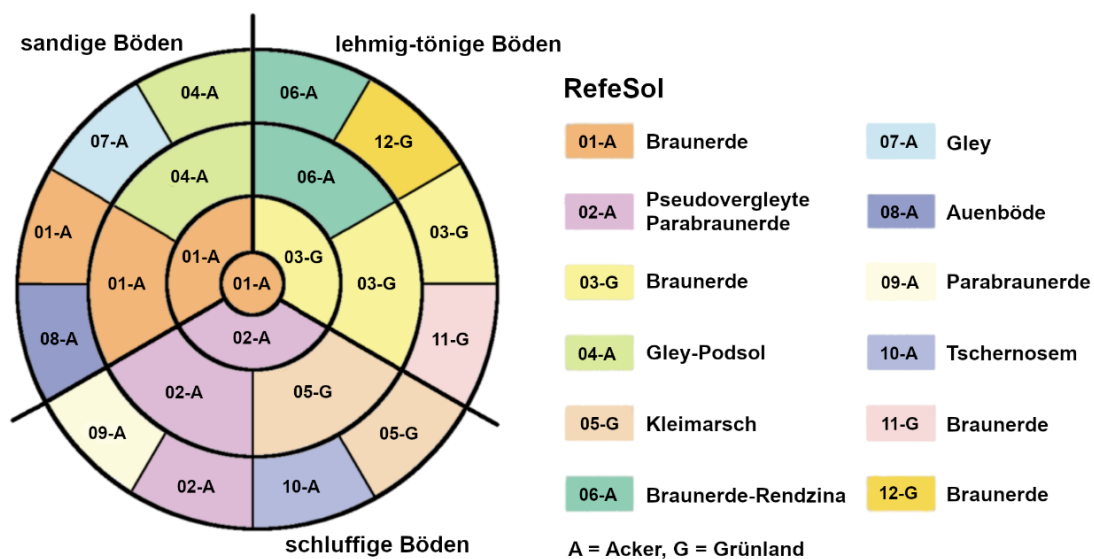


Abbildung 2-5: Übersicht über das RefeSol-System des Fraunhofer IME; nach [40].

Die Böden sind fortlaufend nummeriert und entsprechend ihrer Vornutzung entweder mit A (Ackerboden) oder G (Grünland) zusätzlich gekennzeichnet. In der innersten Ebene ist als einziger Boden der RefeSol-01A zu finden, der eine signifikante Flächenrepräsentanz aufweist und zudem anderen für Laborversuche häufig herangezogenen Böden (z.B. LUFA 2.2 [41]) ähnlich ist. Er wird in der zweiten Ebene durch zwei weitere Böden ergänzt, um eine möglichst breite Varianz in den Parametern Textur, pH-Wert und organischem Kohlenstoffgehalt abzubilden. Für die dritte Ebene wurden drei weitere Böden hinzugefügt, um unter anderem eine Varianz in der Kationenaustauschkapazität der Böden zu erreichen, während in der vierten Ebene neben dem unterschiedlichen Schwermetallgehalt auch die Standortrepräsentativität eine Rolle für die Auswahl der Böden spielte. Das RefeSol-System ist offen angelegt, sodass bei Bedarf in einer fünften Ebene weitere Böden ergänzt werden können [42].

Für die vorliegende Arbeit wurden die Böden RefeSol-01A, -02A, -03G sowie -04A untersucht. Eine nähere Charakterisierung der vier Böden erfolgt in Abschnitt 3.1.

2.3 Analytische Methoden

2.3.1 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) ist eine weit verbreitete Technik der Elementanalytik, die für die Bestimmung zahlreicher Elemente in einer Vielzahl unterschiedlicher Matrices verwendet wird. Die zu untersuchende Probe wird hierbei in Form eines Aerosols einem Argonplasma zugeführt. Dabei wird sie atomisiert, teilweise ionisiert und die Atome und Ionen werden zur Lichtemission angeregt. Nachdem das emittierte Licht durch eine Optik spektral zerlegt wurde, lassen sich die Elemente der Probe anhand der detektierten Wellenlänge des Lichts qualitativ bestimmen und zudem durch die entsprechende Lichtintensität quantifizieren [43]. Das für die ICP-OES namensgebende Plasma wird durch eine Argon-Plasmafackel erzeugt, wie sie in Abbildung 2-6 dargestellt ist.

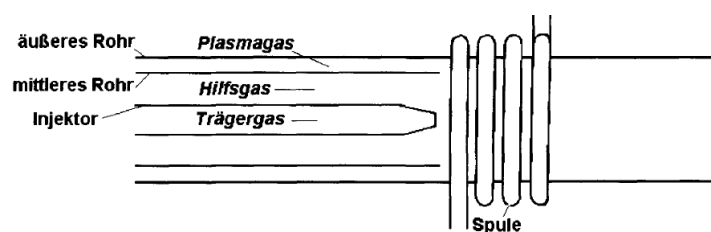


Abbildung 2-6: Aufbau einer Plasmafackel [43].

Drei konzentrische Quarzrohre führen durch die Spule eines Hochfrequenzgenerators, welche das Plasma induktiv zündet [44]. Der äußere Gasstrom weist den höchsten Volumenstrom auf und erhält das Plasma aufrecht, weshalb dieser als Plasmagas bezeichnet wird. Gleichzeitig wirkt dieser Gasstrom jedoch auch kühlend, weshalb auch die Bezeichnung Kühlgas gebräuchlich ist. Radial zentriert befindet sich das Injektorrohr, durch das ebenfalls Argon strömt,

welches das Probenaerosol zum Plasma führt. Dieser Strom wird deshalb als Träger- oder Zerstäubergas bezeichnet. Der Argonstrom zwischen Plasma- und Trägergas wird Hilfsgas genannt. Das Hilfsgas drückt das Plasma von der Injektorspitze weg, um diese zu kühlen. Auf diese Weise wird verhindert, dass die Probenlösung bereits in der Injektorspitze verdampft und diese durch Feststoffpartikel verstopft wird [43].

Es gibt grundsätzlich zwei unterschiedliche Möglichkeiten der Plasmabetrachtung. So kann das Plasma längs, also axial, oder radial im rechten Winkel zur Plasmafackel beobachtet werden. Bei der radialen Beobachtung wird nur ein kleiner Winkelbereich des emittierten Lichts genutzt, weshalb die axiale Beobachtung zu einer besseren Empfindlichkeit führt. Demgegenüber bietet die radiale Beobachtung die Möglichkeit, das Plasma nur in einer bestimmten Höhe zu beobachten, in der für einen entsprechenden Analyten die optimale Anregungstemperatur herrscht, während bei der axialen Beobachtung die Emission aus der gesamten Höhe und somit auch allen Temperaturbereichen des Plasmas detektiert wird. Während die ersten ICP-OES-Geräte üblicherweise nur die radiale Plasmabeobachtung erlaubten, sind in moderneren Geräten in der Regel beide Betrachtungsweisen möglich [43].

Spektren in der ICP-Emissionsspektrometrie sind deutlich linienreicher als beispielsweise Spektren in der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS), da dort die Übergänge ausschließlich vom Grundzustand der Atome ausgehen, während in der ICP-OES Übergänge überwiegend aus angeregten Zuständen erfolgen. Der daraus resultierende Linienreichtum bietet den Vorteil, dass aus einer Vielzahl potentieller Analyselinien gewählt werden kann. Nachteilig ist jedoch, dass die Detektion einer Linie durch spektral benachbarte Linien gestört sein kann [43, 45].

Da die Elemente im Plasma alle zur gleichen Zeit zur Emission angeregt werden, können diese theoretisch simultan bestimmt werden, womit eine kurze Messzeit einhergeht [43]. Um dies zu ermöglichen, werden Polychromatoren eingesetzt, beispielsweise in der Form eines Echelle-Gitters, dem ein Prisma nachgeordnet ist, wie es in Abbildung 2-7 dargestellt ist.

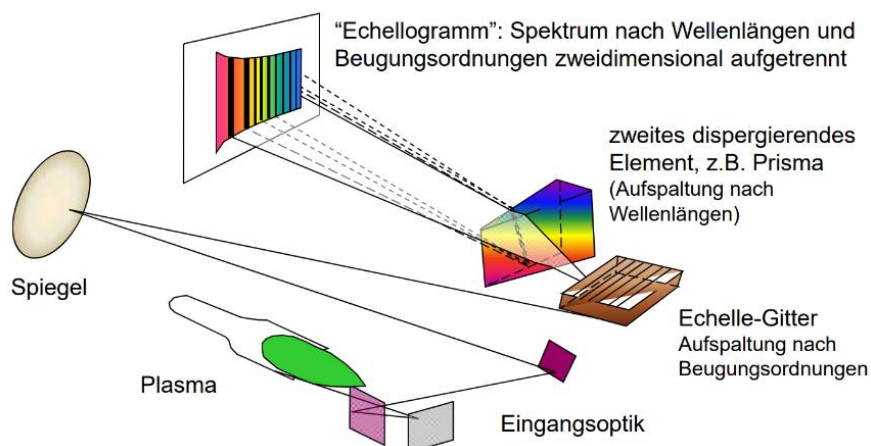


Abbildung 2-7: Strahlengang in einem ICP-Emissionsspektrometer mit Echelle-Gitter [46].

Durch das zusätzliche Prisma wird ein nach Wellenlänge und Beugungsordnung aufgespaltenes Spektrum erhalten, das Echellogramm, welches üblicherweise durch einen 2D-Halbleiterdetektor detektiert wird [47]. In Spektrometern mit Echelle-basierten Optiken ist in der Regel eine Zahl weiterer Spiegel und Prismen verbaut. Die Vielzahl der reflektierenden Oberflächen führt dabei zu einem Signalverlust, insbesondere im UV/VUV-Bereich, was nachteilig für die Detektion von Elementen wie Blei und Aluminium oder den Halogenen ist. Zudem erhöht sich der Signaluntergrund durch Streulicht [48]. Diese Probleme treten im geringeren Maße auf, wenn ein konkaves Gitter verwendet wird und die Detektion über eine Paschen-Runge-Aufstellung erfolgt, wie in Abbildung 2-8 dargestellt.

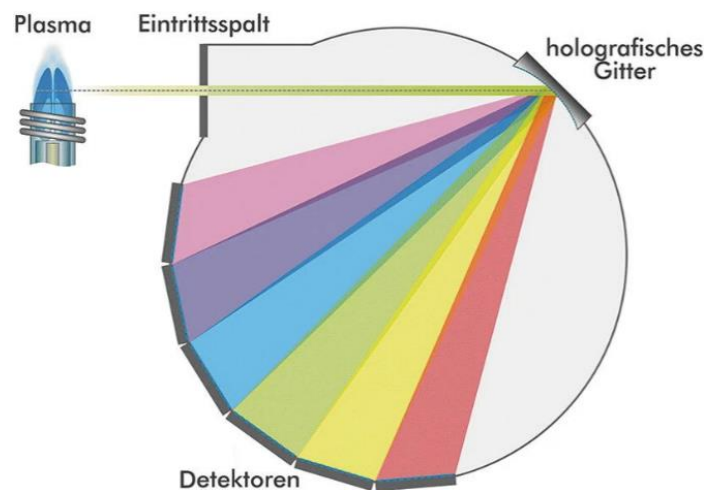


Abbildung 2-8: Strahlengang in einer Zirkularoptik in Paschen-Runge-Aufstellung [49].

Für die Paschen-Runge-Aufstellung werden mehrere Detektoren verwendet, weshalb das Licht vor der Detektion über weniger reflektierende Oberflächen geführt und der Signalverlust reduziert wird. Solche Zirkularoptiken haben jedoch einen hohen Platzbedarf, weswegen die entsprechenden Spektrometer weniger kompakt sind als auf einer Echelle-Optik basierende Geräte [48].

2.3.2 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

Wie bei der ICP-OES handelt es sich auch bei der ICP-Massenspektrometrie um ein Verfahren der Elementanalytik, in dem ein Argonplasma für die Atomisierung und Ionisierung der Probe verwendet wird. Die Analytik erfolgt jedoch nicht über die optische Emission der Analyten. Stattdessen werden die gebildeten Ionen nach ihrem Masse-Ladungs-Verhältnis getrennt, wofür häufig Quadrupol-Massenspektrometer eingesetzt werden [50].

Der schematische Aufbau eines solchen ICP-Massenspektrometers mit Quadrupol-Massenfilter ist in Abbildung 2-9 gezeigt.

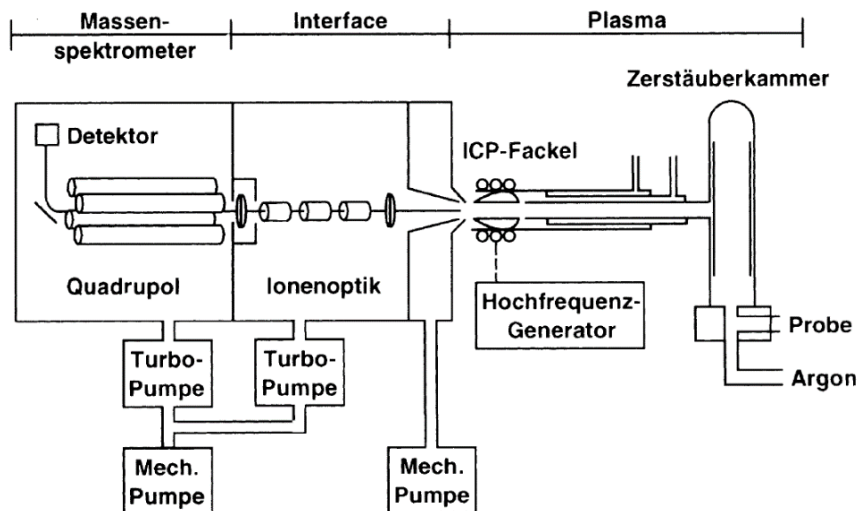


Abbildung 2-9: Schema eines ICP-Massenspektrometers; nach [50].

Wie in der Abbildung zu sehen ist, ist zwischen Plasmafackel und Massenspektrometer eine Ionenoptik zu finden, in der die erzeugten Ionen zu einem Strahl gebündelt werden. Die Trennung der Ionen nach ihrem Masse-Ladungs-Verhältnis erfolgt im Quadrupol schließlich durch das Anlegen einer Gleichspannung sowie einer hochfrequenten Wechselspannung. Dadurch bewegen sich die Ionen spiralförmig durch den Massenfilter, wobei nur Ionen auf einer stabilen Bahn, also mit begrenzter Schwingungsamplitude, den Detektor hinter dem Massenfilter erreichen. Eine stabile Bahn wird dabei abhängig von der angelegten Spannung nur für bestimmte Masse-Ladungs-Verhältnisse erreicht. Das Schema eines Quadrupol-Massefilters ist in Abbildung 2-10 dargestellt.

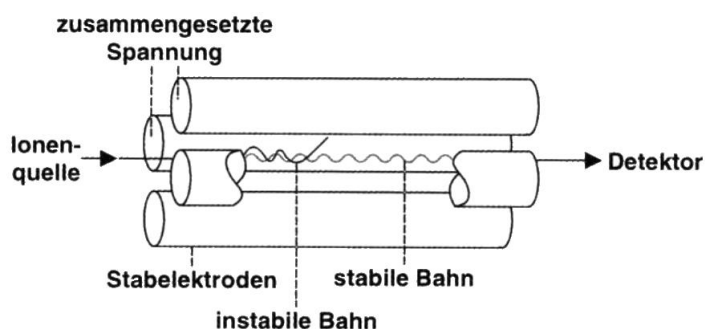


Abbildung 2-10: Schema eines Quadrupol-Massensfilters; nach [50].

Die Messung via ICP-Massenspektrometrie kann durch Isobaren und Molekülionen gestört werden. Für ^{99}Tc resultieren beispielsweise Interferenzen aus dem Vorliegen von ^{99}Ru , $^{98}\text{Mo}^1\text{H}$ und $^{59}\text{Co}^{40}\text{Ar}$ [10]. Um den zu untersuchenden Analyten von störenden Interferenzen zu trennen, können chemische Verfahren verwendet werden. Für Technetium hat sich dafür die Extraktionschromatographie mittels TEVA-Harz etabliert, die auch für diese Arbeit angewandt wurde und daher in Abschnitt 3.3.3 näher erläutert wird.

Darüber hinaus besteht die Möglichkeit der Nutzung eines Tripel-Quadrupol-Massenspektrometers mit Reaktionszelle. Nach der Massenselektion durch den ersten Quadrupol werden entweder spezifisch der gewünschte Analyt oder die störenden Interferenzen mit einem geeigneten Reaktionsgas zur Reaktion gebracht, sodass Analyt und Interferenz daraufhin in einem weiteren Massenfilter voneinander getrennt werden können [51].

Die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma zeichnet sich gegenüber der ICP-OES in der Regel durch geringere Nachweisgrenzen aus. Abhängig von der Probe sind mittels ICP-MS Nachweisgrenzen bis in den Bereich von $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ möglich, wohingegen mittels ICP-OES Nachweisgrenzen im Bereich von $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ erreicht werden [52, 53]. Ein Nachteil ist jedoch, dass für die Detektion mittels Massenspektrometrie ein physischer Transport der Probe zum Detektor erfolgen muss, während bei der ICP-OES nur die optische Emission der Probe analysiert wird. In der Massenspektrometrie besteht deshalb insbesondere für Proben hoher Konzentration das Risiko der Verstopfung und Beschädigung von Gerätekomponenten und die Detektion ist anfälliger für Störungen durch die Probenmatrix als in der optischen Emissionsspektrometrie [45, 54].

3 Material und Methoden

3.1 Untersuchte Böden

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Böden handelt es sich um vier Böden aus dem RefeSol-System des Fraunhofer Instituts für Molekularbiologie und angewandte Ökologie; RefeSol-01A, -02A, -03G und -04A. Im Rahmen des eingangs erwähnten Projektes Trans-LARA wurden die Böden am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz hinsichtlich ihrer Korngrößenverteilung, ihres pH-Werts in Calciumchlorid-Lösung, ihrem Anteil an organischem Kohlenstoff sowie ihrer effektiven Kationenaustauschkapazität charakterisiert [55]. In Tabelle 3-1 sind die ermittelten Werte zu finden.

Tabelle 3-1: Textur, pH-Wert, Anteil organischen Kohlenstoffs und Kationenaustauschkapazität der untersuchten Referenzböden.

	Sand [%]	Schluff [%]	Ton [%]	$\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$	C_{org} [%]	KAK_{eff} [$\text{mmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$]
RefeSol-01A	74,8	20,7	4,5	5,8	0,98	39,1
RefeSol-02A	6,2	79,3	14,6	6,3	1,04	113,6
RefeSol-03G	26,8	52,6	20,5	5,9	4,22	132,3
RefeSol-04A	83,8	10,6	5,6	5,3	2,93	45,6

Die Böden RefeSol-01A und -03G werden beide zu den Braunerden gezählt, während es sich bei RefeSol-02A um eine pseudovergleyte Parabraunerde und bei RefeSol-04A um einen Gley-Podsol handelt [40].

Charakteristisch für Braunerden ist ein Unterboden, der durch Verbraunung und Verlehmung gekennzeichnet ist (Bv-Horizont). Die Verbraunung geht auf die Verwitterung eisenhaltiger Silicate zurück. Die daraus resultierende Neubildung von Eisen-(Oxid-)Hydroxiden verleiht dem Unterboden die namensgebende braune Färbung [56]. Mit dem Begriff Verlehmung wiederum wird die Bildung von Tonmineralen infolge der Verwitterung von Silicaten beschrieben [57].

Eng verwandt mit den Braunerden sind die Parabraunerden. Kennzeichnendes Merkmal dieser Böden ist die sogenannte Tonverlagerung [21]. Dabei werden infolge einer leichten Versauerung des Oberbodens Tonminerale ausgewaschen, welche sich im Unterboden anreichern [58]. Die Tonanreicherung im B-Horizont kann durch die Erhöhung der Dichte die Versickerung behindern, was zeitweise zu einem Stau von Sickerwasser führt. Wenn in den Zeiten ohne Stauwasser im Boden wieder oxidierende Verhältnisse vorliegen, kann es dann zur Bildung von Konkretionen von zuvor gelöstem Eisen und Mangan kommen. Diese Art der Stauwasserbeeinflussung wird als Pseudovergleyung bezeichnet [59].

Bei der Vergleyung, die beispielsweise für die Bildung von Gley-Podsolen wie den RefeSol-04A erfolgt, liegt dagegen keine Beeinflussung durch Stauwasser aus Niederschlägen, sondern durch das Grundwasser vor. Dieses kann zusammen mit gelöstem Eisen und Mangan durch Kapillarkräfte in ungesättigte Bodenschichten aufsteigen, wo es dann zu einer Ausfällung von Eisen- und Mangan-(Oxid-)Hydroxiden kommt [21].

Der Begriff Podsol wiederum leitet sich aus dem Russischen ab und lässt sich mit „Ascheboden“ übersetzen, was auf die oft hellgraue Farbe des Oberbodens zurückzuführen ist. Diese hat ihre Ursache in der Podsolierung, mit der die Auswaschung von Humusstoffen zusammen mit komplexiertem Eisen und Aluminium infolge einer starken Bodenversauerung bezeichnet wird [60].

Alle vier Referenzböden stammen von landwirtschaftlich genutzten Flächen in Deutschland, die jeweiligen Standorte der Probenahme sind auf der Karte in Abbildung 3-1 vermerkt. Das Probenmaterial wurde vom Fraunhofer IME aus einer Tiefe von 0 bis 30 cm entnommen. Die Lagerung auf dem Gelände des Instituts in Schmallenberg erfolgte mit Bepflanzung in Stahl-Containern, eine Sterilisierung der Böden erfolgte nicht. Die Probenahmeprotokolle mit Angaben zur Vornutzung und gegebenenfalls Düngung der Böden sind im Anhang in Abbildung A-1 bis Abbildung A-4 zu finden.

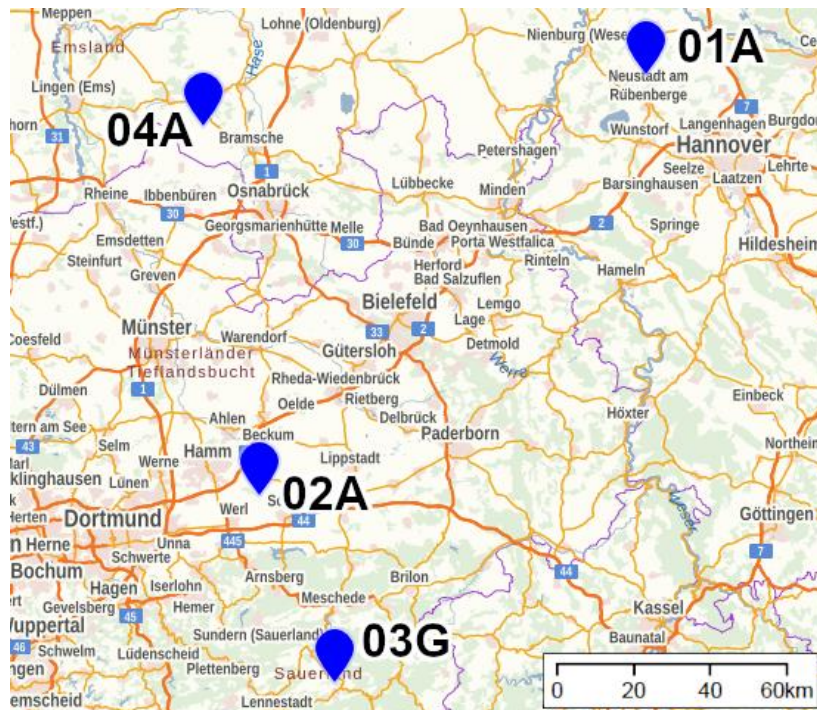


Abbildung 3-1: Standorte der Probenahme für RefeSol-01A (Region Hannover), -02A (Kreis Soest), -03G (Hochsauerlandkreis) und -04A (Kreis Osnabrück); Karte nach [61].

3.2 Bodensättigungsextrakte

Entsprechend der Empfehlung in der BBodSchV wurden Bodensättigungsextrakte erstellt, um Proben für die Analytik der Bodenlösungen zu gewinnen. Dieses Verfahren wurde gewählt, da so vergleichsweise leicht auch größere Probenvolumina gewonnen werden konnten und zudem im Vergleich zum 2:1-Schüttelverfahren nach DIN 19529 die realen Boden/Wasser-Verhältnisse besser abgebildet werden.

3.2.1 Gewinnung der Bodensättigungsextrakte

Für jeden der vier verwendeten Referenzböden wurden jeweils drei Proben für die Herstellung der Bodensättigungsextrakte angesetzt. Dazu wurden jeweils ca. 300 g lufttrockener Boden in Polyethylen-Behältern zunächst mit demineralisiertem Wasser (MILLIQ) angefeuchtet und über Nacht verschlossen im Kühlschrank gelagert. Am folgenden Tag wurde zu den Böden weiter MILLIQ-Wasser gegeben, bis die Fließgrenze der Böden erreicht war. Danach wurde der Boden für eine weitere Nacht verschlossen im Kühlschrank gelagert, um die Gleichgewichtseinstellung zu ermöglichen.

Die zugegebenen Wassermengen wurden gravimetrisch erfasst und anhand dieser der Wassergehalt der Böden beim Erreichen der Fließgrenze bestimmt. Dabei wurden die Wassergehalte der lufttrockenen Böden berücksichtigt, die zuvor an Aliquoten der Böden ermittelt wurden. Dazu wurden Proben der Böden jeweils vor und nach einer sechzehnständigen Trocknung bei 105 °C gewogen. Die ermittelten Wassergehalte sind in Tabelle 3-2 aufgeführt.

Tabelle 3-2: Wassergehalte der Bodenproben für die Herstellung von Bodensättigungsextrakten im lufttrockenen Zustand und beim Erreichen der Fließgrenze.

Boden	Wassergehalt (lufttrocken) [%]	Probe	Wassergehalt (fließend) [%]
RefeSol-01A	2,5	1	15,7
		2	18,0
		3	14,9
RefeSol-02A	1,6	1	22,5
		2	23,8
		3	25,0
RefeSol-03G	3,5	1	33,3
		2	33,3
		3	32,4
RefeSol-04A	1,4	1	20,2
		2	20,4
		3	22,7

Am nächsten Tag wurden die Bodenproben für 30 min bei 3000 rpm zentrifugiert. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und über eine Nutsche filtriert. Anschließend erfolgte zusätzlich eine Filtration über Spritzenvorsatzfilter mit 0,45 µm Porenweite.

3.2.2 Untersuchung der Bodensättigungsextrakte mittels ICP-OES

Für die Analyse der angefertigten Bodensättigungsextrakte wurden zwei unterschiedliche ICP-OES-Systeme verwendet. Aufgrund eines technischen Defektes des hauseigenen iCAP 6200 von THERMO SCIENTIFIC wurde zunächst auf ein ARCOS-System von SPECTRO am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover zurückgegriffen. Später erfolgte dann zusätzlich eine Messung mittels iCAP 6200, die die Ergebnisse verifizieren sollte.

Bei den ICP-OES-Geräten der iCAP-Serie handelt es sich um Geräte mit Echelle-Optik und einem CID86-Halbleiterdetektor. Im Gegensatz dazu weist das ARCOS-System von SPECTRO eine Optik in Paschen-Runge-Aufstellung und eine Anordnung linearer CCD-Detektoren auf.

Die Kalibration der Messungen erfolgte für beide Geräte über Reihen externer Standards, die aus einer Multielement-Standardlösung von CARL ROTH verdünnt wurden (ICP-Mehrelementstandard IV, 1000 mg · l⁻¹). Zusätzlich wurde für die Messung mittels ARCOS auch eine Kalibrationsreihe für Schwefel, Phosphor und Silicium angesetzt, um auch diese Elemente quantifizieren zu können, die nicht im Multielementstandard enthalten sind. Dazu wurden ICP-Einzelementstandards (1000 mg · l⁻¹) verwendet, die ebenfalls von CARL ROTH bezogen wurden.

Für die Messung der Proben mittels ARCOS wurden die Proben in HNO₃ (2 %) verdünnt. Die Kontrollmessung am iCAP 6200 erfolgte wiederum in demineralisiertem Wasser (MILLI-Q), da die verwendete Messmethode und die Analyseparameter darauf angepasst waren.

3.3 Säulenversuche

3.3.1 Synthetische Bodenlösungen

Mithilfe der ermittelten Konzentrationen von Ionen in den Bodensättigungsextrakten konnten für die einzelnen Böden individuelle Bodenlösungen entworfen werden. Dabei wurden nur die ermittelten Konzentrationen aus der ersten OES-Messung mittels SPECTRO ARCOS herangezogen. Dies lag vor allem darin begründet, dass für die Messung am ARCOS-System bessere Kalibrationsgeraden erhalten und die Ergebnisse deshalb als verlässlicher eingeschätzt wurden. Lediglich die Ergebnisse für Bor wurden infolge der Kontrollmessung am iCAP 6200 verworfen, was in Abschnitt 4.1 näher diskutiert wird.

Elemente, die lediglich in Spuren detektiert wurden, wurden nicht weiter betrachtet. Da keine Informationen über die Konzentrationen der Anionen in den Bodensättigungsextrakten vorlagen, wurden die Salze für die Herstellung der synthetischen Bodenlösungen so gewählt, dass die Konzentrationen der Anionen in etwa den Angaben in der Literatur [21] für die durchschnittliche Zusammensetzung von Bodenlösungen entsprechen. Die Auswahl wurde jedoch zunächst auf die entsprechenden Nitrate, Sulfate und Chloride beschränkt. Phosphate und (Hydrogen-)Carbonate wurden beispielsweise nicht verwendet, um die Bildung schwerlöslicher Verbindungen zu vermeiden. Dabei wurde auch berücksichtigt, dass die Bodenlösungen in Zukunft nicht nur für Versuche mit dem eher löslichen Technetium, sondern auch für Versuche mit anderen Elementen herangezogen werden könnten, die schwerlösliche Verbindungen mit den entsprechenden Anionen bilden (z.B. $pK_L(\text{PuPO}_4) = 24,4$ [62]).

Die resultierenden Salzlösungen wiesen pH-Werte auf, die deutlich niedriger waren als die gemessenen pH-Werte der entsprechenden Böden, die in Tabelle 3-1 angegeben sind. Dies ist unter anderem darauf zurückzuführen, dass das zugegebene Aluminiumsalz sauer reagiert und dass auf die Zugabe von basischen Salzen wie (Hydrogen-)Carbonaten verzichtet wurde.

Um dies zu kompensieren, wurde das Natriumnitrat, welches zuvor verwendet wurde, um die Natrium-Konzentration einzustellen, zum Teil durch eine Natriumhydroxid-Lösung ersetzt. Die Bodenlösung für RefeSol-01A (BLR-1) war auch danach noch etwas zu sauer, weshalb zusätzlich eine Kaliumhydroxid-Lösung hinzugegeben und die hinzugefügte Menge an Kaliumnitrat entsprechend reduziert wurde. Für die Bodenlösungen der Böden RefeSol-02A und -04A wurde durch die Natronlaugenzugabe ein pH-Wert erhalten, der etwas zu basisch war, was durch verdünnte Salpetersäure kompensiert wurde.

Die Salze und Lösungen, mit denen die Bodenlösungen angesetzt wurden, sind mit der entsprechenden Menge in Tabelle 3-3 aufgeführt.

Tabelle 3-3: Menge an Salzen und Lösungen, die für die Herstellung des synthetischen Bodenwassers nach Bors *et al.* (SBW) [1] sowie der individuellen RefeSol-Bodenlösungen (BLR-1 bis BLR-4) verwendet wurden.

	SBW	BLR-1	BLR-2	BLR-3	BLR-4
$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [mg · l ⁻¹]	1008,50	596,68	195,70	770,02	178,03
$\text{CaNO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ [mg · l ⁻¹]	—	960,18	104,97	1858,69	—
$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ [mg · l ⁻¹]	446,10	444,68	25,46	545,16	71,60
$\text{MgNO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ [mg · l ⁻¹]	—	154,17	—	189,00	—
KNO_3 [mg · l ⁻¹]	248,70	142,69	9,28	101,01	55,06
NaNO_3 [mg · l ⁻¹]	550,80	—	—	70,06	—
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ [mg · l ⁻¹]	—	57,02	31,15	55,91	31,85
$\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ [mg · l ⁻¹]	—	—	—	21,43	—
NaOH (10 %) [μl · l ⁻¹]	—	98,0	105,4	139,9	116,9
KOH (10 %) [μl · l ⁻¹]	—	75,3	—	—	—
HNO_3 (1 mol · l ⁻¹) [μl · l ⁻¹]	—	—	70,0	—	130,0

Die resultierenden Konzentrationen der einzelnen Ionen in den individuellen Bodenlösungen für die RefeSol-Böden sowie im synthetischen Bodenwasser nach Bors *et al.* [1] sind in Tabelle 3-4 aufgeführt. Zudem sind die berechnete Ionenstärke sowie die gemessenen pH-Werte und Redoxpotentiale (Eh-Werte) der Lösungen angegeben. Für die Messung der pH- und Eh-Werte wurden die Lösungen zuvor mittels Durchleiten von Argon entgast, da die Lösungen in dieser Form für die Säulenversuche verwendet wurden. Als Messgerät fungierte ein ORION DUAL STAR von THERMO SCIENTIFIC mit zwei Kanälen, an das eine pH-Elektrode ORION 8220BNWP und eine Redox-Elektrode ORION 9778BNWP angeschlossen waren.

Tabelle 3-4: Zusammensetzung des synthetischen Bodenwassers nach Bors *et al.* (SBW) [1] sowie der RefeSol-Bodenlösungen (BLR-1 bis -4) mit den berechneten Ionenstärken sowie gemessenen pH- und Eh-Werten.

	SBW	BLR-1	BLR-2	BLR-3	BLR-4
Ca^{2+} [mmol · l ⁻¹]	6,86	8,12	1,77	13,09	1,21
Mg^{2+} [mmol · l ⁻¹]	1,81	2,41	0,10	2,95	0,29
K^+ [mmol · l ⁻¹]	2,46	1,52	0,09	1,00	0,54
Na^+ [mmol · l ⁻¹]	6,48	0,27	0,29	1,21	0,32
Al^{3+} [mmol · l ⁻¹]	—	0,15	0,08	0,15	0,08
Mn^{2+} [mmol · l ⁻¹]	—	—	—	0,11	—
NO_3^- [mmol · l ⁻¹]	8,92	11,20	1,30	19,48	0,93
Cl^- [mmol · l ⁻¹]	13,71	8,12	2,66	10,69	2,42
SO_4^{2-} [mmol · l ⁻¹]	1,81	1,80	0,10	2,21	0,29
I [mmol · l ⁻¹]	36,7	35,9	6,5	53,6	6,1
pH	6,1	5,4	6,5	5,6	5,4
Eh [mV]	562,6	548,2	537,5	541,0	537,0

Anhand der Ionenstärke ist festzustellen, dass die Bodenlösung für RefeSol-03G (BLR-3) die höchste Konzentration gelöster Salze aufweist. BLR-2 und -4 zeigen beide deutlich niedrigere Ionenstärken, während BLR-1 und das SBW im Vergleich eher in der Mitte liegen. Eine vertiefende Diskussion der Zusammensetzung der Bodenlösungen erfolgt in Abschnitt 4.1.

3.3.2 Vorbereitung und Betrieb der Säulen

Für die Säulenversuche wurden Säulen aus transparentem Plexiglas mit einer Länge von 30 cm und einen Durchmesser von 5 cm verwendet. Sie wurden an beiden Enden mit einer Deckelkonstruktion verschlossen, die in Abbildung 3-2 zu sehen ist.

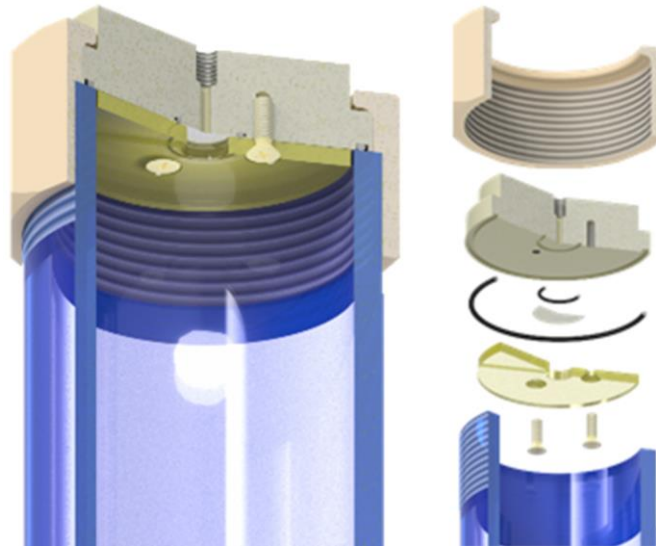


Abbildung 3-2: Schematischer Aufbau der Deckelkonstruktion.

Innerhalb der Deckelkonstruktion befindet sich ein Filter, welcher auf einem kleinen Dichtring aufliegt und mittels einer Plexiglasscheibe und Kunststoffschrauben fixiert ist. Der Deckel wird zusammen mit einem größeren Dichtring auf die Säule aufgesetzt und mit einer großen Stahlmutter verschraubt.

In die Säulen wurde als erstes eine Schicht Sand gegeben und anschließend der entsprechende Boden in Schichten von etwa 2 cm Höhe eingefüllt. Die Schichten wurden jeweils mit einem Stempel verdichtet und die Oberfläche anschließend wieder leicht aufgelockert. Dies wurde getan, um scharfe Grenzflächen zwischen den Schichten zu vermeiden, die den Wassertransport stören könnten. Zudem wurde so eine gleichmäßigere Verdichtung des Bodens erzielt, da beim Verdichten mittels Stempel der obere Bereich der Schicht stärker komprimiert wird.

Insgesamt wurden sechzehn Säulen angefertigt, sodass für jeden Boden zwei Säulen mit SBW und zwei Säulen mit der entsprechenden individuellen Bodenlösung betrieben werden konnten. Während des Befüllens der Säulen wurden von den Böden jeweils Proben für die Bestimmung des gravimetrischen Wassergehalts genommen. Dazu wurden die Bodenproben

jeweils vor und nach einer mindestens sechzehnstündigen Trocknung bei 105 °C gewogen. Aus dem Trockengewicht des eingefüllten Bodens sowie den Abmessungen der Säulen wurde die Dichte der Säulenfüllung berechnet, um mithilfe dieser das Porenvolumen der Säulen zu bestimmen. Die Einwaagen, Wassergehalte sowie die ermittelten Porenvolumina der Säulen sind im Anhang in Tabelle A-1 zu finden.

Die Säulen wurden anschließend so aufgestellt, wie es in Abbildung 3-3 zu sehen ist. Es wurden jeweils vier Säulen parallel betrieben, womit vier Durchgänge nötig waren.



Abbildung 3-3: Versuchsaufbau des Säulenversuchs; aus Vorratsgefäßen (1) wurden die Bodenlösungen mittels einer peristaltischen Schlauchpumpe IPC-4 von ISMATEC (2) von unten in die Säulen (3) gepumpt. Das Eluat der Säulen wurde in Sammelgefäßen (4) aufgefangen.

Die synthetischen Bodenlösungen wurden zunächst mittels Durchleiten von Argon entgast. Die Zu- und Ableitung der Lösungen erfolgte über Teflonschläuche, die mittels einer Verschraubung aus Polyetheretherketon (PEEK) an die Deckel der Säule angeschlossen wurden.

Nachdem für einen Zeitraum von etwa eineinhalb Wochen Bodenlösung mit einer Pumprate von $42,5 \mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ ($\approx 60 \text{ ml} \cdot \text{d}^{-1}$) durch die Säule gepumpt wurde, wurden die Vorratsgefäße durch Gefäße mit Tracerlösungen ausgetauscht, in denen etwa $333 \text{ Bq} \cdot \text{ml}^{-1} \text{ } ^{99}\text{TcO}_4^-$ in der entsprechenden synthetischen Bodenlösung vorlagen. Nach etwa 6 h erfolgte der Wechsel zurück zu den ungetracerten Bodenlösungen, sodass der Tracer in Form eines Pulses von etwa 15 ml auf die Säule aufgegeben wurde.

Nach dem Tracern der Säule wurden die Eluat-Sammelgefäße zwei- bis dreimal täglich gewechselt. Zudem wurde ein Fraktionssammler CF-2 von SPECTRUM verwendet, um auch nachts Proben zu nehmen. Dieser konnte jedoch nur jeweils das Eluat einer der vier Säulen aufnehmen. Nach weiteren eineinhalb Wochen wurde die Elution beendet und die Säulen für die weitere Analyse eingefroren.

3.3.3 Gewinnung von Bodenproben aus den Säulen und Probenaufbereitung

Der eingefrorene Boden wurde aus den Säulen herausgeschoben und in zehn etwa gleich große Schichten geteilt. Die Bodenschichten wurden dann bei 105 °C für mindestens 16 h getrocknet und anschließend gewogen. Aus jeder Schicht wurden etwa 15 g Probenmaterial für die Bestimmung des Gehalts an ^{99}Tc genommen, welche für ca. 6 h bei 600 °C in einem Muffelofen verascht wurden. Wie in der Literatur beschrieben, sind bei Temperaturen unterhalb von 700 °C keine signifikanten Verluste von ^{99}Tc infolge der Veraschung zu erwarten [10, 63].

Anschließend wurden die Proben in Mikrowellengefäße aus Teflon überführt und in 15 ml HNO_3 ($3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) bei einer Temperatur von 160 °C für 30 min im Mikrowellenofen MARS 6 von CEM aufgeschlossen. Als Ausbeutetracer wurden 100 μl einer Lösung hinzugegeben, die $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ Rhenium in Form von Ammoniumpererrhenat enthielt.

Die Lösungen wurden danach in Bechergläser gefüllt und unter Heizlampen eingedampft. Der Rückstand wurde schließlich in HNO_3 ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) neu aufgenommen und die nicht aufgeschlossenen Bodenbestandteile abfiltriert. Um das ^{99}Tc von der Probenmatrix zu trennen, die die spätere Messung via ICP-MS stören kann, erfolgte eine Extraktionschromatographie über sogenanntes TEVA-Harz. Die aktive Komponente des TEVA-Harzes ist ein quartäres, aliphatisches Amin, dessen Struktur in Abbildung 3-4 zu sehen ist [64].

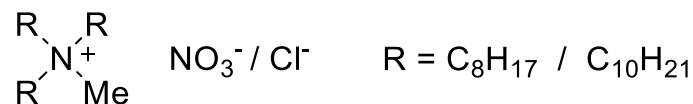


Abbildung 3-4: Struktur des Trialkylmethyllummoniumnitrats bzw. -chlorids im TEVA-Harz.

Die verwendete Trennungsapparatur für die Chromatographie ist in Abbildung 3-5 zu sehen. Die verwendeten TEVA-Kartuschen von TRISKEM ($50 - 100 \mu\text{m}$) wurden zunächst mit 10 ml HNO_3 ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) vorkonditioniert. Durch eine an die Trennungsapparatur angeschlossene Pumpe wurde ein leichter Unterdruck erzeugt, sodass sich eine konstante Tropfgeschwindigkeit von etwa einem Tropfen pro Sekunde einstellte.



Abbildung 3-5: Aufbau der Extraktionschromatographie über TEVA-Harz mittels Vakuumbox.

Nach der Vorkonditionierung wurden die Proben eluiert und die Kartuschen anschließend mit etwa 20 ml HNO_3 ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gespült. Unter den gegebenen Bedingungen weist ^{99}Tc , welches infolge des Aufschlusses in Salpetersäure als Tc(VII) vorliegen sollte [10], eine starke Retention auf dem TEVA-Harz auf. Dies wird auch aus Abbildung 3-6 deutlich, in welcher der Kapazitätsfaktor von TEVA-Harz in Abhängigkeit von der Konzentration an Salpetersäure für Technetium in der Oxidationsstufe +VII angegeben ist.

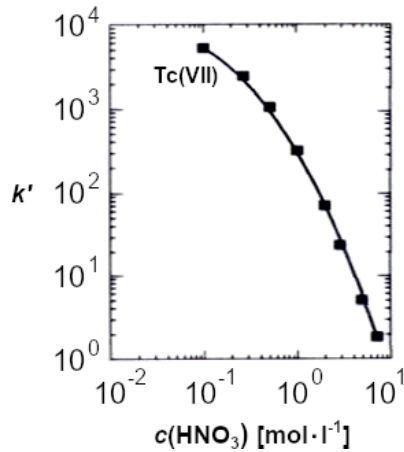


Abbildung 3-6: Kapazitätsfaktor k' für die Sorption von Tc(VII) an TEVA-Harz in Abhängigkeit von der Konzentration an Salpetersäure; nach [65].

Das auf dem TEVA-Harz retardierte ^{99}Tc wurde durch Elution mit HNO_3 ($8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) aus den Kartuschen herausgelöst. Die resultierenden Lösungen wurden erneut unter Heizlampen eingedampft, in 5 ml HNO_3 (2%) aufgenommen und für die spätere Messung via ICP-MS verdünnt.

3.4 Untersuchung der Proben aus den Säulenversuchen mittels ICP-MS

Für die Analytik des ^{99}Tc sowie des Ausbeutetracers $^{185/187}\text{Re}$ in den Proben wurde überwiegend ein iCAP Q von THERMO SCIENTIFIC verwendet, ein ICP-Massenspektrometer mit Quadrupol-Massenfilter. Darüber hinaus erfolgten auch Messungen an einem ICP-Massenspektrometer 8900 von AGILENT, wobei es sich um ein Gerät mit Tripel-Quadrupol handelt. Für die durchgeführten Messungen wurde jedoch nur ein Quadrupol betrieben.

Sowohl die Proben aus dem Eluat der Säulen, als auch aus dem Aufschluss der Bodenschichten wurden für die Messungen in HNO_3 (2 %) verdünnt. Die Kalibration der Messungen erfolgte über eine Reihe externer Standards.

4 Ergebnisse und Diskussion

Für die Messungen mittels ICP-OES und -MS wurden Nachweis- und Bestimmungsgrenzen mittels der sogenannten Leerwertmethode im Sinne der DIN 32645 [66] bestimmt. Die Nachweisgrenzen x_{NG} wurden demnach nach

$$x_{\text{NG}} = \frac{s_L}{b} t_{n-1;\alpha} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n}} \quad (1)$$

erhalten. Dabei ist s_L die Standardabweichung der Messwerte der Leerprobe, b die Steigung der Kalibriergeraden, n die Anzahl der Messungen für die Bestimmung des Leerwerts und m die Anzahl der Messungen an einer Leerprobe, während $t_{n-1;\alpha}$ einen Quantil der Studentschen t -Verteilung bezeichnet. Dabei wurde ein Signifikanzniveau von $\alpha = 0,05$ angenommen.

Die Bestimmungsgrenzen x_{BG} wurden aus den Nachweisgrenzen nach $x_{\text{BG}} = k \cdot x_{\text{NG}}$ abgeschätzt, wobei $1/k$ die relative Ergebnisunsicherheit ist, die mit 0,33 angenommen wurde.

4.1 Ermittelte Zusammensetzung der Bodensättigungsextrakte

Die Ergebnisse der ersten ICP-OES-Messung, für die ein ARCOS-System von Spectro verwendet wurde, sind in Tabelle 4-1 aufgeführt. Da für jeden Boden drei Bodensättigungsextrakte angesetzt wurden, ist jeweils der Mittelwert aus den drei Messungen für einen Boden angegeben. Der angegebene Fehler resultiert aus der entsprechenden Standardabweichung. Die Ergebnisse der Einzelmessungen sind zusammen mit Informationen zu den gewählten Analysewellenlängen im Anhang in Tabelle A-3 zu finden.

Tabelle 4-1: Mittels ICP-OES (ARCOS) bestimmte Massenkonzentrationen der angegebenen Elemente in den Bodensättigungsextrakten der Referenzböden. Aus den Ergebnissen für die drei Proben je Boden wurde der Mittelwert bestimmt und zusammen mit der Standardabweichung aufgeführt. Zudem sind Normwerte für Ackerböden aus der Literatur [21, 67] angegeben; ¹ berechnet aus Literaturwerten für Sulfat; ² berechnet aus Literaturwerten für (Di-)Hydrogenphosphat; < LOD: unterschreitet Nachweisgrenze; (): außerhalb Kalibration.

	RefeSol-01A ω [mg · l ⁻¹]	RefeSol-02A ω [mg · l ⁻¹]	RefeSol-03G ω [mg · l ⁻¹]	RefeSol-04A ω [mg · l ⁻¹]	Literatur [21] ω [mg · l ⁻¹]
Ca	325,31 ± 11,11	71,13 ± 1,89	524,77 ± 29,18	48,53 ± 1,82	5 – 600
Mg	58,46 ± 1,70	2,52 ± 0,09	71,67 ± 2,62	7,06 ± 0,27	1 – 80
K	59,52 ± 3,12	3,59 ± 0,15	39,06 ± 1,68	21,29 ± 0,54	0,1 – 80
Na	6,25 ± 0,14	6,72 ± 0,14	27,87 ± 1,24	7,45 ± 0,46	2 – 50
B	3,66 ± 0,02	3,56 ± 0,02	3,61 ± 0,02	3,61 ± 0,00	0,02 – 0,25
Al	4,10 ± 0,06	2,24 ± 0,14	4,02 ± 0,12	2,29 ± 0,04	0,01 – 10
Mn	< LOD	< LOD	5,95 ± 0,30	(< 0,5)	< 0,001 – 3
Fe	(< 0,5)	(< 0,5)	< LOD	(< 0,5)	0,02 – 3
Sr	(< 0,5)	< LOD	(< 0,5)	< LOD	0,2 – 20 [67]
S	69,23 ± 4,68	9,35 ± 0,19	48,19 ± 3,18	10,07 ± 0,15	≈ 3 – 40 ¹
Si	35,15 ± 0,04	35,46 ± 0,23	34,84 ± 0,39	31,76 ± 0,10	1 – 40
P	2,50 ± 0,27	1,02 ± 0,03	2,52 ± 0,11	1,71 ± 0,05	≈ 0,3 – 3 ²

Werden die Bodenlösungen untereinander hinsichtlich der Konzentration der enthaltenen Elemente verglichen, scheint es, als würde es sich bei RefeSol-02A und -04A eher um nährstoffärmere Böden handeln. Dies konnte für RefeSol-04A auch vermutet werden, da es sich um einen Podsol handelt [40]. Diese Böden sind oftmals an Nährstoffen verarmt, weshalb für die landwirtschaftliche Nutzung in der Regel eine ausreichende Düngung nötig ist [21, 60]. Zum Zeitpunkt der Probenahme wurde der Boden RefeSol-04A jedoch etwa zwei Jahre nicht gedüngt, wie aus dem Probenahmeprotokoll in Abbildung A-4 im Anhang hervorgeht. Da es sich um einen Sandboden mit geringer Kationenaustauschkapazität handelt, kann also vermutet werden, dass die durch Düngung zugeführten Nährstoffe mit der Zeit größtenteils aus dem Boden ausgewaschen wurden.

Im Gegensatz dazu handelt es sich bei dem Boden RefeSol-02A gemäß seines Standortes in der Soester Börde um einen Lössboden. Diese Böden sind im Allgemeinen sehr nährstoffreich [68], weshalb die Ergebnisse in gewisser Weise den Erwartungen widersprechen. Allerdings wurde auch dieser Boden zum Zeitpunkt der Probenahme etwa zwei Jahre lang nicht gedüngt, wie dem Probenahmeprotokoll (Abbildung A-2) zu entnehmen ist. Unklar ist zudem, inwieweit die Probenahme, sowie die Behandlung und Lagerung des Bodens im Fraunhofer IME, einen Einfluss auf die Bodeneigenschaften hatte. Möglicherweise haben diese zum Verlust an Nährstoffen beigetragen.

Im Gegensatz zu den anderen beiden Referenzböden sind RefeSol-01A und -03G vermutlich stärker durch die Düngung der Böden beeinflusst. Aus den Probenahmeprotokollen in Abbildung A-1 und Abbildung A-3 im Anhang ist abzulesen, dass der Boden RefeSol-01A im Jahr vor der Probenahme intensiv gekalkt wurde (insgesamt $2 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1}$) und eine Stickstoffdüngung erhalten hat ($60 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$), während RefeSol-03G in den Jahren vor der Probenahme regelmäßig mit Rindergülle gedüngt wurde (insgesamt $110 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ von 2014 bis 2017). Dies spiegelt sich auch in der Zusammensetzung der Bodensättigungsextrakte der Böden RefeSol-01A und -03G wider, da diese im Mittel höhere Konzentrationen der betrachteten Elemente aufweisen als die Lösungen der Böden RefeSol-02A und -04A.

Werden die ermittelten Konzentrationen in den Lösungen der vier Böden mit den Literaturwerten verglichen, lassen sich für drei Elemente Abweichungen von der Norm erkennen. So weisen RefeSol-01A und -03G einen höheren Gehalt an Schwefel in den Bodensättigungsextrakten auf. Allerdings ist der angegebene Normwert allein auf die Konzentration von Sulfat bezogen, während mittels ICP-OES der gesamte Schwefelgehalt in den Lösungen bestimmt wurde. Schwefel kann jedoch in zahlreichen weiteren Formen im Boden vorliegen, beispielsweise als Sulfid, Thiosulfat oder elementar. Außerdem liegt ein großer Teil des Schwefels in Böden organisch gebunden vor [21].

Darüber hinaus sind Auffälligkeiten für die Elemente Mangan und Bor zu erkennen. Während der Boden RefeSol-03G eine sehr hohe Konzentration von Mangan in der Bodenlösung aufweist, die auch die angegebenen Literaturwerte übersteigt, ist dies für Bor für alle vier Bodenlösungen gleichermaßen zu beobachten.

Um diese Abweichungen von der Norm aber auch die Ergebnisse insgesamt zu verifizieren, erfolgte eine zweite Messung der Bodensättigungsextrakte an einem iCAP 6200 Emissionsspektrometer. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 4-2 aufgeführt.

Tabelle 4-2: Mittels ICP-OES (iCAP 6200) bestimmte Massenkonzentrationen der angegebenen Elemente in den Bodensättigungsextrakten der Referenzböden. Aus den Ergebnissen für die drei Proben wurde der Mittelwert bestimmt und zusammen mit der Standardabweichung aufgeführt; < LOD: unterschreitet Nachweisgrenze; (): außerhalb Kalibration.

	RefeSol-01A ω [mg · l ⁻¹]	RefeSol-02A ω [mg · l ⁻¹]	RefeSol-03G ω [mg · l ⁻¹]	RefeSol-04A ω [mg · l ⁻¹]
Ca	(> 100)	74,38 ± 5,20	(> 100)	54,08 ± 2,43
Mg	64,03 ± 4,20	2,72 ± 0,12	87,12 ± 5,41	7,26 ± 0,38
K	52,22 ± 5,39	0,85 ± 0,78	38,70 ± 4,53	18,60 ± 1,13
Na	7,05 ± 0,42	7,31 ± 0,11	29,93 ± 2,35	8,11 ± 0,52
B	0,05 ± 0,03	< LOD	< LOD	< LOD
Al	1,78 ± 0,99	2,35 ± 0,22	4,01 ± 0,74	3,61 ± 0,82
Mn	< LOD	< LOD	6,95 ± 0,40	0,37 ± 0,08

Im Wesentlichen konnten die Ergebnisse der ersten Messung mittels ARCOS-System durch die Kontrollmessung am hauseigenen iCAP 6200 bestätigt werden. Nur die hohen gemessenen Werte für die Konzentration von Bor in den Lösungen ließen sich nicht reproduzieren. Dass Bor nur in Spuren in den Bodenlösungen vorkommt, wie es aus der zweiten Messung hervorgeht, scheint dabei wesentlich realistischer.

Die Bor-Konzentration, die in der ersten Messung ermittelt wurde, liegt in allen Bodenlösungen um eine Größenordnung über dem Normwert aus der Literatur von bis zu 0,25 mg · l⁻¹. Zwar ist angegeben, dass in Böden aus borreichen Gesteinen auch Werte bis zu 18 mg · l⁻¹ möglich sind [21], jedoch erscheint es unwahrscheinlich, dass dies auf alle Böden gleichermaßen zutrifft. Zudem ist auffällig, dass die Werte für die einzelnen Bodenlösungen nur geringfügig voneinander abweichen.

Eine mögliche Erklärung hierfür liegt im sogenannten Memory-Effekt. Bor kann leicht an den Wandungen des Probeneinführungssystems adsorbieren und wird nur langsam wieder ausgewaschen, weshalb eine Verschleppung des Analyten möglich ist [43]. Es kann also vermutet werden, dass die hohen ermittelten Konzentrationen im Rahmen der ersten Messung auf fehlerhafte Analysebedingungen, wie die Verschleppung von Bor aus vorherigen Proben zurückzuführen sind.

Die vergleichsweise hohe Konzentration von Mangan in den Bodensättigungsextrakten von RefeSol-03A zeigte sich jedoch auch in der Kontrollmessung, sodass ein Fehler in den Messbedingungen unwahrscheinlicher erscheint. Es kann also angenommen werden, dass die untersuchten Proben des Bodens RefeSol-03G tatsächlich ungewöhnlich hohe Mengen an löslichem Mangan enthalten.

Im Zuge des Kooperationsprojektes GEMAS (*Geochemical Mapping of Agricultural and Grazing Land Soil in Europe*) wurden in 33 europäischen Ländern Ackerboden- und Grünlandproben mit verschiedenen Extraktions- und Aufschlussmethoden hinsichtlich ihrer Elementzusammensetzung untersucht, um mittels Einzelelementkarten die Verteilung der Elemente und ihre Bioverfügbarkeit im europäischen Maßstab darstellen zu können [69].

Abbildung 4-1 zeigt einen Ausschnitt der Einzelelementkarte für die geographische Verteilung löslichen Mangans in landwirtschaftlich genutzten Böden zusammen mit den Standorten der Probenahme für die vier betrachteten Referenzböden.

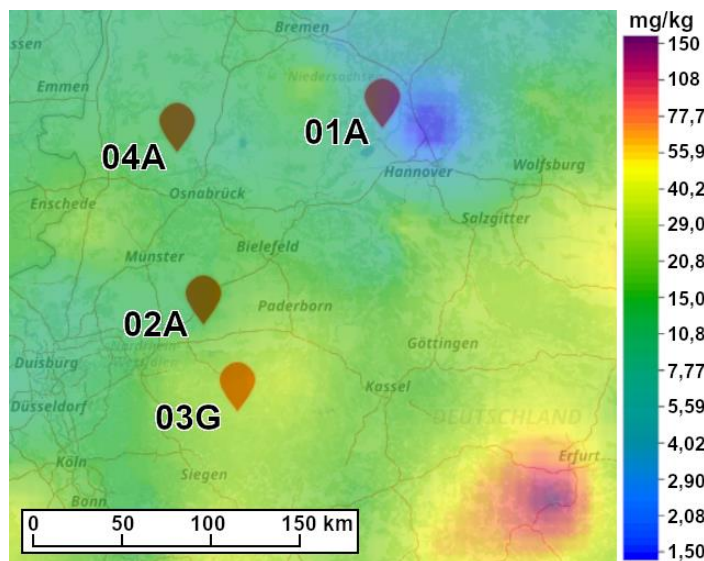


Abbildung 4-1: Geographische Verteilung von mobilem Mangan in Böden; Karte nach [61], Daten zur Manganverteilung aus [69]

Kritisch anzumerken ist, dass für die Erstellung der Elementkarten nur punktuell Proben genommen wurden (etwa eine Probe pro 2500 km² [70]) und die lokale Elementverteilung somit nur bedingt aufzulösen ist. Es kann also nicht auf eine exakte Konzentration von Mangan in den Böden geschlossen werden, zumal Böden dynamische Systeme darstellen und Konzentrationen von Bodenbestandteilen ständigen Schwankungen unterliegen. Dennoch kann anhand der Abbildung vermutet werden, dass sich der Boden RefeSol-03G tatsächlich in einer Gegend befindet, die sich gegenüber den Standorten der anderen drei Böden durch einen höheren Gehalt löslichen Mangans im Boden auszeichnet.

Fraglich ist, ob dies allein der Grund für die sehr hohe Konzentration an Mangan in den Bodensättigungsextrakten ist. Denkbar ist, dass die hohe Konzentration auch anthropogenen

Ursprungs und auf die intensive Düngung des Bodens zurückzuführen ist. Wie bereits erwähnt, wurde der Boden in den Jahren vor der Probenahme mit Rindergülle gedüngt. Da Mangan ein wichtiges Spurenelement für die Gesundheit von Rindern darstellt, ist es ein Zusatzstoff von Futtermitteln [71, 72]. Bei der Gabe von Futterergänzungsmitteln kommt es oft zu einer Überversorgung der Nutztiere, weshalb Mangan ebenso wie andere Spurenelemente vermehrt ausgeschieden wird und über die Düngung in den Boden verlagert werden kann [73, 74].

Ein weiterer Faktor, der die Konzentration von Mangan im Boden beeinflussen könnte, sind saisonale Effekte. Die Probenahme für die untersuchten Proben des RefeSol-03G erfolgte im Januar 2018. Nach Angaben des Deutschen Wetterdienstes war sowohl der Januar, als auch der Vormonat Dezember im Allgemeinen durch starke Niederschläge gekennzeichnet [75, 76]. So registrierte eine Wetterstation des Deutschen Wetterdienstes in Schmallenberg, unweit der Probenahmestelle für den Januar 2018 123 % des Niederschlagsniveaus des vieljährigen Mittels (1991-2020) [77, 78].

Beim Boden RefeSol-03G handelt es sich um einen Lehmboden [40], der eine hohe Wasserhaltekapazität aufweist. Dies hat sich auch bei der Herstellung der Bodensättigungsextrakte gezeigt, da für diesen Boden am meisten Wasser nötig war, um die Fließgrenze zu erreichen.

Es wäre also denkbar, dass die Zusammensetzung der Bodenlösung infolge der Niederschläge zum Zeitpunkt der Probenahme durch Stauwasser beeinflusst wurde. Durch Stauwasser könnten sich im Boden anaerobe Bedingungen ausgebildet haben, welche das Auflösen von Mangan(IV)-(Oxid-)Hydroxiden infolge der Reduktion zu Mn(II) ermöglichen [79, 80].

Es existieren somit mehrere mögliche Gründe für die hohe Konzentration von Mangan in den Bodensättigungsextrakten des RefeSol-03G. Insbesondere, weil in Form von Düngung in die Bodenchemie eingegriffen wurde, scheint es nicht ausgeschlossen, dass die Zusammensetzung der Bodenlösung für einzelne Bestandteile außerhalb des Bereiches liegt, der in der Literatur beschrieben ist.

4.2 Ergebnisse der Säulenversuche

Im Folgenden sind die ermittelten Konzentrationen an ^{99}Tc in den Eluaten sowie in den Bodenschichten der Säulen für die einzelnen Referenzböden gezeigt. Obwohl für jeden Boden insgesamt vier Säulenversuche durchgeführt wurden, wurden nicht für jeden Versuch auswertbare Ergebnisse erhalten. Der Fluss einiger Säulen kam beispielsweise im Versuchsverlauf zum Erliegen, was möglicherweise auf eine zu starke Verdichtung der Böden bei der Befüllung der Säulen zurückzuführen ist.

Für die Darstellung des ^{99}Tc -Gehalts in den Eluatproben wurden die ermittelten Aktivitätskonzentrationen auf die Aktivitätskonzentration der jeweils verwendeten Tracerlösung normiert und gegen das eluierte Volumen aufgetragen. Dieses wiederum wurde auf das

Porenvolumen der Säulen normiert. Der Fehler der normierten Aktivitätskonzentration ergibt sich aus der Standardabweichung der Mehrfachmessung mittels ICP-MS. Der horizontale Fehler der Messwerte entspricht dem Volumen der analysierten Eluatproben und gibt somit an, über welchen Volumenbereich die Aktivitätskonzentration gemittelt wurde.

Für den Gehalt in den Bodenschichten ist jeweils die massenbezogene Aktivitätskonzentration für die einzelnen Schichten angegeben. Als Fehler wurde ebenfalls die Standardabweichung der Mehrfachmessung mittels ICP-MS angenommen, wobei auch die Standardabweichung der Rhenium-Messung zur Ausbeutebestimmung mit berücksichtigt wurde.

4.2.1 RefeSol-01A

In Abbildung 4-2 ist die Aktivität von ^{99}Tc in dem Eluat der Säulen mit RefeSol-01A dargestellt. Anhand der punktuellen Messergebnisse kann für den Durchgang mit der individuellen Bodenlösung BLR-1 sowie eine der beiden Säulen aus dem Durchgang mit synthetischem Bodenwasser (SBW b) eine Peakform der Durchbruchskurve erahnt werden, mit einem Maximum der gemessenen Aktivität nach der Elution etwa eines Porenvolumens. Für die zweite Säule aus dem Durchgang mit synthetischem Bodenwasser (SBW a) kann dies nicht gesagt werden, da zum Zeitpunkt der Beendigung des Versuchs nur etwa ein Porenvolumen eluiert wurde. Grund hierfür ist die zwischenzeitliche Verstopfung einer Schlauchleitung. Trotz der temporären Unterbrechung des Versuchs scheint die Durchbruchskurve der Säule aber nicht im Widerspruch zu der der parallel laufenden Säule mit gleicher Bodenlösung zu stehen.

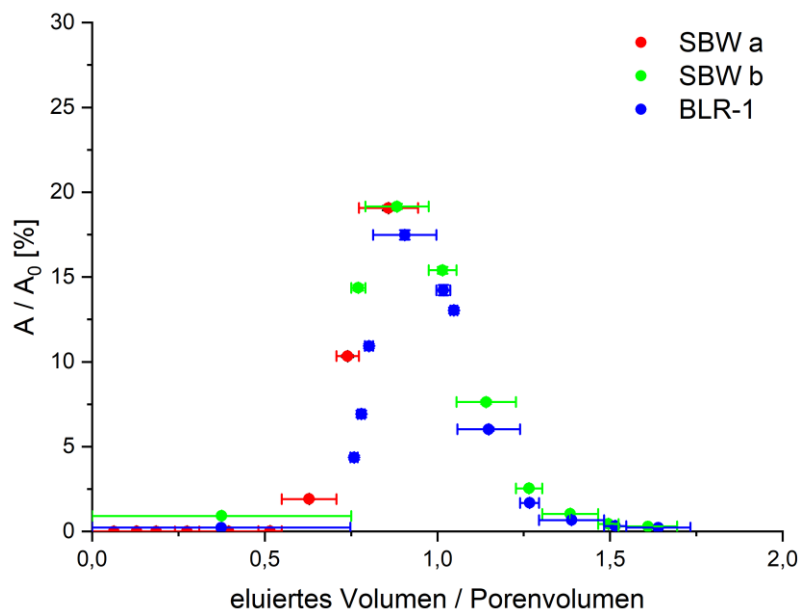


Abbildung 4-2: Normierte ^{99}Tc -Aktivitätskonzentration im Eluat der Säulen mit RefeSol-01A; in Rot und Blau für die Elution mit synthetischem Bodenwasser nach Bors *et al.* [1], in Grün für die Elution mit der individuellen Bodenlösung für RefeSol-01A.

Dass das Maximum der Aktivität nach der Elution etwa eines Porenvolumens detektiert wird, deutet darauf hin, dass ein großer Teil des zugegebenen $^{99}\text{TcO}_4^-$ die Säule nahezu ungehindert passiert. Dies ist auch in der Literatur für Säulenversuche mit Pertechneat beschrieben [81, 82] und ist auf die geringe Wechselwirkung des Anions mit den Bodenbestandteilen zurückzuführen [83]. Die Durchbruchkurven lassen jedoch eine leichte Asymmetrie in Form eines Tailings erkennen, was darauf hindeutet, dass ein Teil des ^{99}Tc durch Sorption in der Säule zurückgehalten wird [52]. Die Betrachtung des ^{99}Tc -Gehalts in den Bodenschichten der Säulen in Abbildung 4-3 bestätigt die Rückhaltung von Technetium in den Säulen. So war für die drei Säulen in allen Tiefen ^{99}Tc zu finden.

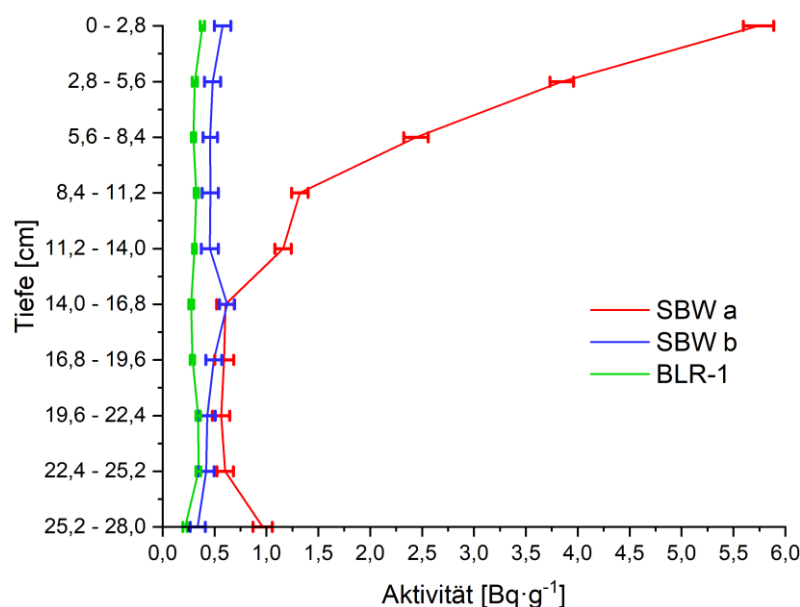


Abbildung 4-3: Massenbezogene ^{99}Tc -Aktivität in den Bodenschichten der Säulen mit RefeSol-01A; in Rot und Blau für die Elution mit synthetischem Bodenwasser nach Bors *et al.* [1], in Grün für die Elution mit der individuellen Bodenlösung für RefeSol-01A.

Insbesondere die Säule SBW a weist eine hohe Aktivität in den Bodenschichten auf, etwa 44 % der insgesamt aufgegebenen Aktivität. Sie ist jedoch mit den anderen beiden Säulen kaum zu vergleichen, da die Elution früher beendet wurde. Es ist anzunehmen, dass ein großer Teil des detektierten Technetiums, welches sich insbesondere in den höheren Säulenschichten fand, mobil ist und die Säule bei einer längeren Elution verlassen hätte.

Die anderen beiden Säulen weisen ein ähnliches eluiertes Volumen auf und unterscheiden sich somit vor allem durch die für die Elution verwendete Bodenlösung voneinander. Die individuelle Bodenlösung für RefeSol-01A ist dem SBW nach Bors *et al.* in seiner Zusammensetzung recht ähnlich, was der Grund sein dürfte, weshalb sich die Säulen in ihren ^{99}Tc -Gehalten im Boden, sowie in den Durchbruchkurven in Abbildung 4-2 nur geringfügig unterscheiden.

Auffällig ist jedoch, dass aus der Analyse der Aktivitätskonzentration in den Bodenschichten entnommen werden kann, dass in der Säule BLR-1 weniger Technetium vorliegt (6 % der Gesamtaktivität) als in der vergleichbaren Säule SBW b (9 % der Gesamtaktivität), während die entsprechenden Durchbruchkurven einen gegensätzlichen Eindruck vermitteln. Die Durchbruchkurve der Säule BLR-1 weist eine geringere maximale Aktivitätskonzentration auf, was bedeuten würde, dass ein größerer Anteil des Technetiums in der Säule verblieben ist. Zudem steigt die Aktivitätskonzentration im Eluat geringfügig später an als für die mit SBW eluierten Säulen, was ein Hinweis auf eine stärkere Retention in der Säule sein könnte.

Ein möglicher Grund für diesen Widerspruch liegt in einer unvollständigen chemischen Trennung bei der Aufbereitung der Proben aus den Säulenschichten. So zeigten sich bei der Messung des ^{99}Tc -Gehalts in den Bodenproben für die Säulen, die mit SBW eluiert wurden, höhere Signale des Analyten ^{59}Co . Es kann also vermutet werden, dass bei diesen Messungen ein höherer Untergrund durch das Vorliegen von $^{59}\text{Co}^{40}\text{Ar}$ bestand, wodurch der ermittelte ^{99}Tc -Gehalt in den Proben größer als der tatsächliche ist [10]. Dies ist möglicherweise auch der Grund dafür, dass die Standardabweichungen der Einzelmessungen mittels ICP-MS und somit die angegebenen Fehler in Abbildung 4-3 für die Säulen mit SBW größer sind, da die Bildung von $^{59}\text{Co}^{40}\text{Ar}$ zeitlichen Schwankungen unterliegen dürfte.

Im vorliegenden Fall scheinen die Ergebnisse aus den Messungen der Eluatproben also verlässlicher zu sein, weshalb angenommen werden kann, dass bei der Elution mit der individuellen Bodenlösung in geringem Maße mehr ^{99}Tc in der Säule retardiert wird.

Die Retention des Technetiums in den Säulen könnte auf die Reduktion zu Tc(IV) zurückzuführen sein, welches eine deutlich geringere Mobilität als Tc(VII) aufweist [84]. Zum einen weil Technetium in der Oxidationsstufe +IV durch organische Bodenbestandteile komplexiert wird [85], zum anderen weil es in Form von $\text{TcO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ oder auch TcS_2 schwerlösliche Verbindungen bildet und so durch (Ko-)Fällung immobilisiert werden kann [86].

Da die Säulen wassergesättigt waren, erscheint es möglich, dass sich im Laufe des Versuchs anaerobe Bedingungen einstellten, die die Reduktion zu Tc(IV) erlaubt hätten [87, 88]. Das synthetische Bodenwasser nach Bors *et al.* ist der Messung der Redoxpotentiale zufolge etwas oxidierender als die individuelle Bodenlösung, weshalb vermutet werden könnte, dass das Technetium in der individuellen Bodenlösung eher reduziert wird und somit die Retention begünstigt ist. Es ist jedoch fraglich, ob anhand des Unterschieds in den Eh-Werten der Lösungen auf die Redoxchemie in den Säulen geschlossen werden kann, da anzunehmen ist, dass sich das Redoxpotential der Lösungen in den Säulen infolge chemischer Reaktionen und mikrobieller Aktivität wesentlich verändern wird. Eine in-situ-Messung des Redoxpotentials in den Säulen war jedoch nicht möglich.

Einen großen Einflussfaktor auf die Redoxchemie des Technetiums stellen Mikroorganismen dar [89]. So sind beispielsweise mehrere anaerobe metall- und sulfatreduzierende Bakterien bekannt, die an der Reduktion und Immobilisierung von Tc(VII) beteiligt sein können [90–92]. Dabei ist sowohl eine direkte enzymatische Reduktion des Tc(VII) beschrieben als auch eine indirekte Reduktion, indem Fe(III) unter anaeroben Bedingungen zu Fe(II) umgesetzt wird, welches wiederum Tc(VII) zu Tc(IV) reduzieren kann [93].

Die Redoxreaktionen von Technetium in Böden werden somit von mehreren unterschiedlichen Faktoren beeinflusst. In der Literatur ist zudem beschrieben, dass Technetium selbst unter aeroben Bedingungen mit der Zeit in Böden durch Reduktion immobilisiert werden kann, wobei sogenannte „anaerobic microsites“ als Grund diskutiert werden [88]. Diese können sich beispielsweise innerhalb von Bodenaggregaten ausbilden, wenn die Diffusion von Sauerstoff in die Aggregate langsamer ist als sein Konsum durch Mikroorganismen und es zu einer lokalen Sauerstoffverarmung kommt [94, 95].

Wenn angenommen wird, dass keine Reduktion des Technetiums erfolgt und dieses ausschließlich als TcO_4^- in den Säulen vorliegt, ist der Anionenaustausch als Sorptionsmechanismus in Betracht zu ziehen. Wie in Abschnitt 2.2.2 erläutert wurde, weisen Tonminerale und Huminstoffe in Böden überwiegend eine negative Oberflächenladung auf, weshalb dem Kationenaustausch im Allgemeinen eine höhere Bedeutung zukommt [21]. Dennoch finden im geringen Maße auch Anionenaustauschreaktionen statt, insbesondere an Aluminium- und Eisen-(Oxid-)Hydroxiden. Diese können teilweise unter sauren Bedingungen protoniert vorliegen und infolgedessen eine positive Oberflächenladung aufweisen. Die Zahl der positiven Oberflächenladungen und somit die Anionenaustauschkapazität des Bodens nimmt dabei im Allgemeinen mit sinkendem pH-Wert zu [96].

Die individuelle Bodenlösung für RefeSol-01A weist mit 5,4 einen niedrigeren pH-Wert auf als das synthetische Bodenwasser mit einem pH-Wert von 6,1. Es kann also angenommen werden, dass der Boden RefeSol-01A bei der Elution mit der individuellen Bodenlösung eine höhere Anionenaustauschkapazität aufweist und die Retention von TcO_4^- begünstigt wird.

Der pH-Wert der Lösungen dürfte sich jedoch ähnlich wie das Redoxpotential bei der Elution durch die Säulen infolge chemischer Reaktionen verändern [21]. Auch mikrobielle Aktivität hat einen Einfluss auf den pH-Wert, da beispielsweise bei anaeroben Prozessen Protonen umgesetzt werden [97, 98].

Neben dem pH-Wert könnte auch die Ionenstärke der Bodenlösungen Einfluss auf die Sorption von ^{99}Tc in den Säulen haben. In der Literatur ist angegeben, dass eine hohe Ionenstärke die Sorption von TcO_4^- im Allgemeinen infolge eines kompetitiven Effekts verringert [83, 96, 99]. Zudem kann die Bildung von Ionenpaaren mit Kationen in der Lösung als Mechanismus diskutiert werden, der die Sorption zusätzlich erschwert [100, 101]. Allerdings ist

anzuzweifeln, dass die geringe Differenz in den Ionenstärken des SBW nach Bors *et al.* ($36,7 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$) und der Lösung BLR-1 ($35,9 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$) einen signifikanten Effekt hat.

4.2.2 RefeSol-02A

Die Bodenlösung BLR-2 weist in ihrer Zusammensetzung größere Unterschiede zum SBW auf, was unter anderem in der geringeren Ionenstärke von $6,5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ deutlich wird. Wenn eine geringere Ionenstärke die Sorption von TcO_4^- begünstigt, wie zuvor diskutiert wurde, wäre demnach für die individuelle Bodenlösung eine stärkere Retention zu erwarten. Tatsächlich zeigt sich dies auch bei Betrachtung der Durchbruchkurven in Abbildung 4-4.

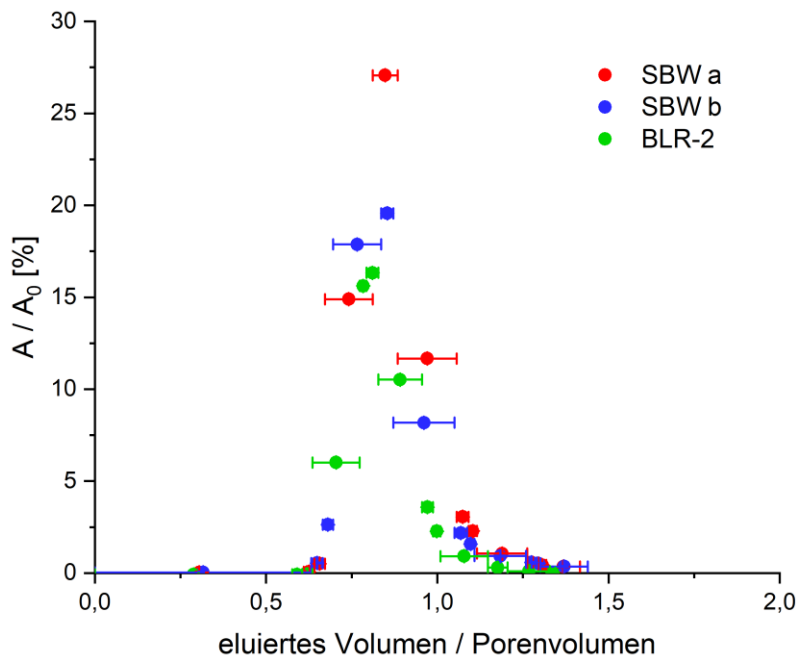


Abbildung 4-4: Normierte ^{99}Tc -Aktivitätskonzentration im Eluat der Säulen mit RefeSol-02A; in Rot und Blau für die Elution mit synthetischem Bodenwasser nach Bors *et al.* [1], in Grün für die Elution mit der individuellen Bodenlösung für RefeSol-02A.

Allerdings unterscheiden sich auch die Durchbruchkurven der Säulen, die beide mit SBW eluiert wurden voneinander, da für die Säule SBW a eine höhere maximale Aktivitätskonzentration erreicht wird als für die Säule SBW b. Die Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten trotz ähnlicher Versuchsbedingungen könnte in Inhomogenitäten der Porensysteme beider Säulen liegen.

Der ^{99}Tc -Gehalt der Bodenschichten ist für die beiden mit SBW eluierten Säulen wiederum sehr ähnlich, wie aus Abbildung 4-5 hervorgeht. Beide Säulen enthalten etwa 7 % der insgesamt eluierten Aktivität. Demgegenüber weist die Säule BLR-2 einen deutlich höheren ^{99}Tc -Gehalt von etwa 17 % der gesamten Aktivität auf, wobei allein 13 % der Gesamtaktivität in den oberen beiden Schichten zu finden sind.

Anders als für die Säule SBW a aus dem Versuch mit RefeSol-01A ist diese hohe Aktivitätskonzentration in den oberen Säulenschichten wohl nicht mit einer unvollständigen Elution zu erklären. In Abbildung 4-4 ist deutlich die Durchbruchskurve der Säule BLR-2 zu erkennen und die gemessene Aktivitätskonzentration sinkt in der letzten Eluatprobe wieder auf einen Wert von etwa 0,03 % der Aktivitätskonzentration der Tracerlösung. Es kann also vermutet werden, dass die hohe Aktivität in den oberen Säulenschichten auf immobiles Technetium zurückzuführen ist.

Sauerstoff, der eventuell zusammen mit der Bodenlösung von unten der Säule zugeführt wird, würde nach und nach durch Mikroorganismen innerhalb der Säule umgesetzt werden, sodass angenommen werden kann, dass in den oberen Schichten der Säule das niedrigste Redoxpotential vorliegt. Dass das Technetium vor allem in den oberen Säulenschichten immobilisiert wurde, kann somit als Indiz für die Reduktion zu Tc(IV) gewertet werden.

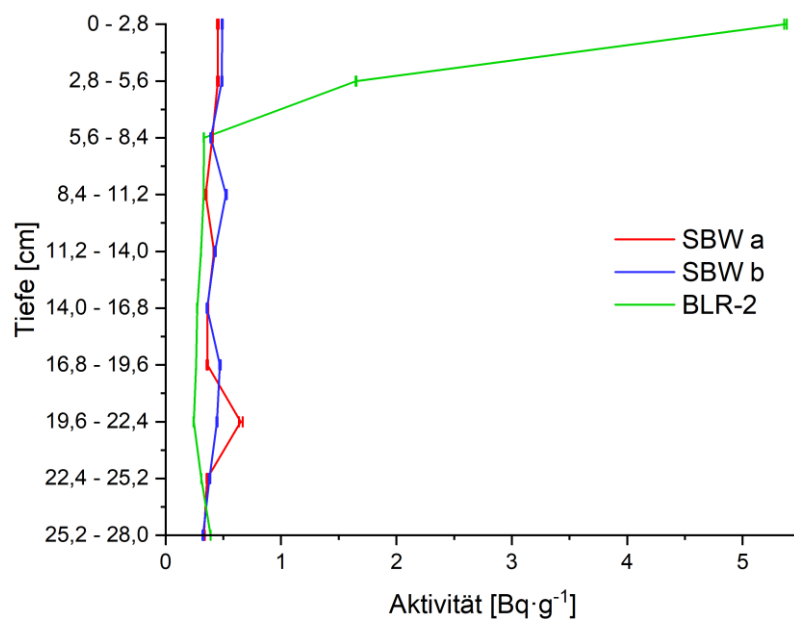


Abbildung 4-5: Massenbezogene ^{99}Tc -Aktivität in den Bodenschichten der Säulen mit RefeSol-02A; in Rot und Blau für die Elution mit synthetischem Bodenwasser nach Bors *et al.* [1], in Grün für die Elution mit der individuellen Bodenlösung für RefeSol-02A.

Wenn die Retention in der Säule BLR-2 auf eine Reduktion zurückzuführen wäre, könnte das unterschiedliche initiale Redoxpotential der Bodenlösungen der Grund dafür sein, dass der Effekt nicht in gleicher Weise für die mit SBW eluierten Säulen zu beobachten war, da das SBW oxidierender war als die Lösung BLR-2.

Es kann auch vermutet werden, dass die unterschiedliche Zusammensetzung der Bodenlösungen das Redoxpotential in den Säulen beeinflusst. Denkbar wäre zum Beispiel, dass eine höhere Nitrat-Konzentration die Oxidation und somit die Mobilität von Technetium begünstigt. Das Nitrat-Ion wirkt in verdünnten wässrigen Lösungen anders als in Schmelzen oder konzentrierten Säuren nur als schwaches Oxidationsmittel [102] und zeigt Literaturangaben

zufolge keinen nennenswerten Einfluss auf die Oxidation von Tc(IV) [103]. Dennoch ist beschrieben, dass Nitrat die Reduktion von Tc(VII) in Böden hemmt [104]. Als Ursache hierfür wird der Einfluss des Nitrats auf die Mikroflora von Böden angeführt. Nitrat kann von anaeroben Mikroorganismen reduktiv umgesetzt werden, was als Nitratatmung oder Denitrifikation bezeichnet wird [21, 105]. Es ist beschrieben, dass Tc(VII) reduziert wird, wenn sich im Boden eisenreduzierende Bedingungen ausbilden. Dies erfolgt jedoch nicht, solange im Boden Nitrat als Oxidationsmittel vorliegt und die Denitrifikation erfolgen kann [79, 106].

Die Lösung BLR-2 weist mit $1,30 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ eine signifikant niedrigere Konzentration an Nitrat auf als das SBW mit $8,92 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$, sodass dies als möglicher Grund dafür angeführt werden kann, dass sich die stärkere Retention nur bei der Elution mit BLR-2 zu beobachten war. Für die Nitratkonzentration lässt sich ähnlich wie für den Sauerstoffgehalt annehmen, dass sie infolge der mikrobiellen Aktivität innerhalb der Säule von unten nach oben abnimmt, was ebenfalls erklären könnte, weshalb die Retention vor allem in den oberen Schichten erfolgt.

Es ist denkbar, dass neben der Nitrat-Konzentration auch die allgemeine Ionenstärke der Lösung BLR-2 Einfluss auf die Reduktion von Tc(IV) hat. In der Literatur ist beispielsweise angegeben, dass Tc(VII) an der Oberfläche von Magnetit (Fe_3O_4) zu Tc(IV) reduziert werden kann. Dafür muss zunächst eine Sorption des Pertechnetats an die Mineraloberfläche erfolgen, was als geschwindigkeitsbestimmender Schritt beschrieben ist [84]. Da die Sorption von Pertechnetat-Ionen mit zunehmender Konzentration konkurrierender Anionen in der Lösung im Allgemeinen abnimmt [107], kann gefolgert werden, dass eine niedrige Ionenstärke, wie sie in der Lösung BLR-2 vorliegt, die Reduktion von Tc(VII) zu Tc(IV) begünstigt.

4.2.3 RefeSol-03G

Werden die Durchbruchkurven für die Säulenversuche mit dem Boden RefeSol-03G in Abbildung 4-6 betrachtet, wird deutlich, dass für die Elution mit der Bodenlösung BLR-3 eine höhere maximale Aktivitätskonzentration erhalten wird als für die Elution mit SBW. Das Eluatvolumen, nach dem ein Ansteigen der Aktivitätskonzentration festzustellen ist, unterscheidet sich zudem für die einzelnen Säulen. Da dies auch für die Säulen der Fall ist, die beide mit SBW eluiert wurden, ist dies möglicherweise lediglich auf Inhomogenitäten im Porensystem zurückzuführen.

Zusätzlich fällt auf, dass sich für jede der drei Säulen zum Zeitpunkt der Beendigung des Versuchs noch Aktivitätskonzentrationen detektieren ließen, die bei über 5 % der Technetium-Konzentration der Tracerlösung liegen. Obwohl die Säulen über einen ähnlich langen Zeitraum betrieben wurden, wie die Säulen mit den anderen Böden, ließ sich also keine „vollständige“ Elution beobachten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Säulen mit RefeSol-03G ein größeres Porenvolumen aufwiesen als die Säulen mit anderen Böden. Die Folge daraus ist, dass die Daten aus der Analyse der Bodenschichten der Säulen nur wenig aussagekräftig sind, da die

Säulen noch große Mengen Technetiums enthalten, die wahrscheinlich bei einem Weiterbetrieb der Säulen zu großen Teilen aus der Säule eluiert wären. Aufgrund des nötigen Zeitaufwandes, der für die Durchführung von Säulenversuchen nötig ist, war eine Wiederholung der Versuche jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht darstellbar.

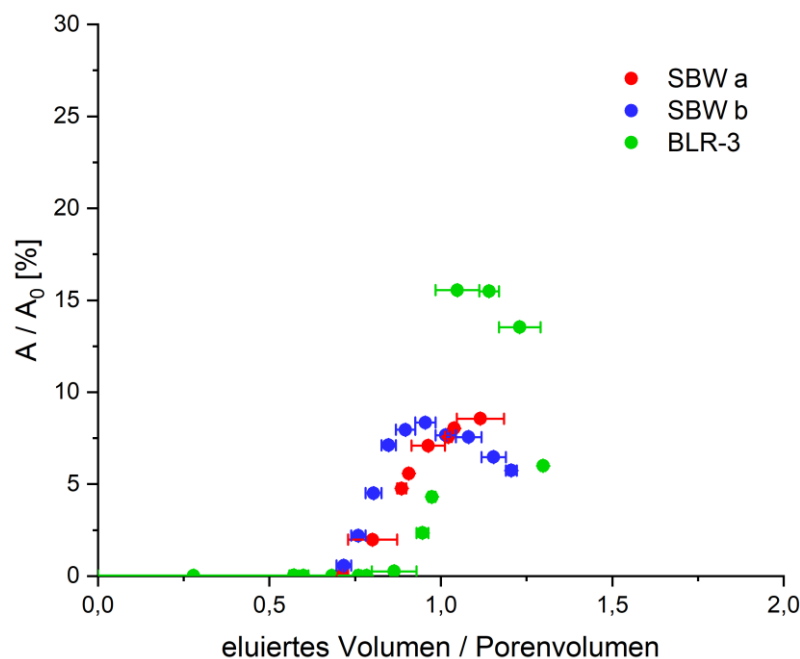


Abbildung 4-6: Normierte ^{99}Tc -Aktivitätskonzentration im Eluat der Säulen mit RefeSol-03G; in Rot und Blau für die Elution mit synthetischem Bodenwasser nach Bors *et al.* [1], in Grün für die Elution mit der individuellen Bodenlösung für RefeSol-03G.

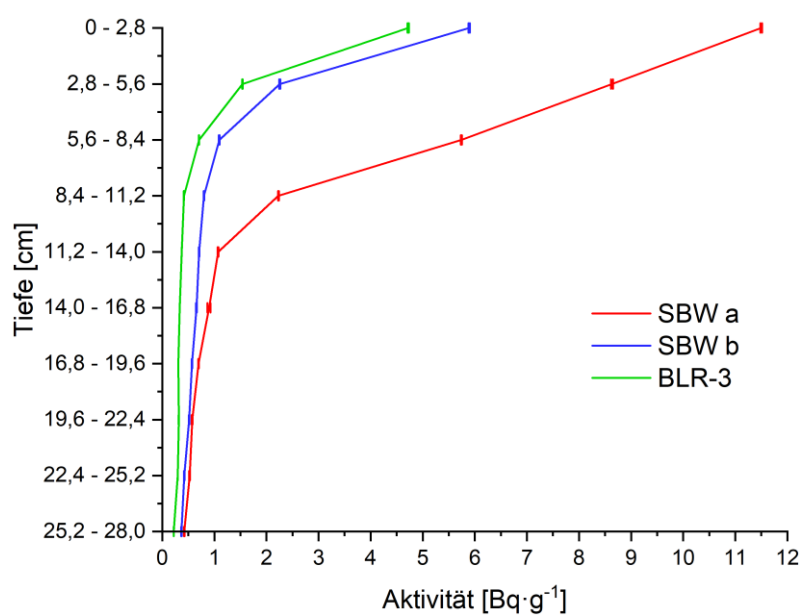


Abbildung 4-7: Massenbezogene ^{99}Tc -Aktivität in den Bodenschichten der Säulen mit RefeSol-03G; in Rot und Blau für die Elution mit synthetischem Bodenwasser nach Bors *et al.* [1], in Grün für die Elution mit der individuellen Bodenlösung für RefeSol-03G.

Allein anhand der Durchbruchskurven kann jedoch vermutet werden, dass bei der Elution mit SBW eine höhere Retention von ^{99}Tc zu beobachten ist als für die Elution mit BLR-3. Im Gegensatz zu den Lösungen BLR-1 und -2 weist die Bodenlösung BLR-3 mit $53,6 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ eine höhere Ionenstärke auf als das synthetische Bodenwasser, sodass dies im Einklang mit der zuvor diskutierten Hypothese steht, dass eine hohe Ionenstärke der Bodenlösung die Mobilität von Technetium in den Säulen fördert. Auch die Konzentration von Nitrat in der Lösung BLR-3 ist mit $19,48 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ höher als im SBW, sodass vermutet werden kann, dass eine mögliche Retention infolge der Reduktion von Tc(VII) bei der Elution mit BLR-3 erschwert ist.

Aus den Durchbruchskurven kann zudem die Schlussfolgerung gezogen werden, dass der Einfluss des pH-Werts der Lösungen auf die Migration von Technetium nur gering ist. Die Lösung BLR-3 weist ähnlich wie die Lösung BLR-1 mit 5,6 einen niedrigeren pH-Wert auf als das SBW, was wie zuvor diskutiert die Anionensorption begünstigen könnte. Da jedoch für die Versuche mit synthetischem Bodenwasser eine stärkere Sorption zu beobachten war, scheint für die Retention des Technetiums der Einfluss anderer Faktoren zu überwiegen. Auch das geringere Redoxpotential der Lösung BLR-3 gegenüber dem SBW lässt sich für den Boden RefeSol-03G nicht mit einer stärkeren Retention korrelieren.

4.2.4 RefeSol-04A

Für den Boden RefeSol-04A wurde zusätzlich zu SBW und BLR-4 auch eine Säule mit der Lösung BLR-3 betrieben, sodass insgesamt drei verschiedene Lösungen eluiert wurden. Dabei war für die mit SBW eluierte Säule die höchste maximale Aktivitätskonzentration im Eluat festzustellen, wie in Abbildung 4-8 zu sehen ist. Somit zeigt sich für den Boden RefeSol-04A ein gegensätzliches Verhalten wie für den Boden RefeSol-03G, wo für die individuelle Bodenlösung eine höhere ^{99}Tc -Konzentration im Eluat messbar war als für die Elution mit SBW.

Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass nicht allein die Bodenlösung Einfluss auf die Sorption von Technetium hat, sondern ein komplexes Zusammenspiel aus Bodenlösung und Boden besteht und nicht allein anhand einzelner Faktoren wie dem Redoxpotential oder der Zusammensetzung der Bodenlösung Vorhersagen für das Verhalten von Technetium getroffen werden können.

Für die Elution mit der Lösung BLR-4 wird im Gegensatz zu den Versuchen mit den anderen beiden Bodenlösungen eine geringere maximale Technetium-Konzentration im Eluat gemessen. Da die Bodenlösung mit $6,1 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ die geringste Ionenstärke und mit $0,93 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ die niedrigste Nitrat-Konzentration aller verwendeten Bodenlösungen aufweist, entspricht dies dem Verhalten, welches für die Säulenversuche mit den anderen drei Böden beobachtet wurde.

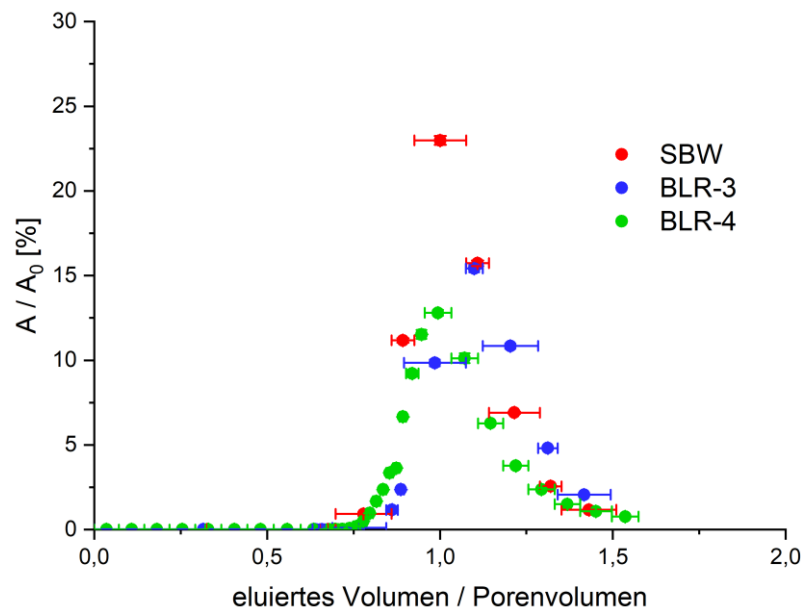


Abbildung 4-8: Normierte ^{99}Tc -Aktivitätskonzentration im Eluat der Säulen mit RefeSol-04A; in Rot für die Elution mit synthetischem Bodenwasser nach Bors *et al.* [1], in Blau und Grün für die Elution mit der individuellen Bodenlösung für RefeSol-03G bzw. -04A.

Während die Durchbruchkurven darauf hindeuten, dass bei der Elution mit SBW ein geringerer ^{99}Tc -Anteil in der Säule verbleibt als für den Versuch mit BLR-3, zeigt sich bei der Betrachtung der massenbezogenen Aktivitätskonzentrationen der Bodenschichten der Säulen ein gegensätzliches Bild. Wie bereits für die Versuche mit dem Boden RefeSol-01A diskutiert, könnte die Ursache eine unzureichende chemische Trennung bei der Aufbereitung der Proben aus der Säule mit SBW sein. Dies erscheint auch deshalb wahrscheinlich, weil die jeweiligen Säulenversuche mit Elution von SBW für die Böden RefeSol-01A und -04A parallel erfolgten, ebenso wie die anschließende Probenaufarbeitung. Zudem zeigten sich auch bei der Messung der Proben aus der mit SBW eluierten Säule mit RefeSol-04A höhere Zählraten des Analyten ^{59}Co , sodass vermutet werden kann, dass ein höherer Untergrund durch Vorliegen von $^{59}\text{Co}^{40}\text{Ar}$ dazu geführt hat, dass in den Proben aus der Säule höhere Konzentrationen von ^{99}Tc gemessen wurden, als tatsächlich vorlagen.

Wenn angenommen wird, dass bei der Elution mit BLR-3 eine stärkere Retention als für die Elution mit SBW erfolgt, wie es aus den Durchbruchkurven abzulesen ist, bleibt fraglich, wieso dies der Fall ist, obwohl die Lösung BLR-3 eine höhere Ionenstärke sowie eine höhere Nitrat-Konzentration aufweist. Möglich wäre, dass anders als für den Versuch mit dem Boden RefeSol-03G, der pH-Wert eine Rolle für die Sorption von Technetium spielt.

Versuche mit Bodenproben aus der Nähe der kerntechnischen Anlage Sellafield zeigten, dass der pH-Wert einen entscheidenden Einfluss auf die Reduktion von Tc(VII) haben kann. Der untersuchte Boden wies einen sauren pH-Wert von 5,5 auf. Unter diesen Bedingungen war die mikrobielle Aktivität sulfat- und metallreduzierender Mikroorganismen gehemmt, sodass sich

keine Reduktion von Tc(VII) beobachten ließ. Die Zugabe von Nitrat, welches wie zuvor beschrieben die Reduktion von Tc(VII) ebenfalls hemmen kann, förderte in diesem Fall die Immobilisierung von Technetium, da durch die Aktivität nitratreduzierender Mikroorganismen der pH-Wert der Versuchslösungen so weit angehoben wurde, dass nach der vollständigen Denitrifikation die Reduktion von Fe(III) und Tc(VII) möglich war [104].

Da es sich bei RefeSol-03G und -04A um Böden mit unterschiedlichen pH-Werten und mutmaßlich unterschiedlicher Mikroflora handelt, kann davon ausgegangen werden, dass Einflussfaktoren wie beispielsweise die hohe Nitratkonzentration der Bodenlösung BLR-3 unterschiedliche Effekte auf die Chemie der Böden haben und dies möglicherweise der Grund für die scheinbar widersprüchlichen Ergebnisse aus den Versuchen mit den unterschiedlichen Böden ist.

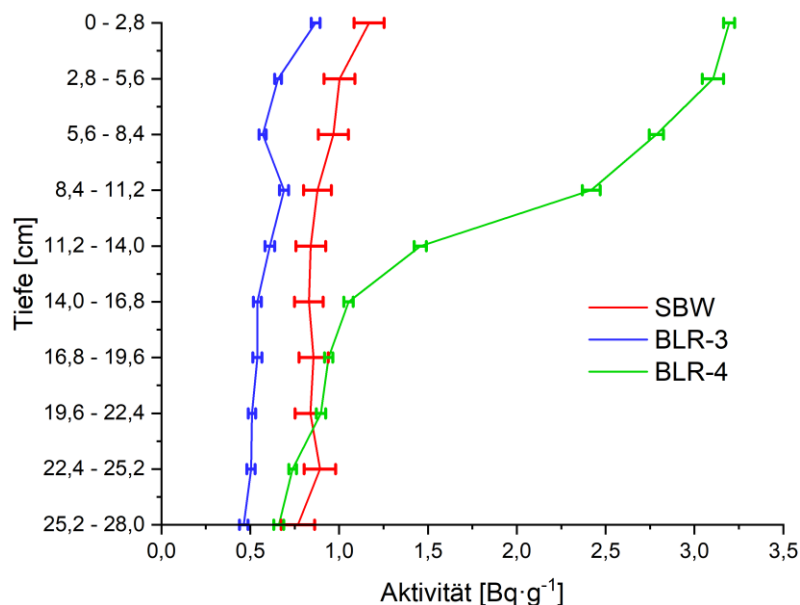


Abbildung 4-9: Massenbezogene ^{99}Tc -Aktivität in den Bodenschichten der Säulen mit RefeSol-04A; in Rot für die Elution mit synthetischem Bodenwasser nach Bors *et al.* [1], in Blau und Grün für die Elution mit der individuellen Bodenlösung für RefeSol-03G bzw. -04A.

Die Säule BLR-4 zeigt im Vergleich zu den anderen Säulen einen höheren Gehalt von ^{99}Tc in den Bodenschichten, so wie es anhand der Durchbruchskurve zu erwarten war. Insgesamt befinden sich etwa 27 % der Gesamtaktivität innerhalb der Säule, wobei allein die obere Hälfte etwa 20 % der Gesamtaktivität beinhaltet. Dass ähnlich wie beim Boden RefeSol-02A insbesondere die oberen Schichten hohe Konzentrationen an ^{99}Tc aufweisen, deutet darauf hin, dass die Retention des Technetiums auf eine Reduktion zu Tc(IV) zurückzuführen sein könnte. Da die Bodenlösung BLR-4 eine ähnliche Zusammensetzung aufweist wie die Lösung BLR-2, können ähnliche Schlussfolgerungen gezogen werden, wie bereits in Abschnitt RefeSol-02A diskutiert wurden. So kann vermutet werden, dass eine niedrige Ionenstärke und eine niedrige Nitrat-Konzentration entscheidende Faktoren für die Reduktion von Tc(VII) in Böden darstellen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluss der Bodenlösung auf die Migration von Technetium zu untersuchen. Für vier verschiedene Referenzböden wurden dazu Versuche mit Durchlaufssäulen durchgeführt, die jeweils mit zwei unterschiedlichen Bodenlösungen eluiert wurden. Neben einer synthetische Bodenlösung nach Bors *et al.* [1] wurde für jeden Boden zusätzlich eine Bodenlösung verwendet, die an die tatsächlich in den Böden vorherrschenden Konzentrationsverhältnisse angepasst wurde. Dazu wurden zunächst Bodensättigungsextrakte gemäß Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) erstellt und mittels ICP-OES analysiert.

Die Untersuchung der Bodensättigungsextrakte zeigte für den Boden RefeSol-03G, einen Grünlandboden, der durch intensive Düngung gekennzeichnet ist, eine vergleichsweise hohe Konzentration der betrachteten Analyten wie Calcium, Magnesium und Natrium. Auffällig war insbesondere eine hohe Konzentration an Mangan, die auch den in der Literatur [21] angegebenen Normbereich überschritt. Wie in Abschnitt 4.1 diskutiert wurde, sind neben einem natürlich höheren Mangangehalt im Boden in der Umgebung der Probenahmestelle die intensive Düngung des Bodens sowie die Mobilisierung des Mangans durch Staunässe als mögliche Gründe dafür in Betracht zu ziehen.

Die Bodensättigungsextrakte der Böden RefeSol-02A und -04A wiesen im Vergleich deutlich geringere Konzentrationen der betrachteten Analyten auf, was auf eine Nährstoffarmut der Böden schließen lässt. Für den Boden RefeSol-04A entsprach dies den Erwartungen, da es sich um einen Podsol handelt, einen eher nährstoffarmen Bodentypen [60]. RefeSol-02A hingegen zählt zu den Lössböden, die allgemein als sehr nährstoffreich gelten [68]. Allerdings wurden beide Böden vor der Probenahme längere Zeit nicht gedüngt. Auch könnten die Lagerung und die Behandlung des Bodens von der Probenahme bis zur Analyse Einfluss auf die Nährstoffverfügbarkeit der Böden gehabt haben.

Die entwickelten individuellen Bodenlösungen für die Böden RefeSol-02A und -04A wiesen demzufolge eine vergleichsweise geringe Ionenstärke auf, während für den Boden RefeSol-03G eine Lösung mit einer hohen Ionenstärke entwickelt wurde. Für RefeSol-01A wurde eine Lösung entworfen, die entsprechend der Untersuchung der Bodensättigungsextrakte eine Ionenstärke aufwies, die im Vergleich eher in der Mitte liegt und ähnlich der des synthetischen Bodenwassers (SBW) nach Bors *et al.* ist.

Dementsprechend zeigten sich auch bei den Durchlaufssäulen mit dem Boden RefeSol-01A keine großen Unterschiede in der Retention von Technetium bei Verwendung der verschiedenen Bodenlösungen.

Ein größerer Unterschied war für den Boden RefeSol-02A festzustellen. Für die Elution mit der individuellen Bodenlösung war eine deutlich stärkere Retention des Technetiums zu

beobachten. Die Aktivität befand sich dabei überwiegend in den oberen Schichten der Säule. Da davon auszugehen ist, dass Oxidationsmittel wie Sauerstoff und Nitrat, die der Säule zusammen mit den synthetischen Bodenlösungen von unten zugeführt werden, nach und nach durch mikrobielle Aktivität verbraucht werden, kann dies als Hinweis auf eine Reduktion zu immobilisiertem Tc(IV) gedeutet werden. Als Ursache dafür, dass die Retention nicht im gleichen Maße für die Elution mit SBW zu beobachten war, wurden insbesondere die höhere Ionenstärke und die höhere Nitrat-Konzentration des synthetischen Bodenwassers gegenüber der individuellen Bodenlösung diskutiert. Eine höhere Ionenstärke wird auch in der Literatur als hemmender Faktor für die Sorption von TcO_4^- und Anionen im Allgemeinen beschrieben, insbesondere aufgrund eines kompetitiven Effekts [83, 96, 99]. Nitrat wiederum dient als Oxidationsmittel für Mikroorganismen und kann so die Einstellung eisenreduzierender Bedingungen verhindern, die als Bedingung für die effektive Reduktion von Tc(VII) beschrieben sind [79, 104, 106].

Aufgrund einer unvollständigen Elution konnten für den Boden RefeSol-03G keine genauen Aussagen über die Verteilung von Technetium in den Säulen getroffen werden. Anhand der Durchbruchkurven ließ sich jedoch vermuten, dass die Elution mit SBW zu einer stärkeren Retention von Technetium führte als die Elution mit der individuellen Bodenlösung, die eine höhere Ionenstärke und eine höhere Nitratkonzentration aufwies.

Für den Boden RefeSol-04A wurde eine Säule mit der individuellen Bodenlösung für den Boden RefeSol-03G betrieben, sodass Säulenversuche mit insgesamt drei verschiedenen Bodenlösungen durchgeführt wurden. Bezüglich der Retention von Technetium bei der Elution mit der Lösung für RefeSol-03G und dem synthetischen Bodenwasser nach Bors *et al.* zeigte sich dabei in den Durchbruchkurven ein umgekehrtes Verhalten im Vergleich zu den Versuchen mit dem Boden RefeSol-03G. Dies deutet darauf hin, dass sich kein einfacher Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Bodenlösung und der Sorption des Technetiums herstellen lässt, sondern dass ein komplexes Zusammenspiel mehrerer Faktoren das Verhalten von Technetium im Boden bestimmt.

Für die Elution mit der individuellen Bodenlösung für den Boden RefeSol-04A ließ sich im Vergleich zu den Versuchen mit den anderen beiden Bodenlösungen eine stärkere Retention beobachten. Die entsprechende Säule wies insbesondere in den oberen Bodenschichten höhere Technetium-Gehalte auf, weshalb erneut vermutet werden kann, dass eine Reduktion von Tc(VII) zu Tc(IV) in den oberen Säulenschichten erfolgte. Die individuelle Bodenlösung für den Boden RefeSol-04A ähnelt in ihrer Zusammensetzung der individuellen Bodenlösung für den Boden RefeSol-02A, sodass eine niedrige Ionenstärke und eine niedrige Nitratkonzentration als wichtige Einflussfaktoren für die Retention von Technetium vermutet werden können.

Um dies zu verifizieren sind jedoch weitere Versuche wünschenswert. Aus Zeitgründen waren im Laufe dieser Arbeit keine weiteren Säulenversuche durchzuführen, jedoch ist kritisch

anzumerken, dass weitere Versuche zu einer größeren statistischen Sicherheit und einer besseren Verlässlichkeit der Ergebnisse beigetragen hätten, zumal im Laufe des Versuchs einzelne Säulen beispielsweise infolge von Verstopfung ausgefallen sind.

Bei einer kritischen Betrachtung der Säulenversuche muss zudem festgestellt werden, dass die Planung der Versuche mit einem festgelegten Zeitrahmen für die Elution der Unterschiedlichkeit der Böden nicht gerecht wird. So ergab sich das Problem, dass für die Säulen mit RefeSol-03G, die ein signifikant größeres Porenvolumen aufwiesen, nur eine unvollständige Elution erzielt wurde. Es empfiehlt sich, bei zukünftigen Säulenversuchen hinsichtlich einer Vergleichbarkeit zwischen den Durchgängen die Dauer der Elution nicht nach einer vorgegebenen Zeitspanne vorzugeben, sondern an das eluierte Volumen im Verhältnis zum Porenvolumen anzupassen. Darüber hinaus könnte bei zukünftigen Versuchen die Verwendung eines Fraktionsammlers für alle Säulen mehr Datenpunkte für die Darstellung der Durchbruchkurven liefern.

Neben Säulen- sollten jedoch auch Batchversuche für weitere Untersuchungen in Betracht gezogen werden. Damit könnten größere Versuchsreihen durchgeführt werden, in denen nur einzelne Bestandteile der synthetischen Bodenlösung variiert werden, um so den Einfluss einzelner Parameter auf die Sorption von Technetium gezielter analysieren zu können.

In diesem Zuge könnte auch der Einfluss von gelöster organischer Substanz näher beleuchtet werden, welche bislang bei der Entwicklung der individuellen Bodenlösungen vernachlässigt wurde. Reale Bodenlösungen enthalten jedoch eine Vielzahl organischer Verbindungen, die beispielsweise als Komplexbildner fungieren können und somit einen wesentlichen Einfluss auf die Chemie der Bodenlösung haben [21]. Auch für Technetium ist der Einfluss von gelöster organischer Substanz auf das Sorptionsverhalten bekannt [108–110]. Da für die Zugabe von natürlicher Huminsäure infolge ihrer Uneinheitlichkeit keine verallgemeinerungsfähigen Ergebnisse zu erwarten sind, könnte die Verwendung von Modellsubstanzen in Betracht gezogen werden, welche vielfach in der Literatur beschrieben sind [111, 112].

Um die erstellten Bodenlösungen noch näher an die realen Bedingungen in den untersuchten Böden anzupassen, wären zudem Untersuchungen durchzuführen, die die Konzentrationen der Anionen in den Bodenlösungen aufklären, beispielsweise die Analyse von Bodensättigungsextrakten mittels Ionenchromatographie. Zu bedenken ist jedoch, dass die Auswahl der Anionen für die synthetischen Bodenlösungen Einschränkungen unterliegt. So wurde bewusst auf die Nutzung von Anionen wie Phosphaten oder (Hydrogen-)Carbonaten verzichtet, um die Bildung schwerlöslicher Verbindungen zu vermeiden.

Wie in Abschnitt 4.2 an verschiedenen Stellen diskutiert wurde, haben Mikroorganismen im Boden einen entscheidenden Einfluss auf die Chemie des Technetiums und die Redoxchemie im Allgemeinen. Für zukünftige Untersuchungen mit den in dieser Arbeit behandelten

Referenzböden empfiehlt es sich also, diese Böden hinsichtlich ihrer Mikroflora zu charakterisieren, um ein besseres Verständnis der Prozesse in den Böden zu ermöglichen.

Dies ist unter anderem für das Verbundprojekt TRAVARIS (Förderkennzeichen: 15S9437C) unter Beteiligung des Instituts für Radioökologie und Strahlenschutz vorgesehen. Im Mittelpunkt des Projekts stehen Untersuchung und Modellierung des Verhaltens langlebiger Radionuklide im Wirkungsgefüge Boden-Pflanze, wobei unter anderem mikrobielle Prozesse nähere Berücksichtigung finden sollen.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche lieferten grundlegende Erkenntnisse für die weitere Arbeit mit den Referenzböden des RefeSol-Systems sowie den Einfluss der Bodenlösung auf die Migration von Technetium in Böden. Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die Zusammensetzung der Bodenlösung einen signifikanten Einfluss auf die Mobilität von Technetium in Böden haben kann. Zudem konnten anhand der Versuchsergebnisse mit der Ionenstärke und der Konzentration von Nitrat zwei Parameter als wichtige Einflussfaktoren auf die Immobilisierung von Technetium vermutet werden. Weitere Untersuchungen können helfen, die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse über die Sorption und Migration von Technetium in Böden zu vertiefen und die getroffenen Hypothesen zu verifizieren.

Literaturverzeichnis

- [01] Bors, J.; Erten, H.; Martens, R. (1991) Sorption Studies of Radioiodine on Soils with Special References to Soil Microbial Biomass. *Radiochimica Acta* 52-53(2):317–326. doi:10.1524/ract.1991.5253.2.317
- [02] Nucleonica GmbH Nucleonica. Nuclide Datasheets. <https://www.nucleonica.com/Application/Datasheet.aspx>. Zugegriffen: 11. November 2022.
- [03] Schwochau, K. (2000) Technetium. Chemistry and radiopharmaceutical applications. Wiley-VCH, Weinheim, New York. doi:10.1002/9783527613366. <https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=259419>.
- [04] Kanellakopulos, B. (1984) Analytische Chemie des Technetiums. I: Bestimmung von siebenwertigem Technetium, Karlsruhe.
- [05] Sitzmann, H. (2007) Technetium. Thieme Gruppe. <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-20-00408>.
- [06] Lehto, J.; Hou, X. (2010) Chemistry and Analysis of Radionuclides. Wiley. doi:10.1002/9783527632770.
- [07] International Atomic Energy Agency (2009) Technetium-99m radiopharmaceuticals. Status and trends. Publication / Division of Scientific and Technical Information, International Atomic Energy Agency 1405, Vienna. https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/Pub1405_web.pdf.
- [08] Wiberg, N.; Wiberg, E.; Holleman, A. F. (2016) Nebengruppenelemente, Lanthanoide, Actinoide, Transactinoide, 103. Aufl. Holleman • Wiberg Anorganische Chemie Band 2. De Gruyter, Berlin, Boston. doi:10.1515/9783110495904.
- [09] Rizzo, A.; Bartolomei, P.; Luce, A.; Nava, E.; Lorenzelli, R.; Salvi, S. (2011) L'utilizzo degli analoghi naturali a supporto della modellazione del trasporto dei radionuclidi nell'ambiente e della "performance assessment" del deposito. <https://iris.enea.it/handle/20.500.12079/5535>.
- [10] Shi, K.; Hou, X.; Roos, P.; Wu, W. (2012) Determination of technetium-99 in environmental samples: a review. *Anal Chim Acta* 709:1–20. doi:10.1016/j.aca.2011.10.020
- [11] Baumann, A. (2018) Untersuchungen zur aquatischen Chemie von Technetium im Kontext nuklearer Entsorgung. Redoxverhalten, Löslichkeit und Komplexchemie von Tc(IV) in Elektrolytlösungen. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie
- [12] Takeno, N. (2005) Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases. Geological Survey of Japan Open File Report (419).

- https://www.eosremediation.com/download/Chemistry/Chemical%20Properties/Eh_pH_Diagrams.pdf. Zugegriffen: 15. November 2022.
- [13] Yalcintas, E. (2015) Redox, solubility and sorption chemistry of technetium in dilute to concentrated saline systems (KIT Scientific Report ; 7703). KIT Scientific Publishing. doi:10.5445/KSP/1000048085.
 - [14] Meyer, R. E; Arnold, W. D; Case, F. I; O'Kelley, G. D (1991) Solubilities of Tc(IV) Oxides. *Radiochimica Acta* 55(1):11–18. doi:10.1524/ract.1991.55.1.11
 - [15] Eriksen, T. E; Ndalamba, P.; Bruno, J.; Caceci, M. (1992) The Solubility of $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in Neutral to Alkaline Solutions under Constant p_{CO_2} . *Radiochimica Acta* 58-59(1):67–70. doi:10.1524/ract.1992.5859.1.67
 - [16] Nuclear Energy Agency (1999) Chemical Thermodynamics of Technetium. Thermodynamical Data Base (3). <https://www.oecd-neo.org/dbtdb/pubs/vol3-technetium.pdf>. Zugegriffen: 15. November 2022.
 - [17] Lieser, K. H; Bauscher, C.; Nakashima, T. (1987) Dissolution of TcO_2 in Aqueous Solutions under Various Conditions. *Radiochimica Acta* 42(4):191–200. doi:10.1524/ract.1987.42.4.191
 - [18] Poinssot, C. (2012) Radionuclide Behaviour in the Natural Environment. Science, Implications and Lessons for the Nuclear Industry. Woodhead publishing series in energy 42. Elsevier Science & Technology, Cambridge. <https://ebookcentral.proquest.com/lib/kxp/detail.action?docID=1584604>.
 - [19] Gupta, D. K.; Walther, C. (2014) Radionuclide Contamination and Remediation Through Plants. Springer International Publishing, Cham. doi:10.1007/978-3-319-07665-2.
 - [20] Mandel, M.; Holtmann, L.; Raiwa, M.; Wunnenberg-Gust, A.; Riebe, B.; Walther, C. (2022) Imaging of I, Re and Tc plant uptake on the single-cell scale using SIMS and rL-SNMS. *J Hazard Mater* 423(Pt B):127143. doi:10.1016/j.jhazmat.2021.127143
 - [21] Amelung, W.; Blume, H.-P.; Fleige, H.; Horn, R.; Kandeler, E.; Kögel-Knabner, I.; Kretzschmar, R.; Stahr, K.; Wilke, B.-M. (2018) Scheffer/Schachtschabel Lehrbuch der Bodenkunde, 17. Aufl. Lehrbuch. Springer Spektrum, Berlin. doi:10.1007/978-3-662-55871-3. <http://www.springer.com/>.
 - [22] Stahr, K.; Kandeler, E.; Herrmann, L.; Streck, T. (2016) Bodenkunde und Standortlehre, 3. Aufl. UTB Agrarwissenschaften, Geowissenschaften, Umweltwissenschaften 2967. Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart.
 - [23] Wüst, A. (2007) Boden. Thieme Gruppe. <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-02-02089>.

- [24] Gröngröft, A. (2011) Bodenhorizonte. Thieme Gruppe. <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-02-02118>.
- [25] Natural Resources Conservation Service (2022) A Soil Profile. <https://www.nrcs.usda.gov/resources/education-and-teaching-materials/a-soil-profile>. Zugriffen: 21. November 2022.
- [26] Gröngröft, A. (2010) Bodenart. Thieme Gruppe. <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-02-02094>.
- [27] RÖMPP-Redaktion (2002) Bodenporen. Thieme Gruppe. <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-02-02136>.
- [28] Nieder, R. (2011) Bodenkunde I. Grundlagen der Bodenkunde, Braunschweig. <http://www.soil.tu-bs.de/lehre/Bachelor.Bodenkunde/2011.Nieder.Grundlagen-skript.Bodenkunde.pdf>. Zugriffen: 16. November 2022.
- [29] RÖMPP-Redaktion (2002) Bodenlösung. Thieme Gruppe. <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-02-02125>.
- [30] Behrens, D.; Wiesner, J. (1989) Beurteilung von Schwermetallkontaminationen im Boden. Vorträge und Resumée zu einem Expertengespräch, 2. Aufl. Dechema-Fachgespräche Umweltschutz. Dechema, Frankfurt a. M...
- [31] Holthusen, D.; Jänicke, M. (2011) Wirkung von Düngung auf Fließeigenschaften der Bodenlösung sowie mikroskalige Scherfestigkeit des Bodens (Rheologie). Berichte der Dt. Bodenkundl. Gesellschaft
- [32] Hellberg-Rode, G. (2022) Bodenreaktion. Projekt Hypersoil. <https://hypersoil.uni-muenster.de/0/05/11.htm>. Zugriffen: 26. November 2022.
- [33] Di Bonito, M. (2005) Trace Elements in Soil Pore Water: A Comparison of Sampling Methods. Doktorarbeit, University of Nottingham
- [34] Di Bonito, M.; Breward, N.; Crout, N.; Smith, B.; Young, S. (2008) Overview of Selected Soil Pore Water Extraction Methods for the Determination of Potentially Toxic Elements in Contaminated Soils: Operational and Technical Aspects Environmental Geochemistry. Elsevier, S 213–249
- [35] Höß, J. (1992) Tiefenprofile der anorganisch-chemischen Zusammensetzung von Bodenwasser in der ungesättigten Zone, Karlsruhe. <https://publikationen.bibliothek.kit.edu/17092/5767824>. Zugriffen: 03. Dezember 2022.
- [36] Deutsches Institut für Normung (2015) Elution von Feststoffen - Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg (DIN 19529).

- [37] Klotz, D. (2005) Vergleich von Labor- und Freilanduntersuchungen zur Quelltermbestimmung einer Hausmüllverbrennungsasche. In: HBLFA Raumberg-Gumpenstein (Hrsg) 11. Gumpensteiner Lysimetertagung, S 183–186
- [38] Blume, H.-P. (2010) Bodenkundliches Praktikum. Eine Einführung in pedologisches Arbeiten für Ökologen, insbesondere Land- und Forstwirte, und für Geowissenschaftler, 3. Aufl. Springer eBook Collection. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg. doi:10.1007/978-3-8274-2733-5.
- [39] Durner, W.; Gronwald, N.; Iden, S. (2022) Einsatz von sequenziellen und parallelen Elutionsversuchen zur Informationsgewinnung in der Quellstärkeermittlung. <http://www.soil.tu-bs.de/pros/detail.php?lang=de&id=28>. Zugriffen: 04. Dezember 2022.
- [40] Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie (2022) RefeSol. Aufbau des Systems, Schmallingberg. <https://www.refesol.de/aufbaudessystems.shtml>. Zugriffen: 20. Oktober 2022.
- [41] Bastos, A. C.; Prodana, M.; Oliveira, J. MM; Calh a, C. F; Santos, M. JG; Soares, A. MVM; Loureiro, S. (2014) Water-extractable priority contaminants in LUFA 2.2 soil: back to basics, contextualisation and implications for use as natural standard soil. *Ecotoxicology* 23(9):1814–1822. doi:10.1007/s10646-014-1335-2
- [42] Weinfurter, K.; B hmer, W.; Hennecke, D.; Hund-Rinke, K.; K rdel, W.; Kuhnt, G.; Scheid, S.; Simon, M. (2003) Informationen zur Charakterisierung von Referenzb den. Spezifizierung und Beschreibung des Verhaltens von Schadstoffen (UBA-FB 001230), Schmallingberg.
- [43] N lte, J. (2002) ICP-Emissionsspektrometrie f r Praktiker. Grundlagen, Methodenentwicklung, Anwendungsbeispiele. Wiley-VCH, Weinheim.
- [44] Holze, R.; Wesener, J. K. (2009) ICP. Thieme Gruppe. <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-09-00059>.
- [45] Olesik, J. W (1991) Elemental Analysis Using ICP-OES and ICP/MS. *Anal. Chem.* 63(1):12A-21A. doi:10.1021/ac00001a711
- [46] Stroh, A.; Projahn, D. (2011) Analysetechniken in der Atomspektroskopie. Teil 2: Theoretische und praktische Aspekte im Vergleich: welche Analysenmethode ist die Richtige? https://www.agilent.com/cs/library/slidepresentation/public/CEM_Retsch_Agilent_Seminar2011_Teil2_Vergleich_Analysenmethoden.pdf. Zugriffen: 27. November 2022.
- [47] Horiba Scientific (2022) ICP-OES: Dispersive System. <https://www.horiba.com/ind/scientific/technologies/inductively-coupled-plasma-optical-emission-spectroscopy-icp-oes/dispersive-system/>. Zugriffen: 27. November 2022.

- [48] Spectro Analytical Instruments GmbH (2017) Welche Spektrometer-Optiktechnologie bietet die bessere Leistung – Echelle oder ORCA? Ein White Paper von Spectro Analytical Instruments. <https://extranet.spectro.com/-/media/41665EEC-DA0E-4F76-A0E3-2BA09B75F772.pdf>.
- [49] Schmidt, M.; Vogt, D.; Vogt, T.; Otto, M.; Wolf, B.; Rönnefahrt, M.; Zuber, J. (2018) Chemische Strukturaufklärung. In: Krzack S, Gutte H, Meyer B (Hrsg) Stoffliche Nutzung von Braunkohle. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, S 75–114
- [50] Hein, H.; Kunze, W. (2004) Umweltanalytik mit Spektrometrie und Chromatographie. Von der Laborgestaltung bis zur Dateninterpretation, 3. Aufl. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim.
- [51] Grüger, L. J (2018) Inbetriebnahme eines Tripel-Quadrupol-ICP-Massenspektrometers für die Radiocäsiumisotopenanalyse. Masterarbeit, Leibniz Universität Hannover
- [52] Ritgen, U. (2019) Analytische Chemie. Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg.
- [53] Thermo Fisher Scientific (2022) Comparison of ICP-OES and ICP-MS for Trace Element Analysis. <https://www.thermofisher.com/de/de/home/industrial/environmental/environmental-learning-center/contaminant-analysis-information/metal-analysis/comparison-icp-oes-icp-ms-trace-element-analysis.html>. Zugriffen: 30. November 2022.
- [54] Geoff Tyler (2003) ICP-OES, ICP-MS and AAS Techniques Compared. TECHNICAL NOTE (05), Longjumeau, France.
- [55] Riebe, B.; Wunnenberg-Gust, A.; Mandel, M.; Pottgießer, S. (2021) Transport- und Transferverhalten langlebiger Radionuklide entlang der kausalen Kette Grundwasser-Boden-Oberfläche-Pflanze unter Berücksichtigung langfristiger klimatischer Veränderungen - TRANS-LARA, Hannover. https://www.irs.uni-hannover.de/fileadmin/irs/Forschung/Projekte/TRANS-LARA/02NUK051A_Abschlussbericht_TransLARA.pdf. Zugriffen: 27. November 2022.
- [56] RÖMPP-Redaktion (2002) Braunerde. Thieme Gruppe. <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-02-02490>.
- [57] Koppe, W. (2019) Infoblatt Braunerde. <https://www.klett.de/alias/1012452>. Zugriffen: 25. November 2022.
- [58] Seidel, S.; Pape, M. (2019) Infoblatt Bodentypen. <https://www.klett.de/alias/1012423>. Zugriffen: 25. November 2022.
- [59] Geologischer Dienst Nordrhein-Westfalen (2022) Pseudovergleyte Parabraunerde aus Fließerde (Pleistozän). https://www.gd.nrw.de/bo_lackprofil_gd036.htm. Zugriffen: 26. November 2022.

- [60] Koppe, W. (2019) Infoblatt Podsole. <https://www.klett.de/alias/1012442>. Zugriffen: 25. November 2022.
- [61] Bundesamt für Kartographie TopPlusOpen. Die offene Karte (1 : 2000000). https://sgx.geodatenzentrum.de/web_public/gdz/datenquellen/Datenquellen_TopPlusOpen.html. Zugriffen: 27. November 2022.
- [62] Nuclear Energy Agency (2020) Second Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium. Thermodynamical Data Base (14). https://www.oecd-neo.org/jcms/pl_46643/second-update-on-the-chemical-thermodynamics-of-u-np-pu-am-and-tc?details=true. Zugriffen: 15. November 2022.
- [63] McCartney, M.; Rajendran, K.; Olive, V.; Busby, R. G; McDonald, P. (1999) Development of a novel method for the determination of ⁹⁹Tc in environmental samples by ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* 14(12):1849–1852. doi:10.1039/A905274G
- [64] Eichrom Technologies Inc (2019) TEVA Resin. <https://www.eichrom.com/eichrom/products/teva-resin/>. Zugriffen: 19. November 2022.
- [65] Horwitz, E.; Dietz, M. L; Chiarizia, R.; Diamond, H.; Maxwell, S. L; Nelson, M. R (1995) Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: application to the characterization of high-level nuclear waste solutions. *Anal Chim Acta* 310(1):63–78. doi:10.1016/0003-2670(95)00144-0
- [66] Deutsches Institut für Normung (2008) Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung (DIN 32645).
- [67] Capo, R. C; Stewart, B. W; Chadwick, O. A (1998) Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods. *Geoderma* 82(1-3):197–225. doi:10.1016/S0016-7061(97)00102-X
- [68] Don, A.; Prietz, R. (2019) Unsere Böden entdecken – die verborgene Vielfalt unter Feldern und Wiesen. Springer eBook Collection. Springer, Berlin. doi:10.1007/978-3-662-59728-6.
- [69] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (2014) Chemistry of Europe's agricultural soils. Geologisches Jahrbuch Reihe B. Schweizerbart, Hannover, Stuttgart.
- [70] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (2022) Geochemische Kartierung von Acker- und Weidelandböden in Europa (GEMAS). https://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Boden/Projekte/Ressourcenbewertung_und_management_abgeschlossen/Geochemische_Kartierung_GEMAS/GEMAS.html. Zugriffen: 14. Dezember 2022.

- [71] Underwood, E. J.; Suttle, N. F. (1999) The mineral nutrition of livestock, 3. Aufl. CABI, Wallingford.
- [72] Weiss, W. P; Socha, M. T (2005) Dietary Manganese for Dry and Lactating Holstein Cows. *J Dairy Sci* 88(7):2517–2523. doi:10.3168/jds.S0022-0302(05)72929-5
- [73] Verordnung zur Änderung der Bedingungen für die Zulassung einer Reihe von zur Gruppe der Spurenelemente zählenden Futtermittelzusatzstoffen. (EG) Nr. 1334/2003 Amtsblatt der Europäischen Union L187, S 11–15
- [74] Steinhöfel, O.; Fröhlich, B.; Zentek, J.; Kriesten, A.; Männer, K. (2013) Spurenelementversorgung bei Milchrindern. Schriftenreihe des Sächsischen Landesamtes für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie (14/2013). <https://slub.qucosa.de/id/qucosa:2308>.
- [75] Deutscher Wetterdienst (2017) Deutschlandwetter im Dezember 2017. https://www.dwd.de/DE/presse/pressemitteilungen/DE/2017/20171229_deutschlandwetter_dezember_news.html. Zugegriffen: 12. Dezember 2022.
- [76] Deutscher Wetterdienst (2018) Deutschlandwetter im Januar 2018. https://www.dwd.de/DE/presse/pressemitteilungen/DE/2018/20180130_deutschlandwetter_januar_news.html. Zugegriffen: 12. Dezember 2022.
- [77] Deutscher Wetterdienst (2021) Niederschlag: vieljährige Mittelwerte 1991 - 2020. https://www.dwd.de/DE/leistungen/klimadatendeutschland/mittelwerte/nieder_9120_fest_html.html?view=nasPublication. Zugegriffen: 12. Dezember 2022.
- [78] WetterKontor (2022) Wetterrückblick Schmallenberg-Sellinghausen (Hochsauerland). <https://www.wetterkontor.de/de/wetter/deutschland/rueckblick.asp?id=H681&datum0=08.12.2018&datum1=18.01.2019&jr=2018&mo=1&datum=18.01.2019&t=6&part=1>. Zugegriffen: 12. Dezember 2022.
- [79] Ottow, J. CG (2011) Ökophysiologie der Bodenbakterien und -pilze. In: Ottow JCG (Hrsg) Mikrobiologie von Böden. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, S 55–80
- [80] Charlatchka, R.; Cambier, P. (2000) Influence of Reducing Conditions on Solubility of Trace Metals in Contaminated Soils. *Water, Air, and Soil Pollution* 118(1/2):143–168. doi:10.1023/A:1005195920876
- [81] Last, G. V.; Snyder, M. M.; Um, W.; Stephenson, J. R.; Leavy, I. I.; Strickland, C. E.; Bacon, D. H.; Qafoku, N.; Serne, R. J. (2015) Technetium, Iodine, and Chromium Adsorption/Desorption Kd Values for Vadose Zone Pore Water, ILAW Glass, and Cast Stone Leachates Contacting an IDF Sand Sequence. doi:10.2172/1373020.

- [82] Del Debbio, J. A; Thomas, T. R (1988) Determination of Technetium and Selenium Transport Properties in Laboratory Soil Columns. MRS Proc. 127. doi:10.1557/PROC-127-957
- [83] Soederlund, M.; Lusa, M.; Lehto, J.; Hakanen, M.; Vaaramaa, K.; Lahdenperae, A.-M. (2011) Sorption of iodine, chlorine, technetium and cesium in soil, Finland. http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:43068659.
- [84] Meena, A. H; Arai, Y. (2017) Environmental geochemistry of technetium. Environ Chem Lett 15(2):241–263. doi:10.1007/s10311-017-0605-7
- [85] van Loon, L.; Stalmans, M.; Maes, A.; Cremers, A.; Cogneau, M. (1986) Soil-Humic Acid Complexes of Technetium: Synthesis and Characterisation. In: Desmet G, Myttenaere C (Hrsg) Technetium in the Environment. Springer Netherlands, Dordrecht, S 143–153
- [86] Ashworth, D. J; Shaw, G. (2005) Soil migration and plant uptake of technetium from a fluctuating water table. J Environ Radioact 81(2-3):155–171. doi:10.1016/j.jenvrad.2004.01.033
- [87] Tagami, K.; Uchida, S. (1999) Chemical transformation of technetium in soil during the change of soil water conditions. Chemosphere 38(5):963–971. doi:10.1016/S0045-6535(98)00361-0
- [88] Bennett, R.; Willey, N. (2003) Soil availability, plant uptake and soil to plant transfer of ⁹⁹Tc--a review. J Environ Radioact 65(2):215–231. doi:10.1016/S0265-931X(02)00098-X
- [89] Francis, A. J (2012) Impacts of microorganisms on radionuclides in contaminated environments and waste materials Radionuclide Behaviour in the Natural Environment. Elsevier, S 161–225
- [90] Francis, A. J; Dodge, C. J; Meinken, G. E (2002) Biotransformation of pertechnetate by Clostridia. Radiochimica Acta 90(9-11):791–797. doi:10.1524/ract.2002.90.9-11_2002.791
- [91] Abdelouas, A.; Fattahi, M.; Grambow, B.; Vichot, L.; Gautier, E. (2002) Precipitation of technetium by subsurface sulfate-reducing bacteria. Radiochimica Acta 90(9-11):773–777. doi:10.1524/ract.2002.90.9-11_2002.773
- [92] Abdelouas, A.; Grambow, B.; Fattahi, M.; Andrès, Y.; Leclerc-Cessac, E. (2005) Microbial reduction of ⁹⁹Tc in organic matter-rich soils. Sci Total Environ 336(1-3):255–268. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.06.005
- [93] Lloyd, J. R; Sole, V. A; van Praagh, C. V; Lovley, D. R (2000) Direct and Fe(II)-mediated reduction of technetium by Fe(III)-reducing bacteria. Appl Environ Microbiol 66(9):3743–3749. doi:10.1128/aem.66.9.3743-3749.2000

- [94] Haider, K. (1983) Anaerobic Microsites in Soils and Their Possible Effect on Pesticide Degradation Mode of Action, Metabolism and Toxicology. Elsevier, S 351–356
- [95] Keiluweit, M.; Wanzek, T.; Kleber, M.; Nico, P.; Fendorf, S. (2017) Anaerobic microsites have an unaccounted role in soil carbon stabilization. *Nat Commun* 8(1):1771. doi:10.1038/s41467-017-01406-6
- [96] Gu, B.; Schulz, R. K. (1991) Anion retention in soil: Possible application to reduce migration of buried technetium and iodine. doi:10.2172/5980032.
- [97] Karatas, I. (2008) Microbiological improvement of the physical properties of soils. Dissertation, Arizona State University
- [98] Hellberg-Rode, G. (2023) Redox-Systeme und Redox-Potential. <https://hypersoil.uni-muenster.de/0/05/13.htm>. Zugegriffen: 19. Januar 2023.
- [99] German, K. E; Safonov, A. V; Zelenina, D. A; Sitanskaya, A. V; Boldyrev, K. A; Belova, E. V (2021) Hypolimnion behavior of technetium in freshwater at various stages of eutrophication. *J Environ Radioact* 237:106716. doi:10.1016/j.jenvrad.2021.106716
- [100] Nakashima, T.; Lleser, K. H (1985) Proton Association of Pertechetate, Perrhenate and Perchlorate Anions. *Radiochimica Acta* 38(4):203–206. doi:10.1524/ract.1985.38.4.203
- [101] Zhang, Y.; Zhu, C.; Liu, F.; Yuan, Y.; Wu, H.; Li, A. (2019) Effects of ionic strength on removal of toxic pollutants from aqueous media with multifarious adsorbents: A review. *Sci Total Environ* 646:265–279. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.07.279
- [102] Wingender, J. (2009) Nitrat. Thieme Gruppe. <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-14-01295>.
- [103] Begg, J. DC; Burke, I. T; Charnock, J. M; Morris, K. (2008) Technetium reduction and reoxidation behaviour in Dounreay soils. *Radiochimica Acta* 96(9-11):631–636. doi:10.1524/ract.2008.1547
- [104] Law, G. TW; Geissler, A.; Boothman, C.; Burke, I. T; Livens, F. R; Lloyd, J. R; Morris, K. (2010) Role of nitrate in conditioning aquifer sediments for technetium bioreduction. *Environ Sci Technol* 44(1):150–155. doi:10.1021/es9010866
- [105] Ottow, J. C. G. (2011) Mikrobiologie von Böden. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. doi:10.1007/978-3-642-00824-5.
- [106] McBeth, J. M; Lear, G.; Lloyd, J. R; Livens, F. R; Morris, K.; Burke, I. T (2007) Technetium Reduction and Reoxidation in Aquifer Sediments. *Geomicrobiology Journal* 24(3-4):189–197. doi:10.1080/01490450701457030
- [107] Mattigod, S. V.; Serne, R. J.; Fryxell, G. E. (2003) Selection and Testing of "Getters" for Adsorption of Iodine-129 and Technetium-99: A Review. doi:10.2172/15004678.

- [108] Gu, B.; Dong, W.; Liang, L.; Wall, N. A (2011) Dissolution of technetium(IV) oxide by natural and synthetic organic ligands under both reducing and oxidizing conditions. *Environ Sci Technol* 45(11):4771–4777. doi:10.1021/es200110y
- [109] Breynaert, E.; Dom, D.; Vancluysen, J.; Maes, A. (2009) Evaluation of the potential of natural organic matter for the formation of mobile technetium complexes *Migration '09*
- [110] Gu, B.; Dong, W.; Liang, L.; Wall, N. (2010) Natural organic matter influences the dissolution and stability of reduced technetium(IV) and uranium(IV). *AGU Fall Meeting Abstracts* 2010:B51C-0372
- [111] Sachs, S.; Bernhard, G. (2011) Influence of humic acids on the actinide migration in the environment: suitable humic acid model substances and their application in studies with uranium—a review. *J Radioanal Nucl Chem* 290(1):17–29. doi:10.1007/s10967-011-1084-0
- [112] Helbig, B.; Klöcking, R. (1983) Darstellung und Charakterisierung von Huminsäure-Modellsubstanzen. *Phys Rehab Kur Med* 35(01):31–37. doi:10.1055/s-2008-1065750

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Bildung und Zerfall von ^{99}Tc	2
Abbildung 2-2: Pourbaix-Diagramm des Systems Tc-O-H ($T = 298,15\text{ K}$, $p = 105\text{ Pa}$, $c = 10 - 10\text{ mol} \cdot \text{l} - 1$) [12].....	3
Abbildung 2-3: Tc(IV)-Löslichkeit in Abhängigkeit des pH-Werts bei $T = 298,15\text{ K}$; die Kästchen entsprechen experimentell ermittelten Werten aus der Literatur (weiß: [14], schwarz: [15]), die durchgezogene, sowie die beiden gestrichelten Linien geben die berechnete Löslichkeit von $\text{TcO}_2 \cdot 1,6\text{ H}_2\text{O}$ mit Vertrauensbereich an [16]......	4
Abbildung 2-4: Bodenprofil mit Bezeichnung der Haupthorizonte; über dem nahezu unverwittertem Ausgangsgestein (C) befindet sich der Unterboden (B) aus vorwiegend mineralischer Substanz, darüber der Oberboden (A) aus mineralischer und organischer Substanz, auf dem ein organischer Horizont (O) liegt [25]......	5
Abbildung 2-5: Übersicht über das RefeSol-System des Fraunhofer IME; nach [40]......	8
Abbildung 2-6: Aufbau einer Plasmafackel [43]......	9
Abbildung 2-7: Strahlengang in einem ICP-Emissionsspektrometer mit Echelle-Gitter [46].....	10
Abbildung 2-8: Strahlengang in einer Zirkularkoptik in Paschen-Runge-Aufstellung [49]......	11
Abbildung 2-9: Schema eines ICP-Massenspektrometers; nach [50]......	12
Abbildung 2-10: Schema eines Quadrupol-Massensfilters; nach [50]......	12
Abbildung 3-1: Standorte der Probenahme für RefeSol-01A (Region Hannover), -02A (Kreis Soest), -03G (Hochsauerlandkreis) und -04A (Kreis Osnabrück); Karte nach [61].	15
Abbildung 3-2: Schematischer Aufbau der Deckelkonstruktion.	19
Abbildung 3-3: Versuchsaufbau des Säulenversuchs; aus Vorratsgefäßen (1) wurden die Bodenlösungen mittels einer peristaltischen Schlauchpumpe IPC-4 von ISMATEC (2) von unten in die Säulen (3) gepumpt. Das Eluat der Säulen wurde in Sammelgefäßen (4) aufgefangen.	20
Abbildung 3-4: Struktur des Trialkylmethylammoniumnitrats bzw. -chlorids im TEVA-Harz.21	
Abbildung 3-5: Aufbau der Extraktionschromatographie über TEVA-Harz mittels Vakuumbox.	21
Abbildung 3-6: Kapazitätsfaktor k' für die Sorption von Tc(VII) an TEVA-Harz in Abhängigkeit von der Konzentration an Salpetersäure; nach [65].	22
Abbildung 4-1: Geographische Verteilung von mobilem Mangan in Böden; Karte nach [61], Daten zur Manganverteilung aus [69].	26
Abbildung 4-2: Normierte ^{99}Tc -Aktivitätskonzentration im Eluat der Säulen mit RefeSol-01A; in Rot und Blau für die Elution mit synthetischem Bodenwasser nach Bors <i>et al.</i> [1], in Grün für die Elution mit der individuellen Bodenlösung für RefeSol-01A.	28

Abbildung 4-3: Massenbezogene ⁹⁹ Tc-Aktivität in den Bodenschichten der Säulen mit RefeSol-01A; in Rot und Blau für die Elution mit synthetischem Bodenwasser nach Bors <i>et al.</i> [1], in Grün für die Elution mit der individuellen Bodenlösung für RefeSol-01A.....	29
Abbildung 4-4: Normierte ⁹⁹ Tc-Aktivitätskonzentration im Eluat der Säulen mit RefeSol-02A; in Rot und Blau für die Elution mit synthetischem Bodenwasser nach Bors <i>et al.</i> [1], in Grün für die Elution mit der individuellen Bodenlösung für RefeSol-02A.....	32
Abbildung 4-5: Massenbezogene ⁹⁹ Tc-Aktivität in den Bodenschichten der Säulen mit RefeSol-02A; in Rot und Blau für die Elution mit synthetischem Bodenwasser nach Bors <i>et al.</i> [1], in Grün für die Elution mit der individuellen Bodenlösung für RefeSol-02A.....	33
Abbildung 4-6: Normierte ⁹⁹ Tc-Aktivitätskonzentration im Eluat der Säulen mit RefeSol-03G; in Rot und Blau für die Elution mit synthetischem Bodenwasser nach Bors <i>et al.</i> [1], in Grün für die Elution mit der individuellen Bodenlösung für RefeSol-03G.....	35
Abbildung 4-7: Massenbezogene ⁹⁹ Tc-Aktivität in den Bodenschichten der Säulen mit RefeSol-03G; in Rot und Blau für die Elution mit synthetischem Bodenwasser nach Bors <i>et al.</i> [1], in Grün für die Elution mit der individuellen Bodenlösung für RefeSol-03G.....	35
Abbildung 4-8: Normierte ⁹⁹ Tc-Aktivitätskonzentration im Eluat der Säulen mit RefeSol-04A; in Rot für die Elution mit synthetischem Bodenwasser nach Bors <i>et al.</i> [1], in Blau und Grün für die Elution mit der individuellen Bodenlösung für RefeSol-03G bzw. -04A.....	37
Abbildung 4-9: Massenbezogene ⁹⁹ Tc-Aktivität in den Bodenschichten der Säulen mit RefeSol-04A; in Rot für die Elution mit synthetischem Bodenwasser nach Bors <i>et al.</i> [1], in Blau und Grün für die Elution mit der individuellen Bodenlösung für RefeSol-03G bzw. -04A.....	38
Abbildung A-1: Probenahmeprotokoll für den verwendeten Boden RefeSol-01A.....	58
Abbildung A-2: Probenahmeprotokoll für den verwendeten Boden RefeSol-02A.....	59
Abbildung A-3: Probenahmeprotokoll für den verwendeten Boden RefeSol-03G.....	60
Abbildung A-4: Probenahmeprotokoll für den verwendeten Boden RefeSol-04A.....	61

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1: Textur, pH-Wert, Anteil organischen Kohlenstoffs und Kationenaustauschkapazität der untersuchten Referenzböden.....	13
Tabelle 3-2: Wassergehalte der Bodenproben für die Herstellung von Bodensättigungsextrakten im lufttrockenen Zustand und beim Erreichen der Fließgrenze.....	16
Tabelle 3-3: Menge an Salzen und Lösungen, die für die Herstellung des synthetischen Bodenwassers nach Bors <i>et al.</i> (SBW) [1] sowie der individuellen RefeSol-Bodenlösungen (BLR-1 bis BLR-4) verwendet wurden.....	18
Tabelle 3-4: Zusammensetzung des synthetischen Bodenwassers nach Bors <i>et al.</i> (SBW) [1] sowie der RefeSol-Bodenlösungen (BLR-1 bis -4) mit den berechneten Ionenstärken sowie gemessenen pH- und Eh-Werten.....	18
Tabelle 4-1: Mittels ICP-OES (ARCOS) bestimmte Massenkonzentrationen der angegebenen Elemente in den Bodensättigungsextrakten der Referenzböden. Aus den Ergebnissen für die drei Proben je Boden wurde der Mittelwert bestimmt und zusammen mit der Standardabweichung aufgeführt. Zudem sind Normwerte für Ackerböden aus der Literatur [21, 67] angegeben; ¹ berechnet aus Literaturwerten für Sulfat; ² berechnet aus Literaturwerten für (Di-)Hydrogenphosphat; < LOD: unterschreitet Nachweisgrenze; (): außerhalb Kalibration.	23
Tabelle 4-2: Mittels ICP-OES (iCAP 6200) bestimmte Massenkonzentrationen der angegebenen Elemente in den Bodensättigungsextrakten der Referenzböden. Aus den Ergebnissen für die drei Proben wurde der Mittelwert bestimmt und zusammen mit der Standardabweichung aufgeführt; < LOD: unterschreitet Nachweisgrenze; (): außerhalb Kalibration.	25
Tabelle A-1: Einwaagen, Wassergehalt der eingefüllten Böden und ermittelte Porenvolumina der verwendeten Durchlaufsäulen; ausgefallene Säulen sind grau hinterlegt.....	62
Tabelle A-2: Mittels ICP-OES (iCAP) bestimmte Massenkonzentrationen der angegebenen Elemente in den Bodensättigungsextrakten unter Angabe der genutzten Analysewellenlänge.....	62
Tabelle A-3: Mittels ICP-OES (ARCOS) bestimmte Massenkonzentrationen der angegebenen Elemente in den Bodensättigungsextrakten unter Angabe der genutzten Analysewellenlänge.....	63

PROBENAHPROTOKOLL FÜR BÖDEN (REFESOL 01-A)

Information zur Probenahme

Probenahmedatum 26.10.2017 Probenahmezeit 15:00-16:00
 Probenehmer [REDACTED]
 Bodentyp Braunerde/ Dystric Cambisol
 Probenahmetiefe 0-25 cm Menge ca. 200 kg

Standortinformation

Standort der Probenahme Schmallenberg Nordrhein-Westfalen Deutschland
 Breite 51° 09'N Longitude 8° 18' O

Witterungsbedingungen

Bedeckung bedeckt Lufttemperatur 12 °C

Standortbedingungen

Bodenzustand feucht Nutzung Wintergerste

Pflanzenschutz- und Düngung

Beinhaltet Pflanzenschutz und Düngungsmaßnahmen der letzten fünf Jahre

Jahr	Pflanzenschutz	Düngung
2017	Kein Pflanzenschutz	Keine Düngung
2016	Kein Pflanzenschutz	21.04.16: 60 kg N ha ⁻¹ 21.04.16: Kalkung 1500 ha ⁻¹ 20.12.16: Kalkung 500 kg ha ⁻¹
2015	Unbekannt	Unbekannt
2014	Unbekannt	Unbekannt
2013	Unbekannt	Unbekannt

Beschreibung der Probenahme

Für die Probenahme wurde ein Bohrstock mit 5 cm Innendurchmesser bis zu einer Tiefe von ca. 25 cm verwendet. Der Boden wurde mehrfach beprobt und die Einzelproben zu einer Mischprobe vereinigt. Das Material wurde anschließend geteilt. Eine Hälfte wurde auf 2 mm feidfeucht gesiebt und in Plastikeimer für den Versand verpackt, die andere Hälfte wurde luftgetrocknet und anschließend auf 2 mm gesiebt und verpackt.

Abbildung A-1: Probenahmeprotokoll für den verwendeten Boden RefeSol-01A.

PROBENAHMEPROTOKOLL FÜR BÖDEN (REFESOL 02-A)

Information zur Probenahme

Probenahmedatum 09.05.2018 Probenahmezeit 14:30 -15:30 Uhr
 Probennehmer [REDACTED]
 Bodentyp Pseudovergleyte Parabraunerde/ Stagnic Luvisol
 Probenahmetiefe 0-25 cm Menge ca. 300 kg

Standortinformation

Standort der Probenahme Schmallenberg Nordrhein-Westfalen Deutschland
 Breite 51° 09'N Longitude 8° 18' O

Witterungsbedingungen

Bedeckung sonnig Lufttemperatur 24 °C

Standortbedingungen

Bodenzustand trocken Nutzung Wintergerste

Pflanzenschutz- und Düngung

Beinhaltet Pflanzenschutz und Düngungsmaßnahmen der letzten fünf Jahre

Jahr	Pflanzenschutz	Düngung
2018	Kein Pflanzenschutz	Keine Düngung
2017	Kein Pflanzenschutz	Keine Düngung
2016	Kein Pflanzenschutz	21.04.16: KAS gedüngt, 60kg/ha 21.04.16: Kalkung 15dt/ha
2015	Kein Pflanzenschutz	26.03.2015: 30 kg N/ha, 20kg P/ha
2014	Kein Pflanzenschutz	Keine Düngung

Beschreibung der Probenahme

Für die Probenahme mit einem Spaten bis zu einer Tiefe von ca. 25 cm. Der Boden wurde mehrfach beprobt und die Einzelproben zu einer Mischprobe vereinigt. Das Material wurde anschließend getrocknet, auf 2 mm gesiebt, und in Plastikeimer für den Versand verpackt.

Abbildung A-2: Probenahmeprotokoll für den verwendeten Boden RefeSol-02A.

PROBENAHMEPROTOKOLL FÜR BÖDEN (REFESOL 03-G-03)

Information zur Probenahme

Probenahmedatum 18.01.2018 Probenahmezeit 14:30-15:00 Uhr
 Probenehmer [REDACTED]
 Bodentyp Braunerde / Eutric cambisol
 Probenahmetiefe 0-20 cm Menge ca. 160 kg

Standortinformation

Standort der Probenahme Schmallenberg Nordrhein-Westfalen Deutschland
 Breite 51° 09' N Longitude 8° 18' O

Witterungsbedingungen

Bedeckung bedeckt Lufttemperatur 3 °C

Standortbedingungen

Bodenzustand feucht Nutzung Grünland

Pflanzenschutz- und Düngung

Beinhaltet Pflanzenschutz und Düngungsmaßnahmen der letzten fünf Jahre

Jahr	Pflanzenschutz	Düngung
2018	Kein Pflanzenschutz	Keine Düngung
2017	Kein Pflanzenschutz	15 m ³ Rindergülle
2016	Kein Pflanzenschutz	35 m ³ Rindergülle
2015	Kein Pflanzenschutz	30 m ³ Rindergülle
2014	Kein Pflanzenschutz	30 m ³ Rindergülle

Beschreibung der Probenahme

Die Probenahme mit einem Spaten bis zu einer Tiefe von ca. 25 cm. Der Boden wurde mehrfach beprobt und die Einzelproben zu einer Mischprobe vereinigt. Das Material wurde anschließend getrocknet, auf 2 mm gesiebt und auf zwei Teilproben in Plastikeimer für den Versand verpackt.

Abbildung A-3: Probenahmeprotokoll für den verwendeten Boden RefeSol-03G.

PROBENAHMEPROTOKOLL FÜR BÖDEN (REFESOL 04-A-02)

Information zur Probenahme

Probenahmedatum 09.05.2018 Probenahmezeit 14:30-15:30
 Probenehmer [REDACTED]
 Bodentyp Gley-Podsol / Gleyic Podsol
 Probenahmetiefe 0-25 cm Menge ca. 300 kg

Standortinformation

Standort der Probenahme Schmallenberg Nordrhein-Westfalen Deutschland
 Breite 51° 09'N Longitude 8° 18' O

Witterungsbedingungen

Bedeckung sonnig Lufttemperatur 24 °C

Standortbedingungen

Bodenzustand trocken Nutzung Wintergerste

Pflanzenschutz- und Düngung

Beinhaltet Pflanzenschutz und Düngungsmaßnahmen der letzten fünf Jahre

Jahr	Pflanzenschutz	Düngung
2018	Kein Pflanzenschutz	Keine Düngung
2017	Kein Pflanzenschutz	Keine Düngung
2016	19.04.: 0,2+1,6+1 L/ha Vegas + Capalo + CCC 19.05.: 1 L/ha Adexa 03.06.: 2+0,75 L/ha Osiris +Carate	20 m ³ Schweinegülle
2015	21.04.: 1+1+0,8 L/ha Betanal Maxxpro + Metafol 700 SC + Rebell Ultra 22.05.: 0,3+0,8+1+1 L/ha Spectrum + Rebell Ultra + Metafol 700 SC + Betanal Maxxpro 08.0.6.: 0,3+0,8+1+1,2+0,4 L/ha Spectrum + Rebell Ultra + Metafol 700 SC + Betanal Maxxpro + Lontrel 100 25.10: 2.5 L/ha Malibu	06.04.15: 200 kg K ₂ O/ha, 30 kg N/ha 35 m ³ /ha Schweinegülle
2014	31.03.: 0,4 L/ha CCC, 0,25 L/ha Vegas, 1,5 L/ha Carpalo 29.04: 2,5 L/ha Osiris	30 m ³ /ha Schweinegülle

Beschreibung der Probenahme

Für die Probenahme wurde ein Bohrstock mit 5 cm Innendurchmesser bis zu einer Tiefe von ca. 25 cm verwendet. Der Boden wurde mehrfach beprobt und die Einzelproben zu einer Mischprobe vereinigt. Das Material wurde anschließend getrocknet, auf 2 mm gesiebt und in Plastikeimer für den Versand verpackt.

Abbildung A-4: Probenahmeprotokoll für den verwendeten Boden RefeSol-04A.

Tabelle A-1: Einwaagen, Wassergehalt der eingefüllten Böden und ermittelte Porenvolumina der verwendeten Durchlaufsäulen; ausgefallene Säulen sind grau hinterlegt.

Bodenlösung	Boden	Säule	$m(\text{Boden, lufttrocken})$ [g]	Wassergehalt [%]	Porenvolumen [ml]
SBW	RefeSol-01A	a	950,39	5,3	222,07
		b	974,21	5,3	213,89
	RefeSol-02A	a	896,15	8,6	252,87
		b	877,54	8,6	257,36
	RefeSol-03G	a	816,24	16,9	299,82
		b	812,46	16,9	302,87
	RefeSol-04A	a	901,18	6,5	243,56
		b	893,78	6,5	246,24
NSBW	RefeSol-01A	a	983,28	5,1	212,93
		b	1001,20	5,1	204,91
	RefeSol-02A	a	863,71	9,4	264,98
		b	829,56	9,4	277,37
	RefeSol-03G	a	839,62	17,0	294,84
		b	828,60	17,0	299,16
	RefeSol-04A	a	899,25	6,2	242,83
		b	904,55	6,2	242,66

Tabelle A-2: Mittels ICP-OES (iCAP) bestimmte Massenkonzentrationen der angegebenen Elemente in den Bodensättigungsextrakten unter Angabe der genutzten Analysewellenlänge.

Element	λ [nm]	Probe	RefeSol-01A ω [mg · l ⁻¹]	RefeSol-02A ω [mg · l ⁻¹]	RefeSol-03G ω [mg · l ⁻¹]	RefeSol-04A ω [mg · l ⁻¹]
Ca	393,3	1	(> 100)	71,99	(> 100)	55,90
		2	(> 100)	70,81	(> 100)	51,32
		3	(> 100)	80,35	(> 100)	55,02
Mg	279,5	1	59,43	2,66	82,32	7,54
		2	67,57	2,64	92,95	6,84
		3	65,10	2,87	86,09	7,40
K	766,4	1	46,27	0,62	34,06	19,88
		2	53,63	1,72	43,11	18,21
		3	56,77	0,21	38,92	17,73
Na	589,5	1	6,80	7,30	27,49	7,93
		2	6,81	7,42	32,18	8,68
		3	7,53	7,20	30,13	7,70
B	208,9	1	0,09	< LOD	< LOD	< LOD
		2	0,03	< LOD	< LOD	< LOD
		3	0,03	< LOD	< LOD	< LOD
Al	208,9	1	0,41	2,18	4,57	4,25
		2	2,22	2,21	4,50	2,46
		3	2,70	2,65	2,96	4,13
Mn	257,61	1	< LOD	< LOD	6,56	0,45
		2	< LOD	< LOD	7,37	0,29
		3	< LOD	< LOD	6,91	0,37

Tabelle A-3: Mittels ICP-OES (ARCOS) bestimmte Massenkonzentrationen der angegebenen Elemente in den Bodensättigungsextrakten unter Angabe der genutzten Analysewellenlänge

Element	λ [nm]	Probe	RefeSol-01A ω [mg · l ⁻¹]	RefeSol-02A ω [mg · l ⁻¹]	RefeSol-03G ω [mg · l ⁻¹]	RefeSol-04A ω [mg · l ⁻¹]
Ca	317,933	1	324,47	69,54	501,52	50,41
		2	336,81	70,62	557,52	46,78
		3	314,65	73,21	515,26	48,40
Mg	279,553	1	57,54	2,46	69,35	7,27
		2	60,42	2,47	74,51	6,75
		3	57,42	2,62	71,14	7,16
K	766,491	1	55,97	3,45	37,15	20,70
		2	60,77	3,75	40,34	21,45
		3	61,83	3,55	39,68	21,74
Na	588,995	1	6,11	6,57	26,66	7,26
		2	6,24	6,74	29,13	7,96
		3	6,40	6,85	27,82	7,11
B	249,773	1	3,69	3,56	3,59	3,61
		2	3,66	3,58	3,62	3,61
		3	3,64	3,55	3,62	3,62
Al	396,152	1	4,05	2,30	3,89	2,28
		2	4,10	2,09	4,12	2,34
		3	4,16	2,34	4,04	2,26
Mn	257,611	1	< LOD	< LOD	5,65	(< 0,5)
		2	< LOD	< LOD	6,25	(< 0,5)
		3	< LOD	< LOD	5,95	(< 0,5)
S	180,731	1	63,89	9,43	45,64	10,09
		2	71,14	9,14	51,75	9,91
		3	72,65	9,49	47,18	10,20
Si	251,612	1	35,18	35,60	34,40	31,65
		2	35,16	35,19	35,13	31,78
		3	35,11	35,59	34,99	31,85
P	178,287	1	2,23	1,01	2,40	1,65
		2	2,50	1,00	2,62	1,71
		3	2,77	1,06	2,54	1,76