

**KfK 5117**  
**Dezember 1992**

# **Die Messung des chemisch mobilen Bleianteiles im Boden durch Isotopenverdünnungsanalyse**

**J. Kirchhoff, J. Brand, H. Schüttelkopf**  
**Hauptabteilung Sicherheit**  
**Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren**

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



**KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE**  
**Hauptabteilung Sicherheit**  
**Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren**

**KfK 5117**

**Die Messung des chemisch mobilen Bleianteiles im Boden durch  
Isotopenverdünnungsanalyse**

**J. Kirchhoff, J. Brand, H. Schüttelkopf**

**Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe**

Als Manuskript gedruckt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

## Zusammenfassung

Der nach der Methode der Isotopenverdünnungsanalyse mit  $^{212}\text{Pb}$  bestimmte chemisch verfügbare Anteil von Blei im Boden liegt bei den acht untersuchten Böden zwischen 7 und 16 % des Gesamtgehalts von Blei im Boden. Die mit 1 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 1 M  $\text{MgCl}_2$  und 0.05 M DTPA bestimmten löslichen Anteile steigen bis auf Werte von 63 % des Gesamtgehalts an. Durch eine Verlängerung der Kontaktzeit, eine Vergrößerung des Verhältnisses Wasser : Boden von 1 : 1 bis auf 5 : 1 und eine Erhöhung der Temperatur der Boden-Wasser-Suspension vergrößert sich der chemisch verfügbare Anteil im Boden. Beim Vergleich verschiedener Bodenparameter mit dem mobilen Anteil erhält man nur mit dem pH-Wert eine signifikante Korrelation. Aufgrund des amphoteren Charakters von Blei befindet sich um pH 6 ein Mobilitätsminimum, bei niedrigeren pH-Werten liegt  $\text{Pb}^{2+}$  in Lösung vor, während im höheren pH-Bereich lösliche Hydroxy- und wahrscheinlich auch Huminsäurekomplexe gebildet werden.

**The measurement of the chemically mobile fraction of lead in soil using isotopic dilution analysis**

## Summary

The chemically available fraction of lead in eight soils measured by isotopic dilution analysis using  $^{212}\text{Pb}$  ranged from 7 to 16 % of the total content of lead in soil. The soluble fractions achieved values up to 63 % of the total content in 1 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 1 M  $\text{MgCl}_2$  and 0.05 M DTPA solutions. Increasing the contact time between water and soil, the water-soil ratio from 1:1 to 5:1 and increasing the temperature of the soil-water suspension raised the chemically available fraction in soil. Comparing various soil parameters and the mobile fraction of lead, only pH shows a significant correlation. The amphoteric character of lead causes a minimum of mobility about pH 6; pH-values below are responsible for the higher mobility of lead as  $\text{Pb}^{2+}$ , at pH-values above 6 soluble hydroxy and humic acid complexes are formed.

## **Inhaltsverzeichnis**

	<b>Seite</b>	
<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Die Grundlagen der Isotopenverdünnungsanalyse</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>Material und Methoden</b>	<b>4</b>
3.1	Bodenkundliche Untersuchungen	5
3.2	Die Gewinnung des Radiotracers	5
3.3	Durchführung der Bodenexperimente	6
3.3.1	Zeitabhängige Adsorption	6
3.3.2	Volumenabhängige Adsorption	7
3.3.3	Temperaturabhängige Adsorption	7
3.3.4	Adsorption in Abhängigkeit der zugegebenen Menge an stabilem Blei	7
3.3.5	Adsorption in verschiedenen Lösungen	7
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>8</b>
4.1	Charakterisierung der Böden	8
4.2	Die Gewinnung des Radiotracers	10
4.3	Ergebnisse der Bodenexperimente	11
4.3.1	Zeitabhängige Adsorption	11
4.3.2	Volumenabhängige Adsorption	17
4.3.3	Temperaturabhängige Adsorption	17
4.3.4	Adsorption in Abhängigkeit der zugegebenen Menge an stabilem Blei	22
4.3.5	Adsorption in verschiedenen Lösungen	23
4.3.6	Die Berechnung des chemisch mobilen Anteils	24
<b>5</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>29</b>
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>34</b>
<b>7</b>	<b>Literatur</b>	<b>35</b>
	<b>Anhang</b>	<b>37</b>

## 1 Einleitung

Blei ist ein toxisches Schwermetall für den Menschen. Über die Aufnahme von Blei in Pflanzen kann es in die Nahrungskette und somit zum Menschen gelangen. Um von Pflanzen aufgenommen werden zu können, muß es allerdings in chemisch verfügbarer Form im Boden vorliegen. Daher ist der Transfer des im Boden befindlichen Bleis ins Bodenwasser von entscheidender Bedeutung für die Aufnahme in Pflanzen.

Der Transfer Boden-Bodenwasser von Blei soll in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe eines Radiotracers für Blei näher untersucht werden. In Vorstudien hat sich gezeigt, daß von den radioaktiven Bleiisotopen das Nuklid  $^{210}\text{Pb}$  für die geplanten Versuche weniger geeignet ist [KIR92]. Daher wird auf das vorteilhaftere  $^{212}\text{Pb}$  zurückgegriffen. Zur Gewinnung des Radiotracers wird ein Extraktionsverfahren für  $^{212}\text{Pb}$  aus einer  $^{228}\text{Th}$ -Lösung ausgearbeitet. Für die Bestimmung des Anteils an gelöstem, stabilen Blei steht die Atomabsorptionsspektrometrie als spurenanalytisches Verfahren zur Verfügung.

Es werden verschiedene Einflußfaktoren wie Kontaktzeit von Boden und Wasser, Volumen und Art des Lösungsmittels und Konzentration von Blei im Lösungsmittel variiert und studiert. Nach dem Prinzip der Isotopenverdünnungsanalyse wird der chemisch verfügbare Teil von Blei im Boden bestimmt. Der Einfluß der Variation der oben genannten Parameter auf die Größe des mobilen Anteils wird diskutiert.

Die Untersuchungen sind mit unterschiedlichen Böden durchzuführen, deren chemische und physikalische Eigenschaften nach bodenkundlichen Methoden bestimmt werden müssen. Mögliche Zusammenhänge zwischen einzelnen Bodenparametern wie Bodenart, pH-Wert, Kationenaustauschkapazität (KAK), Humusanteil und Gesamtschwermetallgehalt und dem mobilen Anteil von Blei können daraus aufgezeigt werden.

Inwieweit die Methode als Standardmethode zur Bestimmung des chemisch verfügbaren Anteils von Blei im Boden durchführbar ist, soll anhand der Ergebnisse dieser Studie bewertet werden.

## 2 Die Grundlagen der Isotopenverdünnungsanalyse

Mit der Isotopenverdünnungsanalyse ist es möglich, das chemisch austauschbare und damit mobile Blei im Boden zu bestimmen. Dazu wird zu einer Bodensuspension ein radioaktives Bleisotop gegeben, das beim anschließenden Homogenisieren der Suspension einen Isotopenaustausch mit dem mobilen Anteil im Boden durchführt. Es stellt sich ein Gleichgewicht von Radiotracer in der Lösung zur Aktivität im Boden ein. Dieses entspricht dem des stabilen Bleis und bestimmt den chemisch mobilen Anteil im Boden.

$$\frac{[A_L]}{[A_{Bo}]} = \frac{[m_{m,L}]}{[m_{m,Bo}]} \quad (1)$$

$[A_L]$  : Aktivitätskonzentration in Lösung [Bq/l]

$[A_{Bo}]$  : Aktivitätskonzentration im Boden [Bq/g]

$[m_{m,L}]$  : Konzentration des mobilen Bleis in Lösung [ $\mu\text{g/l}$ ]

$[m_{m,Bo}]$  : Konzentration des mobilen Bleis im Boden [ $\mu\text{g/g}$ ]

Weiterhin gilt

$$[A_L] = \frac{a_L \cdot A_{100\%}}{V} \quad \text{und} \quad [A_{Bo}] = \frac{a_{Bo} \cdot A_{100\%}}{M_{Bo}} \quad (2)$$

sowie

$$[m_{m,L}] = \frac{m_{m,L}}{V} \quad \text{und} \quad [m_{m,Bo}] = \frac{m_{m,Bo}}{M_{Bo}} \quad (3)$$

$a_L$  : Anteil der anfangs zugegebenen Aktivität in Lösung

$a_{Bo}$  : Anteil der anfangs zugesetzten Aktivität im Boden

$m_{m,L}$  : Masse des mobilen Bleis in Lösung [ $\mu\text{g}$ ]

$m_{m,Bo}$  : Masse des mobilen Bleis im Boden [ $\mu\text{g}$ ]

$V$  : Volumen der zugegebenen Lösung [l]

$M_{Bo}$  : Masse des eingewogenen Bodens [g]

$A_{100\%}$  : zugegebene Gesamtaktivität [Bq]

Durch Einsetzen der Gleichungen (2) und (3) in Gleichung (1) erhält man:

$$\frac{a_L}{a_{Bo}} = \frac{m_{m,L}}{m_{m,Bo}} \quad (4)$$

Nach Messung eines Aliquotes der Bodenwassergleichgewichtslösung gegen eine 100%-Probe gleichen Volumens läßt sich  $a_L$  einfach bestimmen:

$$a_L = \frac{R_{\text{Probe}} \cdot V}{R_{100\%} \cdot V_{\text{gem}}} \quad (5)$$

$R_{\text{Probe}}$  : Nettoimpulsrate der gemessenen Bodenwassergleichgewichtslösung [ $\text{min}^{-1}$ ]

$R_{100\%}$  : Nettoimpulsrate der 100%-Probe [ $\text{min}^{-1}$ ]

$V_{\text{gem}}$  : Volumen des zur Messung entnommenen Aliquotes [l]

Der Anteil des im Boden verbliebenen Radiotracers  $a_{\text{Bo}}$  berechnet sich nach:

$$a_{\text{Bo}} = 1 - a_L \quad (6)$$

Die Masse des mobilen Bleis in Lösung erhält man durch Bestimmung der Bleikonzentration im zur Messung entnommenen Aliquot der Bodenwassergleichgewichtslösung.

$$m_{\text{m,L}} = [m_{\text{m,L}}] \cdot V \quad (7)$$

Damit lassen sich die Masse des im Boden verbliebenen, chemisch mobilen Bleis  $m_{\text{m,Bo}}$  nach Gleichung (4) und die Gesamtmasse  $m_{\text{m,ges}}$  des mobilen Anteils berechnen:

Mit

$$m_{\text{m,ges}} = m_{\text{m,Bo}} + m_{\text{m,L}} \quad (8)$$

$m_{\text{m,ges}}$  : Gesamtmasse des mobilen Anteils von Blei [ $\mu\text{g}$ ]

folgt

$$m_{\text{m,ges}} = m_{\text{m,L}} \cdot \left( 1 + \frac{a_{\text{Bo}}}{a_L} \right) \quad (9)$$

bzw. mit (6)

$$m_{\text{m,ges}} = \frac{m_{\text{m,L}}}{a_L} \quad (10)$$

mit einer Standardabweichung von

$$\sigma = \frac{1}{a_L^2} \cdot \sqrt{(a_L \cdot \sigma_{m_{\text{m,L}}})^2 + (m_{\text{m,L}} \cdot \sigma_{a_L})^2} \quad (11)$$

$\sigma_{m_{m,l}}$  : Standardabweichung der Masse des in Lösung befindlichen Bleis

$\sigma_{a_L}$  : Standardabweichung des  $^{212}\text{Pb}$ -Aktivitätsanteils in Lösung

Wird mit der Adsorptionslösung eine nicht zu vernachlässigende Menge an stabilem Blei zugesetzt, so muß Gleichung (10) um den entsprechenden Betrag korrigiert werden. Dieser zusätzliche Bleianteil verteilt sich in gleicher Weise wie der Radiotracer und das chemisch verfügbare Blei im Boden zwischen Boden und Lösungsmittel.

Man erhält:

$$m_{m,ges} = \frac{m_L}{a_L} - m_{zug,ges} \quad (12)$$

mit

$$m_{zug,ges} = [m_{zug,ges}] \cdot V \quad (13)$$

$m_L$  : Gesamtmasse des in der Lösung befindlichen Bleis

$m_{zug,ges}$  : Gesamtmasse des mit der Lösung zugegebenen Bleis [ $\mu\text{g}$ ]

$[m_{zug,ges}]$ : Konzentration von Blei in der zugegebenen Lösung

Der absolute Fehler bei dieser Art der Berechnung der Masse des mobilen Anteils im Boden beträgt:

$$\sigma = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{m_L}}{a_L}\right)^2 + \left(\frac{m_L \cdot \sigma_{a_L}}{a_L^2}\right)^2 + \sigma_{zug,ges}^2} \quad (14)$$

$\sigma_{zug,ges}$  : Standardabweichung der Masse des mit der Lösung zugegebenen Bleis

$\sigma_{m_L}$  : Standardabweichung der Masse des in der Lösung befindlichen Bleis

Mittels Division von Gleichung (12) durch die Bodeneinwaage erhält man die Konzentration des chemisch verfügbaren Bleis im Boden in  $\mu\text{g/g}$ .

### 3 Material und Methoden

Für die Untersuchungen wurden acht Böden unterschiedlicher Zusammensetzung verwendet, von denen 4 einen erhöhten Schwermetallanteil aufweisen. Bei diesen handelt es sich um Böden aus Heitersheim und Schlechnau (südl. Schwarzwald), Wiesloch (Kobelsberg) sowie

Wiesloch, Psychiatrisches Landeskrankenhaus (PLK). Zusätzlich wurden Böden aus Spöck und Untergrombach (Michaelsberg) neben zwei aus Granit- bzw. Muschelkalkverwitterungen stammenden Böden verwendet. Alle Böden wurden luftgetrocknet, mit einer Restfeuchte von 0.6 % bis 3.2 % kleiner als 2 mm gesiebt und 2 Stunden im Überkopfschüttler homogenisiert.

### 3.1 Bodenkundliche Untersuchungen

Die Messung der pH-Werte erfolgte nach Suspension der Bodenproben mit einer 0.01 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung. Dieses Lösungsmittel stellt eine realistischere Näherung an die Feldbedingungen dar als die Verwendung von reinem Wasser. Der Humusgehalt wurde nach einer modifizierten Methode von A. WALKLEY [WAL35] durch Naßveraschung einer Bodenprobe mit schwefelsaurer Kaliumdichromatlösung und anschließender Titration mit Ammonium-eisen(II)sulfat bestimmt. Die Kationenaustauschkapazität (KAK) konnte nach einem Verfahren von A. MEHLICH in einem verkürzten Arbeitsgang (G. HOFFMANN) anhand des Austauschs der im Boden vorhandenen Kationen gegen  $\text{Ba}^{2+}$  und nachfolgendem Rücktausch des  $\text{Ba}^{2+}$  gegen  $\text{Mg}^{2+}$  in einer Bodensäule ermittelt werden. Zur Analyse der Korngrößenverteilung kam ein kombiniertes Verfahren aus Sieb- und Pipettanalyse nach vorheriger Zerstörung der organischen Substanz mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zum Einsatz. Genauere Arbeitsvorschriften zur Bestimmung der Bodenparameter sind im Anhang zu finden.

Der Schwermetallgesamtgehalt der Böden ließ sich nach einem Totalaufschluß und anschließender emissionsspektrometrischer Detektion (ICP-AES) der Metalle ermitteln. Hierzu wurden 0.2 g Boden in einer Parallelbestimmung in einem Teflonaufschlußgefäß mit einer Mischung aus  $\text{HNO}_{3,\text{konz.}}$ / $\text{HF}_{\text{konz.}}$ / $\text{HCl}_{\text{konz.}}$  (alle Chemikalien: Merck suprapur) versetzt und jeweils 15 min in einem Mikrowellenaufschlußgerät der Firma Kürner (Rosenheim) erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die angesäuerte Probe mit entionisiertem Wasser auf 20 ml verdünnt und bis zur Messung in gereinigten Kunststoffflaschen aufbewahrt. Die analytische Bestimmung der Schwermetallgehalte erfolgte mit einem ICP-Atomemissionsspektrometer 3520 der Firma Applied Research Laboratories (ARL).

### 3.2 Die Gewinnung des Radiotracers

$^{212}\text{Pb}$  ist ein natürliches Zerfallsprodukt der Thorium-Reihe mit einer Halbwertszeit von 10.64 h. Es steht im radioaktiven Gleichgewicht mit den Thorium-Folgeprodukten und kann aus einer Thoriumlösung extrahiert werden, welche die Nuklide  $^{232}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Th}$  enthält. Nach der Bleiabtrennung baut sich  $^{212}\text{Pb}$  in der Thorium-Mutterlösung erneut auf, nach zwei Tagen sind ungefähr 95 % der Blei-212-Gleichgewichtsaktivität wieder erreicht.

Das für den nachfolgend beschriebenen Thorium-Generator verwendete Radioisotop  $^{228}\text{Th}$  wurde von der Firma Amersham (Braunschweig) in HCl-gelöster Form bezogen. Nach der Überführung in eine 0.7 M  $\text{HClO}_4$ -Lösung ließen sich das Nuklid  $^{212}\text{Pb}$  mit seinen Zerfallsprodukten in mehreren Schritten mit einer 1-%igen Lösung von Diethylammoniumdiethyldithiocarbaminat (DDTC) in  $\text{CHCl}_3$  in die organische Phase extrahieren [SIL65]. Im Anschluß an einen Waschvorgang wurde das Bleiisotop mit 6 M HCl in die wässrige Phase zurückextrahiert [KUR72]. Anschließendes Eindampfen und Lösen in 0.1 M HCl soll eine Erniedrigung des pH-Wertes der Proben nach Zugabe des Radiotracers verhindern. Eine genaue Arbeitsanweisung ist im Anhang zu finden.

Zur Überprüfung der Methode wurden Extraktionen mit 3.4 kBq  $^{228}\text{Th}$  durchgeführt. Die Extrakte kamen in einem planaren Reinstgermaniumdetektor (Firma Canberra) zur Messung, um Ausbeute und Reinheit des gewonnenen  $^{212}\text{Pb}$  zu bestimmen. Für die Radiotracerexperimente wurde aus 3.4 MBq  $^{228}\text{Th}$  extrahiert, nach Abklingen der  $^{212}\text{Pb}$ -Aktivität erfolgte ebenfalls eine Reinheitskontrolle des Extrakts am Ge-Detektor.

### 3.3 Durchführung der Bodenexperimente

Bei allen nachfolgend beschriebenen Versuchsreihen wurde der Radiotracer  $^{212}\text{Pb}$  in ungefähr 0.1 M HCl in solchen Mengen zugegeben, daß bei einer fünfminütigen Messung der gewonnenen Bodenwassergleichgewichtslösungen in einem NaI(Tl)-Bohrlochdetektor (Firma Canberra) der statistische Fehler unterhalb 1 % lag. Als Maß hierfür dient die 238.6 keV Gammalinie des Nuklids  $^{212}\text{Pb}$ . Die Bestimmung des  $^{212}\text{Pb}$ -Gehalts in Lösung erfolgte jeweils relativ zur anfangs zugesetzten Aktivität.

Zusätzlich wurde die Konzentration von stabilem Blei in den Bodenwassergleichgewichtslösungen durch Messung der Atomabsorption bei 283.3 nm in einem Graphitrohr-AAS-Spektrometer 4100 ZL der Firma Perkin Elmer bestimmt und mit der Aktivitätskonzentration in Lösung verglichen.

#### 3.3.1 Zeitabhängige Adsorption

10 g lufttrockener, < 2 mm gesiebter Boden wurde in einer 100 ml Weithalsflasche (Kautex) eingewogen, mit 50 ml entionisiertem Wasser und dem Radiotracer versetzt. Auf einem Horizontalschüttler SM 25 (Firma Bühler) wurden die Proben zwischen 20 und 1000 min mit einer Frequenz von  $250 \text{ min}^{-1}$  geschüttelt und anschließend 15 min in einer Labofuge<sup>GL</sup> (Firma Heraeus Christ) bei 3000 Umdrehungen/min zentrifugiert. Ein mit einer Einmalspritze abgezogenes Aliquot der überstehenden Lösung wurde über ein  $45 \mu\text{m}$  Feinstfilter (FP 030/20,

Firma Schleicher und Schüll) in ein  $\text{HNO}_3$ -gereinigtes Kunststoffgefäß überführt und wie oben beschriebenen gemessen. Der Aktivitätsanteil in Lösung berechnet sich nach Gleichung (5).

### 3.3.2 Volumenabhängige Adsorption

10 g luftgetrockneter, < 2 mm gesiebter Boden wurde mit entionisiertem Wasser verschiedener Volumina von 10 bis 200 ml und dem Radiotracer versetzt, jeweils 20 min geschüttelt und anschließend 15 min abzentrifugiert. Aliquote der überstehenden Lösung wurden wie oben beschrieben entnommen und gemessen.

### 3.3.3 Temperaturabhängige Adsorption

Die Bodenproben wurden bei 20 bzw. 40 °C mit 50 ml entionisiertem Wasser und dem Radiotracer  $^{212}\text{Pb}$  versetzt und in einem Schüttelwasserbad (GFL-1083) bei konstanter Temperatur mit einer Frequenz von 250  $\text{min}^{-1}$  20 min lang geschüttelt und anschließend 15 min abzentrifugiert. Ein Aliquot der Bodenwassergleichgewichtslösung wurde entsprechend untersucht. Bei dieser Versuchsreihe wurden Doppelbestimmungen mit einem schwermetall-belasteten Boden (Schlechttau) und einem unbelasteten Boden (Spöck) durchgeführt.

### 3.3.4 Adsorption in Abhängigkeit der zugegebenen Menge an stabilem Blei

Ausgehend von den bei 20 °C ermittelten Bleikonzentrationen in den Bodenwassergleichgewichtslösungen der Böden aus Spöck bzw. Schlechttau wurde der Anteil an stabilem Blei um den Faktor 3, 10, 30, 100, 300 und 1000 schrittweise erhöht und die Schüttelversuche wie in 3.3.3 beschrieben, allerdings bei 25 °C, durchgeführt.

### 3.3.5 Adsorption in verschiedenen Lösungen

Zu 10 g Boden wurden 50 ml einer 1 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -, einer 1 M  $\text{MgCl}_2$ - bzw. einer 0.05 M DTPA-Lösung sowie der Radiotracer zugegeben. Der pH-Wert der DTPA-Lösung wurde auf den jeweiligen Boden-pH eingestellt. Nach einer Schüttelzeit von 20 min wurden die Proben wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben weiterbehandelt.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Charakterisierung der Böden

Die pH-Werte der untersuchten Böden reichen von stark sauer (Spöck) über mäßig sauer (Granit, Schlechnau) und neutral (Heitersheim, Kobelsberg, PLK) bis zu schwach alkalisch (Michaelsberg, Muschelkalk). Der Humusgehalt liegt zwischen 1.6 und 4.3 Prozent. Der Spöcker und der Michaelsberger Boden können als schwach humos eingestuft werden, der Schlechnauer und der PLK-Boden Wiesloch sind stark humos. Die anderen Böden fallen in die Kategorie mittel humos. Die Kationenaustauschkapazität variiert zwischen 2.8 mval/100 g Boden beim sandigen, humusarmen und stark sauren Spöcker Boden und 23.1 mval/100 g Boden beim humusreichen, neutralen Lehm Boden des PLK Wiesloch. Die wichtigsten Bodenparameter sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1. pH-Wert, Humusgehalt und Kationenaustauschkapazität (KAK) der untersuchten Böden

Boden	pH-Wert	Humusgehalt [%]	KAK* [mval/100 g]
Spöck	4.4	1.66 ± 0.02	2.8
Granit	5.5	2.38 ± 0.06	13.1
Muschelkalk	7.1	2.207 ± 0.003	12.3
Michaelsberg	7.2	1.65 ± 0.06	13.0
Schlechnau	5.2	4.13 ± 0.02	14.5
Kobelsberg	7.0	2.0 ± 0.2	11.0
Heitersheim	7.0	3.81 ± 0.04	21.8
PLK Wiesloch	7.0	4.3 ± 0.3	23.1

\* T-Wert nach A. MEHLICH

Tabelle 2. Schwermetallgesamtgehalte der untersuchten Böden [ $\mu\text{g/g}$ ]

Boden	Pb	Cd	Zn
Spöck	25.2 ± 1.9	0.6 ± 0.3	37 ± 1
Granit	44.3 ± 4.8	1.0 ± 0.4	67 ± 1
Muschelkalk	32.7 ± 3.4	1.0 ± 0.1	56 ± 7
Michaelsberg	61.4 ± 0.8	NWG	67 ± 3
Schlechnau	3741.5 ± 7.6	2.0 ± 0.2	540 ± 40
Kobelsberg	1615 ± 15	15 ± 1	5100 ± 200
Heitersheim*	1483	2.8	422
PLK Wiesloch	891 ± 15	24.0 ± 0.3	1710 ± 40

\* Einfachbestimmung

Die nach Totalaufschluß und anschließender Messung durch ICP-AES ermittelten Gesamtschwermetallgehalte sind in Tabelle 2 aufgeführt. Von den schwermetallbelasteten Böden weist der Standort Schlechnau mit  $3742 \mu\text{g/g}$  die höchste Bleikonzentration auf, gefolgt vom Kobelsberger und Heitersheimer Boden. Im PLK-Boden ist die Bleikonzentration mit  $891 \mu\text{g/g}$  ebenfalls noch stark erhöht. Der Kobelsberger Boden besitzt zudem einen außergewöhnlich hohen Zinkgehalt. Granitverwitterung, Muschelkalkverwitterung, Michaelsberger und Spöcker Boden enthalten keine erhöhten Schwermetallmengen.

Anhand der in den Abbildungen 1 und 2 dargestellten Kornverteilungssummenkurven der humus- und carbonatfreien Fraktion lassen sich die Böden nach einer Kartieranleitung der Arbeitsgemeinschaft Bodenkunde der geologischen Landesämter und der Bundesanstalt für Bodenforschung [SCH84] in verschiedene Bodenarten einteilen:

Bodenart	Boden
schluffiger Sand (uS)	Spöck
lehmiger Sand (lS)	Schlechnau
schluffiger Lehm (uL)	Heitersheim, Kobelsberg, Michaelsberg
sandig schluffiger Lehm (suL)	Granit
sandig toniger Lehm (stL)	Muschelkalk, PLK Wiesloch

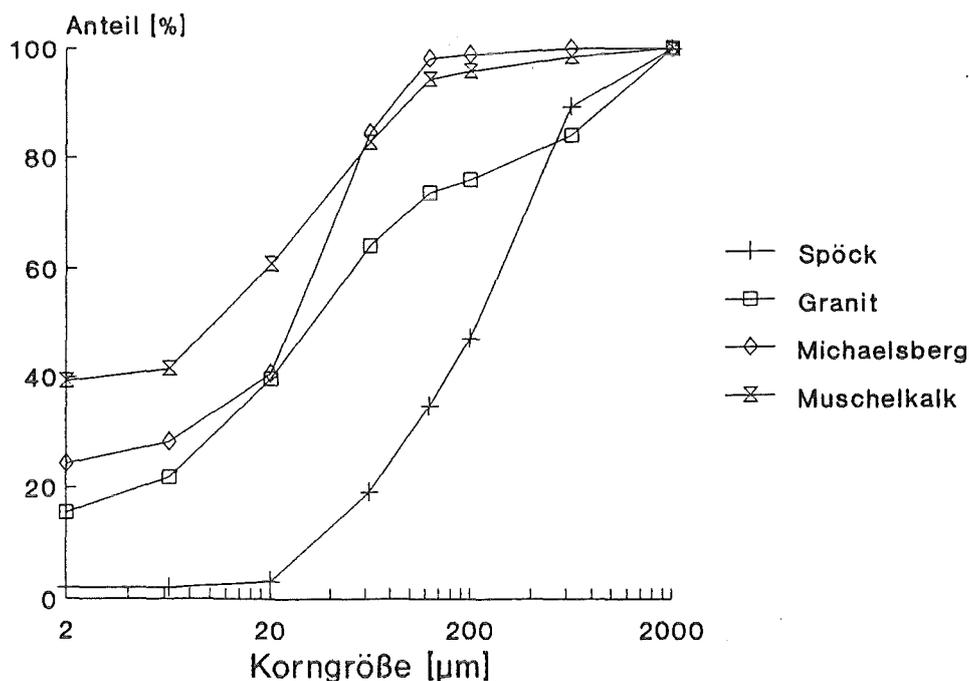


Abbildung 1. Kornverteilungssummenkurven der unbelasteten Böden

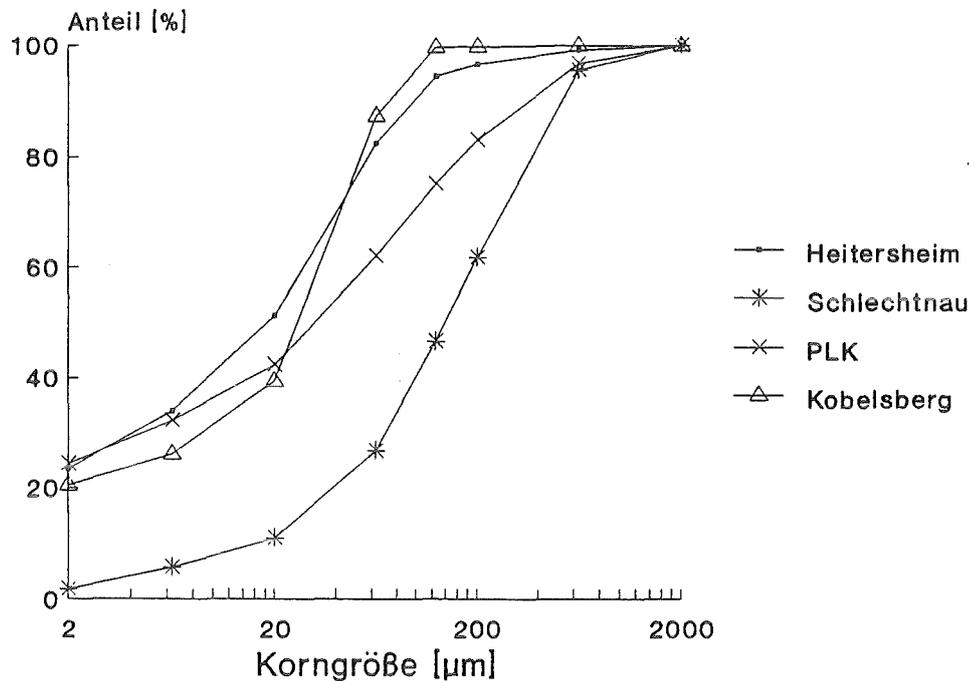


Abbildung 2. Kornverteilungssummenkurven der *schwermetallbelasteten Böden*

#### 4.2 Die Gewinnung des Radiotracers

Gemäß den Messungen der Vorversuch-Extrakte ist das Nuklid  $^{212}\text{Pb}$  mit einer Ausbeute von 92-95 % isolierbar. Unmittelbar nach der Abtrennung konnte im Extrakt weder  $^{228}\text{Th}$  noch  $^{224}\text{Ra}$  gammaspektrometrisch nachgewiesen werden, nach dem Zerfall des kurzlebigen  $^{212}\text{Pb}$  wurden lediglich 0.05 bis 0.1 % der ursprünglichen  $^{228}\text{Th}$ -Aktivität beobachtet.

Die Analyse der für die Radiotracerexperimente gewonnenen Extrakte aus einer 3.4 MBq  $^{228}\text{Th}$ -Lösung ergab nach dem Abklingen der  $^{212}\text{Pb}$ -Aktivität eine maximale Verunreinigung von 0.03 % des Mutternuklids  $^{228}\text{Th}$ . Damit ist der Fehler bei der Berechnung des im Bodenwasser verbliebenen Aktivitätsanteils nach Gleichung (5) durch die Nachbildung von  $^{212}\text{Pb}$  aus mitextrahiertem Thorium vernachlässigbar klein.

### 4.3 Ergebnisse der Bodenexperimente

#### 4.3.1 Zeitabhängige Adsorption

Die Aktivitäten der gemessenen  $^{212}\text{Pb}$ -Lösungen liegen zwischen 0.01 % der anfangs zugesetzten Aktivität (Michaelsberg) und 1.8 % (Spöck). Zum Vergleich zwischen Bleiaktivität und stabilem Anteil in Lösung sind in den Abbildungen 3 bis 10 die jeweiligen Konzentrationen in Abhängigkeit von der Schüttelzeit aufgetragen.

Die Bleikonzentration in Lösung beim Spöcker Boden und beim Granitboden steigt bis zu einer Schüttelzeit von 500 min ständig an, dann sinkt sie wieder leicht ab. Der Boden des Psychiatrischen Landeskrankenhauses Wiesloch zeigt einen ähnlichen Kurvenverlauf, allerdings verringert sich der Pb-Gehalt bereits nach einer Schüttelzeit von 200 min. Beim Schlechnauer Boden sinkt die Aktivitätskonzentration zunächst leicht ab und steigt nach 200 min Schüttelzeit wieder an. Allerdings zeigen die Werte für stabiles Blei einen stetigen Anstieg.

Im Gegensatz dazu sinkt bei der Muschelkalkverwitterung die Konzentration in Lösung von Beginn des Schüttelversuchs an ständig ab. Beim Kobelsberger und Heitersheimer Boden ist kein eindeutiger Trend zu erkennen, obwohl die Aktivitätskonzentration und die Konzentration von stabilem Blei in Lösung auch hier sehr ähnlich verlaufen. In der Bodenwassergleichgewichtslösung des Michaelsberger Boden ist kein stabiles Blei meßbar. Die Aktivitätskonzentration sinkt zunächst leicht ab, steigt dann bei Schüttelzeiten von 50-200 min wieder an und sinkt bei weiterer Erhöhung der Schüttelzeit deutlich ab. Hier ist ebenfalls kein eindeutiger Trend zu erkennen.

Bei der Mehrzahl der untersuchten Böden beobachtet man eine recht gute Übereinstimmung der Kurvenzüge von Aktivitätskonzentration und Konzentration von stabilem Blei in Lösung. Betrachtet man die elementspezifische Aktivität in Lösung, die als Quotient aus Aktivitätskonzentration durch die Konzentration von stabilem Blei in Lösung definiert ist, so fällt auf, daß diese bei allen Böden geringfügig abnimmt (Abbildungen 11 und 12).

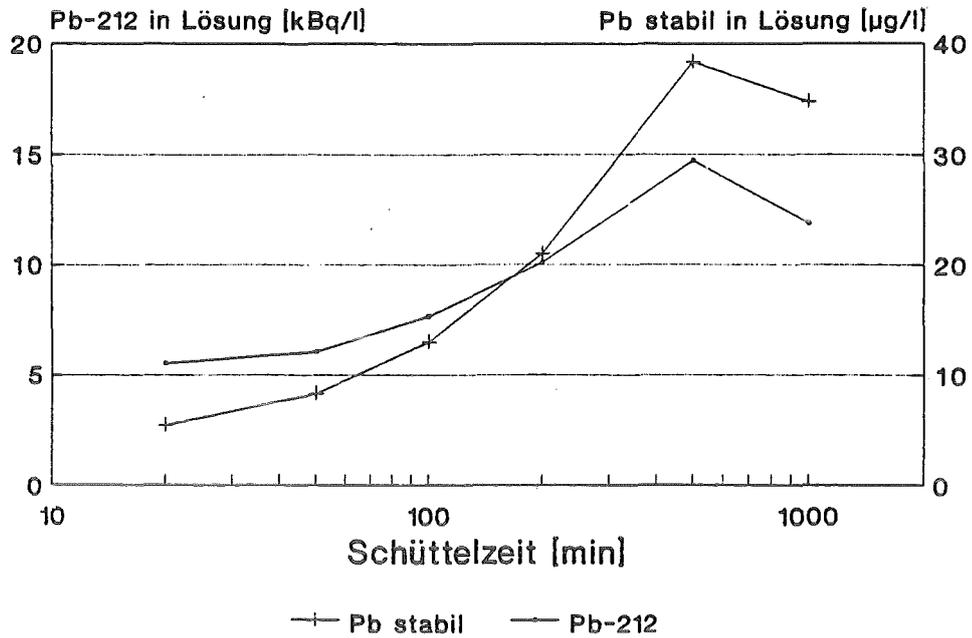


Abbildung 3. Aktivitätskonzentration und Konzentration von stabilem Blei in der Bodenwassergleichgewichtslösung des *Spöcker Bodens* in Abhängigkeit von der Schüttelzeit

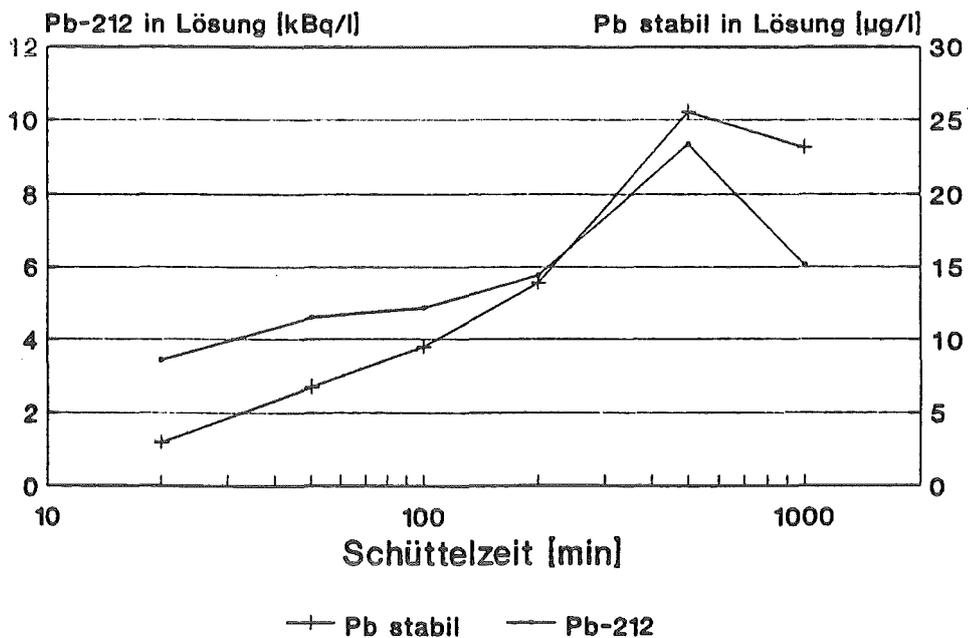


Abbildung 4. Aktivitätskonzentration und Konzentration von stabilem Blei in der Bodenwassergleichgewichtslösung des *Granitbodens* in Abhängigkeit von der Schüttelzeit

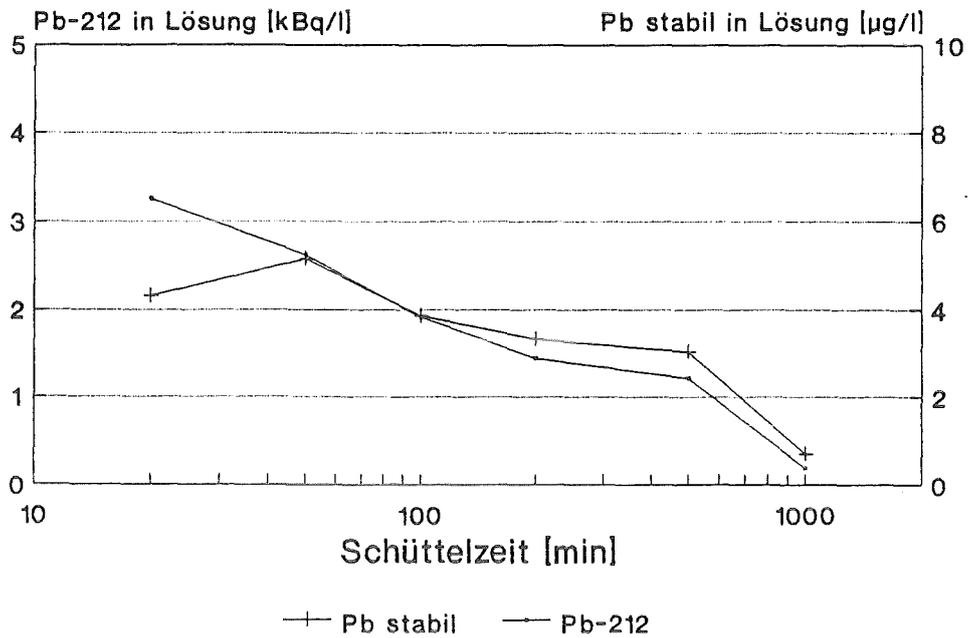


Abbildung 5. Aktivitätskonzentration und Konzentration von stabilem Blei in der Bodenwasser-gleichgewichtslösung des *Muschelkalkbodens* in Abhängigkeit von der Schüttelzeit

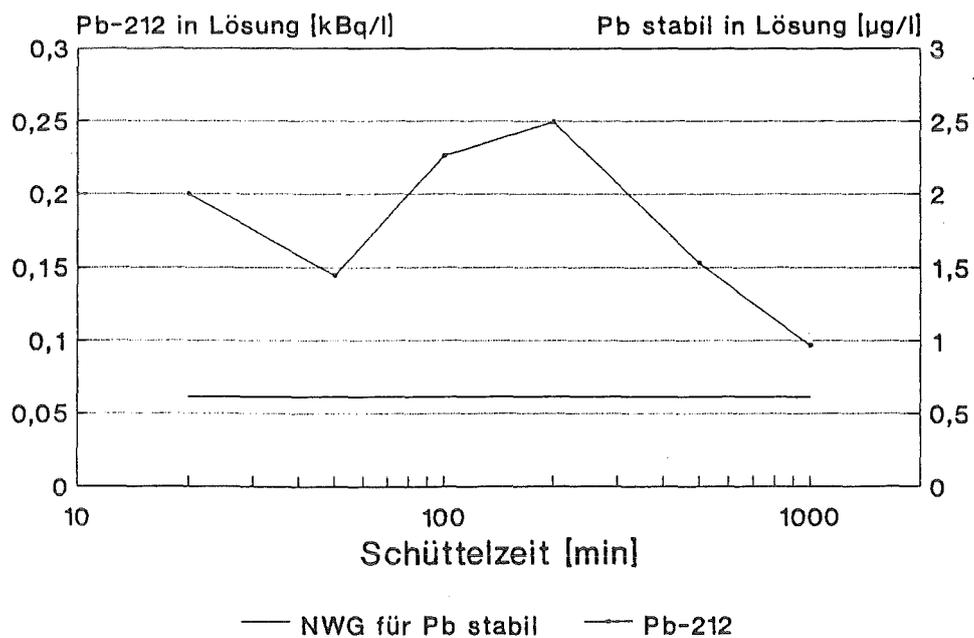


Abbildung 6. Aktivitätskonzentration und Konzentration von stabilem Blei in der Bodenwasser-gleichgewichtslösung des *Michaelsberger Bodens* in Abhängigkeit von der Schüttelzeit

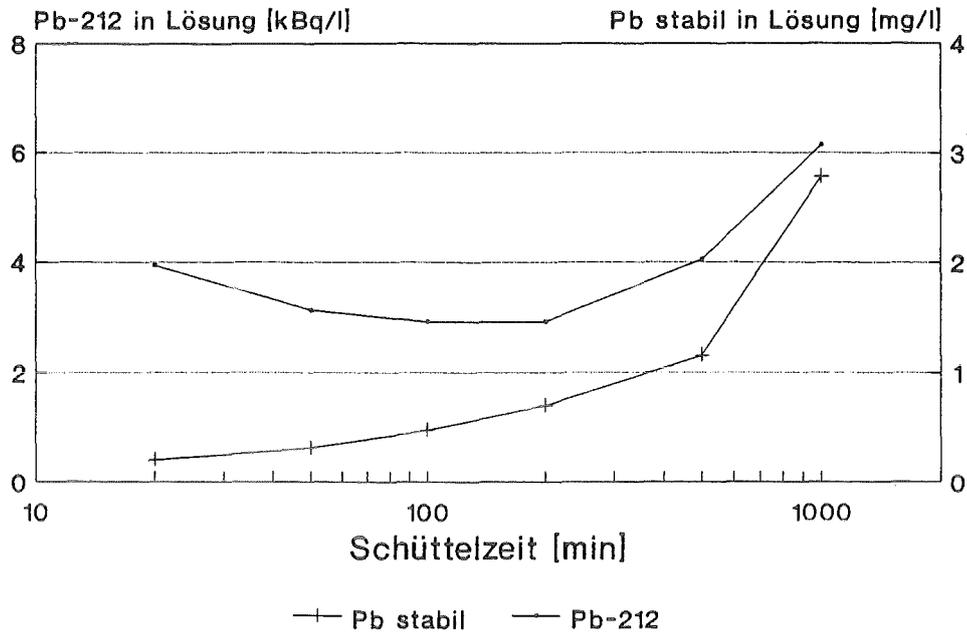


Abbildung 7. Aktivitätskonzentration und Konzentration von stabilem Blei in der Bodenwasser-gleichgewichtslösung des *Slechtmauer Bodens* in Abhängigkeit von der Schüttelzeit

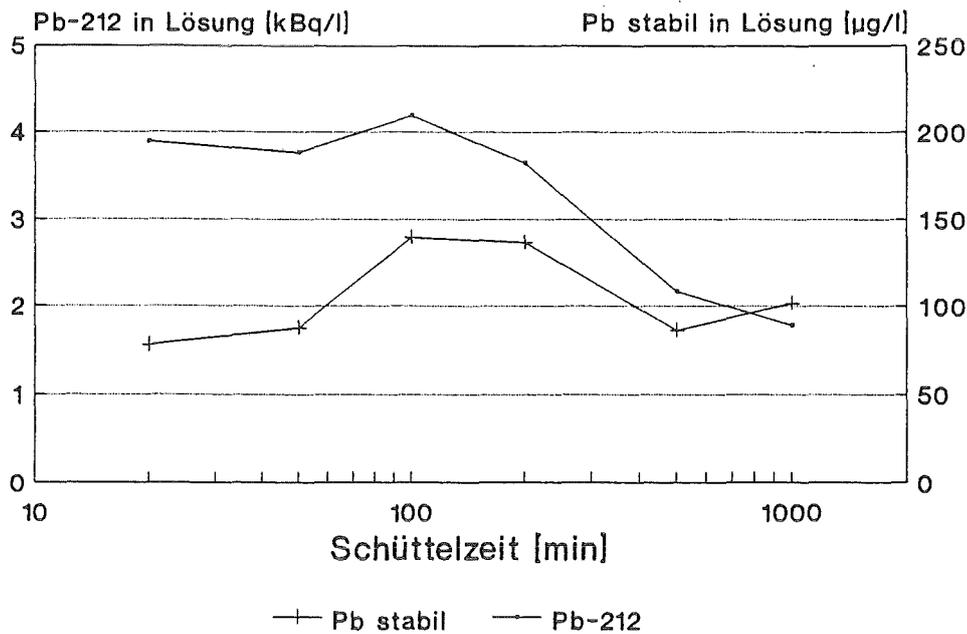


Abbildung 8. Aktivitätskonzentration und Konzentration von stabilem Blei in der Bodenwasser-gleichgewichtslösung des *Kobelsberger Bodens* in Abhängigkeit von der Schüttelzeit

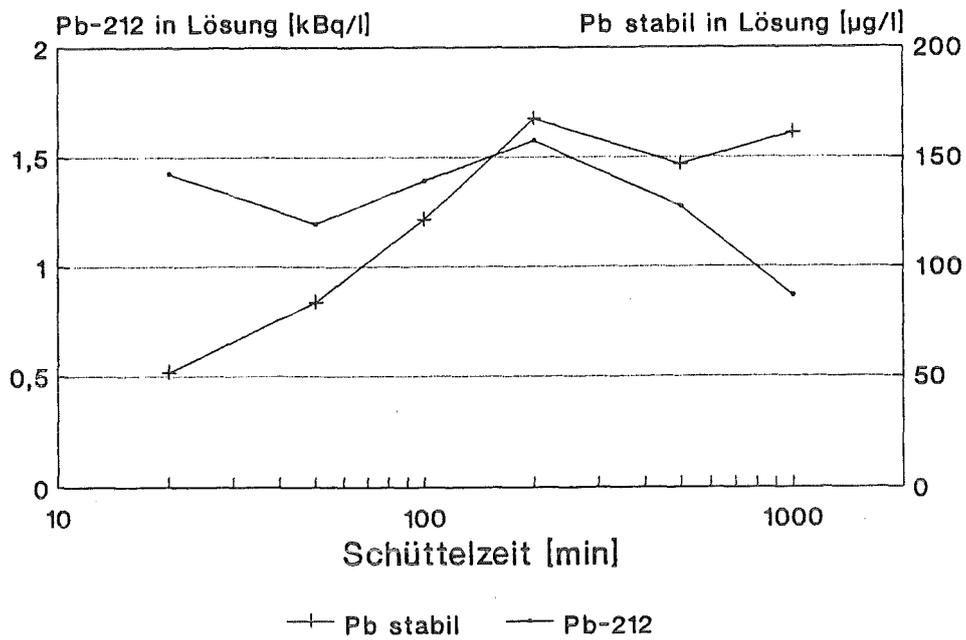


Abbildung 9. Aktivitätskonzentration und Konzentration von stabilem Blei in der Bodenwassergleichgewichtslösung des Heitersheimer Bodens in Abhängigkeit von der Schüttelzeit

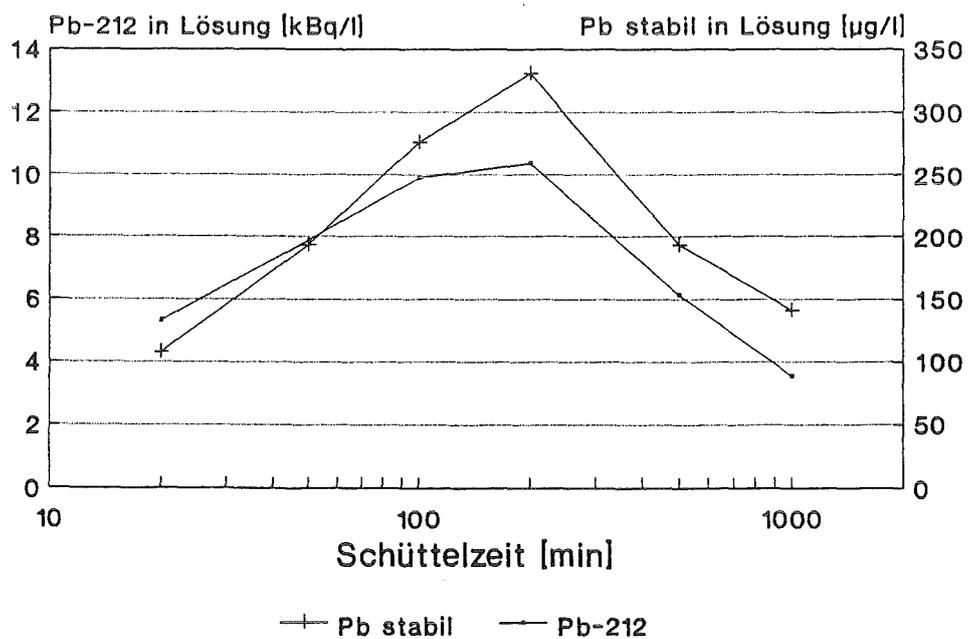
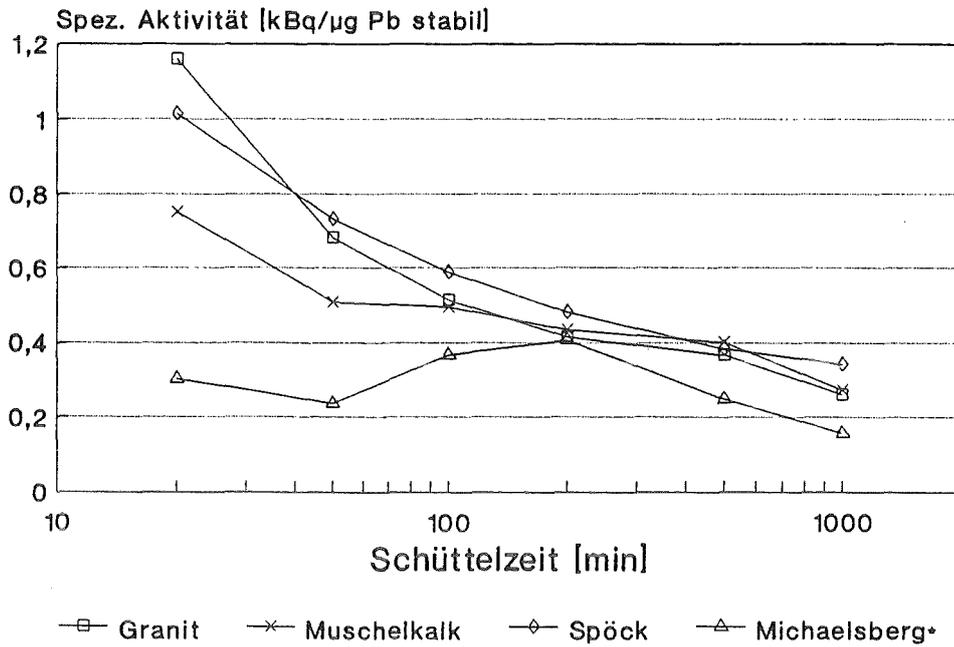


Abbildung 10. Aktivitätskonzentration und Konzentration von stabilem Blei in der Bodenwassergleichgewichtslösung des Wieslocher PLK-Bodens in Abhängigkeit von der Schüttelzeit



• Mit NWG für Pb stabil berechnet

Abbildung 11. Spezifische <sup>212</sup>Pb-Aktivität in der Bodenwassergleichgewichtslösung der unbelasteten Böden in Abhängigkeit von der Schüttelzeit

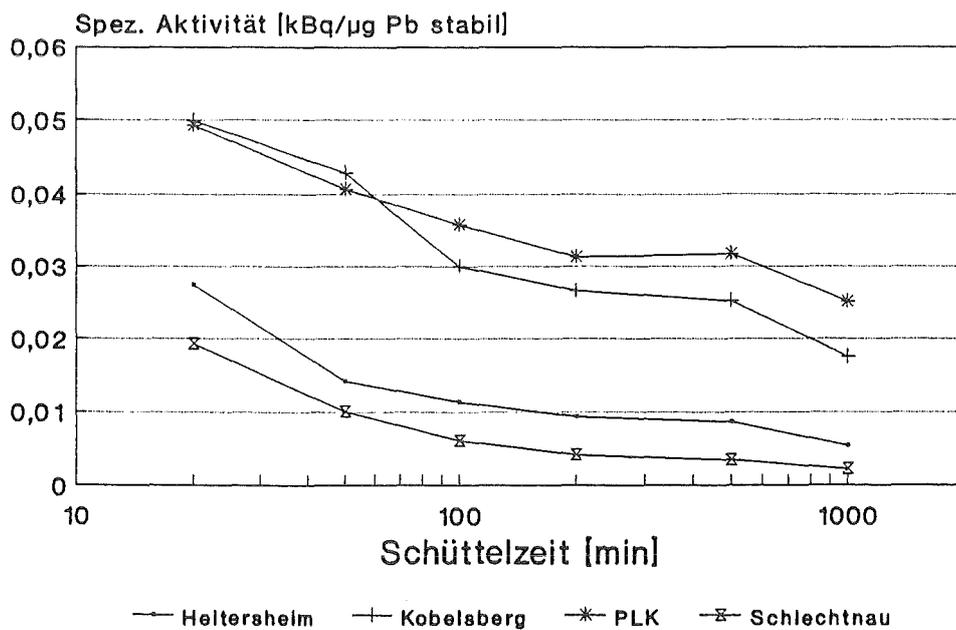


Abbildung 12. Spezifische <sup>212</sup>Pb-Aktivität in der Bodenwassergleichgewichtslösung der schwermetallbelasteten Böden in Abhängigkeit von der Schüttelzeit

### 4.3.2 Volumenabhängige Adsorption

Mit zunehmendem Volumen der Adsorptionslösung steigt der Anteil der zugegebenen Aktivität in Lösung ständig an. Die Werte für stabiles Blei stimmen bei allen vier untersuchten Böden mit den für  $^{212}\text{Pb}$  ermittelten Daten sehr gut überein.

Beim Spöcker Boden bleibt der Bleigesamtgehalt in Lösung ab einem Volumen von 50 ml praktisch konstant, bei den anderen Böden ist dagegen eine leichte Zunahme beobachtbar.

Im Hinblick auf die Aufnahme von Pflanzen ist die Bleikonzentration im Bodengleichgewichtswasser von großem Interesse. Diese besitzt einen größeren Einfluß auf den Boden-Pflanzen-Transfer hat als die absoluten Massen. Die Bleikonzentration in Lösung steigt bei allen Böden zunächst an und fällt ab einem Volumen  $> 40\text{-}50$  ml langsam wieder ab. Der Verlauf des Bleigesamtgehalts und der Konzentration in Lösung in Abhängigkeit der zugegebenen Lösungsmenge sind in den Abbildungen 13 bis 16 dargestellt.

### 4.3.3 Temperaturabhängige Adsorption

Beim Spöcker Boden ist keine signifikante Abhängigkeit zwischen stabilem Blei in Lösung und der Temperatur der Adsorptionslösung festzustellen. Die Menge an stabilem Blei in Lösung vom Schlechnauer Boden nimmt jedoch bei einer Temperatursteigerung auf  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf das 1.5-fache des Gehalts bei  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu. Die Aktivität in Lösung sinkt mit steigender Temperatur bei beiden untersuchten Böden leicht ab. Die in Tabelle 3 dargestellten Doppelbestimmungen dokumentieren die gute Reproduzierbarkeit der Experimente.

Tabelle 3. Aktivität und stabiles Blei in der Bodenwassergleichgewichtslösung in Abhängigkeit der Temperatur

Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Spöck		Schlechnau	
	$^{212}\text{Pb}$ [%]	Pb-stabil [ $\mu\text{g}$ ]	$^{212}\text{Pb}$ [%]	Pb-stabil [ $\mu\text{g}$ ]
20	0.62	0.22	0.44	6.9
	0.63	0.32	0.43	7.6
40	0.57	0.31	0.36	10
	0.50	0.27	0.39	11

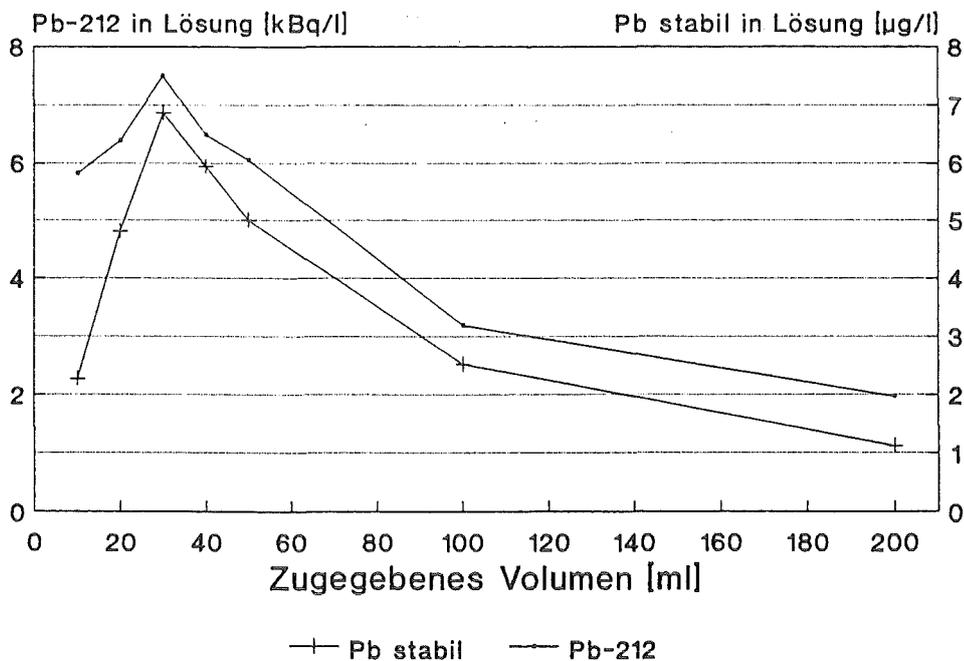
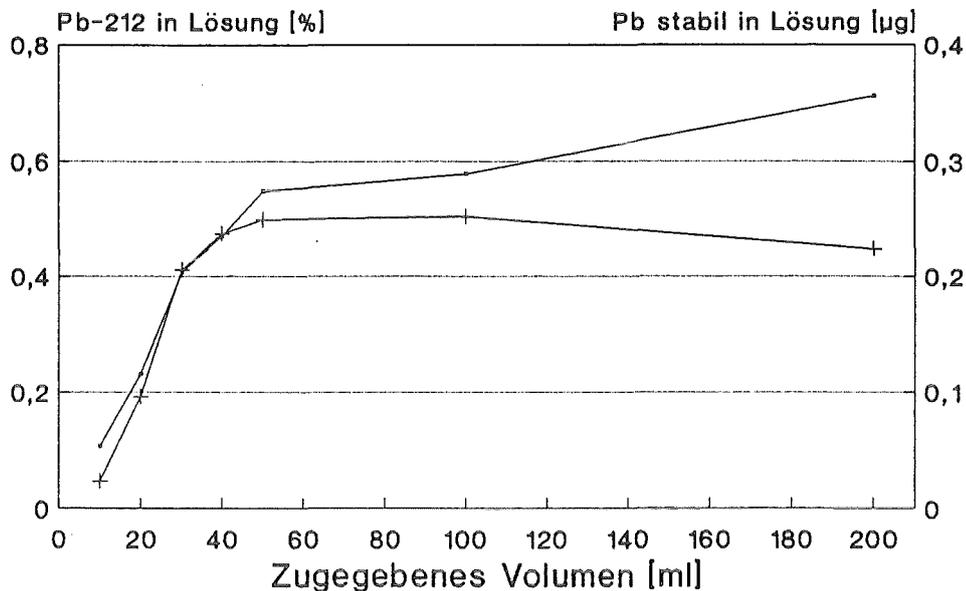


Abbildung 13. Gesamtbleigehalt und Bleikonzentration in der Bodenwassergleichgewichtslösung des Spöcker Bodens in Abhängigkeit von der zugegebenen Lösungsmenge

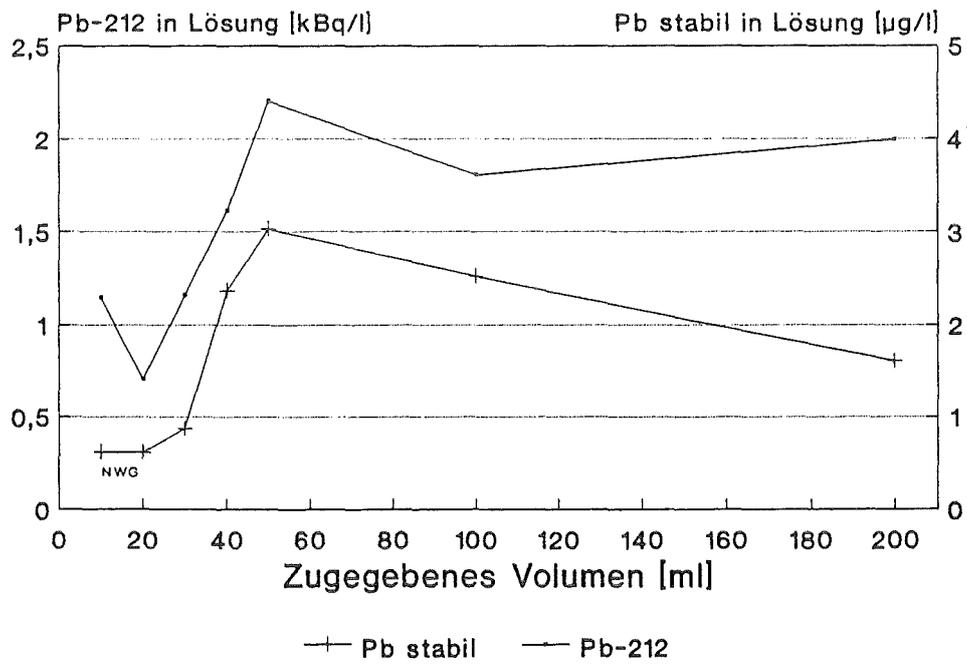
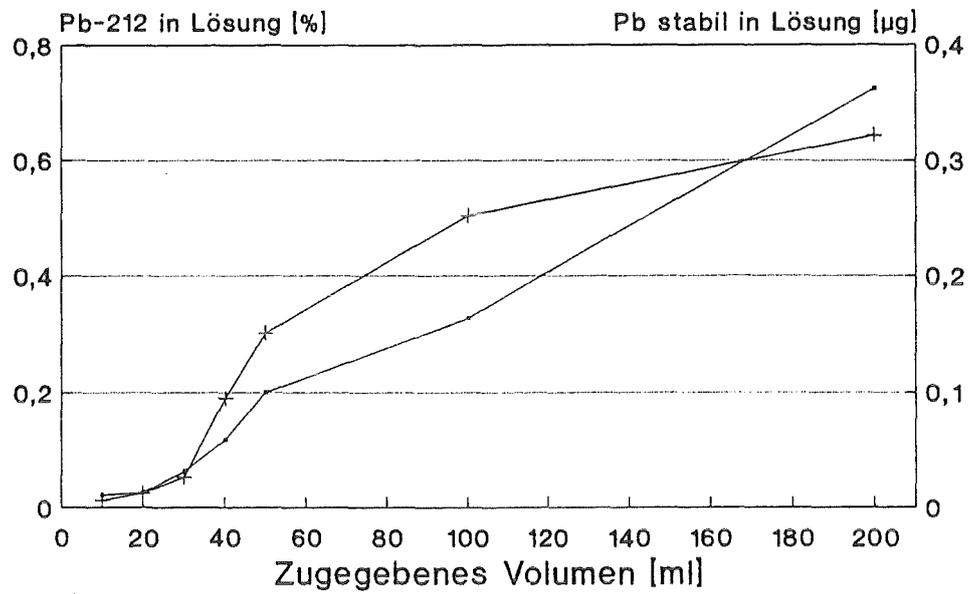


Abbildung 14. Gesamtbleigehalt und Bleikonzentration in der Bodenwassergleichgewichtslösung des *Muschelkalkbodens* in Abhängigkeit von der zugegebenen Lösungsmenge

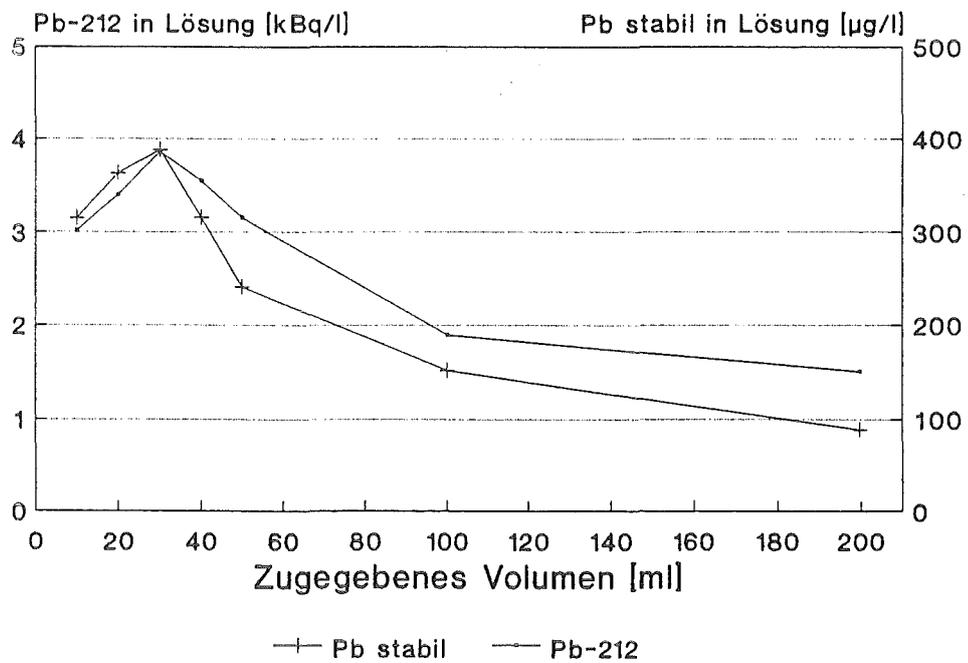
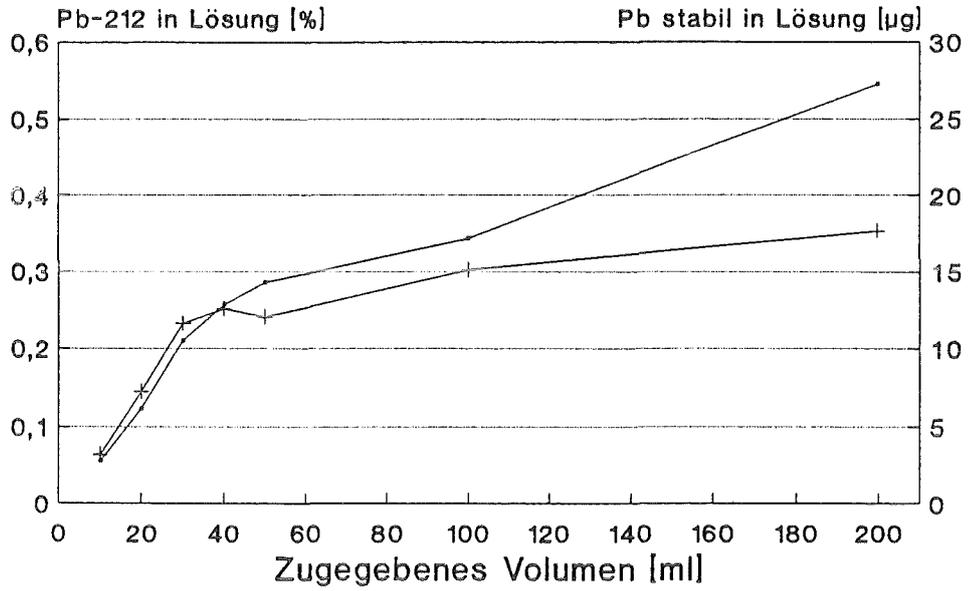


Abbildung 15. Gesamtbleigehalt und Bleikonzentration in der Bodenwassergleichgewichtslösung des *Schlechtbauer Bodens* in von Abhängigkeit von der zugegebenen Lösungsmenge

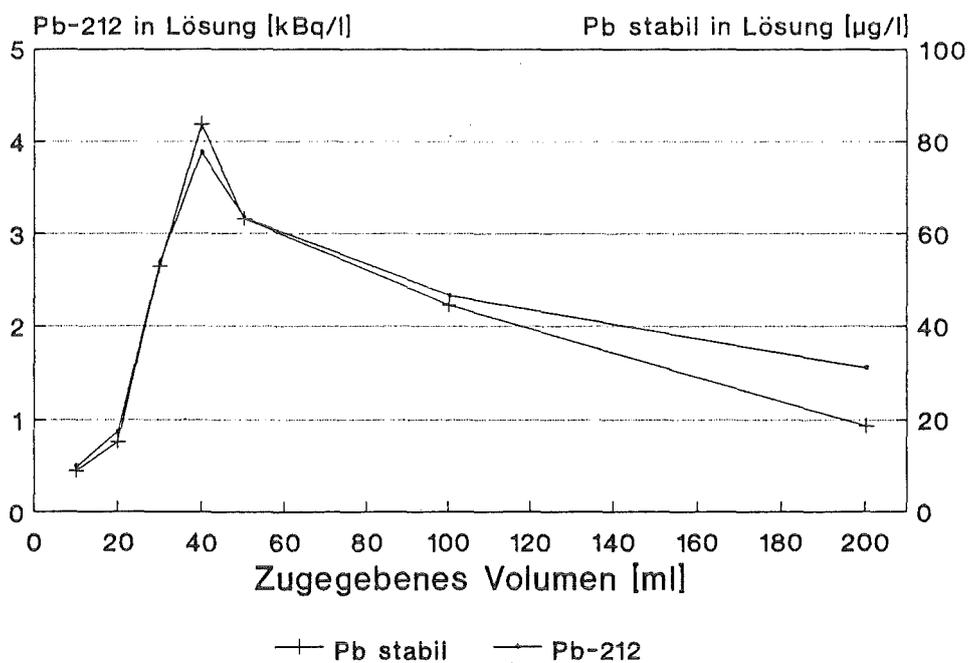
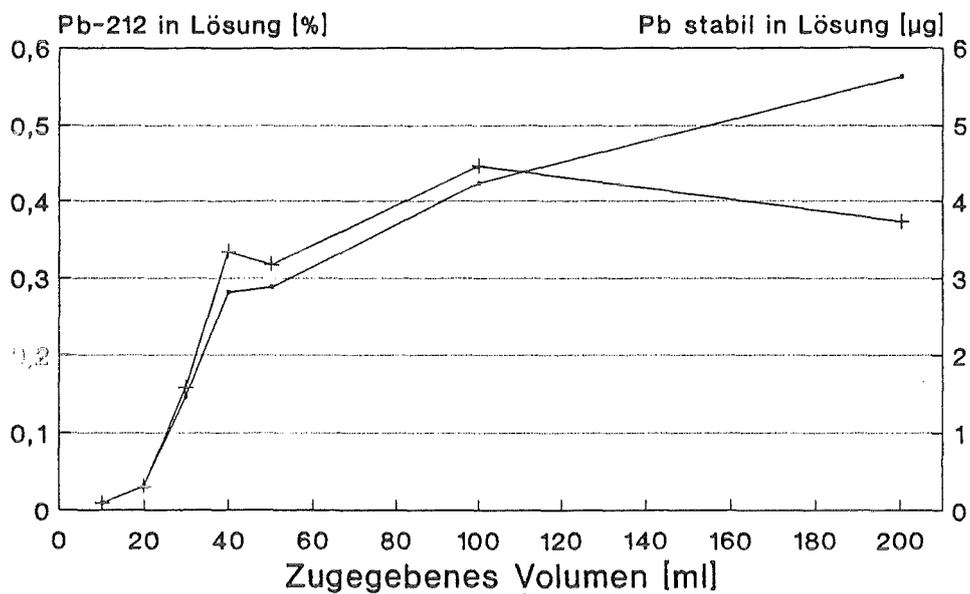


Abbildung 16. Gesamtbleigehalt und Bleikonzentration in der Bodenwassergleichgewichtslösung des *Kobelsberger Bodens* in Abhängigkeit von der zugegebenen Lösungsmenge

#### 4.3.4 Adsorption in Abhängigkeit der zugegebenen Menge an stabilem Blei

Die  $^{212}\text{Pb}$ -Aktivität in Lösung steigt bei der Suspension mit Spöcker Boden bis zu einer Zugabe von  $250 \mu\text{g Pb}^{2+}$  leicht an. Entsprechend verhält sich die Konzentration des stabilen Bleis in Lösung, die jedoch ab einer Zugabe von  $25 \mu\text{g Pb}^{2+}$  schneller anwächst als die Aktivität in Lösung.

Beim Schlechtnauer Boden beeinflussen geringere Pb-Zugaben weder die Aktivität noch die Konzentration des stabilen Bleis in Lösung. Ab einer Zugabe von rund  $7500 \mu\text{g Pb}^{2+}$  steigt der Bleigehalt der Lösung um Faktor 7 an, während die  $^{212}\text{Pb}$ -Aktivität leicht absinkt.

Die Berechnung von Adsorptionsisothermen nach LANGMUIR bzw. FREUNDLICH hat in Übereinstimmung mit G.F. SOLDATINI et al. [SOL76] gezeigt, daß diese Theorien bei relativ geringen Gleichgewichtskonzentrationen von Blei in Lösung nicht anwendbar sind. Die Versuchsergebnisse sind in den Abbildungen 17 und 18 dargestellt.

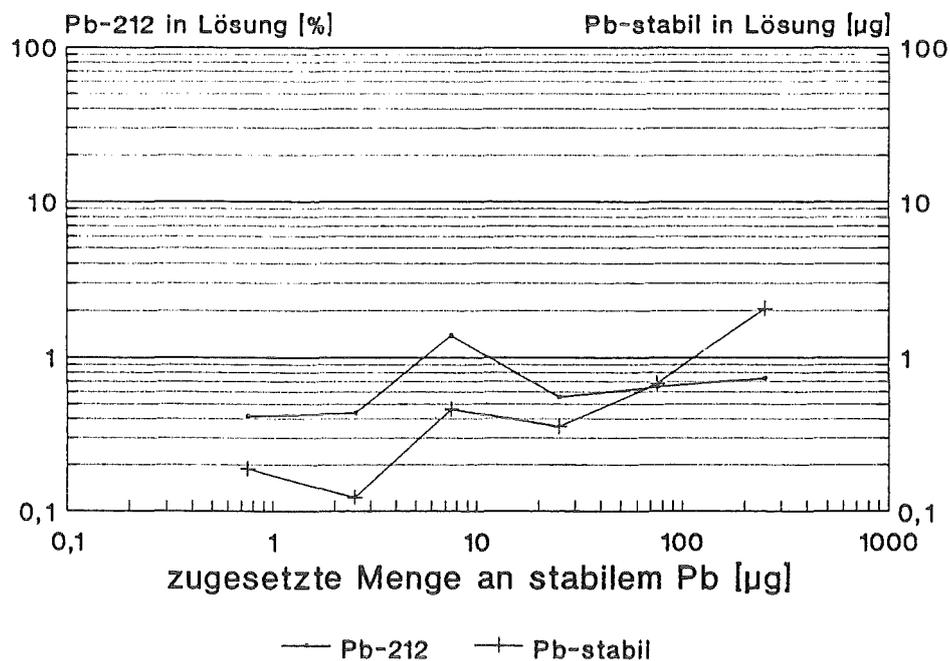


Abbildung 17.  $^{212}\text{Pb}$ -Aktivität und stabiles Blei in der Bodenwassergleichgewichtslösung in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge an stabilem Blei beim *Spöcker Boden*

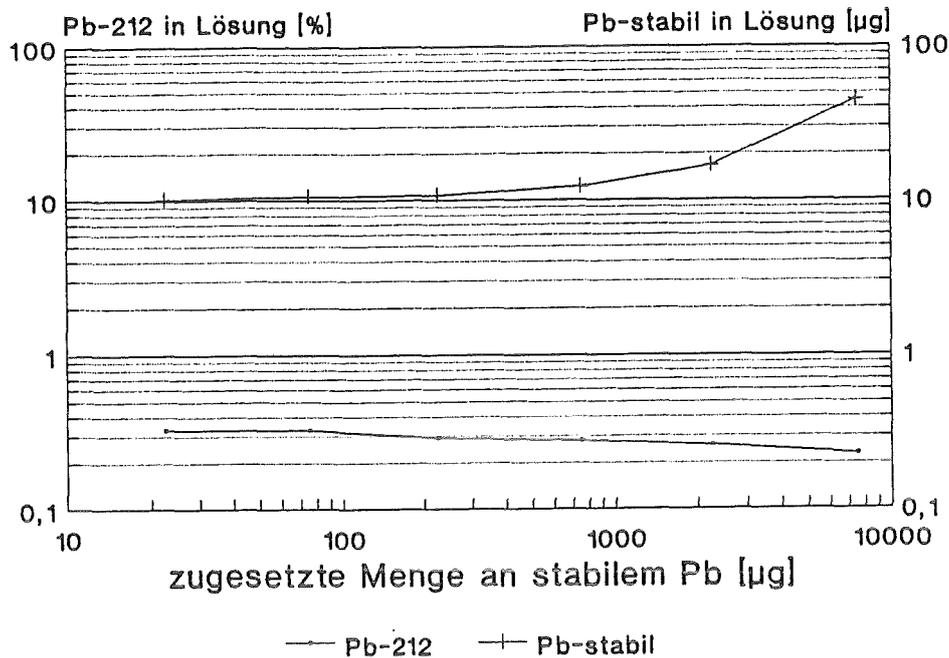


Abbildung 18.  $^{212}\text{Pb}$ -Aktivität und stabiles Blei in der Bodenwassergleichgewichtslösung in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge an stabilem Blei beim *Schlechtbauer Boden*

#### 4.3.5 Adsorption in verschiedenen Lösungen

Zur Untersuchung der Sorption des Radiotracers am Boden aus verschiedenen Lösungen wurden Doppelbestimmungen mit einem schwermetallbelasteten (Schlechtbauer) und einem unbelasteten Boden (Spöck) durchgeführt.

Während mit 0,05 M DTPA der größte Teil des zugegebenen  $^{212}\text{Pb}$  in Lösung bleibt (rund 80 %), beobachtet man bei 1 M  $\text{MgCl}_2$ -Lösung eine stärkere Sorption des Radiotracers am Boden. Diese ist jedoch schwächer als bei Verwendung von 1 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . In Tabelle 4 sind alle Meßdaten verglichen zum Lösungsmittel Wasser aufgelistet.

Tabelle 4. Anteil des in Lösung verbleibenden  $^{212}\text{Pb}$  bei verschiedenen Lösungen in % der  $^{212}\text{Pb}$ -Zugabe

Boden	$\text{H}_2\text{O}$	1 M $\text{NH}_4\text{NO}_3$	1 M $\text{MgCl}_2$	0,05 M DTPA
Spöck	$0,686 \pm 0,009$	$3,5 \pm 0,1$	$27 \pm 1$	$90 \pm 9$
Schlechtbauer	$0,340 \pm 0,005$	$6,6 \pm 0,2$	$32,7 \pm 0,2$	$83 \pm 2$

#### 4.3.6 Die Berechnung des chemisch mobilen Anteils

Bei allen Versuchen wurde neben der Traceraktivität auch die Konzentration des stabilen Bleis in Lösung bestimmt (siehe Kapitel 3.3). Allerdings konnte in 1 M  $\text{MgCl}_2$ -Lösung die Bleiatomabsorption aufgrund von Störungen durch die hohen Chloridkonzentrationen nicht unmittelbar quantifiziert werden. Deshalb erfolgte die Messung dieser Proben emissionspektrometrisch im ICP-AES. Die Masse des mobilen Bleis im Boden wurde nach Gleichung (12) berechnet. In Tabelle 5 sind die mit verschiedenen Lösungen bestimmten mobilen Anteile in Prozent des Gesamtgehalts aufgeführt.

Anhand von Tabelle 5 ist kein Trend erkennbar, wie sich der chemisch austauschbare Bleianteil mit der Art des Lösungsmittels ändert. Beim Spöcker Boden beträgt der mit  $\text{H}_2\text{O}$  bestimmte mobile Anteil 15.8 % des Gesamtgehalts. Der anhand einer einwertigen Salzlösung ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) bestimmte Wert ist mit 7.1 % geringer als der einer rein wässrigen Lösung. Die mobilen Anteile in  $\text{MgCl}_2$  bzw. in DTPA unterscheiden sich davon nicht nennenswert.

Tabelle 5. Chemisch austauschbarer Anteil von Blei in % des Bodengesamtgehalts bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel

Boden	$\text{H}_2\text{O}$	1 M $\text{NH}_4\text{NO}_3$	1 M $\text{MgCl}_2$	0.05 M DTPA
Spöck	16 ± 1	7.1 ± 0.5	14 ± 4	19 ± 3
Schlechttau	8.0 ± 0.1	31 ± 3	63.3 ± 0.7	43.0 ± 0.4

Beim Schlechttau Boden, der eine hohe Bleikontamination aufweist, ist der mit Wasser bestimmte, chemisch mobile Anteil mit 8.0 % des Gesamtgehalts am kleinsten gegenüber den anderen Lösungen. Im Gegensatz zum Spöcker Boden wird hier der höchste chemische Austausch nicht mit DTPA, sondern mit 1 M  $\text{MgCl}_2$  (63.3 %) erreicht. Bei allen Lösungen, ausgenommen Wasser, ist der mobile Anteil beim Schlechttau Boden größer als beim Boden aus Spöck.

Bei den übrigen Böden wurde der mobile Anteil mit Wasser als Lösungsmittel bestimmt und die Auswirkungen von Änderungen in den Versuchsbedingungen studiert. Die Daten der entsprechenden Austauschexperimente bei einer Schüttelzeit von 20 min sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6. Mobile Bleifraktion der mit Wasser untersuchten Böden in  $\mu\text{g/g}$  und in % des Gesamtgehalts verglichen zum Gesamtgehalt

Boden	mobiler Anteil in		Gesamtgehalt in $\mu\text{g/g}$
	$\mu\text{g/g}$	%	
Spöck	$4.0 \pm 0.2$	$16 \pm 1$	$25.2 \pm 1.9$
Granit	$3.47 \pm 0.09$	$7.8 \pm 0.9$	$44.3 \pm 4.8$
Muschelkalk	$5.4 \pm 0.1$	$16 \pm 2$	$32.7 \pm 3.4$
Michaelsberg	$< 13$	$< 22$	$61.4 \pm 0.8$
Schlechttau	$299 \pm 5$	$8.0 \pm 0.1$	$3741.5 \pm 7.6$
Kobelsberg	$116 \pm 2$	$7.2 \pm 0.1$	$1615 \pm 15$
Heitersheim	$211 \pm 5$	$14.2 \pm 0.4$	1483
PLK Wiesloch	$117 \pm 2$	$13.2 \pm 0.3$	$891 \pm 15$

In den Abbildungen 19 und 20 ist der berechnete mobile Anteil von Blei im Boden in Abhängigkeit von der Kontaktzeit aufgetragen. Bei allen untersuchten Böden erhöht sich diese austauschbare Fraktion mit steigender Schüttelzeit unterschiedlich stark. Während beim PLK- bzw. Kobelsberger Boden bei einer Erhöhung der Schüttelzeit von 20 auf 1000 min eine Steigerung des mobilen Anteils um den Faktor 2 bis 3 zu verzeichnen ist, vergrößert sich dieser beim Schlechtnauer Boden um den Faktor 9. Bei den unbelasteten Böden steigt der Anteil ebenfalls um den Faktor 2 bis 3.

Bei der Bestimmung des mobilen Anteils unter Verwendung verschiedener Lösungsvolumina beobachtet man beim Spöcker Boden und bei der Muschelkalkverwitterung ein Maximum bei einer zugegebenen Lösungsmenge von 40 bis 50 ml. Wird weniger Wasser zugegeben, so verringert sich der mobile Anteil stark, während bei einer Erhöhung des Volumens ist ein flacherer Abfall bemerkbar ist. Beim Kobelsberger Boden ist dieser Effekt schwächer ausgeprägt. Eine Erhöhung des Volumens von 10 auf 50 ml hat eine Erhöhung des mobilen Anteils um rund 1/3 zur Folge.

Der Boden aus Schlechtnau zeigt dieses Maximum bei kleineren Lösungsmittel/Boden-Verhältnissen, wobei der Abfall nach dem Maximum in diesem Fall steiler als bei den übrigen untersuchten Böden ausgeprägt ist. Ab einem Volumen von 50 ml vermindert sich der berechnete mobile Bleianteil ebenfalls nur noch geringfügig. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 21 und 22 dargestellt. Der nach Gleichung (14) berechnete Fehler bei der Mobilitätsbestimmung in Zeit- und Volumenabhängigkeit liegt weit unter 10 %. Folglich handelt es sich bei den beobachteten Variationen nicht um Schwankungen innerhalb der Fehlergrenzen.

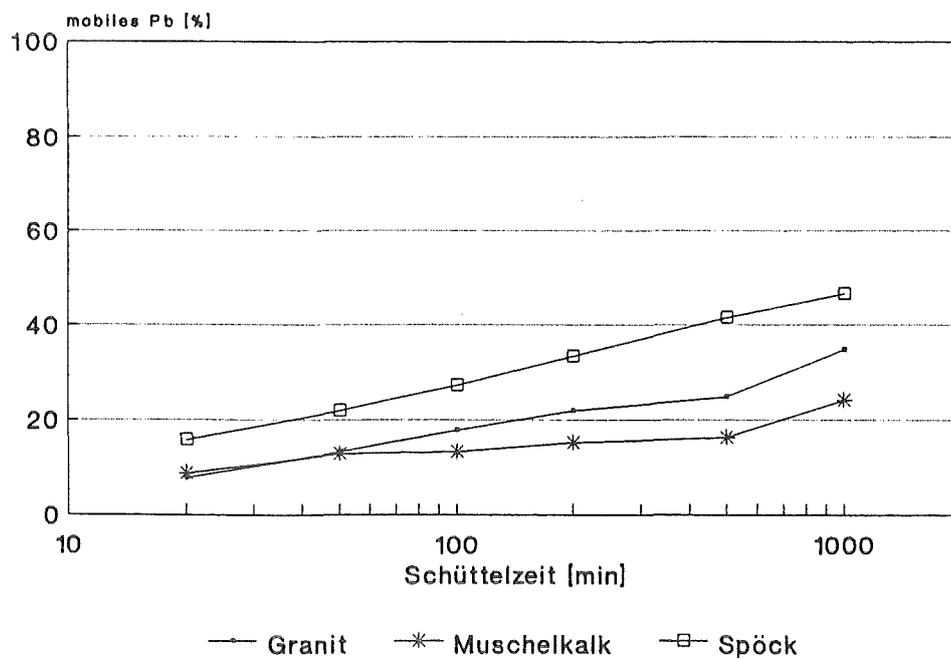
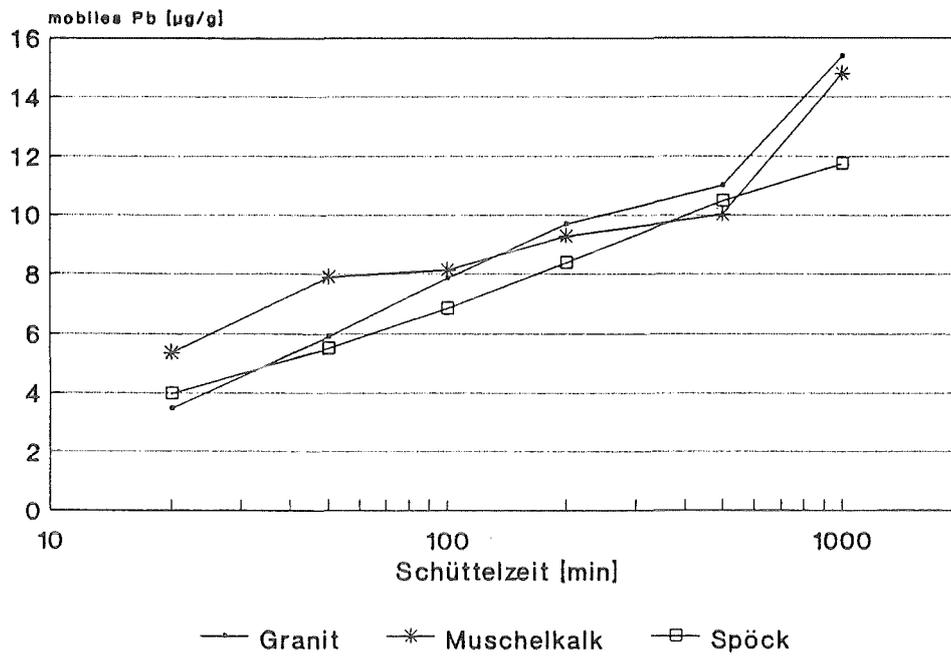


Abbildung 19. Mobiler Anteil von Blei in den *unbelasteten Böden* in Abhängigkeit von der Schüttelzeit (Lösungsmittel: Wasser)

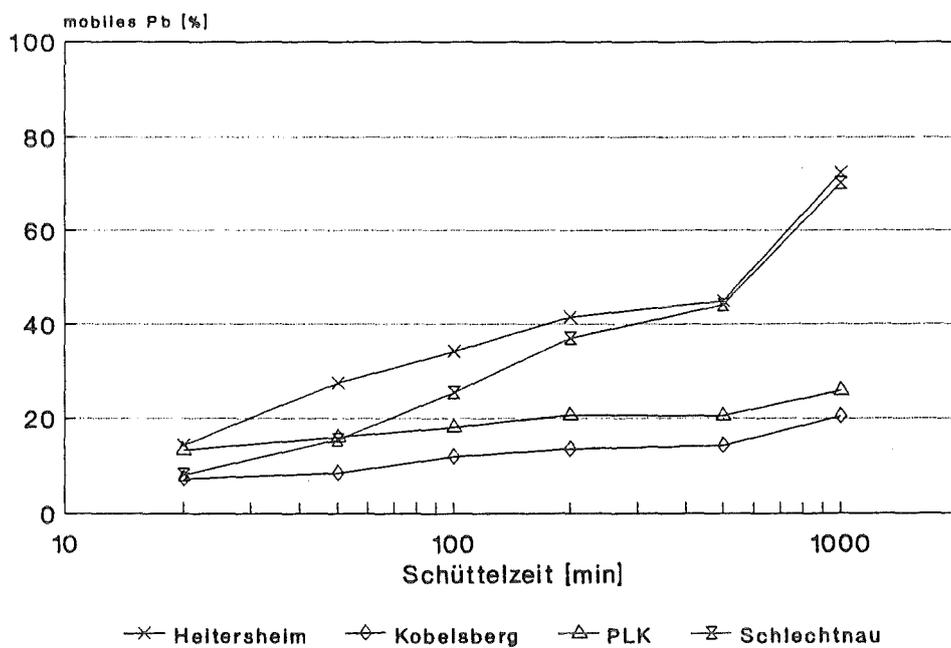
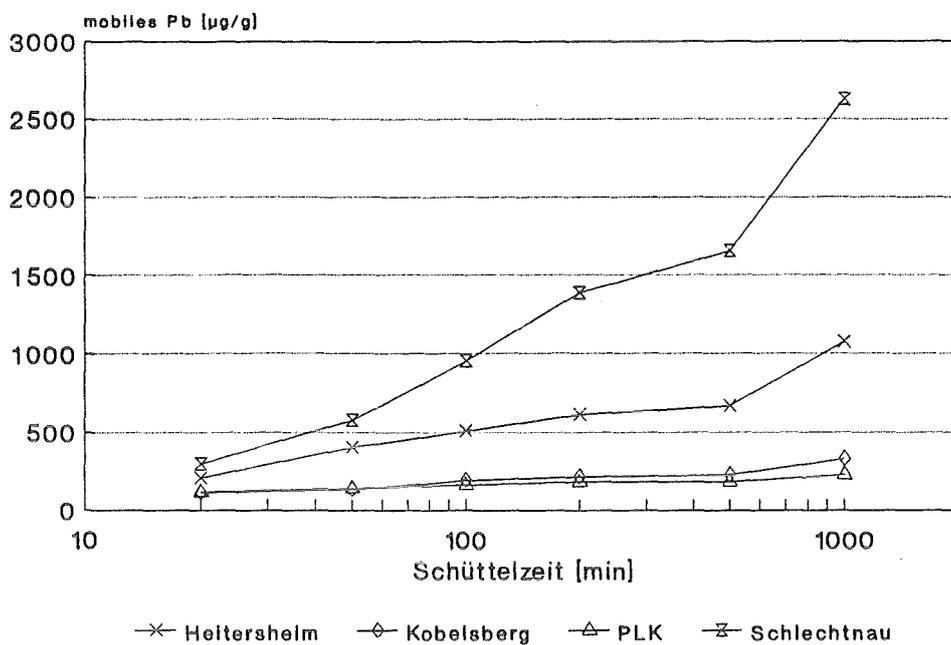


Abbildung 20. Mobiler Anteil von Blei in den *schwermetallbelasteten Böden* in Abhängigkeit von der Schüttelzeit (Lösungsmittel: Wasser)

Durch die Abnahme des Aktivitätsanteils in Lösung nach Temperaturerhöhung des zugegebenen Wassers (siehe Kapitel 4.3.3) erhöht sich gemäß Gleichung (12) der berechnete mobile Anteil. Beim stark bleikontaminierten Schlechnauer Boden ist diese Steigerung zwischen 20 °C und 40 °C (71.4 %) wesentlich ausgeprägter als beim Spöcker Boden, dessen mobiler Anteil nur um 26.3 % anwächst (Tabelle 7).

Tabelle 7. Berechneter mobiler Anteil von Blei im Boden aus Spöck und Schlechnau bei 20 °C und 40 °C (Konzentration in  $\mu\text{g/g}$ )

Temperatur	Spöck	Schlechnau
20 °C	$4 \pm 1$	$170 \pm 20$
40 °C	$5.38 \pm 0.06$	$287 \pm 3$

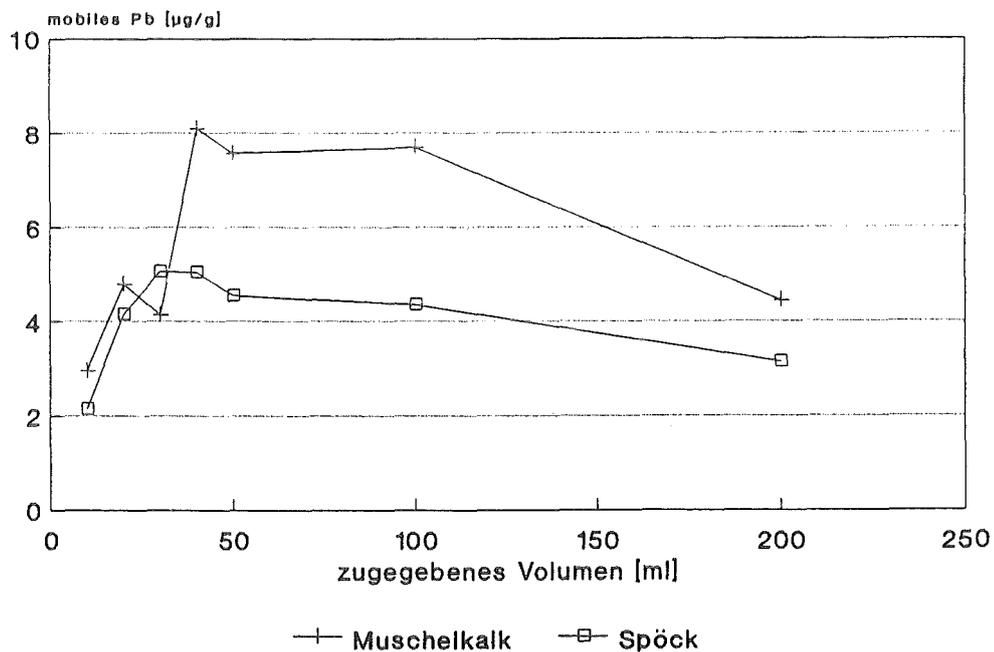


Abbildung 21. Chemisch mobiler Anteil von Blei in den *unbelasteten Böden* in Abhängigkeit des zugegebenen Wasservolumens

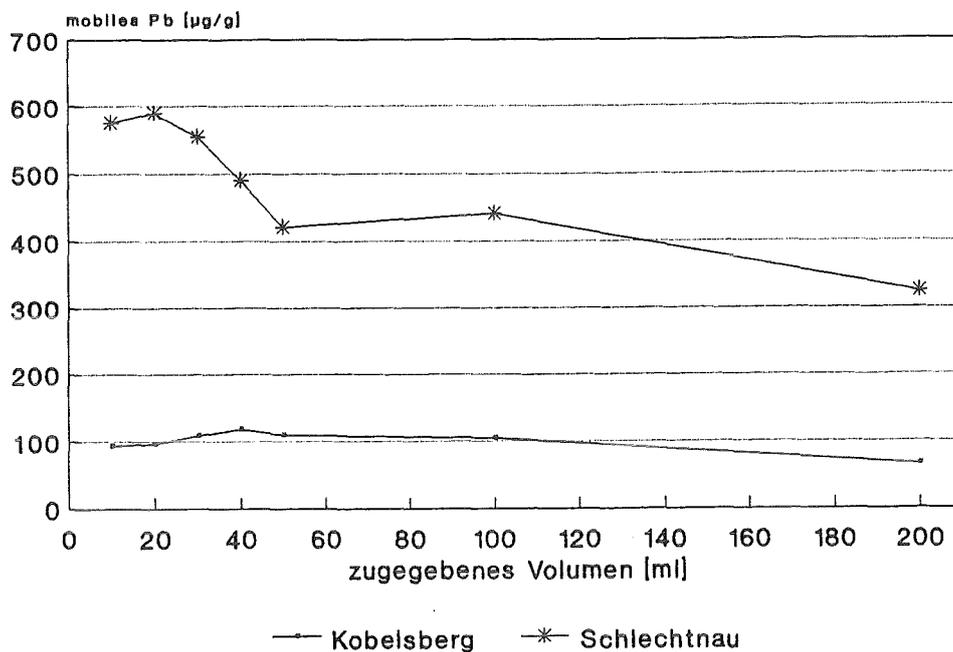


Abbildung 22. Chemisch mobiler Anteil von Blei in den *schwermetallbelasteten Böden* in Abhängigkeit des zugegebenen Wasservolumens

## 5 Diskussion der Ergebnisse

Der Verlauf der Aktivitätskonzentration bzw. der Konzentration von stabilem Blei in Lösung in Abhängigkeit von der Schüttelzeit ist für jeden Boden verschieden (Abbildungen 3 bis 10). Dennoch beobachtet man beispielsweise zwischen Spöcker Boden und Granitverwitterung einen fast übereinstimmenden Kurvenzugverlauf, was aufgrund der gemessenen, stark voneinander abweichenden Bodenparameter nicht unmittelbar interpretierbar ist.

Die spezifische Aktivität in Lösung verhält sich jedoch bei allen Versuchsböden gleich. Sie sinkt mit zunehmender Schüttelzeit ab (Abbildungen 11 und 12), woraus folgt, daß bei längerer Kontaktzeit zwischen Boden und Bodenwasser ein größerer Teil des vorhandenen Bleis mobilisiert wird. Diesen Befund bestätigt der ansteigende Verlauf des nach der Methode der Isotopenverdünnungsanalyse berechneten, chemisch mobilen Anteils mit zunehmender Schüttelzeit (Abbildungen 19 und 20).

Bei kurzen Kontaktzeiten findet der Isotopenaustausch ausschließlich zwischen Radiotracer und leicht mobilisierbarem Blei im Boden statt, bei längeren Kontaktzeiten wird auch die schwerer

zugängliche Bleifraktion (z.B.  $\text{PbCO}_3$ ) in den Austausch miteinbezogen. Zu einer detaillierteren Interpretation der Kurvenzüge ist zunächst die im Boden vorliegende chemische Form des Bleis zu identifizieren. Inwieweit eine zusätzliche Erhöhung der Austauschzeiten aussagekräftige Informationen liefert, wird derzeit geklärt, hat sich doch gezeigt, daß bei längeren Kontaktzeiten die oberflächenverändernde, bodenphysikalische Wirkung des Schüttel-experimentes nicht vernachlässigbar bleibt.

Irreversible Veränderungen eines längere Zeit unter anaeroben Verhältnissen (ständige Wasserbedeckung) stehenden Bodens als Folge von veränderten Redoxpotentialen und pH-Bedingungen sind derzeit nur ungenügend quantifizierbar.

Es ist eine Abhängigkeit des chemisch austauschbaren, mobilen Bleianteils vom zugegebenen Lösungsvolumen zu konstatieren (Abbildungen 21 und 22). Bis zu einem Volumen von 50 ml steigt die Menge des in Lösung gebrachten Bleis bzw. des in Lösung verbliebenen Radiotracers stetig an, danach wird kein Volumeneinfluß festgestellt (Abbildungen 13 und 16). Ein geringerer Anstieg (Abbildungen 14 und 15) läßt sich offenbar auf einen unvollständigen Isotopenaustausch aufgrund der nur 20-minütigen Kontaktzeit zurückführen. Die Konzentrationen von stabilem Blei und Radiotracer in Lösung nehmen mit steigendem Volumen naturgemäß aufgrund des Verdünnungseffekts ab.

Aus den beschriebenen Zeit- und Volumenexperimenten folgen einige Konsequenzen. Primär ist auf eine exakte Einhaltung der Versuchsbedingungen zu achten, will man verschiedene Böden miteinander vergleichen oder einen Boden zu verschiedenen Zeitpunkten (z.B. vor und nach einer Wachstumsperiode) hinsichtlich des chemischen Austausches von Metallen untersuchen. Es sollten mindestens 50 ml Lösungsmittel zu 10 g Boden gegeben werden, die Schüttelzeit ließe sich über 20 min hinaus bis zu 100 oder 200 min verlängern. Nähere Aufschlüsse über einen Zusammenhang von Zeit und Volumenabhängigkeit sollen durch eine Versuchsreihe erhalten werden, in der die Volumenabhängigkeit bei verschiedenen Schüttelzeiten und die Zeitabhängigkeit mit verschiedenen Lösungsvolumina studiert wird.

Es hat sich gezeigt, daß die Temperatur der Boden-Wasser-Suspension als Versuchsparameter einen weiteren Einfluß auf das Ausmaß des chemischen Austausches ausübt. Erhöhte Temperaturen bewirken eine Erhöhung des mobilen Pb-Anteils im Boden bzw. ein schnelleres Anwachsen. Die temperaturabhängige Zunahme der Bleimobilität ist beim Schlechnauer Boden größer als beim Boden aus Spöck. Dies läßt sich darauf zurückführen, daß ersterer aufgrund des höheren Humusgehalts, des höheren pH-Werts und der höheren Kationenaustauschkapazität einen größeren, schwerer mobilisierbaren Anteil aufweist, der jedoch bei erhöhter Temperatur ebenfalls am Austausch teilnimmt. Dies wird durch den Befund belegt,

daß beim Spöcker Boden schon bei 20 °C ungefähr 17 % des Gesamtgehalts ausgetauscht werden, beim Boden aus Schlechnau jedoch nur 4 % (Tabelle 7).

Bei Gleichgewichtsreaktionen mit Salzlösungen steigt der gelöste  $^{212}\text{Pb}$ -Anteil verglichen mit demjenigen im Lösungsmittel Wasser erwartungsgemäß an (Tabelle 4). Verwendet man  $\text{MgCl}_2$  als Lösung, findet man eine höhere  $^{212}\text{Pb}$ -Aktivität in Lösung als bei  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , da das zweiwertige  $\text{Mg}^{2+}$ -Ion in weitaus stärkerem Maße  $\text{Pb}^{2+}$  aus der immobilen Bodenfraktion zu verdrängen vermag als das einwertige Ammoniumion. Selbstverständlich verbleibt bei DTPA als Reagenz noch mehr  $^{212}\text{Pb}$  in Lösung, was auf die hohen Stabilitätskonstanten des Komplexbildners mit Metallionen zurückgeführt werden kann.

Bezieht man jedoch den mit unterschiedlichen Lösungsmitteln bestimmten mobilen Pb-Anteil auf den Bleigesamtgehalt, so läßt sich nicht ohne weiteres voraussagen, mit welchem Lösungsmittel der größte Anteil der Gesamtleimenge im Boden mobilisiert werden kann. Dies hängt offensichtlich in entscheidendem Maße von der spezifischen Bodenchemie ab, insbesondere von der chemischen Form der überwiegenden Bleifraktion. Eine vollständige Interpretation der beschriebenen Extraktionsexperimente verlangt ebenfalls nach einer genaueren Speziesanalytik für das Element Blei im Boden.

Ein Vergleich der prozentualen, chemisch austauschbaren Pb-Anteile, bezogen auf die Gesamtgehalte der verschiedenen Böden mit deren individuellen Eigenschaften, offenbart eine signifikante Abhängigkeit zum pH-Wert, wie Abbildung 23 zeigt.

Ab pH 6 steigt der chemische Pb-Austausch mit fallendem pH-Wert, eine Folge der Konkurrenz der  $\text{H}^+$ -Ionen an den Adsorptionsprozessen am Boden. Aufgrund des amphoteren Charakters des Bleis werden bei pH-Werten oberhalb von 6 lösliche Hydroxykomplexe gebildet, die für die Mobilität von Blei bei höheren pH-Werten und dem folgenden Anstieg des mobilen Anteils bei  $\text{pH} > 6$  verantwortlich gemacht werden können. Außerdem trägt mit hoher Wahrscheinlichkeit die Bildung löslicher Huminsäurekomplexe im alkalischen pH-Bereich zur Erhöhung der chemischen Austauschfähigkeit des Bleis bei. Versuche zur Bestimmung der chemischen Form von Blei in den Bodenwassergleichgewichtslösungen sind in Vorbereitung.

Zu den anderen Bodenparametern, wie der Kationenaustauschkapazität oder dem Humusgehalt bestehen keine unmittelbar eindeutigen Beziehungen. Aus Abbildung 24 läßt sich ersehen, daß der mobile Anteil in den schwermetallbelasteten Böden absolut gesehen höher ist, ungeachtet dessen schwankt der prozentuale austauschbare Anteil um einen Wert von  $13 \pm 5 \%$ .

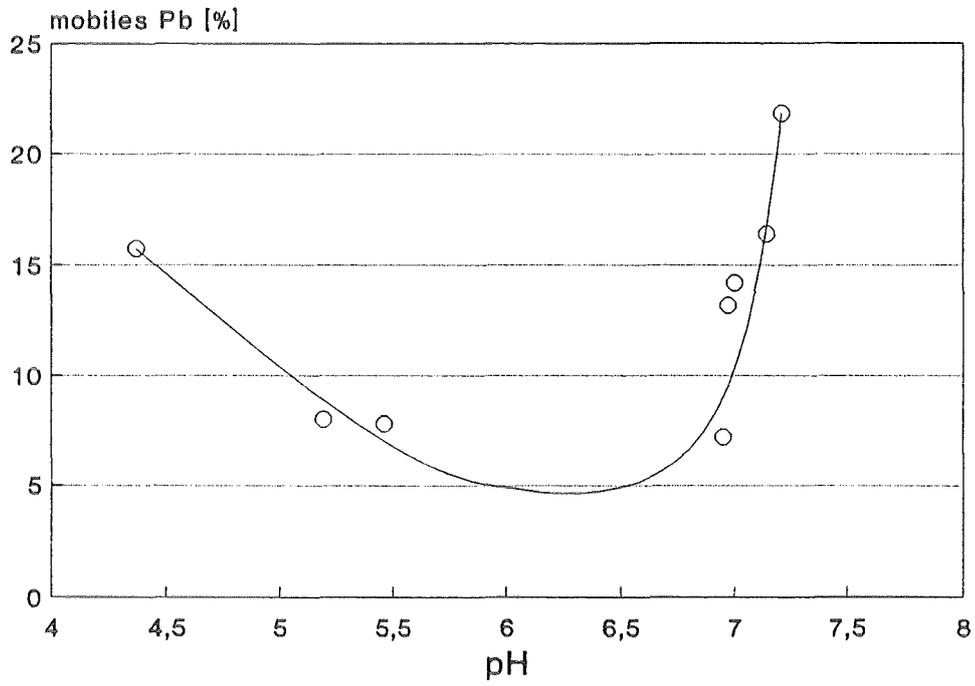


Abbildung 23. Mobiler Anteil von Blei im Boden in Abhängigkeit vom Boden-pH

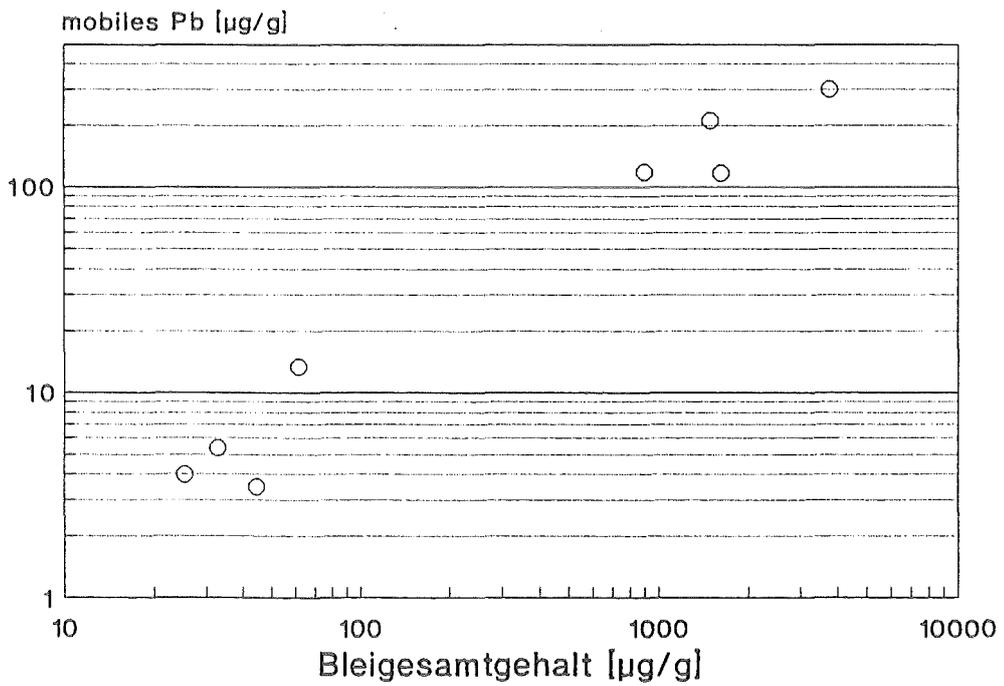


Abbildung 24. Masse des mobilen Bleis im Boden in Abhängigkeit vom Bleigesamtgehalt

---

Die Methode der Isotopenverdünnungsanalyse erweist sich auch im Falle des Schwermetalls Blei als leistungsfähiges Werkzeug zur Ermittlung des mobilen und damit pflanzenverfügbaren Metallanteils im Boden. Voraussetzung für korrekte und vergleichbare Ergebnisse ist allerdings die Invarianz sämtlicher Versuchsparameter. Die Verwendung des Radiotracers  $^{212}\text{Pb}$  birgt zwar den Vorteil einer sehr einfachen und schnellen Messung, jedoch ist die Gewinnung des reinen Tracers außerordentlich aufwendig. Außerdem treten bei der routinemäßigen Anwendung meßbare Strahlenbelastungen auf. Diese resultieren zum einen aus der erforderlichen Extraktion des  $^{212}\text{Pb}$  aus dem Isotopengemisch der  $^{228}\text{Th}$ -Tochternuklide, zum anderen aus der kurzen Halbwertszeit von Radioblei und den damit verbundenen, relativ hohe Aktivitäten der Proben.

Nachteilig erweist sich die begrenzte Zeit bis zum Zerfall des Tracers, welche nach der Extraktion für sämtliche Experimente zur Verfügung steht. Aus diesen Gründen ist das Augenmerk zukünftiger Experimente auf das inaktive Tracernuklid  $^{204}\text{Pb}$  zu richten. Das Isotop  $^{204}\text{Pb}$  kommt in der Natur mit einer Häufigkeit von nur 1.4 % vor und bedarf zu seinem Nachweis der massenspektrometrischen Detektion.

## 6 Zusammenfassung

Der chemisch verfügbare Anteil des Schwermetalls Blei wurde an acht unterschiedlichen Böden mittels der radiometrischen Isotopenverdünnungsanalyse bestimmt. Die mobilen Fraktionen liegen zwischen 7 und 16 % des Gesamtgehalts an Blei im Boden. Durch Verwendung von 1 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 1 M  $\text{MgCl}_2$  und 0.05 M DTPA als Lösungsmittel resultierten Werte für den mobilen Anteil bis zu 63 %, bezogen auf den Gesamtgehalt. Nicht voraussagbar ist derzeit jedoch die offensichtlich stark bodentypbedingte Lösungsmittelabhängigkeit der Bleimobilität.

Durch eine Verlängerung der Schüttelzeit, eine Vergrößerung des Verhältnisses Wasser/Boden von 1 : 1 bis auf 5 : 1 und eine Erhöhung der Temperatur der Boden-Wasser-Suspension läßt sich der chemisch verfügbare Bleianteil im Boden erhöhen. Folglich sind diese Parameter bei einem Vergleich verschiedener Bodentypen streng konstant zu halten.

Beim Vergleich verschiedener Bodenparameter mit dem mobilen Anteil erhält man nur mit dem pH-Wert eine signifikante Korrelation. Um pH 6 befindet sich ein Mobilitätsminimum als Folge des amphoteren Charakters des Elementes Blei. Während bei niedrigeren pH-Werten  $\text{Pb}^{2+}$  in Lösung vorliegt, bilden sich bei höheren pH-Werten lösliche Hydroxy- und wahrscheinlich auch Huminsäurekomplexe.

Gegenüber der Verwendung des Radiotracers  $^{212}\text{Pb}$  bietet die massenspektrometrische Bestimmung des mobilen Anteils mit dem Leitisotop  $^{204}\text{Pb}$  einige Vorteile. Diese liegen in einer insgesamt vereinfachten Durchführbarkeit, der potentiellen Möglichkeit von Langzeitstudien und der Vermeidung von Strahlenbelastung und Kontaminationsgefahren im Labor.

---

## 7 Literatur

- [BLU91] H.P. BLUME, R. HORN, L. BEYER, M. LEBERT, J. LAMP,  
C.G. SCHIMMING  
*Bodenkundliches Laborpraktikum*  
Institut für Pflanzenernährung und Bodenkunde der Christian-Albrechts-  
Universität Kiel, 1991
- [KIR92] J. KIRCHHOFF  
*Der Boden-Pflanzen-Transfer von Blei*  
Studienarbeit Berufsakademie Karlsruhe, 1992
- [KUR72] T. KUROHA; S. SHIBUYA  
*Back extraction of metal diethyldithiocarbamates in chloroform into acid and  
alkaline solutions (Abstract)*  
Bunseki Kagaku 21(11) (1972), 1505-1510
- [SCH84] P. SCHACHTSCHABEL, H.P. BLUME, K.H. HARTGE,  
U. SCHWERTMANN  
*Lehrbuch der Bodenkunde*  
Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1984
- [SIL65] C.W. SILL, CONRAD P. WILLIS  
*Preparation and Use of Lead-212 Tracer*  
Anal. Chem. 7 (1965), 1176-1178
- [SOL76] G. F. SOLDATINI, R. RIFFALDI, R. LEVI-MINZI  
*Lead adsorption by soils. I. Adsorption as measured by the Langmuir and  
Freundlich isotherms*  
Water Air Soil Poll. 6(1) (1976), 111-118
- [WAL35] A. WALKLEY  
*An examination of methods for determining organic carbon and nitrogen in  
soils*  
J. Agr. Sci. 25 (1935), 598-609

# Anhang

## Anhang

### A 1 Arbeitsvorschrift zur Extraktion von $^{212}\text{Pb}$ + Folgeprodukten

Chemikalien:  $^{228}\text{Th}$ , gelöst in 8 M HCl  
1-%ige Diethylammonium-diethyldithiocarbaminat-Lösung (DDTC) in  $\text{CHCl}_3$   
0.7 M  $\text{HClO}_4$   
6 M HCl  
0.1 M HCl  
 $\text{CHCl}_3$

Geräte: Schütteltrichter, 1  $\times$  250 ml, 2  $\times$  100 ml  
Meßzylinder, 20 ml, 50 ml, 250 ml  
Bechergläser, 100 ml  
Eindampfschale, 50 ml  
Eppendorfpipette, 1 ml

#### Durchführung:

1. Nach Überführung von  $^{228}\text{Th}$  in 0.7 M  $\text{HClO}_4$  wird ein Anteil entsprechend der gewünschten  $^{212}\text{Pb}$ -Aktivität in einen 100 ml Schütteltrichter gegeben, in dem sich als Vorlage eine Lösung von 0.7 M Perchlorsäure befindet und auf 10 ml verdünnt.
2. Zugabe von 20 ml einer 1 %igen Diethylammonium-diethyldithiocarbaminat-Lösung (DDTC) und 1 min schütteln. Nach der Phasentrennung wird die organische Fraktion in einen 250 ml Schütteltrichter überführt, der 90 ml 0.7 M  $\text{HClO}_4$  enthält.
3. Der Vorgang unter 2. wird mit 10 ml DDTC wiederholt, die organischen Phasen, welche den Radiotracer  $^{212}\text{Pb}$  enthalten, werden im 250 ml Schütteltrichter vereinigt. Die  $^{228}\text{Th}$ -Lösung wird anschließend zweimal mit 20 ml  $\text{CHCl}_3$  gewaschen, die Waschlösung verworfen und das Schüttelgefäß verschlossen hinter einer Bleiabschirmung aufbewahrt.
4. Den 250 ml Schütteltrichter, in dem sich jetzt 30 ml DDTC und 90 ml 0.7 M  $\text{HClO}_4$  befinden, 1 min lang schütteln und den unteren, organischen Teil in ein Becherglas ablassen. Die  $\text{HClO}_4$ -Waschlösung wird verworfen.

5. Die organische Fraktion wird erneut in den 250 ml Schütteltrichter überführt und das Becherglas mit weiteren 90 ml 0.7 M HClO<sub>4</sub> Waschlösung nachgespült, die ebenfalls in den Schütteltrichter gegeben werden. Anschließend 1 min lang schütteln, die organische Fraktion in das Becherglas ablassen und die HClO<sub>4</sub>-Waschlösung verwerfen. Die organische Fraktion wiederum in den Schütteltrichter überführen.
6. Zur Rückextraktion des <sup>212</sup>Pb in die wässrige Phase gibt man 10 ml 6 M HCl zu und schüttelt 1 min. Die organische Phase wird in das Becherglas abgelassen, die wässrige Phase in einen 100 ml Schütteltrichter überführt. Anschließend wird die organische Phase mit weiteren 10 ml 6 M HCl wieder in den 250 ml Schütteltrichter gegeben und <sup>212</sup>Pb wird nochmals zurückextrahiert.

Dieser Vorgang wird insgesamt dreimal wiederholt, so daß sich schließlich 30 ml 6 M HCl mit <sup>212</sup>Pb und den Folgeprodukten im 100 ml Schütteltrichter befinden.

7. Die 6 M HCl wird einmal mit 30 ml CHCl<sub>3</sub> gewaschen, die organische Phase verworfen und die wässrige Phase in eine Eindampfschale überführt.
8. Man dampft die HCl-saure Lösung bis fast zur Trockne ein und nimmt den Rückstand mit 5 ml einer 0.1 M HCl auf.

#### Durchführung:

Der Vorgang unter 1. wird nur beim erstmaligen Herstellen der *Mutterlösung* durchgeführt. Der erste <sup>212</sup>Pb-Extrakt sollte verworfen werden, da die Lösung unter Umständen durch stabiles Blei verunreinigt und somit nicht trägerfrei ist. Nach 48 Stunden haben sich rund 95 % der Gleichgewichtsaktivität aufgebaut und es läßt sich eine erneute Extraktion nach den Schritten 2. bis 8. durchführen.

## A 2 Strahlenschutzüberwachung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Extraktionen des Radionuklides  $^{212}\text{Pb}$  aus einer 3.4 MBq  $^{228}\text{Th}$ -Lösung durchgeführt. Aufgrund der relativ hohen Aktivität und dem Vorkommen des gasförmigen, radioaktiven  $^{220}\text{Rn}$  als Zwischenprodukt in der  $^{228}\text{Th}$ -Zerfallsreihe mit einer Halbwertszeit von 1 min, waren spezielle Strahlenschutzmaßnahmen erforderlich.

Alle Arbeiten mit der  $^{228}\text{Th}$ -Lösung fanden im Laborabzug und, soweit möglich, hinter einer 5 cm Bleiabschirmung statt. Zur Abschätzung der externen Dosis wurden Dosisleistungsmessungen mit einem Dosisleistungsmeßgerät 6150 AD2 der Firma Automess am Arbeitsplatz durchgeführt. Die Personendosis wurde mit einem sofortablesbaren Stabdosisimeter, die Extremitätendosis an den Händen mit 2 Fingerringdosimetern (TLD) bestimmt. Außerdem wurde der Abzug, in welchem die Extraktionen durchgeführt wurden, regelmäßig mittels Wischtests auf  $^{220}\text{Rn}$ -Folgeprodukte überwacht. Unter der Annahme einer Unfallsituation wurde die maximal mögliche Lungendosis bei einer spontanen Freisetzung von 4 MBq  $^{220}\text{Rn}$  außerhalb des Laborabzugs abgeschätzt.

Die Dosisleistung an der Frontscheibe des Abzugs war während der radioaktiven Arbeiten stets kleiner als  $5 \mu\text{Sv/h}$ , sie betrug während der Deponierung der Thoriumlösung hinter einer zweiten Bleiabschirmung weniger als  $0.5 \mu\text{Sv/h}$ .

Unter der Annahme einer potentiellen Freisetzung von 4 MBq  $^{220}\text{Rn}$  im Labor, einer homogenen Verteilung in  $70 \text{ m}^3$  Raumluft und der Unterstellung, daß alle inhalierten  $^{220}\text{Rn}$ -Atome die Zerfallskette in der Lunge durchlaufen, beträgt die maximal mögliche Lungendosis  $6 \mu\text{Sv}$  bei einem zehnmütigen Aufenthalt im kontaminierten Arbeitsbereich. Der Berechnung liegt eine Atemrate von  $2.32 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$  zugrunde. Zusätzlich wird angenommen, daß sich sämtliche Radon-Zerfallsprodukte in der Luft befinden und nicht niedergeschlagen werden. Die zur Kontrolle durchgeführten Wischtests ergaben eine geringfügige Kontamination der inneren Wände des Laborabzugs mit  $^{220}\text{Rn}$ -Folgeprodukten unmittelbar nach den Extraktionen. Diese war jedoch aufgrund der kurzen Halbwertszeiten ohne Bedeutung.

Die mit dem Stabdosisimeter ermittelte Personendosis und die Extremitätendosis für die linke Hand waren kleiner als 0.2 mSv. Die Dosis für die rechte Hand betrug 0.25 mSv für den Überwachungszeitraum. Die Nachweisgrenze für Stab- und Fingerringdosimeter beträgt 0.2 mSv.

### A 3 Bestimmung des pH-Wertes

30 g luftgetrockneter und kleiner als 2 mm gesiebter Boden werden mit 60 ml 0.01 M CaCl<sub>2</sub> versetzt, aufgeschüttelt und über Nacht stehengelassen. Nach erneutem kurzen Aufschütteln und anschließender zweistündiger Sedimentation erfolgt die Messung des pH-Werts mit dem pH-Meter pH 537 der Firma WTW, Weinheim.

### A 4 Bestimmung des Humusgehalts

Durchführung:

1-5 g luftgetrockneter, < 2 mm gesiebter Boden werden in einen 250 ml Meßkolben eingewogen und mit 25 ml 0.33 M Kaliumdichromatlösung (98.06 g K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + 100 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4,konz.</sub>, mit H<sub>2</sub>O<sub>ention.</sub> auf 1 l aufgefüllt) versetzt. Danach gibt man zunächst tropfenweise unter Kühlen im Eisbad 40 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4,konz.</sub> zu und erhitzt anschließend im Wasserbad bei 100 °C 3 Stunden lang. Nach dem Abkühlen wird der Meßkolben mit entionisiertem Wasser auf 250 ml aufgefüllt und über Nacht stehengelassen.

25 ml dieser Lösung werden mit ungefähr 70 ml entionisiertem Wasser und 3 Tropfen Indikatorlösung (0.025 M Tri-1,10-Phenanthrolin-Eisen(II)-Salzlösung, Firma Merck) versetzt. Mit 0.2 M Ammoniumeisen-II-Sulfatlösung (78.55 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O + 100 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4,konz.</sub>, mit entionisiertem Wasser auf 1 l aufgefüllt) titriert man bis zum Umschlag von grün nach rotbraun. Zur besseren Erkennung des Umschlagpunktes können kurz vor dem Farbumschlag zusätzlich 1-3 Tropfen Indikatorlösung zugegeben werden. Die Zuverlässigkeit des Verfahrens ist stets durch eine Blindprobe, die parallel zu den Bodenproben durchgeführt wird, zu gewährleisten.

Auswertung:

Die organische Substanz wird durch K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> oxidiert, welches hierbei eine Reduktion zu Cr<sup>3+</sup> erfährt. Durch die überschüssige Vorlage an K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in einer definierten Menge, läßt sich aus dem restlichen Anteil an Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> (titrimetrische Bestimmung mit Ammoniumeisen-II-sulfatlösung) der Verbrauch an K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> durch die organische Substanz ermitteln. Dabei setzt man voraus, daß die organische Substanz aus reinen Kohlenstoffverbindungen besteht und Fehler durch O-, H-, S- und N-Verbindungen vernachlässigbar sind. Da Fe<sup>2+</sup>-Titrationslösungen im allgemeinen zur Instabilität durch Oxidation (Fe<sup>2+</sup> → Fe<sup>3+</sup>) neigen, muß ein Korrekturfaktor  $F = 25 \text{ ml/Verbrauch}$  durch Blindtitration bestimmt werden. Der Humusgehalt errechnet sich nach folgender Formel:

$$\text{Humusgehalt [\%]} = 1.72 \cdot \frac{(V_b - V_p) \cdot F \cdot 0.6}{\text{Bodeneinwaage [g]}}$$

$V_b$  : Titrationslösungsverbrauch bei der Blindprobe [ml]

$V_p$  : Titrationslösungsverbrauch bei der Bodenprobe [ml]

Der Vorfaktor 1.72 ergibt sich aus dem mittleren Gehalt der organischen Substanz an Kohlenstoff (58 %).

#### A5 Bestimmung der Kationenaustauschkapazität

Mit 100 ml einer langsam durch den Boden hindurchperkolierenden 0.1 M Bariumchlorid-Triethanolamin-Lösung mit pH 8.1 (45 ml TEA + 140 ml 1 M HCl + 48.86 g BaCl<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O mit H<sub>2</sub>O<sub>ention.</sub>, auf 2 l aufgefüllt), anschließenden 30 ml einer 0.1 M BaCl<sub>2</sub>-Lösung (24.42 g BaCl<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O auf 1 l H<sub>2</sub>O<sub>ention.</sub>) und weiteren 100 ml entionisiertem Wasser werden die austauschbaren Kationen des Bodens durch Ba<sup>2+</sup> verdrängt. Nach der Analyse von K, Mg, Ca und Na im Perkolat läßt sich der sogenannte S-Wert als Summe dieser Kationen bestimmen. Die sorbierten Ba<sup>2+</sup>-Ionen werden durch 200 ml einer 0.1 M MgCl<sub>2</sub> Lösung (20.33 g MgCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O auf 1 l H<sub>2</sub>O<sub>ention.</sub>) zurückgetauscht. Aus diesem Perkolat ermittelt man anhand der Bariumanalyse den T-Wert (totale Kationenaustauschkapazität). Die Differenz zwischen T- und S-Wert ist als H-Wert definiert, der ein Maß für die sauren Kationen Al<sup>3+</sup> und H<sup>+</sup> darstellt. Der H-Wert läßt sich durch die explizite Bestimmung von Al<sup>3+</sup> und H<sup>+</sup> in der ersten Perkolationslösung überprüfen.

#### A 6 Bestimmung der Korngrößenverteilung

Vorbehandlung:

Ungefähr 10 g Boden werden zur Zerstörung der humosen Bestandteile in einem ausreichend großen Becherglas unter Eiskühlung solange mit 30-%iger H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt, bis bei weiterer Zugabe kein Schäumen mehr festzustellen ist. Anschließend wird die Probe zweckmäßigerweise über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag wird das überschüssige H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> verkocht und mit H<sub>2</sub>O<sub>ention.</sub> auf 200 ml aufgefüllt. Eine Zugabe von 5 ml HCl<sub>konz.</sub> dient der Zersetzung der Carbonate und Sesquioxide. Nach gründlichem Umrühren und Absetzen der Bodenpartikel wird die überstehende klare Lösung abgesaugt und anschließend mehrmals mit entionisiertem Wasser gewaschen. Die so erhaltene Probe wird zur Gewichtsbestimmung der humus- und carbonatfreien Fraktion im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet.

#### Dispergierung:

Die vorbehandelten Proben werden mit 150-200 ml  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ention.}}$  und 25 ml einer 0.1 M  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Lösung 4 Stunden im Becherglas gerührt.

#### Korngrößenanalyse:

Die Korngrößenanalyse sowie die Berechnung der einzelnen Fraktionen erfolgt durch eine Kombination von Sieb- und Pipettanalyse nach einer Vorschrift des Instituts für Pflanzenernährung und Bodenkunde der Universität Kiel [BLU<sup>91</sup>]. Mit der Siebanalyse werden Korngrößen  $> 125 \mu\text{m}$  erfaßt, die Pipettanalyse erfaßt Korngrößen  $< 63 \mu\text{m}$ . Wird der Rückstand aus der Pipettanalyse über ein  $63 \mu\text{m}$ -Sieb gegeben, so erhält man die Fraktion zwischen 63 und  $125 \mu\text{m}$  Korndurchmesser. Die Summe aller Gewichte der durch Sieb- und Pipettanalyse bestimmten Fraktionen sollte nicht mehr als 10 % von der ursprünglichen, ofentrockenen, humus- und carbonatfreien Einwaage abweichen.

Die Verfasser danken Frau G. Hefner und Frau W. Wünschel für die atomabsorptionsspektrometrischen Messungen sowie Herrn J. Hiller für die Bestimmung der Schwermetallgesamtgehalte in den untersuchten Böden.