

Assoziation von ^{137}Cs mit geobiochemischen Bodenphasen

vom Fachbereich Biologie, Geo- und Umweltwissenschaften
der Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
angenommene

Dissertation

von

Dipl. Biologe Sven Kruse-Irmer,
geboren am 31.08.1965 in Braunschweig

Erstreferent: apl. Prof. Dr. L. Giani

1. Koreferent: Prof. Dr. P. Janiesch

2. Koreferent: Prof. Dr. M. Kaupenjohann

Tag der Disputaion: 19.03.02

Assoziation von ^{137}Cs mit geobiochemischen Bodenphasen

vom Fachbereich Biologie, Geo- und Umweltwissenschaften
der Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
angenommene

Dissertation

von

Dipl. Biologe Sven Kruse-Irmer,
geboren am 31.08.1965 in Braunschweig

Erstreferent: apl. Prof. Dr. L. Giani

1. Koreferent: Prof. Dr. P. Janiesch

2. Koreferent: Prof. Dr. M. Kaupenjohann

Tag der Disputaion: 19.03.02

Für Wiltrud, Bjarne und Svea Malien

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
Abstract	2
1 Einleitung	3
2 Theoretischer Hintergrund	5
2.1 Radioaktivität	5
2.2 Wirkung radioaktiver Strahlung auf biologische Systeme	5
2.3 Physikalisch-chemische Eigenschaften des Elementes Caesium und sein Vorkommen in der Umwelt	7
2.4 Physiologische Eigenschaften und Funktionen von Kalium und Caesium in Pflanzen	8
2.4.1 Caesiumaufnahme über die Pflanzenwurzeln	9
2.4.2 Caesiumaufnahme über oberirdische Pflanzenorgane	10
2.4.3 Verteilung von Kalium und Caesium in Pflanzen	11
2.5 Deposition von Radiocaesium in der Bundesrepublik Deutschland nach dem Reaktorunfall von Tschernobyl	12
2.6 Deposition von Radiocaesium in Waldökosysteme	15
2.7 Dynamik von Radiocaesium in Böden	18
2.7.1 Vertikale Verteilung von Radiocaesium im Boden	18
2.7.2 Caesiumsorption durch Tonminerale	19
2.7.3 Sorption und Bindung von Caesium durch die organische Substanz	24
2.7.4 Einfluß der Zeit, des pH-Wertes und weiterer Faktoren auf die Caesiumsorption in Böden	26
2.8 Radiocaesiumdynamik in den Auflagen von Waldökosystemen	28
2.8.1 Radiocaesiumstatus und –verteilung in Auflagehorizonten	28
2.8.2 Sorption und Wurzelaufnahme von Radiocaesium in den Auflagen	30
2.8.3 Immobilisierung und Recycling von Radiocaesium durch Bodenorganismen	31
3 Material und Methoden	37
3.1 Lage der Untersuchungsgebiete und Auswahl der Böden	37
3.2 Probenahme	40
3.3 Bodenchemische und – physikalische Untersuchungen	40

3.3.1 Bestimmung der Feldkapazität, Bodendichte, Dichte der Festsubstanz, Poren- und Substanzvolumen	40
3.3.2 Bestimmung der pH - Werte	41
3.3.3 Bestimmung der aK und KAK	41
3.3.4 Bestimmung des Carbonatgehaltes	41
3.3.5 Bestimmung der Eisenoxide	41
3.3.6 Bestimmung der C/N – Verhältnisse und der Glühverluste	42
3.3.7 Streustofffraktionierung der Auflagehorizonte	42
3.3.8 Bestimmung der Korngrößen	42
3.3.9 Phasenkontrastmikroskopische Bestimmung der Silicatanteile	42
3.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)	42
3.5 FT-IR-Spektroskopie	44
3.6 Gammaspektroskopie	44
3.7 Untersuchungen an Pflanzenmaterial	45
3.7.1 Ermittlung von in vitro ^{134/137} Cs-Transferfaktoren im System Boden-Pflanze	45
3.7.2 Ermittlung von in situ ¹³⁷ Cs-Transferfaktoren im System Boden-Krautschichtvegetation	47
3.7.3 Gesamt-Kaliumgehalte in der Krautschichtvegetation	47
3.8 Auswertung und statistische Methoden	47
3.9 Chemikalien	48
4 Physikochemische Eigenschaften der untersuchten Böden	49
4.1 Standort Manteler Forst: Podsol-Braunerde unter Wald	49
4.2 Standort Mühlendorfer Hart: Dystrophe Braunerde unter Wald	50
4.3 Standort Schönramer Filz: Übergangsniedermoor unter Wald und Hochmoor unter Wiese	51
4.4 Standort Untereichet: Pseudogley-Braunerde unter Wald und eutrophe Braunerde unter Wiese	53
4.5 Standort Salzburghofer Au: Parabraunerde-Braunerde unter Wald, Pararendzina unter Wiese und unter Wald	55
4.6 Quantitative Tonmineralzusammensetzung	58
5 Vertikale Verteilung von ¹³⁷Cs	59
6 Sequentielle Extraktionsverfahren zur Ermittlung der Cs-Bindungsformen in Böden	67

6.1	Entwicklung und Optimierung eines sequentiellen Extraktionsverfahrens für mineralische Böden	68
6.1.1	^{137}Cs in der Bodenlösung	68
6.1.2	Austauschbar gebundenes ^{137}Cs	68
6.1.3	An Fe-Oxide oder an reduzierbare Bodenkomponenten gebundenes ^{137}Cs	70
6.1.4	Organisch gebundenes oder an oxidierbare Bodenkomponenten gebundenes ^{137}Cs	77
6.1.5	Persistent gebundenes ^{137}Cs oder säurelösliche Fraktion	80
6.2	Sequentielles Extraktionsverfahren für mineralische Böden	84
6.3	Entwicklung eines sequentiellen Extraktionsverfahrens für organische Böden und Auflagehorizonte	85
6.4	Sequentielles Extraktionsverfahren für organische Böden	87
6.4.1	Veränderungen der organischen Substanz im Verlauf der sequentiellen Extraktion mittels C-N-Analytik und FTIR-Spektroskopie	88
7	^{137}Cs-Bindungsformen in den untersuchten Böden	97
7.1	^{137}Cs -Bindungsformen in den untersuchten Mineralböden	97
7.2	Assoziation von ^{137}Cs in den untersuchten organischen Böden und Auflagehorizonten	110
7.2.1	^{137}Cs -Bindungsformen in den Auflagen	110
7.2.2	^{137}Cs -Bindungsformen in den untersuchten Moorböden	112
7.3	Assoziation von ^{137}Cs in Auflagehorizonten in Abhängigkeit von der Größe der Streu	117
7.4	Vergleich der ^{137}Cs -Bindungsformen in mineralischen und organischen Böden	120
8	Radiocaesium im System Boden-Pflanze	127
8.1	Ermittlung von in situ ^{137}Cs -Transferfaktoren	127
8.2	Ermittlung von in vitro $^{134/137}\text{Cs}$ -Transferfaktoren	128
9	Zusammenfassende Diskussion	135
10	Literatur	139
11	Anhang	153
12	Danksagung	169
13	Curriculum vitae	170

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Physikalische, chemische und biologische Effekte in einer Zelle infolge der Einwirkung ionisierender Strahlung.	6
Abb. 2: Zerfallsschemen der Radionuklide ^{134}Cs und ^{137}Cs	8
Abb. 3: Trajektorien mit Startpunkt Tschernobyl für 850 hPa	13
Abb. 4: Bodenkontamination mit ^{137}Cs im Mai 1986 in der Bundesrepublik Deutschland	14
Abb. 5: Kationensorptionsplätze an randlich aufgeweiteten Illiten	20
Abb. 6: Strukturschema der Übergangsminerale.	21
Abb. 7: Schema der Radiocaesiumdynamik in Waldökosystemen.	35
Abb. 8: Lage der Untersuchungsstandorte in Bayern.	37
Abb. 9: Randomisierte Aufstellung der Pflanzschalen im Isotopenlabor.	46
Abb. 10: Vertikale Verteilung von ^{137}Cs in einer Podsol-Braunerde (MAWA) und einer dystrophen Braunerde (WAWA) unter Nadelwald.	59
Abb. 11: Vertikale Verteilung von ^{137}Cs in einem Übergangsniedermoor unter Nadelwald (PEWA) und einem Hochmoor unter Wiese (PEWI).	59
Abb. 12: Vertikale Verteilung von ^{137}Cs in einer Pseudogley-Braunerde unter Laubwald (UNWA) und einer eutrophen Braunerde unter Wiese (UNWI).	60
Abb. 13: Vertikale Verteilung von ^{137}Cs in einer Parabraunerde-Braunerde (SAWA), einer Pararendzina unter Laubwald (SAWASA) und einer Pararendzina unter Wiese (SAWI).	60
Abb. 14: Prozentuale Verteilung von ^{137}Cs im Boden und in den Auflagehorizonten sowie Mächtigkeit der Auflagen.	64
Abb. 15: Vergleich verschiedener Extraktionsmittel zur Erfassung des austauschbaren ^{137}Cs	70
Abb. 16: Vergleich verschiedener Verfahren zur Extraktion von Fe-Oxiden aus Böden.	71
Abb. 17: Röntgendiffraktogramme des gesamten Korngrößenspektrums einer Braunerde (UNWI) nach Durchführung verschiedener Methoden zur Extraktion von Fe-Oxiden	73
Abb. 18: Röntgendiffraktogramme des gesamten Korngrößenspektrums einer Parabraunerde-Braunerde (SAWA) nach Durchführung verschiedener Methoden zur Extraktion von Fe-Oxiden.	73
Abb. 19: Röntgendiffraktogramme der Tonfraktion einer Braunerde (UNWI) nach Durchführung verschiedener Verfahren zur Extraktion von Fe-Oxiden	75
Abb. 20: Röntgendiffraktogramme der Tonfraktion einer Parabraunerde-Braunerde (SAWA) nach Durchführung verschiedener Verfahren zur Extraktion von Fe-Oxiden	75
Abb. 21: Röntgendiffraktogramme des gesamten Korngrößenspektrums von Ah-Horizonten der Standorte WAWA, UNWA und SAWA nach Durchführung der ersten drei bzw. vier Extraktionen.	81

Abb. 22: Veränderung der C_{org} -Gehalte in den untersuchten Auflagehorizonten und den obersten 4 cm der Moorböden und im Verlauf der sequentiellen Extraktion.....	89
Abb. 23: Veränderungen der C_{org}/N -Verhältnisse in den untersuchten Auflagehorizonten und den obersten 4 cm der Moorböden und im Verlauf der sequentiellen Extraktion.....	90
Abb. 24: FTIR-Spektren der Festphase der untersuchten Moorböden und Auflagehorizonte nach den jeweiligen Extraktionen	91
Abb.25: Mittlere relative Absorptionen der Banden bei $WZ\ 2920\ \text{cm}^{-1}$, $1630\ \text{cm}^{-1}$ und $1050\ \text{cm}^{-1}$ im Verlauf der sequentiellen Extraktion.	94
Abb. 26: Verhältnis der rA der $WZ\ 1630\ \text{cm}^{-1}$ und $2920\ \text{cm}^{-1}$ im Verlauf der sequentiellen Extraktion.	95
Abb. 27: Extrahierte prozentuale Anteile von ^{137}Cs in verschiedenen Bodentiefen der untersuchten Mineralböden (WAWA, UNWA, SAWA) in den fünf Fraktionen	98
Abb. 28: Absolute Tongehalte und Humusgehalte der Ah-Horizonte der Standorte WAWA, UNWA und SAWA.....	99
Abb. 29: Vertikale Entwicklung der $K/^{137}\text{Cs}$ -Verhältnisse sowie der $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -extrahierbaren ^{137}Cs -Anteile und K-Konzentrationen.....	101
Abb. 30: Absolute Gehalte an aufweitbaren Tonmineralen in den Ah-Horizonten der untersuchten Mineralböden.	105
Abb. 31: Absolute Illitgehalte in den Ah-Horizonten der untersuchten Mineralböden.....	108
Abb. 32: Extrahierte prozentuale Anteile von ^{137}Cs in den Auflagehorizonten der Standorte WAWA und PEWA in den sechs Fraktionen.	110
Abb. 33: Extrahierte prozentuale Anteile von ^{137}Cs in verschiedenen Bodentiefen der untersuchten Moorböden (PEWA und PEWI) in den sechs Fraktionen.	113
Abb. 34: Verteilung von ^{137}Cs in den Auflagehorizonten in Abhängigkeit von der Streugröße.	118
Abb. 35: Mittlere extrahierte ^{137}Cs -Anteile in den jeweiligen Fraktionen der untersuchten Böden.	120
Abb. 36: Humus- und effektive Tongehalte sowie Gehalte an Illit und aufweitbaren Tonmineralen in den untersuchten Böden.	121
Abb. 37: Humusgehalte und Anteile an austauschbarem ^{137}Cs in den untersuchten Böden.	122
Abb. 38: Humusgehalte und Anteile an persistent gebundenem ^{137}Cs in den untersuchten Böden.	122
Abb. 39: Absolute Tongehalte und Anteile an austauschbarem ^{137}Cs in den untersuchten Böden.	123
Abb. 40: Absolute Tongehalte und Anteile an persistent gebundenem ^{137}Cs in den untersuchten Böden.....	123
Abb. 41: Verteilungskoeffizient ($K_d\ ^{137}\text{Cs}_{\text{Ges.}}/^{137}\text{Cs}_{\text{aust.}}$) im vertikalen Profilverlauf der mineralischen Böden und der organischen Böden.....	124

Abb. 42: ^{137}Cs -Transferfaktoren für dominierende Pflanzenarten der untersuchten Standorte.	128
Abb. 43: $^{134/137}\text{Cs}$ - TF_{Ges} (Pflanze–Boden) für <i>Lolium multiflorum</i> und <i>Deschampsia flexuosa</i>	129
Abb. 44: $^{134/137}\text{Cs}$ - $\text{TF}_{\text{aust.}}$ (Pflanze- $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -extrahierbares $^{134/137}\text{Cs}$) für <i>Lolium multiflorum</i> und <i>Deschampsia flexuosa</i>	131
Abb. 45: Verteilungskoeffizienten ($\log K_d$ Gesamtcaesium/ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -austauschbar) für $^{134/137}\text{Cs}$	132
Abb. 46: Profile einer Podsol-Braunerde (MAWA), einer dystrophen Braunerde (WAWA) und eines Übergangsniedermoores (PEWA).....	159
Abb. 47: Profile eines Hochmoores (PEWI), einer Pseudogley-Braunerde (UNWA) und einer eutrophen Braunerde (UNWI)	161
Abb. 48: Profile einer Parabraunerde-Braunerde (SAWA), einer Pararendzina (SAWASA) und einer Pararendzina (SAWI).....	163
Abb. 49: Makroskopische Veränderungen der organischen Substanz eines Ohf-Horizontes (PEWA) und eines Torfes (PEWA) im Verlauf der sequentiellen Extraktion.....	165
Abb. 50: Streugrößenfraktionen der Auflagehorizonte der Standorte MAWA, WAWA und PEWA.....	167

Tabellenverzeichnis

Tab.1:	Mittlere ^{137}Cs -Kontamination in Nord- und Südbayern, sowie ^{137}Cs -Flächenkontaminationen in den Untersuchungsgebieten.....	15
Tab.2:	Aktivitätskonzentrationen von ^{137}Cs in Böden Bayerns unter unterschiedlicher Nutzung.....	16
Tab.3:	Lage und Beschreibung der Untersuchungsgebiete.....	38
Tab.4:	Efficiency für die verwendeten Meßgeometrien und Detektoren.....	45
Tab.5:	Bodenkundliche Kenndaten der Podsol-Braunerde (MAWA).....	49
Tab.6:	Bodenkundliche Kenndaten der dystrophen Braunerde (WAWA).....	51
Tab.7:	Bodenkundliche Kenndaten des Übergangsniedermoores (PEWA).....	52
Tab.8:	Bodenkundliche Kenndaten des Hochmoores (PEWI).....	53
Tab.9:	Bodenkundliche Kenndaten der Pseudogley-Braunerde (UNWA).....	54
Tab.10:	Bodenkundliche Kenndaten der eutrophen Braunerde (UNWI).....	55
Tab.11:	Bodenkundliche Kenndaten der Parabraunerde-Braunerde (SAWA).....	56
Tab.12:	Bodenkundliche Kenndaten der Pararendzina (SAWI).....	57
Tab.13:	Bodenkundliche Kenndaten der Pararendzina (SAWASA).....	57
Tab.14:	Prozentuale Tonmineralverteilung.....	58
Tab.15:	Prozentuale Verteilung von ^{137}Cs in verschiedenen Tiefenbereichen der untersuchten Böden ohne Einbeziehung der Auflagehorizonte.....	61
Tab.16:	Prozentuale Verteilung von ^{137}Cs in verschiedenen Tiefenbereichen der untersuchten Böden einschließlich der Auflagehorizonte.....	63
Tab.17:	Modifiziertes sequentielles Extraktionsverfahren von Tessier et al. (1979), nach (Bunzl et al. 1997).....	67
Tab.18:	Darstellung verschiedener Methoden zur Extraktion von Fe-Oxiden in Böden.....	71
Tab.19:	Angewendete Extraktionsschemen zur Ermittlung von Veränderungen der C-Gehalte im Boden im Verlauf der sequentiellen Extraktion.....	78
Tab.20:	Sukzessive Veränderung der C-Gehalte im Vergleich zu unbehandelten Proben im Verlauf der sequentiellen Extraktion an verschiedenen Ah-Horizonten.....	79
Tab.21:	Veränderungen der prozentualen Mineralanteile in der Feinsand-(fS) und Grobschlufffraktion (gU) vor und nach der Extraktion mit HNO_3	82
Tab.22:	Mittlere relative Absorptionen (rA %) der FTIR-Spektren der untersuchten Moorböden und Auflagehorizonte nach der sukzessiven Behandlung mit verschiedenen Extraktionsmitteln.....	93
Tab.23:	Tiefenverteilung von Gesamt- ^{137}Cs sowie $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -austauschbarem ^{137}Cs und K in den untersuchten Mineralböden.....	102
Tab.24:	Spearman Rangkorrelationskoeffizienten der extrahierten ^{137}Cs -Anteile der 4. und der 1. Fraktion sowie der $\text{K}/^{137}\text{Cs}$ -Verhältnisse im vertikalen Verlauf von 0-10 cm.....	106

Tab.25:	Tiefenverteilung von Gesamt- ¹³⁷ Cs sowie CH ₃ COONH ₄ -austauschbarem ¹³⁷ Cs und K in den untersuchten Moorböden.	114
Tab.26:	Makroskopische Kennzeichnung der Streugrößensfraktionen in den Auflagehorizonten.	117
Tab.27:	Prozentualer Masseanteil und ¹³⁷ Cs-Aktivitäten in den den jeweiligen Streugrößensfraktionen der Auflagehorizonte.....	119
Tab.28:	Summe der prozentuale Anteile an austauschbarem und persistent gebundenem ¹³⁷ Cs.	125
Tab.29:	Dominierenden Pflanzenarten der Krautschicht zum Zeitpunkt der Probenahme an den untersuchten Standorten.	127
Tab.30:	Prozentuale Anteile an CH ₃ COONH ₄ -austauschbarem ^{134/137} Cs sowie absoluter ^{134/137} Cs-Transfer in die Pflanzen.....	133
Tab.31:	Vergleich der vertikalen ¹³⁷ Cs-Verteilung, der Anteile an austauschbar und persistent gebundenem ¹³⁷ Cs sowie der ¹³⁷ Cs TF _{Ges} mit den Ton- und Humusgehalten der untersuchten Böden.	137
Tab.32:	Vertikale Verteilung von ¹³⁷ Cs an den Standorten MAWA, WAWA, PEWA und PEWI.....	153
Tab.33:	Vertikale Verteilung von ¹³⁷ Cs an den Standorten UNWA, UNWI, SAWA, SAWI und SAWASA	154
Tab.34:	Extrahierte prozentuale Anteile von ¹³⁷ Cs und ¹³⁷ Cs-Aktivitäten in verschiedenen Bodentiefen der untersuchten Mineralböden (WAWA, UNWA, SAWA) in den fünf Fraktionen	155
Tab.35:	Extrahierte prozentuale Anteile von ¹³⁷ Cs und ¹³⁷ Cs-Aktivitäten in verschiedenen Bodentiefen der untersuchten Moorböden (PEWA und PEWI) und in den Auflagehorizonten (WAWA und PEWA) in den sechs Fraktionen.....	156
Tab.36:	Verteilungskoeffizienten (K _d _{aust}) und Transferfaktoren (TF) für ^{134/137} Cs in den untersuchten Böden.....	157

Abkürzungen

a	: Jahr
α	: Irrtumswahrscheinlichkeit
abs.	: Absolut
aK	: austauschbare Kationen
BMU	: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
Bq	: Becquerel, Einheit für die Intensität radioaktiver Zerfälle (radioaktive Zerfälle pro Sekunde)
BStMLU	: Bayerische Staatsministerien für Landesentwicklung und Umweltfragen
Ci	: Curie, veraltete Einheit für die Intensität radioaktiver Zerfälle (1 Ci = $3,7 \cdot 10^{10}$ Bq)
C _{org}	: organischer Kohlenstoff
D _B	: Dichte des Bodens (Lagerungsdichte)
D _F	: Dichte der Festsubstanz
FAO	: Food and Agriculture Organization
Fe _d	: dithionitlösliches Eisen
Fe _{ox}	: oxalatlösliches Eisen
FES	: frayed edge sites (randliche aufgeweitete Eckpositionen)
FK	: Feldkapazität
FTIR	: Fournier transformierte Infrarot Spektroskopie
g	: Normfallbeschleunigung in m s^{-1}
h	: Stunde
ISRIC	: International Soil Research and Information Center
ISSS	: International Soil Science Society
KAK	: Kationenaustauschkapazität
keV	: kiloelektronen Volt
lutro	: lufttrocken
m/v	: Masse pro Volumen
mmol _c	: ladungsbezogene Stoffmenge (millimol charge)
n	: Anzahl der Messungen
NOA	: 0,2 M NH ₄ -Oxalat + 0,2 M Oxalsäure + 0,1 M Ascorbinsäure
PV	: Porenvolumen
rA	: relative Absorption
σ	: Standardfehler
Σ	: Summe
SV	: Substanzvolumen
s.d.	: Standardabweichung (standard deviation)
WZ	: Wellenzahl cm^{-1}
r _s	: Spearman'scher Rangkorrelationskoeffizient
p	: Signifikanzniveau
TF _{Ges}	: trockenmassebezogener Transferfaktor (Bq kg^{-1} in Pflanzen / Bq kg^{-1} im Boden)
TF _{aus}	: trockenmassebezogener Transferfaktor (Bq kg^{-1} in Pflanzen / Bq kg^{-1} CH ₃ COONH ₄ -austauschbares ^{134/137} Cs im Boden)
T.S.	: Trockensubstanz
XRD	: x-ray diffractometry (Röntgendiffraktometrie)

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die Mobilität und Bindungsformen von Radiocaesium über 10 Jahre nach der Deposition in ungestörten Böden mit unterschiedlichen physikochemischen Eigenschaften (u.a. Moorböden, Pararendzinen, Braunerden) unter Wald- und Wiesenvegetation im Südosten Bayerns zu untersuchen. Neben der Erfassung der aktuellen vertikalen Verteilung von ^{137}Cs , wurden sequentielle Extraktionsverfahren hinsichtlich ihrer Selektivität und Effizienz zur Erfassung der ^{137}Cs -Bindungsformen, u.a. mittels XRD und FTIR-Spektroskopie, untersucht und an verschiedenen Mineral- und Moorböden sowie an Auflagehorizonten angewendet. Zur Ermittlung der Bioverfügbarkeit von Radiocaesium in Abhängigkeit der physikochemischen Bodeneigenschaften wurden darüber hinaus Pflanzentests unter Laborbedingungen durchgeführt.

Die vertikale Verteilung von ^{137}Cs in den untersuchten Mineralböden ist gering. So waren über 90 % des gesamten ^{137}Cs in den obersten 10 cm der Böden lokalisiert. In den Moorböden wurde dagegen eine größere Tiefenverlagerung festgestellt, so daß dort lediglich 73-87 % des ^{137}Cs in diesem Tiefenbereich vorlagen. Die Unterschiede in der vertikalen Verteilung in den Mineralböden sind vor allem auf die initiale Deposition / Infiltration sowie die Verlagerung von ^{137}Cs mit der Festphase durch Bioturbation zurückzuführen und in wesentlich geringerem Umfang durch die verschiedenen physikochemischen Eigenschaften als angenommen. Während die geringe Tiefenverlagerung in den Mineralböden vor allem auf die stereospezifische Sorption von ^{137}Cs an aufweitbaren Tonmineralen, wie Smectiten und Vermiculiten, sowie die Fixierung durch Illite zurückgeführt werden kann, muß in den Moorböden, aufgrund des Fehlens derartiger Tonminerale, von einer ^{137}Cs -Immobilisation durch die organische Substanz ausgegangen werden.

Wie die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion und der Pflanzentests gezeigt haben, ist Radiocaesium in den Moorböden und Auflagehorizonten deutlich mobiler und bioverfügbarer als in den Mineralböden. In den Moorböden und Auflagehorizonten lagen im Mittel 11-24 % des gesamten ^{137}Cs in der GBL und in austauschbarer Form vor, während in den Mineralböden nur 1-5 % austauschbar waren. Zudem wurde bei den organischen Böden ein deutlich höherer Radiocaesiumtransfer in die Pflanzen ermittelt als in den Mineralböden. Während diese Unterschiede zwischen den organischen und mineralischen Böden auf die geringen Ton- und hohen C_{org} -Gehalte in den organischen Böden zurückzuführen sind, können die Unterschiede in den ^{137}Cs -Bindungsformen der Mineralböden nicht mit deren physikochemischen Eigenschaften (u.a. Ton- und C_{org} -Gehalt, Tonmineralogie) erklärt werden, was mit der vertikalen Verteilung von ^{137}Cs korrespondiert, die ebenfalls nicht allein auf die physikochemischen Eigenschaften zurückgeführt werden konnten.

Trotz der hohen Mobilität und Bioverfügbarkeit wurden in den Auflagehorizonten die höchsten ^{137}Cs -Aktivitäten ermittelt, während die Migration in den darunterliegenden Boden gering war. Die Ursache dafür liegt offenbar in einem hohen ^{137}Cs -Transfer in die Pflanzen, so daß ^{137}Cs in einem kurzgeschlossenen Kreislauf im System Auflage-Pflanze-Streu eingebunden ist und somit in den Auflagen bis zu seinem physikalischen Zerfalls mobil bleibt. Insofern kann Radiocaesium als Marker für Untersuchungen zu aktuellen Nährstoffkreisläufen herangezogen werden.

Abstract

The aim of this study was to investigate the mobility and binding forms of radiocesium more than ten years after the deposition in undisturbed grassland and forest soils with different physicochemical properties (e.g. Histosols, calcic Regosols, Cambisols) in the southeast of Bavaria. Besides the examination of the vertical distribution, two sequential extraction procedures were investigated (using e.g. XRD and FTIR spectroscopy) concerning their selectivity and efficiency to ascertain different ^{137}Cs -binding forms. Consequently, the sequential extraction procedures were applied to various mineral and peat soils and to humus layers. Furthermore, soil-to-plant experiments were conducted to ascertain the bioavailability of radiocesium.

The vertical distribution of ^{137}Cs in the investigated soils was low. Over 90 % of ^{137}Cs were located in the upper 10 cm of the soils. A distribution at greater depth was observed in the peat soils, where only 73-87 % was located at the same depth. The different vertical distribution of ^{137}Cs in the mineral soils can primarily be explained by the initial deposition / infiltration and a downward movement with solid soil particles by bioturbation and to a less extent with the physicochemical properties of these soils. The low migration of ^{137}Cs in the mineral soils is due to the specific sorption in the interlattice of expandable clay minerals, like smectites and vermiculites and in the frayed edge sites of illites. Since there are no exchangeable clay minerals in the peat soils, it seems that ^{137}Cs were immobilized by organic substances.

Moreover, the results of the sequential extractions and the soil-to-plant experiments shows a higher mobility and bioavailability of radiocesium in the peat soils and in the humus layers, where 11-24 % of the total ^{137}Cs were in the saturation extract and reversibly sorbed. In the mineral soils, only 1-5 % were located in these fractions. Furthermore, in comparison to the mineral soils a higher radiocesium transfer into plants was observed in the organic soils.

This different behaviour in mineral and organic soils is explained by to a low content of clay minerals and a high C_{org} -content in the peat soils and humus layers. The different amounts of ^{137}Cs observed in the various fractions of the mineral soils cannot be explained by the physicochemical properties.

Despite the high mobility and bioavailability of ^{137}Cs in the humus layers, the downward migration was low. Obviously, plant uptake plays an important role in the immobilization of radiocesium in humus layers of forest soils. Thus, radiocesium is suggested to be involved in a short cut element circle in the system humus layer-plant uptake-litter. Therefore, radiocesium remains bioavailable until its physical decay in humus layers.

1 EINLEITUNG

Als Folge des Reaktorunfalls in Tschernobyl am 26.4.1986 wurden große Mengen an Radionukliden weiträumig über Europa deponiert, wobei den Radionukliden mit langen physikalischen Halbwertszeiten eine besondere Bedeutung zukommt. Die Deposition der Radionuklide war in Abhängigkeit der vorherrschenden Witterungsbedingungen regional sehr unterschiedlich. Da im Südosten Bayerns und im Süden Baden-Württembergs hohe Niederschläge mit dem Eintreffen der radioaktiv kontaminierten Luftmassen einhergingen, wurden in diesen Regionen Deutschlands die höchsten Radionuklidaktivitäten deponiert. Aufgrund der hohen Interzeption der Baumvegetation waren Waldökosysteme, insbesondere Nadelwälder, besonders betroffen (Ronneau et al. 1987, Bunzl et al. 1989).

Die vertikale Migration von Radiocaesium im Boden ist gering. Selbst mehrere Jahre nach der Deposition ist der überwiegende Teil des ^{137}Cs in den obersten cm des Bodens lokalisiert (Squire & Middleton 1966, Giani & Helmers 1997, Rosen et al. 1996, Hölgye & Maly 2000).

Die geringe Migration von Radiocaesium wird im wesentlichen auf eine stereospezifische Sorption an aufweitbaren Tonmineralen, wie Smectiten und Vermiculiten und eine Fixierung durch Illite zurückgeführt (Schulz 1965, Gebhardt & Rosemann 1984, Apostolakis et al. 1990, Anderson & Roed 1994), da die großen Cs-Ionen, ähnlich wie K und NH_4 , leicht dehydratisiert werden können und gut in die Sauerstoffringe der Tetraederschichten passen (Scheffer & Schachtschabel 1998).

Der organischen Substanz wird hingegen eine Radiocaesium mobilisierende Wirkung zugesprochen. So konnten in Böden mit hohen Gehalten an organischer Substanz hohe Anteile an reversibel gebundenem Radiocaesium (de Brouwer et al. 1990, Cremers et al. 1990, Shand et al. 1994) und ein hoher Transfer in Pflanzen (Sanchez et al. 1999, Lönsjö & Haak 1996, Fesenko et al. 2001) ermittelt werden.

Giani & Helmers (1997) konnten jedoch 10 Jahre nach der Deposition in einem Moorboden eine ähnliche vertikale Verteilung von ^{137}Cs im Oberboden beobachten wie in einem Pseudogley und auch Ehlken (1997) konnte keine Unterschiede in den obersten 10 cm zwischen einem Podsol und einem Marschboden feststellen. Darüber hinaus haben verschiedene Arbeiten gezeigt, daß in Waldökosystemen der überwiegende Teil des deponierten ^{137}Cs in den Auflagen, insbesondere in den Oh-Horizonten, lokalisiert ist (Haffelder 1995, Strebl et al. 1999, Rafferty et al. 2000). Diese

Ergebnisse sprechen nicht für eine rein unspezifische Sorption von Radiocaesium an der organischen Substanz. Darauf weisen auch die Ergebnisse von Medvedev et al. (1990) hin, die 20-30 % des applizierten ^{137}Cs fest an der organischen Substanz und an Al- und Fe-Oxiden gebunden ermitteln konnten. Auch Strandberg et al. (1994) gehen davon aus, daß in Abwesenheit von Tonmineralen Radiocaesium durch die organische Substanz immobilisiert wird.

Da Böden die wichtigsten Senken für langlebige Radionuklide sind (Fawaris & Johanson 1995) und den Ausgangspunkt für den Eintritt in die Nahrungskette darstellen (Bondar et al. 2000), sind Kenntnisse über deren Mobilität und Immobilisierung im Boden sehr wichtig.

Eine Möglichkeit, um die Bindungsformen von Radiocaesium im Boden besser zu spezifizieren, stellen sequentielle Extraktionsverfahren dar, die insbesondere für Schwermetalle eine breite Anwendung fanden (McLaren & Crawford 1973, Zeien & Brümmer 1989, 1991, Tessier et al. 1979). Auch für Radiocaesium liegen diesbezüglich verschiedene Arbeiten vor (u.a. Riise et al. 1990, Fawaris & Johanson 1995, Bunzl et al. 1997, 1998a, Forsberg et al. 2001). Obwohl sich die angewendeten sequentiellen Extraktionsverfahren leicht voneinander unterscheiden, basieren sie alle auf dem von Tessier et al. (1979) für Schwermetalle entwickelten Verfahren. Allerdings wurden bei keiner der o.g. Arbeiten nähere Untersuchungen zur Methodik durchgeführt.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, zunächst die vertikale Verteilung von ^{137}Cs in Böden mit unterschiedlichen physikochemischen Eigenschaften zu ermitteln. Darüber hinaus sollten sequentielle Extraktionsverfahren hinsichtlich ihrer Selektivität und Effizienz zur Erfassung von ^{137}Cs -Bindungsformen im Boden untersucht und anschließend an verschiedenen Böden angewendet werden. Zur Ermittlung der Bioverfügbarkeit wurden ferner Pflanzentests unter Laborbedingungen durchgeführt. Abschließend wurden die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungen mit den physikochemischen Eigenschaften der Böden in Beziehung gesetzt.

2 THEORETISCHER HINTERGRUND

2.1 Radioaktivität

Radioaktivität ist die spontane Umwandlung von Atomkernen unter Aussendung von Strahlung und Energie, wobei die Atomkerne unter Änderung ihrer Masse und Kernladung von einem instabilen Zustand in eine stabilere Konfiguration übergehen (Krieger 1998). Dabei werden drei Arten von Strahlung unterschieden.

Bei der α -Strahlung (Emission von Heliumkernen) und β -Strahlung (Emission von Elektronen) handelt es sich um sogenannte Korpuskularstrahlung mit einer relativ geringen Durchdringungsstärke von Materie. γ -Strahlung (Emission kurzweiliger elektromagnetischer Strahlen) besitzt dagegen eine sehr große Durchdringungsstärke. Je nachdem, ob das zerfallende Radionuklid natürlich oder künstlich entstanden ist, unterscheidet man zwischen natürlicher und künstlicher Radioaktivität. In der Natur treten mehr als 60 natürliche Radionuklide auf, wobei es sich entweder um kosmogene Radionuklide handelt, d.h. Aktivierungsprodukte irdischer Atome als Folge ihrer Kollision mit kosmischer Strahlung (z.B. ^3H , ^7Be , ^{14}C , ^{22}Na) oder um lithogene, primordiale Nuklide, zu denen u.a. ^{40}K , ^{87}Rb und die Elemente der ^{238}U - und ^{232}Th - Zerfallsreihen gehören. Die lithogenen Radionuklide liegen überwiegend in mineralischer Bindung vor, wobei das in silicatischer Bindung vorliegende ^{40}K quantitativ von besonderer Bedeutung ist (Litz & Sattelmacher 1990).

2.2 Wirkung radioaktiver Strahlung auf biologische Systeme

Werden Radionuklide in Organismen inkorporiert und wird die ionisierende Strahlung absorbiert, so treten in den einzelnen Zellen primäre physikalische und in der Folge chemische, biochemische und biologische Effekte auf (Krieger 1998). Bei der Absorption von ionisierender Strahlung durch Materie ist vor allem die Ionisation und die Anregung von Elektronen von Bedeutung, da dies zu Veränderung in den Atomhüllen führt und Bindungen zu anderen Atomen verändert oder aufgelöst werden können (Abb.1). Ist die Anregung oder Ionisation (durch Aufnahme eines freien Elektrons) irreversibel, so werden die Struktur und das chemische Verhalten des betroffenen Moleküls verändert (Volkmer 1998).

So kann es in Folge der Absorption ionisierender Strahlung in Zellen beispielsweise durch Radiolyse des Wassers zur Peroxidbildung, zu Veränderungen in der Struktur

und Funktionsfähigkeit von Aminosäuren und Enzymen oder zur Spaltung von Makromolekülen (DNA-Strangbrüche, Chromosomenbrüche) kommen.

Durch diese primären und sekundären Effekte der ionisierenden Strahlung kann die Funktionsfähigkeit der Zelle mehr oder weniger stark beeinträchtigt werden. Werden die Schädigungen der Zelle nicht durch intrazelluläre Reparaturmechanismen oder das Immunsystem behoben, kann es zu somatischen Schäden bei dem betroffenen Individuum, zu genetischen Schäden bei den Nachkommen oder zum Tod des Organismus kommen.

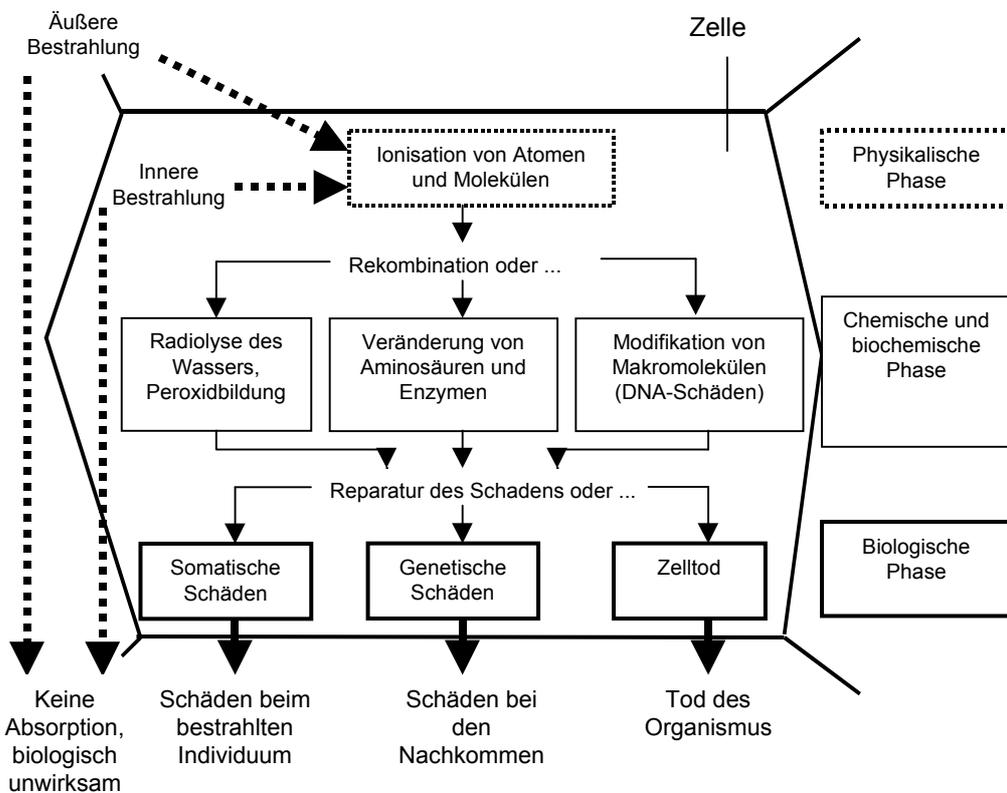


Abb. 1: Physikalische, chemische und biologische Effekte in einer Zelle infolge der Einwirkung ionisierender Strahlung (nach Volkmer 1998, modifiziert).

Die Strahlenwirkung auf einen Organismus ist von verschiedenen Faktoren, wie der Strahlungsart, der Dosis, der räumlichen (einzelne Organe oder Gewebe) und zeitlichen Dosisverteilung sowie der relativen Strahlungsempfindlichkeit einzelner Organe abhängig. Da sich einige Radionuklide in bestimmten Organen anreichern (z.B. ^{90}Sr in Knochen, ^{131}J in der Schilddrüse) und verschiedene Arten von Strahlung emittieren ist die Strahlenwirkung auch stark vom jeweiligen Radionuklid abhängig.

Grundsätzlich gilt, daß die Strahlenwirkung mit der Dosis zunimmt, wobei für somatische Fröhschäden (auftreten innerhalb weniger Stunden) ein Dosisschwellenwert angegeben werden kann. Bei somatischen Spätschäden (auftreten nach mehreren Monaten oder Jahren) oder genetischen Schäden können bereits kleinste Dosen zu entsprechenden Effekten führen (Volkmer 1998). Nach Krieger (1998) wird die Strahlenwirkung deshalb je nach Höhe der Dosis in deterministische Wirkungen (somatische Fröhschäden durch hohe Dosen) und stöchstische Wirkungen (somatische Spätschäden und genetische Schäden durch geringe Dosen) eingeteilt.

2.3 Physikalisch-chemische Eigenschaften des Elementes Caesium und sein Vorkommen in der Umwelt

Caesium gehört zur Hauptgruppe der Alkalimetalle und liegt überwiegend als monovalentes Kation vor. Mit der Ordnungszahl (OZ) 55 und der Atommasse (U) von 132,9 ist es nach Francium das schwerste Element der 1. Hauptgruppe und weist mit 0,167 nm den größten Ionenradius dieser Gruppe auf. Entsprechend des großen Ionenradius ist die Hydratationsenergie mit 314 kJ Mol^{-1} sehr gering und die Polarisierbarkeit sehr hoch (Scheffer & Schachtschabel 1998). Da die Ionenradien innerhalb der Hauptgruppe mit zunehmender Atommasse zunehmen und die Größen der Hydrathülle abnehmen, sind die Radien der hydratisierten Ionen Kalium und Caesium fast identisch (Mengel 1984).

Das stabile, natürlich auftretende ^{133}Cs kommt kaliumbegleitend in Mineralen, vor allem in Pollucite, einem Aluminosilicat vor. Die mittleren Gehalte in Graniten betragen $1 \mu\text{g g}^{-1}$, in Sedimentgesteinen $4 \mu\text{g g}^{-1}$ und in Kohlen $13,4 \mu\text{g g}^{-1}$. Die mittleren Gehalte in Böden liegen im Bereich von $0,3 - 25,4 \mu\text{g g}^{-1}$ mit einem Mittel von $5 \mu\text{g g}^{-1}$ (Coughtrey & Thorne 1983).

Neben dem stabilen Isotop ^{133}Cs gibt es 21 weiterer Cs-Isotope, die unter Aussendung radioaktiver Strahlung in Tochternuklide zerfallen. Von besonderer Bedeutung sind dabei die beiden Radionuklide mit langen physikalischen Halbwertszeiten ^{134}Cs ($t_{1/2} = 2,05$ Jahre) und ^{137}Cs ($t_{1/2} = 30,4$ Jahren) (Abb. 2), die bei Kernspaltungsprozessen in kerntechnischen Anlagen oder bei der Detonation von Nuklearwaffen entstehen.

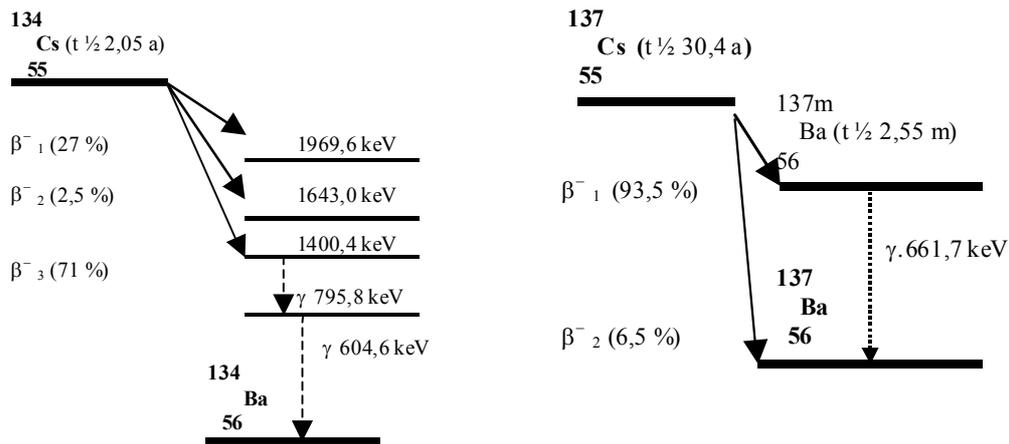


Abb. 2: Zerfallsschemen der Radionuklide ^{134}Cs und ^{137}Cs (nach Brown et al. 1986, mod.).

Sowohl ^{134}Cs als auch ^{137}Cs emittieren sowohl β^- -Strahlen (Emission von Elektronen) als auch γ -Strahlen (Emission elektromagnetischer Wellen). ^{134}Cs emittiert β^- -Teilchen mit drei unterschiedlichen Energien, wobei der Hauptteil der freiwerdenden Energie in Form von γ -Quanten der Energien 795,8 keV und 604,5 keV emittiert wird. ^{137}Cs zerfällt hauptsächlich in das metastabile $^{137\text{m}}\text{Ba}$. Nach einer Halbwertszeit von 2,55 Minuten zerfällt es unter Aussendung von γ -Strahlen der Energie 661,6 keV in das stabile ^{137}Ba .

2.4 Physiologische Eigenschaften und Funktionen von Kalium und Caesium in Pflanzen

Um die Dynamik von Caesium in terrestrischen Ökosystemen zu verstehen sind Kenntnisse über die Aufnahmemechanismen sowie über das Verhalten und die Verteilung von Caesium in Pflanzen äußerst wichtig. Da für Caesium bislang keine pflanzenphysiologischen Funktionen bekannt sind (White & Broadley 2000) und auch nur wenig stoffwechselphysiologische Kenntnisse vorliegen, wird das Verhalten von Caesium in Pflanzen häufig mit dem chemisch sehr ähnlichen Kalium verglichen. Da Caesium als Analogon zu Kalium von Pflanzen aufgenommen wird, sollen hier die pflanzenphysiologischen Funktionen dieser beiden Alkalimetalle kurz dargestellt werden.

Kalium wird aufgrund seiner geringen Bindungsstärke und kleinen Hydrathülle rasch über die Wurzeln aus der Bodenlösung aufgenommen. Die Aufnahme in die Wurzelzellen erfolgt durch energieverbrauchenden Transport entgegen einem elektrochemi-

schen Gradienten über spezifische Ionentranslokatoren oder über Ionophoren (Amberger 1996).

In der Pflanze kann Kalium im Xylem akropetal und im Phloem akro- und basipetal transportiert werden und gelangt so schnell in stoffwechselaktive und meristematische Gewebe. Darüber hinaus kann Kalium innerhalb der Pflanze verlagert werden. So führt z.B. eine Kaliumunterversorgung zu einer Translokation von Kalium von älteren Blättern in jüngere, stoffwechselaktivere Blätter (Straßburger 1991).

In Pflanzen wird eine Vielzahl von Stoffwechselprozessen durch Kalium kontrolliert und reguliert. Durch die sehr lockere Bindung des K^+ mit organischen Verbindungen ist Kalium im Cytoplasma sehr mobil und kann leicht in die Vakuole eindringen. Somit hat Kalium einen großen Einfluß auf die Osmoregulation, wie z.B. das Öffnen und Schließen der Stomata. Aber auch andere grundlegende Lebensvorgänge der Pflanze, wie die Photosynthese, der Energietransfer in den Mitochondrien und die Proteinbiosynthese in den Ribosomen sind von einem optimalen Quellungszustand und somit einer ausreichenden Kaliumversorgung der Pflanzen abhängig. Ferner spielt Kalium eine wichtige Rolle bei Transportprozessen (z.B. Membranpumpen), bei der pH-Stabilisierung (H_2O -Spaltung durch K-aktivierte ATPasen) und der Aktivierung von Enzymen. Außerdem bewirken hohe K-Konzentrationen im Cytoplasma (~100 mmol) die Aktivierung von über 50 K-abhängigen Enzymen (z.B. Nitratreduktase, Ribulose-1,5,bisphosphat-Carboxylase).

2.4.1 Caesiumaufnahme über die Pflanzenwurzeln

Die Caesiumaufnahme über die Wurzeln erfolgt in der gleichen Weise, wie die von Kalium und Rubidium (Roca-Jove & Vallejo-Calzada 2000), allerdings deutlich weniger effektiv (Zhu & Smolders 2000). Die genauen Mechanismen des Caesiumtransports durch die Plasmamembran sind bislang nicht eindeutig aufgeklärt, dennoch scheinen wie bei der K-Aufnahme K^+/H^+ -Symporter („high affinity transport“) und Ionophoren (low affinity transport) eine wichtige Rolle zu spielen (Zhu & Smolders 2000).

Der Transport via K^+/H^+ -Symporter verläuft entgegen eines elektrochemischen Gradienten und ist daher an metabolische Prozesse gebunden (White & Broadley 2000). Da die Kaliumselektivität des K^+/H^+ -Symporter mit steigenden externen Kaliumkonzentrationen zunimmt, findet eine effiziente Caesiumaufnahme nur bei externen Kaliumkonzentrationen $< 0,3$ mM statt (Zhu & Smolders 2000). Die Kaliumaufnahme

wird durch hohe externe Caesiumgehalte dagegen nicht beeinflusst (White & Broadley 2000).

Bei hohen externen Kaliumkonzentrationen (0,5-1,0 mM) erfolgt die Caesiumaufnahme hauptsächlich über Ionenkanäle (low affinity transport), die u.a. durch Ca^{2+} , Ba^{2+} und La^{3+} inhibiert werden (Zhu & Smolders 2000). Nach White & Broadley (2000) wird über diesen Mechanismus der größte Teil an Caesium in die Wurzelzelle transportiert.

Die Caesiumaufnahme über die Wurzeln wird jedoch nicht nur von den externen, sondern auch von den internen Kaliumkonzentrationen beeinflusst. Bei Kaliummangelversorgung konnte eine erhöhte Caesiumaufnahme festgestellt werden, die auf die vermehrte Expression von selektiven Kalium-Carriern („high affinity transport“) zurückgeführt wurde und durch Erhöhung der externen Kaliumkonzentrationen reversibel war (Zhu et al. 2000).

NH_4^+ hat bei den häufig in der Bodenlösung vorkommenden Konzentrationen von unter 1 mM dagegen keinen Einfluß auf die Caesiumaufnahme (Sanchez et al. 1999).

2.4.2 Caesiumaufnahme über oberirdische Pflanzenorgane

Neben der Wurzelaufnahme kann Caesium in gelöster Form auch über oberirdische Pflanzenteile, vor allem über die Blätter aufgenommen werden. Die Interzeption ist vor allem abhängig von der Größe sowie der chemischen und physikalischen Beschaffenheit der Blattoberfläche. Die Interzeption von Stoffen erfolgt nur bis zur maximalen Wasserretention der Blattoberfläche. Deshalb ist die Interzeption stärker abhängig von der Dauer der Niederschläge als von der Niederschlagsintensität (Kinnersley et al. 1997). Außerdem spielen die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Blattoberfläche eine wichtige Rolle bei der Retention von Kationen. Da cuticuläre Wachse eine negative Ladung aufweisen, werden Kationen mit zunehmender Wertigkeit stärker zurückgehalten (Hoffmann et al. 1996). Die Aufnahme über die Cuticula nimmt jedoch in der Reihe $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ zu (Carini & Bengtson 2001). Somit nimmt die Interzeption von Kationen mit zunehmender Blattoberfläche, Wasserretentionskapazität und negativer Oberflächenladung des Blattes und damit mit zunehmender Verweildauer des Kations auf der Blattoberfläche zu. Da der Blattflächenindex von Nadelbäumen größer ist als der von Laubbäumen ist das Interzeptionspotential von Nadelbäumen deutlich höher als das von Laubbäumen.

So konnten Ertel & Ziegler (1991) ein halbes Jahr nach der Deposition deutlich höhere Caesiumaktivitäten in Kiefer- und Lärchennadeln messen als in Ahornblättern. Die Interzeptionskapazität ist darüber hinaus von der Morphologie des Kronenbereiches (Aststellung, Blätter etc.), der Bestandsdichte (Baldini et al 1987), sowie vom Waldtyp, der Jahreszeit und dem Entwicklungszustand des Waldes abhängig (Melin et al. 1994).

Im Verlauf der Deposition nehmen Waldbäume in erster Linie das auf den oberirdischen Pflanzenteilen deponierte Caesium auf, wobei ältere, voll ausgebildete Pflanzenteile besonders betroffen sind (Strandberg 1994). Die Kontamination sich entwickelnder Pflanzenteile erfolgt später durch Translokation des Caesium innerhalb der Pflanze (Baldini et al.1987).

2.4.3 Verteilung von Kalium und Caesium in Pflanzen

Caesium wird in der Regel in ähnlicher Weise wie Kalium in der Pflanze verteilt und kann innerhalb weniger Stunden von den Wurzeln in den Sproß transportiert werden. Darüber hinaus kann Caesium innerhalb der Pflanzen von älteren Pflanzenteilen in junge, stoffwechselaktive Organe und Gewebe verlagert werden (Ronneau et al. 1991, Strebl et al. 1999, Ertel & Ziegler 1991).

Sowohl Kalium als auch Caesium sind in Fichten überwiegend in den Nadeln, Zweigen und der Rinde lokalisiert, während der Anteil dieser Kationen im Stammholz sehr gering ist (Ronneau et al. 1991).

Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch Strebl et al. (1999), die in der Rinde von Zweigen und des Stammes von *Picea abies* 4 – 7,5 mal höhere Radiocaesiumaktivitäten messen konnten als im Holz der entsprechenden Pflanzenteile. Bezogen auf das Radiocaesiumgesamtinventar der untersuchten Fichten waren je 25 % des Radiocaesiums in der Rinde sowie in den Blättern und Zweigen des Kronendaches lokalisiert. Unter Berücksichtigung eines Biomasseanteils des Stammholzes von 80 % ist der im Holz gebundene Radiocaesiumanteil sehr gering (Strebl et al.1999).

Neben der Baumvegetation nehmen auch Pflanzen der Krautschicht Radiocaesium über oberirdische Pflanzenteile auf. So konnten Tyson et al. (1999) zeigen, daß Adlerfarn (*Pteridium aquilinum*) Radiocaesium sowohl über die Wurzeln als auch über die Wedel aufnimmt und in stoffwechselaktive Gewebe verlagert und dort akkumuliert.

Aus einigen Arbeiten ging jedoch hervor, daß Caesium und Kalium in Pflanzen auch in unterschiedlicher Weise verteilt werden können. So zeigten die Untersuchungen von Gommers et al. (2000), daß Caesium bei *Salix viminalis* vor allem in den unterirdischen Pflanzenteilen akkumuliert wurde, während der Caesiumanteil im Holz des Sproßes sehr gering war. Im Gegensatz dazu waren die Kaliumanteile im Sproß und in der Blattstreu deutlich höher als in den Wurzeln. Auch bei *Trifolium repens* L., *Zea mays* L., *Helianthus annuus* L. und *Raphanus sativus* L. konnte eine Caesiumakkumulation in den Wurzeln festgestellt werden, die bei hohen Kaliumkonzentrationen im Sproß noch verstärkt wurde. Es wird deshalb vermutet, daß es nach der Aufnahme von Caesium in die Wurzeln noch weitere selektive Barrieren geben muß, die den Caesiumtransport in den Sproß behindern (Buysse et al. 1996).

Während selektive Kaliumkanäle, die auch für Caesium permeabel sind, bislang nur in Wurzelzellen nachgewiesen wurden, konnten in Blattzellen Kaliumkanäle identifiziert werden, die Caesium sehr ineffektiv transportieren oder durch mikromolare Caesiumkonzentrationen inhibiert werden (Hedrich & Dietrich 1996).

2.5 Deposition von Radiocaesium in der Bundesrepublik Deutschland nach dem Reaktorunfall von Tschernobyl

Anthropogene, radioaktive Isotope des Caesiums gelangten in den letzten Jahrzehnten durch oberirdische Kernwaffenversuche und durch Störfälle in kerntechnischen Anlagen, wie 1957 im britischen Windscale und 1986 im ukrainischen Tschernobyl in die Umwelt.

Neben dem Kernwaffenfallout in den 60er Jahren des vergangenen Jahrhunderts ist die derzeitige Caesiumkontamination weiter Teile Deutschlands und Europas auf den Reaktorunfall am 26.4.1986 in Tschernobyl zurückzuführen. Durch eine Explosion im Block 4 des KKW wurden über einen Zeitraum von 10 Tagen insgesamt etwa $3,8 \times 10^{18}$ Bq (~ 100 MCi) an Aktivität freigesetzt, davon $3,77 \times 10^{16}$ Bq ^{137}Cs und $1,9 \times 10^{16}$ Bq ^{134}Cs . Durch die bei der Explosion entstandenen hohen Temperaturen und dem daraus resultierenden thermischen Auftrieb, wurden die freigesetzten Radionuklide in große Höhen transportiert.

Die atmosphärische Verfrachtung der freigesetzten Aktivität wurde im wesentlichen durch die damalige, großräumige Luftdruckverteilung in Ost- und Mitteleuropa bestimmt. Aufgrund der vorherrschenden Luftströmungen an den ersten beiden Tagen

nach dem Unfall wurde die am 26.4.86 freigesetzte Aktivität schnell nach Norden verfrachtet und erreichte Skandinavien am 28.4.86. Die am 27.4.86 freigesetzte Aktivität wurde in westlicher und nordwestlicher Richtung verfrachtet und erreichte am 30.4.86 Süddeutschland (Abb. 3). In den folgenden Tagen erreichten die kontaminierten Luftmassen die östlichen Teile Rußlands, die Türkei und Griechenland.

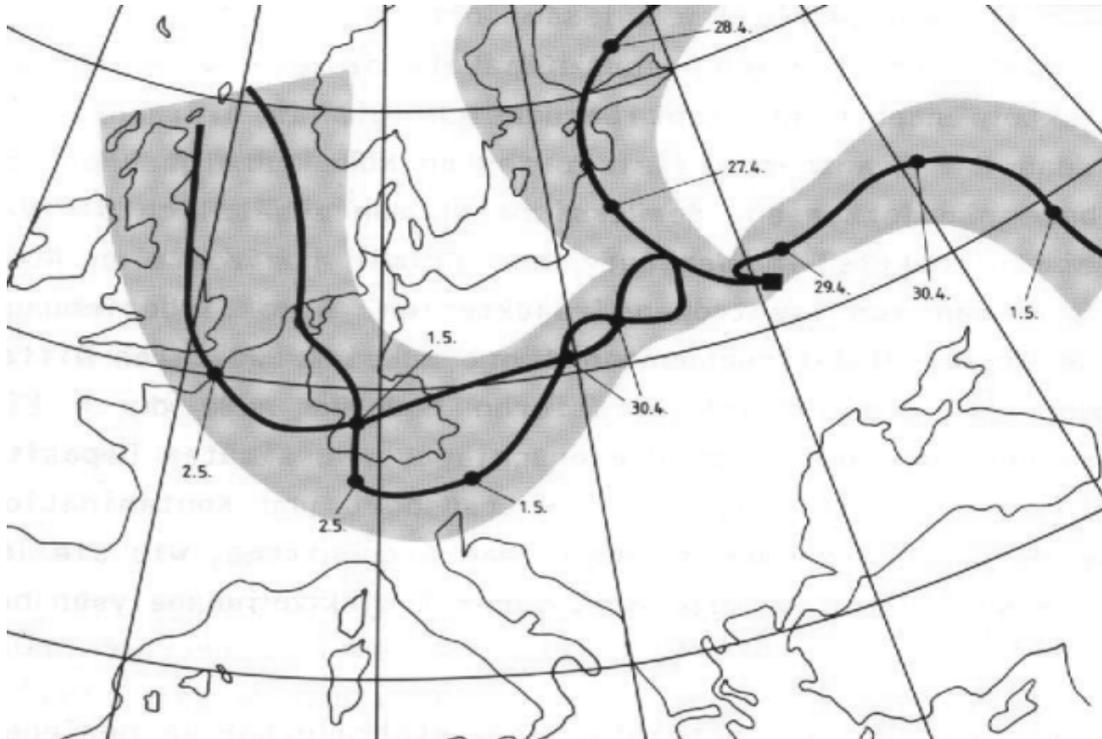


Abb. 3: Trajektorien mit Startpunkt Tschernobyl für 850 hPa. Die Einhüllenden der Trajektorien geben die Verbreiterung der Abluftfahne im Verlauf des Transports wieder. Die angegebenen Daten beziehen sich auf die Ankunftszeiten (0:00 Uhr MEZ) der Trajektorien an den angegebenen Orten (aus: BMU 1987).

Die regionale und lokale Deposition der freigesetzten Aktivität wurde vor allem durch die Aktivitätskonzentration in der Luft und die Niederschlagstätigkeit bestimmt. Da die Ankunft der radioaktiv kontaminierten Luftmassen, insbesondere in Süddeutschland zeitlich mit intensiven Niederschlägen zusammenfiel, traten in dieser Region die höchsten Flächenkontaminationen in der Bundesrepublik Deutschland auf (Abb. 4). Während in Berlin $1,2 \text{ kBq } ^{134}\text{Cs m}^{-2}$ und $2,3 \text{ kBq } ^{137}\text{Cs m}^{-2}$ deponiert wurden, konnten in München Aktivitäten von $10,4 \text{ kBq } ^{134}\text{Cs m}^{-2}$ und $19 \text{ kBq } ^{137}\text{Cs m}^{-2}$ gemessen werden (BMU 1987).

In Nordbayern wurden auf nicht befestigten Flächen im Mittel $7,5 \text{ kBq } ^{137}\text{Cs m}^{-2}$ und $1,9 \text{ kBq } ^{134}\text{Cs m}^{-2}$ deponiert, während die Durchschnittswerte in Südbayern mit

21 kBq $^{137}\text{Cs m}^{-2}$ und 6,1 kBq $^{134}\text{Cs m}^{-2}$ deutlich höher waren (Bezugsdatum für die Aktivität: 1.6.1988) (BStMLU 1988).

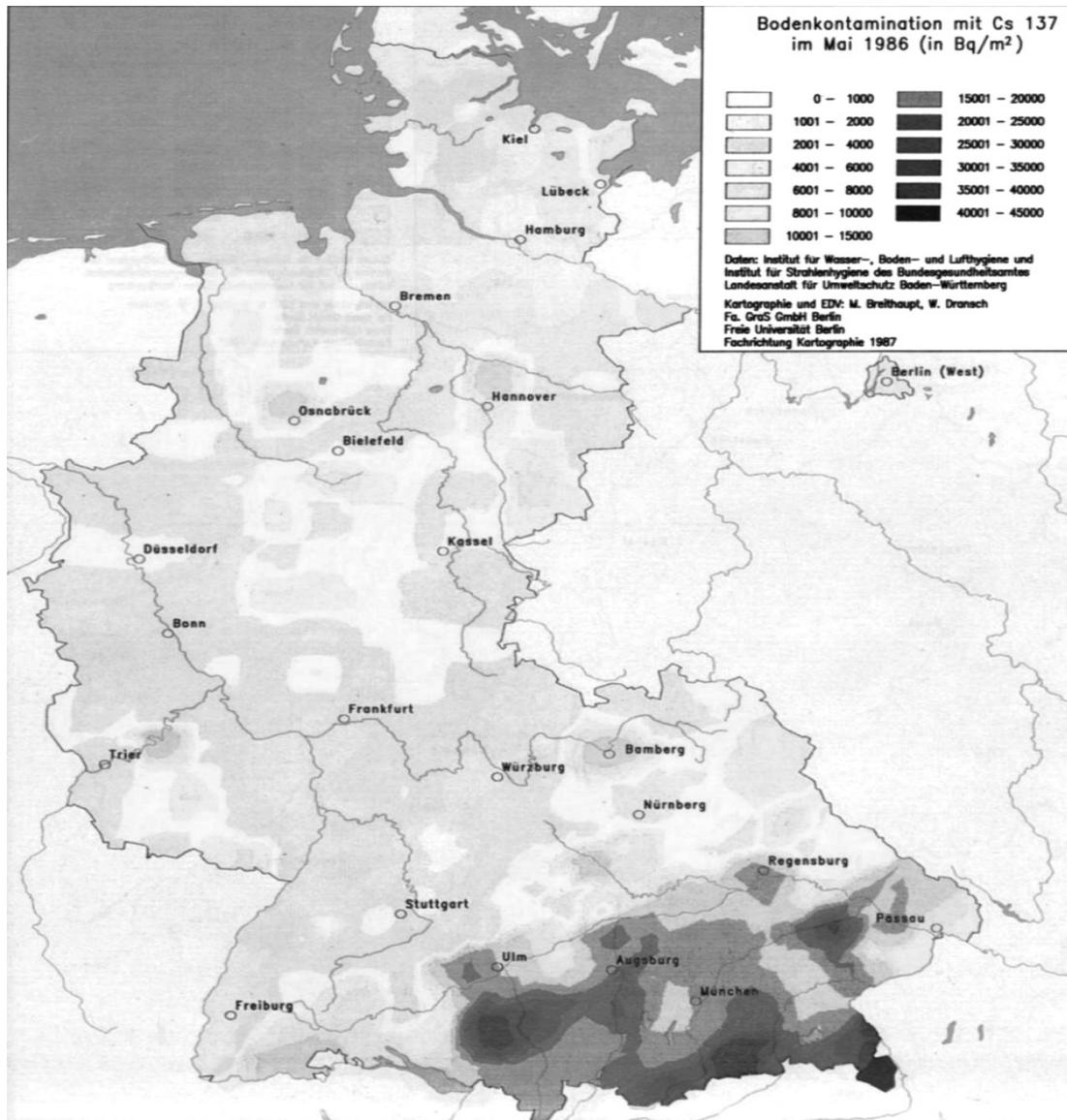


Abb. 4: Bodenkontamination mit ^{137}Cs (in Bq m⁻²) im Mai 1986 in der Bundesrepublik Deutschland (BMU 1987).

Maximale Depositionen wurden in der Region Berchtesgarden mit 44 kBq $^{137}\text{Cs m}^{-2}$ und 24 kBq $^{134}\text{Cs m}^{-2}$ ermittelt. Die Höhe der Radiocaesiumdepositionen in der Bundesrepublik korrelierte dabei gut mit den Anfang Mai 1986 gemessenen Niederschlagshöhen (BMU 1987).

Tab.1: Mittlere ^{137}Cs -Kontamination in Nord- und Südbayern, sowie ^{137}Cs -Flächenkontaminationen in den Untersuchungsgebieten (zusammengestellt aus: BStMLU 1988).

Region / Ort	Gauß-Krüger		Nutzung	Tiefe cm	^{137}Cs	
	Rechts	Hoch			Bq kg ⁻¹	Bq m ⁻²
Nordbayern ¹			Acker	0-30	21 ± 14	
			Grünland	0-10	54 ± 30	
			Wald	Aufl.	809 ± 646	
Südbayern ¹			Acker	0-30	56 ± 44	
			Grünland	0-10	226 ± 166	
			Wald	Aufl.	2451 ± 1948	
Weiden i.d. Opf.	4508	5502	Wald	+ 9,9	257	1322
			Wald	0-10	14	2413
			Wald	10-30	< NG	< NG
Manteler Forst	4500	5502	Wald	+ 7,3	1223	4872
			Wald	0-10	21	3016
			Wald	10-30	< NG	< NG
Mühlendorfer Hart	4532	5342	Wald	+6,6	1941	19048
			Wald	0-10	41	3188
			Wald	10-30	< NG	< NG
Schönramer Filz	4564	5310	Wald	0-10	1290	12935
			Wald	10-30	114	5017
Seeleiten	4564	5302	Grünland	0-30	156	62169
Untereichet	4572	5302	Acker	0-30	137	39075

< NG: kleiner Nachweisgrenze

¹ Bezugsdatum für die Aktivität: 1.8.1987, übrigen Werte: 1.5.1986

2.6 Deposition von Radiocaesium in Waldökosysteme

Die räumliche Depositionsverteilung ist neben den Niederschlägen auch von der Vegetation und Nutzung der Flächen abhängig. So konnten in Bayern in den Auflagen und Mineralböden der Waldstandorte deutlich höhere ^{137}Cs -Aktivitäten gemessen werden als in Böden unter Wiesenvegetation und unter landwirtschaftlich genutzten Flächen (BStMLU 1988) (Tab. 2).

Bunzl et al. (1989) stellten in einem Fichtenbestand eine 20 % höhere ^{137}Cs -Deposition fest als auf einem nahegelegenen Wiesenstandort und führten dies auf die erhöhte Adsorption von trocken deponierten Radionukliden durch die Vegetation zu-

rück. Ähnliche Ergebnisse lieferten Bunzl & Kracke (1988), die an Waldstandorten eine um 30 % höhere ^{137}Cs -Deposition aus dem Kernwaffenfallout feststellten als in nahegelegenen landwirtschaftlich genutzten Flächen.

Tab.2: Aktivitätskonzentrationen von ^{137}Cs (in Bq kg^{-1}) in Böden Bayerns unter unterschiedlicher Nutzung (BStMLU 1988).

	Unter Wald		Unter landwirtschaftlicher Nutzung
	Humusauflagen	Mineralboden (0-10 cm)	Mineralboden (0-30 cm)
Anzahl	431	459	642
Mittelwert	1571	100	46
Min. / Max.	87 / 10979	< NG / 3515	< NG / 475
Median	942	41	31

NG: Nachweisgrenze
Bezugsdatum: 1.5.1986

Untersuchungen von Ronneau et al. (1987) und Sombre et al. (1994) haben gezeigt, daß in belgischen Coniferenbestände 80 % der Radiocaesiumdeposition zunächst durch die Vegetation zurückgehalten wurden. Melin et al. (1994) gehen davon aus, daß in schwedischen Nadelwäldern 90 % der Radiocaesiumdeposition durch die Baum- und Krautschichtvegetation zurückgehalten wurden, während der Anteil in unbelaubten Laubwäldern bei 35 % lag.

Untersuchungen in einem bayerischen Fichtenbestand haben gezeigt, daß nur 30 % der Gesamtdeposition sofort auf den Boden deponiert wurden, während 70 % vom Kronendach zurückgehalten und erst mit einer Verzögerung von 500-600 Tagen auf den Boden verlagert wurden (Bunzl et al. 1989). Somit weist die Waldvegetation eine hohe Retentionskapazität für Radiocaesium auf (Melin et al. 1994).

Der Transfer des von der Vegetation zurückgehaltenen Radiocaesium auf den Boden erfolgt durch Stammabfluß, Laubfall und durch Auswaschung von den Vegetationsoberfläche (Schimmack et al. 1993).

Nach Strebl et al. (1999) und Baldini et al. (1987) erfolgt die Verlagerung von Radiocaesium von der Vegetation zum Boden hauptsächlich über den Laubfall. Andere Untersuchungen zeigten dagegen eine zwar kontinuierliche aber sehr geringe Verlagerung der Radiocaesiumaktivitäten durch Nadelfall (Bunzl et al. 1989). Auch Untersuchungen in niedersächsischen Buchenbeständen (Solling) zeigten, daß die Ver-

lagerung von Radiocaesium in der Reihe Bestandsniederschlag > Stammabfluß > Laubfall abnahm (Brückmann et al. 1988). Schimmack et al. (1993) stellten im Untersuchungszeitraum 1991–1992 in bayerischen Buchenbeständen eine Abnahme der Radiocaesiumzufuhr auf den Boden in der Reihe Bestandsniederschlag > Blattfall > Stammabfluß fest. Die höchsten Radiocaesiumaktivitäten im Bestandsniederschlag und Stammabfluß fielen mit den höchsten Niederschläge in den Sommermonaten zusammen. Die höhere Radiocaesiumverlagerung durch den Stammabflusses bei der Untersuchung von Brückmann et al. (1988) wird mit der zeitlichen Nähe zum Tschernobylfallout erklärt, so daß dort weniger auf der Rinde deponiertes Radiocaesium bereits durch Stammabfluß verlagert wurde (Schimmack et al. 1993).

Der jährliche Transfer von Radiocaesium von der Vegetation auf den Boden ist im wesentlichen abhängig von der Höhe der deponierten Aktivität, der Witterung und der Vegetation und liegt im Bereich von 0,5-3 % der Gesamtdeposition (Schimmack et al. 1993, Ronneau et al 1987, Rafferty et al. 2000, Strebl et al. 1999).

Untersuchungen in einem bayerischen Buchenbestand (Schimmack et al. 1993) und einem Eichenbestand in Rheinland-Pfalz (Block & Pimpel 1990) ergaben, daß etwa $100 \text{ Bq } ^{137}\text{Cs m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ von der Baumvegetation auf den Boden verlagert wird. Für einen Fichtenbestand geben Block & Pimpel (1990) eine jährliche Nachlieferung von 100 - 500 $\text{Bq } ^{137}\text{Cs m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ an. Rafferty et al (2000) konnten in einem Kiefernbestand in Irland einen Transfer von $130 \text{ Bq } ^{137}\text{Cs m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ ermitteln und Strebl et al. (1999) gehen in einem Fichtenbestand Österreichs von einem jährlichen Input allein durch Nadelfall von $212 \text{ Bq } ^{137}\text{Cs m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ aus.

Im Gegensatz zu unbewaldeten Flächen wird Radiocaesium in Wäldern nach der initialen Deposition noch über einen längeren Zeitraum durch kontaminierte Vegetationsrückstände auf den Boden deponiert, wobei die Radiocaesiumaktivitäten, allein schon aufgrund der physikalischen Halbwertszeit, kontinuierlich abnehmen. Darüber hinaus wies die räumliche Verteilung der Radiocaesiumdepositionen in Laub- und Nadelwäldern eine hohe räumliche Variabilität auf (Guillitte et al. 1990), was auf die Vielzahl der in diesen Prozess involvierten Faktoren zurückzuführen ist.

2.7 Dynamik von Radiocaesium in Böden

2.7.1 Vertikale Verteilung von Radiocaesium im Boden

In den Jahren nach dem Reaktorunfall von Tschernobyl wurden in vielen Ländern Europas zahlreiche Untersuchungen zur vertikalen Migration von Radiocaesium im Boden durchgeführt, um vor allem die Verweilzeit und Mobilität dieses Radionuklides im Wurzelraum und damit den Transfer in die Nahrungskette abschätzen zu können.

Übereinstimmend konnte von verschiedenen Autoren gezeigt werden, daß die vertikale Migration von Radiocaesium im Boden sehr gering ist und der überwiegende Teil der Gesamtaktivität in den obersten 10 cm lokalisiert ist. (u.a. Riiese et al. 1990, Beckmann & Faas 1992, Schimmack et al. 1997, Rosen et al. 1999, Hölgye & Maly 2000, Isaksson et al. 2001)

Untersuchungen an typischen Böden Nordwestdeutschlands (Giani et al. 1987) und Schwedens (Rosen et al. 1999) zeigten, daß wenige Monate nach der Deposition über 90 % der gesamten Radiocaesiumaktivität in den obersten 5 cm des Boden lokalisiert war. Barisic et al. (1999) untersuchten 50 Böden in Kroatien und konnten wenige Wochen nach der Deposition 75-90 % der gesamten Radiocaesiumaktivität in den obersten 15 cm des Bodens ermitteln, wobei die größte initiale Tiefenverlagerung in Böden mit geringer Sorptionskapazität und hoher Porosität festgestellt wurde.

Nach mehreren Jahren konnte von verschiedenen Autoren eine vertikale Verlagerung von ^{137}Cs im Boden festgestellt werden, die sich jedoch im wesentlichen auf die obersten 15 cm des Bodens beschränkte (Rosen et al. 1999, Giani & Helmers 1997). Im Vergleich zu ihren Untersuchungen 1986, konnten Giani & Helmers (1997) zehn Jahre nach der Deposition eine Abnahme der ^{137}Cs -Aktivitäten in den obersten 5 cm von 90 % auf 70 % in einem Gleysol und Histosol feststellen, während der ^{137}Cs -Anteil in einem Podsol auf 45 % sank. Rosen et al. (1999) konnten bei vergleichenden Untersuchungen zwischen 1987 und 1994 ebenfalls eine ähnlich hohe Tiefenverlagerung in Podsolen und Histosolen feststellen.

Die Migrationsgeschwindigkeit von Radiocaesium in ungestörten Bodenprofilen wird von Hölgye & Maly (2000) mit $0,2 - 1,0 \text{ cm y}^{-1}$ angegeben. Rosen et al. (1999) ermittelten für das erste Jahr nach der Deposition ähnliche Migrationsraten ($0,5 - 1,0 \text{ cm y}^{-1}$), gehen für die folgenden Jahre jedoch mit $0,2 - 0,6 \text{ cm y}^{-1}$ von geringeren Werten aus. Um genauere Kenntnisse über die ^{137}Cs -Migration über 10 Jahre nach

der Deposition zu erlangen, sollte im Rahmen dieser Arbeit die vertikale Verteilung von ^{137}Cs in Böden mit unterschiedlichen physikochemischen Eigenschaften untersucht werden.

Da das Migrationsverhalten von Radiocaesium in Böden von dessen Immobilisation durch die Bodenfestphase abhängt, soll im folgenden darauf detaillierter eingegangen werden.

2.7.2 Caesiumsorption durch Tonminerale

Im Boden wird Caesium an negativ geladenen Austauschplätzen sorbiert. Das Ausmaß und die Reversibilität der Adsorption sind von besonderer Bedeutung für die Mobilität und Bioverfügbarkeit von Radiocaesium (Livens & Loveland 1988).

Zahlreiche Untersuchungen haben übereinstimmend gezeigt, daß Caesium in Böden in hohem Maße an Tonmineralen adsorbiert wird, wobei besonders Vermiculite, Montmorillonite und randlich aufgeweitete Illite eine hohe Affinität gegenüber Caesium und anderen Kationen mit geringer Hydrationsenergie aufweisen. (Sawheney 1964, 1966, 1972, Tamura 1964, Gebhardt & Rosemann 1984, Cornell 1993, Shenber & Ericson 1993a, Hird et al. 1996).

Kationen können an drei verschiedenen Arten von Sorptionsplätzen an Tonmineralen sorbiert werden, die in der folgenden Reihe an Selektivität zunehmen (Abb. 5): a) an der äußeren Oberfläche der Tonminerale (planar sites), b) an den randlich aufgeweiteten Zwischenschichten (frayed edge sites, FES) und c) in den Zwischenschichten (Cornell 1993, de Brouwer et al. 1994). Selektive Adsorption bedeutet, daß ein Kation nicht proportional zur Konzentration in der Austauscher- oder Bodenlösung sorbiert wird, wie es bei der unspezifischen Sorption der Fall ist, sondern gegenüber anderen Kationen bevorzugt wird und nicht mehr austauschbar ist. Die hohe Selektivität der Adsorption von Kationen, wie K^+ , Li^+ , Rb^+ , Cs^+ und NH_4^+ , an randlich aufgeweiteten und aufweitbaren Tonmineralen wird darauf zurückgeführt, daß diese leicht dehydratisierbaren Kationen in die Silicatzwischenschichten diffundieren und dort stereospezifisch sorbiert werden (Sawheney 1972). Die Stereospezifität dieser Sorption ist darauf zurückzuführen, daß die relativ großen, dehydratisierten Kationen gut in die Sauerstoff-Oktaeder der Tetraederschichten passen und somit sehr nahe an die negativen Ladungen der Silicatschichten gelangen. Bei ausreichenden Konzentrationen dieser Kationen in den Zwischenschichten kontrahieren diese auf einen geringeren Basisabstand (Scheffer & Schachtschabel 1998, Sawheney 1972). Die auf

diese Weise in den Zwischenschichten fixierten Kationen sind dann nicht mehr durch Neutralsalzlösungen austauschbar. Zwischen den Fixierungspositionen nahe der kontrahierten Bereiche im inneren der Zwischenschichten und den äußeren Bereichen der aufgeweiteten Zwischenschichten gibt es vermutlich Übergänge bei denen die Alkalimetallionen und NH_4 zwar selektiv und spezifisch sorbiert, aber nicht fixiert werden (Hird et al. 1996, Sawheney 1972, Scheffer & Schachtschabel 1998, Staunton 1994).

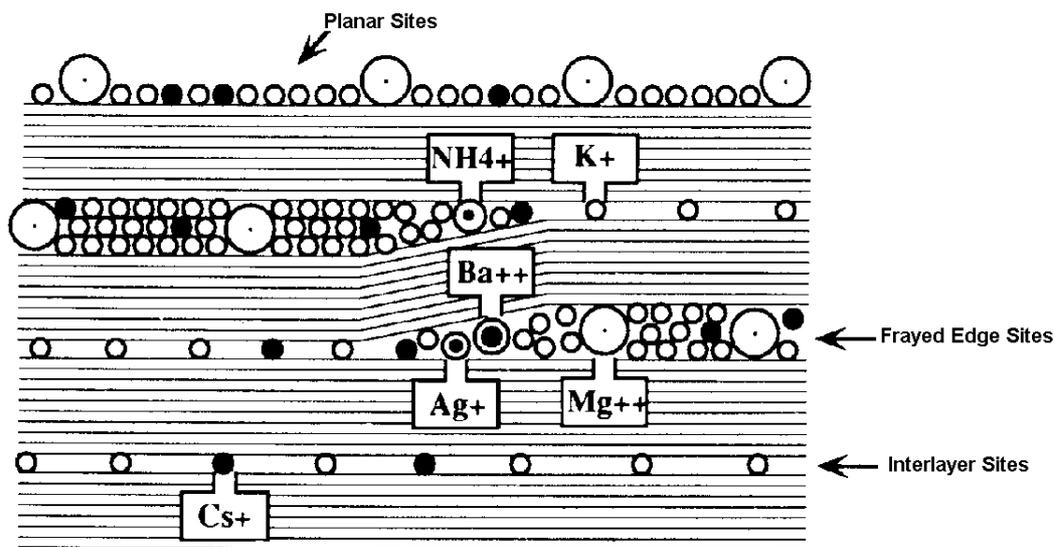


Abb. 5: Kationensorptionsplätze an randlich aufgeweiteten Illiten (nach Rich 1964, aus: deBrouwer et al. 1994).

Die Bindungsstärke von Caesium in den Silicatzwischenschichten verschiedener Tonminerale wird vor allem durch die negative Ladungsdichte und somit durch deren Kontraktionsverhalten bestimmt (Cornell 1993). Vermiculite und aufgeweitete Illite weisen eine sehr hohe negative Ladungsdichte auf und kontrahieren auf einen Basisabstand von 1,0 nm bzw. 1,08 nm (Abb. 6), wodurch Caesium sehr fest gebunden wird. Die negative Ladungsdichte von Montmorilloniten ist geringer, so daß diese lediglich auf einen Basisabstand von 1,2 nm kontrahieren und Caesium weniger fest gebunden wird. Bei geringen Caesiumkonzentrationen in der Bodenlösung nimmt die Affinität verschiedener Tonminerale zu Caesium in der Reihe Illit > Vermiculit > Montmorillonit ab (Cornell 1993). Mit zunehmenden Cs-Konzentrationen werden diese Unterschiede zunehmend geringer, da in den FES und in den Zwischenschichten die spezifischen Bindungsplätze abgesättigt werden und somit die Caesiumselektivität abnimmt (Coleman et al. 1963, Sawheney 1972). Bei hohen Cs-

1983) ausreichen, um einen Zwischenschichtkollaps und damit eine Caesiumfixierung zu induzieren. Da Kalium als schwach hydratisiertes Kation ebenfalls einen Zwischenschichtkollaps induzieren kann und in deutlich höheren Konzentrationen von 0,1 –10 mM in der Bodenlösung vorliegt (Scheffer & Schachtschabel 1998) als Caesium, gehen Hirt et al. (1996) davon aus, daß eine Cs-Fixierung nur in Gegenwart von K^+ stattfindet und somit im wesentlichen von der Caesium- und Kaliumkonzentration in der Bödenlösung abhängt.

Untersuchungen von Shenber & Ericson (1993a) und Sweek et al. (1990) haben dagegen gezeigt, daß es bereits bei K-Konzentrationen von 0,1 mM, also bei häufig vorkommenden K-Konzentrationen in der Bodenlösung, zu einer Abnahme der Cs-Sorption in Böden kommt.

Aus verschiedenen Arbeiten geht hervor, daß NH_4^+ die Cs-Sorption in größerem Maße reduziert als K^+ (Shenber & Ericson 1993a, Sweek et al. 1990, Rigol et al. 1999a, Sanchez et al. 1999). Nach Rigol et al. (1999a) weist NH_4^+ eine fünffach höhere Affinität gegenüber den spezifischen Bindungsplätzen in den FES auf als K^+ . Dagegen konnten Wauters et al. (1994) und Valcke & Cremers (1994) eine höhere Cs-Desorption mit K^+ als mit NH_4^+ erreichen. Aus anderen Arbeiten geht hervor, daß die Affinität zu den spezifischen Sorptionsplätzen für Cs höher ist als die für die Konkurrenzionen NH_4^+ und K^+ (Coleman et al. 1963, Shenber & Ericson 1993b, Valcke & Cremers 1994) und das Cs aufgrund seiner geringeren Hydrationsenergie die Silicatschichten fester zusammenhält als K^+ oder NH_4^+ (Sawheney 1972, Gebhardt & Rosemann 1984).

Auch divalente Kationen mit größer Hydrathülle beeinflussen die Cs-Fixierung und –Sorption an aufweitbaren Tonmineralen. So konnten Wauters et al. (1994) an K-belegten Illiten eine höhere Cs-Desorption feststellen als an K/Ca- und K/Mg-belegten Illiten. Während die Reduzierung der Cs-Fixierung durch K auf eine Blockierung der hochspezifischen Cs-Bindungsplätze im inneren Bereich der FES zurückgeführt werden kann, führt die Belegung mit Ca und Mg zu einer Expansion der Silicatzwischenschichten, so daß die FES vergrößert und die Diffusion von Cs in die inneren Bereiche der FES gefördert wird (Wauters et al. 1994).

Neben der Art der Tonminerale spielt offensichtlich auch deren Verwitterungsgrad eine Rolle bei der Caesiumsorption. Dumat et al. (1997) sowie Maes et al. (1998) stellten bei ihren Untersuchungen fest, daß die Caesiumsorptionskapazität in sauren, organischen Oberböden höher war als in weniger versauerten Unterböden. Da es im

Verlauf der säurebedingten Tonmineralverwitterung zu einer zunehmenden Expansion der Zwischenschichten (Austausch monovalenter durch polyvalente Kationen aus den Zwischenschichten) kommt, folgerten sie, daß mit zunehmender Verwitterung die Anzahl an zugänglichen, spezifischen Sorptionplätzen in den Zwischenschichten und damit die spezifische Caesiumsorptionskapazität zunimmt.

Einen weiteren Erklärungsansatz für die höhere Caesiumsorption in sauren Oberböden als in Unterböden lieferten Maes et al (1998). Nach ihrer Einschätzung kann es in sauren, basenarmen Böden infolge der Tonmineralverwitterung zu einer Freisetzung von Al-Hydroxiden kommen, die dann in die Silicatzwischenschichten eindringen, dort den negativen Ladungsüberschuß kompensieren und somit die spezifischen Sorptionsplätze für Caesium blockieren (Bildung von Al-Hydroxidzwischenschichten bei Vermiculiten). In humosen Oberböden können dagegen die Al-Hydroxide durch organische Verbindungen komplexiert und mobilisiert werden, wodurch deren Sorption in den Zwischenschichten verhindert wird und die spezifischen Sorptionsplätze für Caesium zugänglich bleiben (Maes et al. 1998).

Auch andere Autoren haben den Einfluß von organischen Substanzen auf die Caesiumsorption an Tonminerale untersucht, stellten jedoch eine verminderte Caesiumsorption in Gegenwart von organischen Verbindungen fest (Rigol et al. 1998, Dumat & Staunton 1999, Dumat et al. 1997, 2000). Dumat & Staunton (1999) untersuchten den Einfluß von Humin- und Fulvosäuren auf die Cs-Sorption an Tonmineralen. Da sie keine Unterschiede in der Verminderung der Caesiumsorption sowohl in Gegenwart von Huminsäuren als auch von Fulvosäuren feststellen konnten, schlossen sie einen sterischen Effekt aus. Es wird vielmehr angenommen, daß durch die Sorption der organischen Verbindungen an den äußeren Oberflächen der Tonminerale die FES elektrostatisch abgeschirmt und somit die Affinität von Caesium zu den spezifischen Bindungsstellen verändert wird (Dumat & Staunton 1999). Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch Chang et al. (1993), die den Einfluß von Huminstoffen auf die Cs-Sorption an Bentoniten untersuchten. Der Effekt der organischen Substanz auf die Cs-Sorption durch Tonminerale ist nach Dumat & Staunton (1999) aber geringer einzustufen als der Einfluß der Tonmineral- und Kationenzusammensetzung. Dies wird auch durch Ergebnisse von Staunton & Levacic (1999) bestätigt, die keine signifikanten Unterschiede in der Cs-Sorption nach der Entfernung der organischen Substanz von Böden feststellen konnten.

Nach Hird et al. (1995) können organische Verbindungen das Caesiumsorptionspotential von Tonmineralen jedoch auch erhöhen. So zeigten Untersuchungen in sauren, organischen Oberböden mit einem hohen Anteil an verwitterten Tonmineralen ein höheres Caesiumsorptionspotential als die korrespondierenden Unterböden. Dies wird nach Hird et al. (1995) auf die Sorption von organischen Verbindungen in den aufgeweiteten Silicatzwischenschichten zurückgeführt, wodurch eine Zwischenschichtkontraktion verhindert wird. Dadurch bleiben mehr selektive Sorptionsplätze in den aufgeweiteten Zwischenschichten für Caesium zugänglich als im Unterboden, wo höhere Kaliumgehalten eher einen Zwischenschichtkollaps induzieren.

Wie die bisherigen Ausführungen gezeigt haben, erfolgt die Caesiumsorption im wesentlichen selektiv in den Zwischenschichten von Tonmineralen, wobei die Art der Tonminerale sowie die Anzahl und Zugänglichkeit der spezifischen Bindungsplätze die Caesiumsorptionskapazität bestimmen. Die unspezifische Sorption an der äußeren Oberfläche der Tonminerale scheint dagegen gering zu sein, was vor allem auf die sehr geringen Caesiumkonzentrationen in der Bodenlösung, im Vergleich zu nativ vorkommenden Kationen, zurückzuführen ist.

2.7.3 Sorption und Bindung von Caesium durch die organische Substanz

In welcher Form (Sorption, Komplexierung, interzellulär gebunden) Caesium mit organischen Verbindungen assoziiert ist, ist bislang noch nicht vollständig geklärt. Für die organische Substanz wird im wesentlichen von einer unspezifischen Cs-Sorption an variablen Ladungen ausgegangen (Nishita et al. 1956, Wauters et al. 1994, Dumat & Staunton 1999), die somit von der Kationenaustauschkapazität, der Cs-Konzentration, sowie der Konzentration und Art anderen Kationen in der Bodenlösung abhängig ist. Die unspezifische Sorption ist reversibel, wenn die Caesiumkonzentration in der Bodenlösung abnimmt oder eine Desorption durch Kationen mit höherer Austauschstärke erfolgt.

Die unspezifische Bindung von Caesium an wasserlöslichen organischen Substanzen ist offenbar vom Zersetzungsgrad und dem Molekulargewicht der organischen Verbindungen abhängig. So haben die Untersuchungen von Passeck et al. (1995) und Bunzl et al. (1998b) gezeigt, daß das an gelöste organische Substanzen gebundene Caesium von schwach humifizierten Böden und Bodenhorizonten vor allem mit niedermolekularen organischen Verbindungen (< 560 Dalton) assoziiert ist. In gut humi-

fizierten Horizonten war Caesium dagegen auch mit höhermolekularen Verbindungen (1000 bis 3000 Dalton) assoziiert, wobei die Caesiumaktivitäten jedoch mit zunehmender Molekülgröße abnahmen.

Caesium ist aber auch mit höhermolekularen organischen Verbindungen, wie Fulvo- und Huminsäuren assoziiert, die nach Scheffer & Schachtschabel (1998) Molekulargewichte von 800–9000 Dalton bzw. 10000–20000 Dalton aufweisen. So untersuchten Bondar et al. (2000) ukrainische Podsole und Anmoor-Gleye und konnten höhere Caesiumanteile in der Fulvosäurefraktion feststellen als in der Huminsäurefraktion. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch Andolina & Guillitte (1990) bei ihren Untersuchungen an Auflagehorizonten belgischer Waldstandorte, wobei hervorzuheben ist, daß lediglich 10-30 % des Gesamtcaesiums an Huminstoffen gebunden war, während 70-90 % in der Ligninfraktion vorlagen. Zu abweichenden Ergebnissen kamen Lee & Lee (2000), die Böden in Zentralkorea untersuchten. Sie konnten in der Huminsäurefraktion höhere ^{137}Cs -Aktivitäten ermitteln als in der Fulvosäurefraktion, wobei der Anteil an huminstoffgebundenem ^{137}Cs bei etwa 10 % lag. Der überwiegende Teil des ^{137}Cs lag jedoch in der nichtextrahierbaren Restfraktion, hauptsächlich an Tonmineralen gebunden, vor.

Nach Passeck et al. (1995) lassen sich die folgenden drei organischen Caesiumbindungsformen unterscheiden: a) wasserextrahierbares und an wasserlösliche organische Verbindungen gebundenes Caesium, b) durch Salzlösungen extrahierbares Caesium und c) in pflanzlichen und mikrobiellen Zellstrukturen gebundenes Caesium. Bezogen auf die Auflagehorizonte von Waldböden ist Caesium in den L-Horizonten vorwiegend in pflanzlichen Zellstrukturen fixiert. Mit zunehmender mikrobieller Aktivität wird Caesium in den Of-Horizonten mobilisiert und zum Teil von Pflanzen und Mikroorganismen wieder aufgenommen. Bei zunehmender Humifizierung der organischen Substanz in den Oh-Horizonten erfolgt dann eine stärkere Sorption an höhermolekulare organische Verbindungen. Somit spielt nach Passeck et al. (1995) der Zersetzungs- und Humifizierungsgrad der organischen Substanz eine wesentliche Rolle bei der Retention von Caesium in Auflagehorizonten.

Ziechmann (1996) untersuchte die Wechselwirkung von Caesium mit natürlichen Huminstoffen und konnte aufgrund der aufgenommenen IR-Spektren eine Carboxylierung feststellen, die offensichtlich auf einer Ionenbeziehung zwischen Huminstoffen und Caesium beruht. Nach seiner Auffassung ist somit eine Caesiumfixierung durch Huminstoffe möglich.

Im Vergleich zur Caesiumsorption und -fixierung durch Tonminerale ist die Immobilisierung von Caesium durch die organische Substanz jedoch geringer. So konnten Rigol et al. (1999a) zeigen, daß die Caesiumfixierung in anmoorigen Podsolen nach Zerstörung der mineralischen Substanz durch Flußsäure (HF) nur noch sehr gering war. Ferner konnten Rigol et al. (1999b) in Moorböden höhere Anteile an austauschbaren Caesium ermitteln als in Podsolen, die aufgrund höherer Tongehalte ein höheres Caesiumfixierungspotential besitzen. Fawaris & Johanson (1995) stellten fest, daß mit zunehmenden C_{org} -Gehalten die Mobilität von Caesium zunimmt, was mit den Ergebnissen von Niesiobedzka (2000) in Einklang steht, die eine positive Korrelation der C_{org} -Gehalte mit der mobilen Caesiumfraktion beobachten konnte.

2.7.4 Einfluß der Zeit, des pH-Wertes und weiterer Faktoren auf die Caesiumsorption in Böden

Da Caesium weder hydrolysiert noch Komplexe bildet, liegt es über einen sehr weiten pH-Bereich als monovalentes Kation vor. Insofern beeinflußt der pH-Wert lediglich die Austauschereigenschaften des Sorbenten und die Ionenstärke der Austauscherauslösung (Cornell 1993). Da die Adsorption von Caesium mit einem Kationenaustausch einhergeht, folgerte Cornell (1993), daß die Caesiumadsorption im allgemeinen mit zunehmenden pH-Werten zunimmt. Diese Einschätzung wird von Oscarson et al. (1987) geteilt, die bei Sorptionsversuchen an montmorillonit- und illitreichen Tonen eine zunehmende Caesiumsorption bei steigenden pH-Werten feststellen konnten, und dies auf einen effektiven Austausch von Cs^+ durch H_3O^+ -Ionen an den Bindungsstellen der FES von Tonmineralen zurückführten. Da H_3O^+ -Ionen im Gegensatz zu Cs^+ -Ionen nicht selektiv an Tonmineralen sorbiert werden, kann sich die Cs-Desorption nur auf die wenig selektiven Sorptionplätze am äußersten Rand der FES beziehen.

Die Bedeutung von Sesquioxide bei der Caesiumsorption in Böden scheint gering zu sein. So konnten weder Catalett et al. (1998) eine Cs-Sorption an Magnetit noch Dumat et al. (1997) eine Veränderung in der Cs-Sorption von Böden nach der Entfernung von Sesquioxiden feststellen. Auch Bunzl et al. (1997,1998a), Puhakainen et al. (2001) und Forsberg et al. (2001) konnten bei Untersuchungen zur Assoziation von Radiocaesium in Böden mittels sequentieller Extraktion nur sehr geringe Caesiumanteile in der an Sesquioxide gebundenen Fraktion ermitteln. Die geringe Cs-

Sorption durch Sesquioxide kann vermutlich darauf zurückgeführt werden, daß reine Fe- und Al-Oxide einen Ladungsnullpunkt bei pH 8-9 besitzen und somit im pH-Bereich von Böden der gemäßigten Klimate überwiegend positive variable Ladungen tragen (Scheffer & Schachtschabel 1998). Im Gegensatz zu Caesium, das fast vollständig als monovalentes Kation in der Bodenlösung vorliegt, hydrolysieren viele Schwermetallkationen partiell bei schwach sauren bis neutralen pH-Werten und bilden Hydroxo-Komplexe, die dann spezifisch von Sesquioxiden sorbiert werden (Scheffer & Schachtschabel 1998). Zwar kann in Folge der spezifischen Sorption von Schwermetallen oder organischen Verbindungen der Ladungsnullpunkt der Sesquioxide sinken, doch scheint die Konkurrenz von polyvalenten, höher geladenen Kationen so groß zu sein, daß eine nennenswerte Caesiumsorption an Sesquioxiden unterbunden wird.

Auch der Zeitfaktor spielt bei der Caesiumimmobilisation in Böden eine Rolle. Vidal & Rauret (1993) untersuchten mittels sequentieller Extraktion die zeitabhängige Caesiumfixierung in Böden und gehen davon aus, daß die Caesiumfixierung in Böden mit einer hohen KAK der FES an den Tonmineralen ein sehr schnell verlaufender Prozess sein muß, da bereits ein Tag nach der Kontamination der Böden der überwiegende Teil des Radiocaesiums in der Restfraktion (persistent gebunden) vorlag.

Auch Rigol et al. (1999b) untersuchten die zeitabhängige Radiocaesiumfixierung mit verschiedenen sequentiellen Extraktionsverfahren. In den ersten 40 Tagen nach der Radiocaesiumapplikation konnten sie keine Veränderungen bei der austauschbaren Fraktion und der Restfraktion feststellen, was sie auf eine schnelle, initiale Cs-Fixierung zurückführten. In tonarmen Böden, wie Podsolen und Torfen konnte erst nach 6 Jahren eine deutliche Zunahme von Radiocaesium in der Restfraktion bei gleichzeitiger Abnahme der austauschbaren Fraktion beobachtet werden, was darauf hindeutet, daß das applizierte Radiocaesium in einem zweiten sehr langsamen Schritt fixiert wurde. Rigol et al. (1999b) folgerten, daß die Cs-Fixierung vor allem von der Caesiumsorptionskapazität der Böden abhängig ist.

Diese Befunde deuten darauf hin, daß die zeitabhängige Caesiumfixierung im Boden im wesentlichen durch den Tongehalt und die Tonmineralzusammensetzung beeinflusst wird (Shenber & Ericson 1993a, Wauters et al. 1994).

Um genauere Kenntnisse über die Assoziation von ^{137}Cs mit verschiedenen Bodenphasen zu erlangen, sollten in der vorliegenden Arbeit die ^{137}Cs -Bindungsformen näher untersucht werden. Dazu sollten zunächst sequentielle Extraktionsverfahren

hinsichtlich ihrer Selektivität und Effizienz untersucht und an Böden mit unterschiedlichen physikochemischen Eigenschaften angewendet werden. Auf die Untersuchung der sequentiellen Extraktionsverfahren wird in Kap. 6 näher eingegangen. Darüber hinaus sollte die Bioverfügbarkeit von Radiocaesium in verschiedenen Böden mittels Pflanzentests unter Laborbedingungen untersucht werden.

2.8 Radiocaesiumdynamik in den Auflagen von Waldökosystemen

Während Radiocaesium aus dem Tschernobyl-Fallout auf unbewaldeten Flächen innerhalb der ersten 10 Tage nach dem Reaktorunfall direkt auf dem Boden deponiert wurde, war die Deposition in Waldökosystemen eine grundlegend andere. Zum einen wurden infolge der Interzeption deutlich höhere Radiocaesiumaktivitäten in die Waldstandorte eingetragen und zum anderen erfolgte die Kontamination der Böden, durch Laubfall, Stammabfluß und Bestandsniederschlag, mit einer zum Teil beträchtlichen zeitlichen Verzögerung. Darüber hinaus wirkten auch die Auflagehorizonte der direkten Kontamination der darunterliegenden Böden durch den Radiocaesium-Washout entgegen.

2.8.1 Radiocaesiumstatus und –verteilung in Auflagehorizonten

In Waldökosystemen ist auch nach mehreren Jahren mit bis zu 95 % des Gesamtinventars der überwiegende Teil des auf dem Boden deponierten Radiocaesiums in den Auflagehorizonten lokalisiert (Andolina & Guillitte 1990, Block & Pimpel 1990, Tikhomirov & Shcheglov 1994, Völkel et al. 1997, Strebl et al. 1999, Rühm et al. 1996, Rafferty et al. 2000).

Die Radiocaesiumkontamination der Auflagen ist im wesentlichen von der initialen Infiltration der kontaminierten Niederschläge abhängig. Schimmack et al. (1994) untersuchten unter Laborbedingungen die Infiltration von Radiocaesium in Waldböden und stellten fest, daß bei geringeren Niederschlagsintensitäten (2 mm h^{-1}) Caesium fast vollständig von den Auflagen zurückgehalten wurde, während bei höheren Niederschlagsintensitäten (30 mm h^{-1}) 30 % der Gesamtaktivität in den Mineralböden migrierten. Auch Block & Pimpel (1990) sowie Rühm et al. (1993) konnten bei hohen Niederschlagsintensitäten eine rasche initiale Radiocaesiumverlagerung in den Mineralboden eines Fichtenbestandes nach dem Chernoyl-Fallout beobachten. Da bei geringen Niederschlagsintensitäten das Niederschlagswasser bis zum Erreichen der

Feldkapazität von den Auflagen gehalten werden kann, stellen Auflagehorizonte unter solchen Depositionsbedingungen eine effektive Senke für Radiocaesium dar (Schimmack et al. 1994).

Andolina & Guillitte (1990) stellten fest, daß der Anteil von Radiocaesium in den Auflagen mit zunehmender Mächtigkeit zunahm, während der Anteil im Mineralboden sank. Da die Wasserretention der Auflagehorizonte, neben physikochemischen Eigenschaften, wie dem Zersetzungsgrad und der Lagerungsdichte, auch von deren Mächtigkeit abhängig ist, trifft dies ebenfalls auf die Retention von mit Radiocaesium kontaminierten Niederschlägen zu.

Der langfristige Radiocaesiumstatus in den Auflagehorizonten ist abhängig von der Input-Output-Bilanz. Während der Input durch die Nachlieferung von kontaminiertem, abgestorbenen Pflanzenmaterial sowie durch die Bestandsniederschläge erfolgt, verläuft der Output über die Pflanzenaufnahme und die Auswaschung in den darunterliegenden Boden.

Die jährliche Radiocaesiumzufuhr von der Vegetation auf den Boden wird von Schimmack et al. (1993), Strebl et al. (1999) und Rafferty et al. (2000) mit $100 - 500 \text{ Bq m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ angegeben. Aufgrund von Felduntersuchungen konnten Rafferty et al. (2000) zeigen, daß sowohl die von der Vegetation in die Auflagen eingetragenen Radiocaesiumaktivitäten als auch die Auswaschungsverluste etwa $100 - 130 \text{ Bq m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ betragen und somit auf etwa ähnlichem Niveau lagen.

Verschiedene Arbeiten haben gezeigt, daß in den Auflagen die höchsten Radiocaesiumaktivitäten in den gut humifizierten Oh- und OAh-Horizonten vorlagen (Rafferty et al. 2000, Strebl et al. 1999, Rafferty et al. 2000, Thiry & Myttenaere 1993, Andolina & Guillitte 1990) und damit in der Grenzschicht zwischen Auflage und Mineralboden. Dieses Verteilungsmuster korrespondiert mit den von Strebl et al. (1999) und Rühm et al. (1996) auf der Grundlage eines 'Compartment Models' kalkulierten ökologische Halbwertszeiten (Verweildauer) für Radiocaesium in den Auflagen von Fichtenbeständen. Nach Strebl et al. (1999) nehmen die ökologischen Halbwertszeiten vom Ol/Of-Horizont zum OAh-Horizont von 4,8 auf 15,4 Jahre zu. Dies steht mit den Ergebnissen vom Rühm et al. (1996) im Einklang, die jedoch geringere ökologische Halbwertszeiten von 2,8 , 3,8 , 4,4 , und 7,7 Jahren im L-, Of-, Oh- und Ah-Horizont, resp., ermitteln konnten.

Bürmann et al. (1994) untersuchten die Radiocaesiummigration in Fichtenbeständen Baden-Württembergs und konnten in den Auflagen Migrationsraten von

0,4–1,3 cm y⁻¹ ermitteln, wobei die Migrationsgeschwindigkeit vom L- zum Oh-Horizont abnahm und im Mineralboden mit zunehmender Tiefe wieder zunahm. Zu vergleichbaren Ergebnissen kamen auch Bunzl et al. (1995), die in den Auflagen eines bayerischen Fichtenbestandes ähnliche Migrationsraten ermittelten und eine höhere Migrationsgeschwindigkeit im Mineralboden feststellen konnten.

Die im Vergleich zum Mineralboden geringeren Migrationsraten in den Auflagehorizonten stehen allerdings im Widerspruch mit zahlreichen Arbeiten, die gezeigt haben, daß die Caesiummobilität in organischen Böden mit geringen Ton- und hohen C_{org}-Gehalten höher ist als in Mineralböden (u.a. Fawaris & Johansson 1995, Niesiołowska 2000, Rigol et al. 1999a).

Da ökologische Halbwertszeiten und Migrationsraten jedoch keine Informationen über die Mechanismen des Radiocaesiumtransportes in den Auflagehorizonten liefern (Bunzl et al. 1995), soll im Folgenden auf einige wichtige Faktoren und Prozesse eingegangen werden, die das Verhalten von Radiocaesium in Auflagehorizonten beeinflussen.

2.8.2 Sorption und Wurzelaufnahme von Radiocaesium in den Auflagen

Wie die Arbeiten von Hird et al. (1995) und Shand et al. (1994) gezeigt haben, kommen auch in organischen Böden und Auflagehorizonten Illitgehalte vor, die theoretisch ausreichen würden um die Mikromengen von Radiocaesium selbst in hochkontaminierten Böden zu immobilisieren. Da es im Grenzbereich zwischen Auflagen und Mineralboden in Folge von Bioturbation zu einer Vermischung von organischen und mineralischen Bodenmaterial kommen kann, könnte die geringere Mobilität von Radiocaesium in diesem Bereich auf eine spezifische Sorption durch Tonminerale zurückgeführt werden.

Thiery et al. (2000) und Kruyts et al. (2000) untersuchten die Radiocaesiummobilisation durch Pflanzenwurzeln sowie die Transferfaktoren (Boden-Pflanze) in verschiedenen Auflagehorizonten. Dabei konnte im Oh-Horizont, der höhere C-Gehalte und geringere Vermiculitgehalte aufwies als der tiefergelegene OAh-Horizont, sowohl eine höhere Radiocaesiummobilisation in der Rhizosphäre als auch höhere Transferfaktoren ermittelt werden. Neben der Wurzelichte und -verteilung scheinen dies nach Thiery et al. (2000) die Schlüsselfaktoren für die Pflanzenverfügbarkeit von Caesium in Auflagehorizonten zu sein.

Auch die Arbeiten von Delvaux et al. (2000) an verschiedenen Böden Mitteleuropas zeigten, daß bei abnehmenden Vermiculit- und Illitgehalten und abnehmendem Caesiumsorptionspotential dieser Tonminerale die Caesiummobilisierung in der Rhizosphäre zunahm. Diese Resultate lassen darauf schließen, daß die Mobilität von Caesium in der Rhizosphäre im hohen Maße durch die spezifische Sorption von Caesium an randlich aufgeweiteten und aufweitbaren Tonmineralen vermindert wird.

Verschiedene Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß die Bioverfügbarkeit von Caesium in organischen Böden deutlich höher ist als in mineralischen Böden (Livens & Loveland 1988, van Bergeijk et al. 1992, Cremers et al. 1988, Cheshire & Shand 1991), so daß in der spezifischen Sorption von Caesium an Tonmineralen lediglich eine Ursache für die unterschiedlichen Migrationsraten in den Auflagen zu sehen ist. Da sowohl die Aufnahme durch Pflanzenwurzeln als auch die spezifische Sorption zu einer Immobilisierung von Caesium führt, stellen diese kompetitiven Prozesse effektive Senken für Radiocaesium in Böden und Auflagehorizonten dar (Delvaux et al. 2000).

Da die Tongehalte in Mineralböden höher sind als in den Auflagen lassen sich die im Vergleich zu den Auflagen höheren Migrationsraten im Mineralboden jedoch nicht mit dem Ton- und C_{org} -Gehalt erklären.

Passeck et al. (1995) gehen davon aus, daß Radiocaesium bei zunehmender Zersetzung der organischen Substanz stärker an höhermolekularen Verbindungen gebunden wird, so daß auch der Humifizierungsgrad eine wichtige Rolle bei der Radiocaesiumretention in den Auflagen spielt. Als mögliche Ursache für die geringeren Migrationsraten von Radiocaesium in den Auflagen, trotz hoher Bioverfügbarkeit, führen Bürmann et al. (1994) eine kurzfristige Immobilisierung in der Streu an, während Bunzl et al. (1995) eine Erklärung für die geringen Migrationsraten in einem kurzgeschlossenem Kreislauf von Radiocaesium im System Auflage–Pflanze und einer kurzfristigen Immobilisierung durch Mikroorganismen sehen.

2.8.3 Immobilisierung und Recycling von Radiocaesium durch Bodenorganismen

Neben den physikochemischen Eigenschaften des Boden wird das Verhalten von Nähr- und Schadelementen, besonders in den gut durchlüfteten, nährstoffreichen und humosen Oberboden- und Auflagehorizonten, in hohem Maße durch die Aktivität der Bodenmikroflora beeinflusst. Dazu gehören Bakterien, Algen und Pilze (Scheffer &

Schachtschabel 1998). Eine Reihe von Arbeiten hat gezeigt, daß besonders Pilze in der Lage sind Radiocaesium zu akkumulieren und somit im Boden zu immobilisieren (Bakken & Olsen 1990, Clint et al. 1991, Dighton & Terry 1996, Anderson et al. 1997, Entry et al. 1999).

So konnten Bakken & Olsen (1990) in Pilzen 10–150 mal höhere Radiocaesiumaktivitäten ermitteln als in Pflanzen der Krautschicht am gleichen Standort. Sie gehen davon aus, daß mindestens 10 bis 50 % der gesamten Radiocaesiumaktivität in den Auflagen durch Pilze immobilisiert wurde. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch Brückmann & Wolters (1994), die von einer Radiocaesiumimmobilisation in den Auflagehorizonten durch die Mikroflora von 1–56 % (im Mittel 13 %) ausgehen.

Dighton & Horill (1988) und Byrne (1988) konnten anhand des $^{134/137}\text{Cs}$ -Verhältnisses zeigen, daß 25-92 % bzw. 13-69 % des in Ectomykorrhizapilzen akkumulierten Radiocaesiums aus Depositionen vor dem Tschernobylfallout stammten und gehen davon aus, daß diese Pilze Radiocaesium akkumulieren und über einen längeren Zeitraum immobilisieren können.

Das Ausmaß der Radiocaesiumakkumulation ist sowohl innerhalb der gleichen Art als auch zwischen verschiedenen Arten sehr unterschiedlich (Bakken & Olsen 1990, Clint et al. 1990, Dighton & Terry 1996). Diese Unterschiede werden zum einen auf die auch innerhalb der gleichen Art stark variierende Größe der Myceloberfläche (Clint et al. 1990) und zum anderen auf die variierenden Verhältnisse in Mikronischen des Bodens (Dighton & Terry 1996) zurückgeführt. Beim Vergleich verschiedener Arten scheint darüber hinaus die unterschiedliche Caesiumaffinität der Membrantransportsysteme eine wichtige Rolle zu spielen (Bakken & Olsen 1990). Ferner konnten Dighton & Terry (1996) eine höhere Caesiumakkumulation bei saprophytisch lebenden Pilzen als bei Mykorrhizen ermitteln, so daß auch das von den Pilzen besiedelte Habitat ein wichtiger Faktor ist.

Den Mykorrhizen, einer Symbiose von Pflanzenwurzeln und Pilzen, kommt bei der Dynamik von Radiocaesium in Auflagehorizonten und Böden eine weitere Bedeutung zu. Sie liefern über ihr ausgedehntes Mycel der Pflanzenwurzel Wasser und Nährelemente und werden im Gegenzug von der Pflanze mit Kohlenstoffverbindungen (z.B. Zuckern) versorgt (Schlegel 1992). Rogers & Williams (1988) und Entry et al. (1999) berichteten von einer höheren Radiocaesiumaufnahme von Pflanzen in Gegenwart von Mykorrhizapilzen. Die Ergebnisse von Dighton & Terry (1996) zeigten zwar, daß die Radiocaesiumaufnahme durch *Festuca ovina* und *Trifolium repens*

durch Mykorrhiza leicht vermindert wurde, es aber zu einer deutlich unterschiedlichen Verteilung von Radiocaesium innerhalb der Pflanze kam. So waren die Radiocaesiumkonzentrationen bei den mit Mykorrhiza assoziierten Pflanzen im Sproß deutlich höher als in den Wurzeln. Vermutlich führt der direkte Transport von Caesium in die Pflanzenwurzel durch Ecto- und /oder Endomykorrhiza zu einer schnellen Weiterleitung im Xylem, wodurch es zu einer höheren Akkumulation im Sproß kommt und die Radiocaesiumaufnahme über die Wurzelhaare unterdrückt wird.

Bodenorganismen sind jedoch nicht nur für die Immobilisation, sondern auch für die aktive Radiocaesiumverlagerung innerhalb der Auflagen von Bedeutung. So konnten Brückmann & Wolters (1994) und Rafferty et al. (1997) eine aufwärts gerichtete Verlagerung von Caesium aus den O-Horizonten in den L-Horizont beobachten (Recycling). Da die Zunahme der Radiocaesiumaktivitäten im L-Horizont weder auf einen Konzentrierungseffekt infolge der Zersetzung der organischen Substanz noch auf den Radiocaesium-Input aus anderen Quellen zurückgeführt werden konnte, gehen Rafferty et al. (1997) davon aus, daß die aufwärts gerichtete Verlagerung durch Organismen der Mikroflora, insbesondere von Pilzen, vermittelt wird. Darüber hinaus vermuten Brückmann & Wolters (1994), daß dieser Prozess durch die Aktivität der Mesofauna (Mikro-Athropoden und Enchytraeiden) noch beschleunigt wird.

Die Dynamik von Radiocaesium in Auflagehorizonten ist somit ein sehr komplexer Prozess, der von einer Vielzahl von biotischen und abiotischen Faktoren beeinflusst wird (Abb.7).

Zur Beschreibung der Radiocaesiummigration in Böden unter Nadelwald schlagen Rafferty et al. (2000) folgendes zeitabhängiges Dreiphasenmodell vor.

Die **erste Phase** der Radiocaesiummigration, die sich über mehrere Tage bis Wochen erstreckt, wird durch die direkte Infiltration kontaminierter Niederschläge und die Auswaschungen aus dem Kronenbereich mit den Bestandsniederschlägen charakterisiert. Das auf diese Weise in gelöster Form eingetragene Radiocaesium kann sehr schnell vertikal in den Boden migrieren. Je nach Niederschlagsintensität und Mächtigkeit der Auflagen wird ein mehr oder weniger hoher Anteil der Radiocaesiumaktivität von den Auflagehorizonten zurückgehalten. In dieser Phase wirken verschiedene Prozesse, wie die Assimilation von Radiocaesium durch Pflanzen und Pilze sowie die selektive Sorption durch Tonminerale der vertikalen Radiocaesiummigration entgegen.

In der **zweiten Phase**, die sich über einen Zeitraum von 4-5 Jahren erstreckt, ist die Migrationsgeschwindigkeit deutlich verringert. Die Remobilisation und weitere vertikale Migration werden in dieser Phase im wesentlichen von der Zersetzungsrate und den Radiocaesiumaktivitäten der Streu bestimmt. Da die Zersetzungsrate in den Ol- und Of-Horizonten höher ist wird das so mobilisierte Radiocaesium im darunterliegenden Oh- oder Ah-Horizont akkumuliert. Darüber hinaus wird die Konzentrierung von Radiocaesium im Oh-Horizont durch die Nachlieferung von unkontaminierter Streu in die Ol- und Of-Horizonte noch verstärkt (Konzentrierungseffekt). Auch in dieser Phase wird die vertikale Radiocaesiummigration durch die Immobilisierung durch Pflanzen, Pilze und Bodenorganismen verlangsamt.

In der **dritten und letzten Phase** dieses Modells, in der der Hauptteil der Radiocaesiumaktivität im Oh-Horizont lokalisiert ist, wird die weitere vertikale Verlagerung sowohl durch sehr langsam verlaufende Umwandlungsprozesse im Oh-Horizont als auch durch geringe Auswaschungsverluste bestimmt. Die Dauer dieser letzten Phase, die sich vermutlich über Dekaden erstreckt, wird in erster Linie durch die Humifizierungs- und Mineralisationsgeschwindigkeit und damit von der Qualität der organischen Substanz und der Mächtigkeit des Oh-Horizontes bestimmt.

Das hier beschriebene Modell von Rafferty et al. (2000) geht von einer langsamen, kontinuierlichen Radiocaesiummigration in den Auflagen aus, die im wesentlichen durch die Zersetzungs- und Umwandlungsprozesse der organischen Substanz gesteuert wird.

Die Bioverfügbarkeit von Radiocaesium ist in den Auflagehorizonten jedoch deutlich höher als in Mineralböden (Livens & Loveland 1988, van Bergeijk et al. 1992, Cremers et al. 1988, Cheshire & Shand 1991), was sich auch in hohen Radiocaesiumaktivitäten der Krautschichtvegetation widerspiegelt (Haffelder 1995, Strebl et al. 1999).

Bunzl et al. (1995) sowie Haffelder (1995) sehen eine Erklärung für die geringen Migrationsraten aus den Auflagen in einem kurzgeschlossenen Kreislauf von Radiocaesium im System Auflage-Pflanze-Streu und einer kurzfristigen Immobilisierung durch Mikroorganismen, so daß Radiocaesium trotz seiner hohen Mobilität über einen langen Zeitraum in den Auflagehorizonten verbleibt (Haffelder 1995) und die Auflagen somit eine effektive Senke für Radiocaesium in Waldökosystemen darstellen.

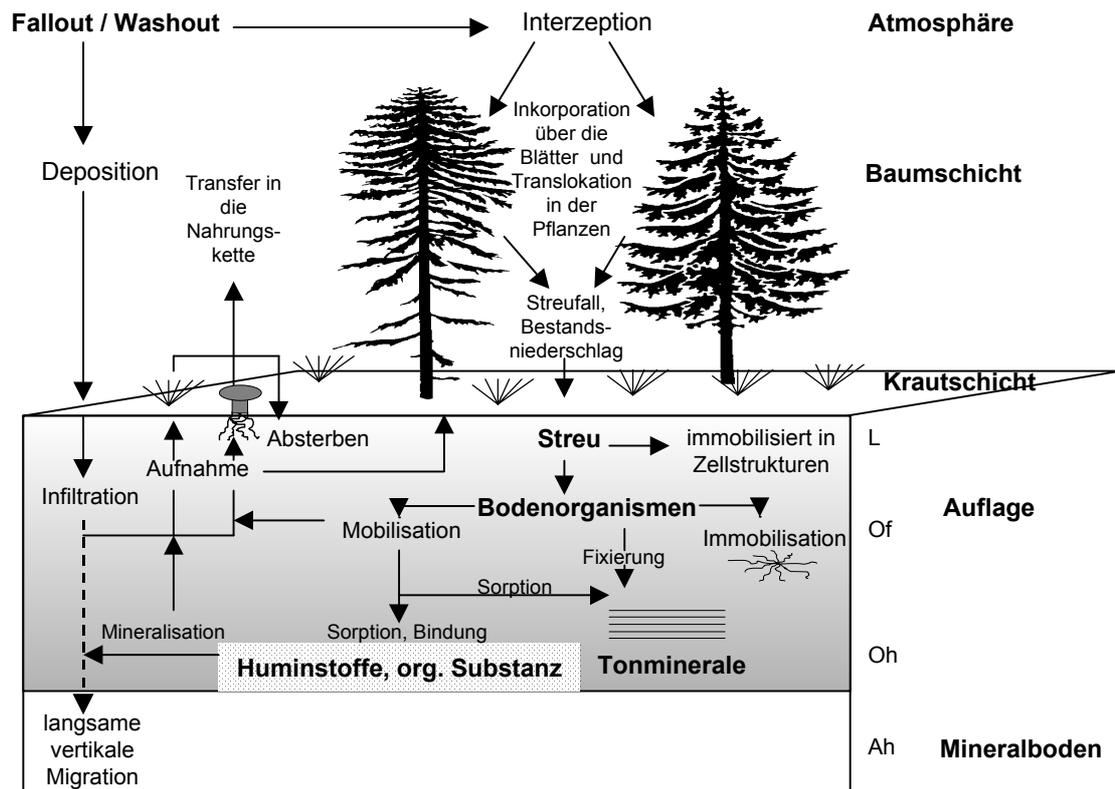


Abb. 7: Schema der Radiocaesiumdynamik in Waldökosystemen.

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß Radiocaesium in Böden in hohem Maße durch Tonminerale immobilisiert wird, was die geringe vertikale Migration erklärt. Allerdings sind die komplexen Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Tonmineralen mit organischen Verbindungen sowie der Einfluß kompetitiver Kationen auf die Radiocaesiumimmobilisation bislang nicht abschließend geklärt.

Auch die Assoziation von Radiocaesium mit organischen Verbindungen wirft offene Fragen auf. Bislang wird der organischen Substanz weitestgehend eine mobilisierende und migrationsfördernde Wirkung zugesprochen (u.a. Rigol et al. 1999a, 1999b, Fawaris & Johannson 1995, Niesiobedzka 2000). Allerdings haben Giani & Helmers (1997) und Rosen et al. (1999) in Moorböden eine ähnliche ^{137}Cs -Tiefenverteilung wie in Mineralböden festgestellt, was darauf hinweist, daß Radiocaesium auch durch die organische Substanz immobilisiert werden kann.

Zudem deuten die nach wie vor hohen ^{137}Cs -Aktivitäten in den organischen Auflagehorizonten der Waldböden und der Krautschichtvegetation (Strebl et al. 1999, Haffelder 1995) darauf hin, daß Radiocaesium möglicherweise in einem kurzgeschlossenen Kreislauf im System Auflage-Pflanze eingebunden ist, wodurch zum

einen die vertikale Migration reduziert wird und zum anderen Radiocaesium langfristig in bioverfügbarer Form in den Auflagehorizonten verbleibt.

Um diese offenen Fragen näher zu klären, wurde im Rahmen dieser Arbeit zunächst die vertikale Verteilung von ^{137}Cs in Böden mit verschiedenen physikochemischen Eigenschaften ermittelt. Ferner wurden sequentielle Extraktionsverfahren zur Erfassung der ^{137}Cs -Bindungsformen in mineralischen und organischen Böden entwickelt und optimiert und anschließend an ausgewählten Böden angewendet. Um die Frage der Bioverfügbarkeit von Radiocaesium in Abhängigkeit der physikochemischen Eigenschaften der Böden und den ^{137}Cs -Bindungsformen näher zu klären, wurde sowohl der ^{137}Cs -Transfer in die Krautschichtvegetation der Standorte untersucht als auch Pflanzentests unter Laborbedingungen durchgeführt.

3 MATERIAL UND METHODEN

3.1 Lage der Untersuchungsgebiete und Auswahl der Böden

Bei der Auswahl der zu untersuchenden Standorte wurde zum einen darauf geachtet, daß diese noch hohe Aktivitäten an ^{137}Cs aufwiesen und zum anderen Böden mit unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften zur Beprobung kamen. Die ausgewählten Flächen wurden weder landwirtschaftlich noch ackerbaulich genutzt, so daß die vertikale ^{137}Cs -Verteilung an ungestörten Bodenprofilen untersucht werden konnte.

Da infolge des Reaktorunfalls in Tschernobyl die höchsten ^{137}Cs -Aktivitäten im Süden Bayerns deponiert wurden (BMU 1987), wurden drei Standorte im Landkreis Berchtesgardener Land und zwei weitere im Landkreis Mühldorf am Inn und im Landkreis Weiden in der Oberpfalz ausgewählt (Tab. 3, Abb. 8).

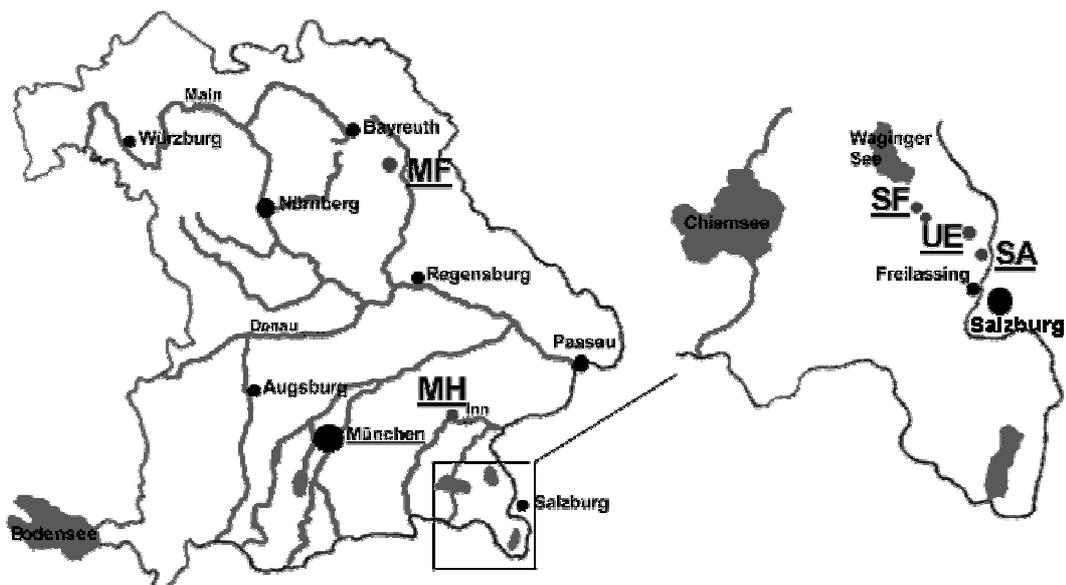


Abb. 8: Lage der Untersuchungsstandorte in Bayern. (**MF:** Manteler Forst; **MH:** Mühlendorfer Hart, **SF:** Schönramer Filz, **UE:** Untereichet, **SA:** Salzburghofer Au).

Im Manteler Forst und im Mühlendorfer Hart wurden Böden unter Nadelwald beprobt. An drei weiteren Standorten (Schönramer Filz, Untereichet, Salzburghofer Au) wurden Flächen ausgewählt, die bei vergleichbaren Bodeneigenschaften kleinräumig sowohl Nadel- bzw. Laubwald- als auch Wiesenvegetation aufwiesen,

wodurch ein Vergleich des ^{137}Cs -Verhaltens im Boden bei unterschiedlicher Vegetation möglich war.

Tab.3: Lage und Beschreibung der Untersuchungsgebiete.

Bezeichnung	Bodentyp (AG Boden, 1994)	Ort / Landkreis	Gauß-Krüger		Höhe m
			Rechts	Hoch	
MAWA	Podsol-Braunerde unter Nadelwald	Manteler Forst, bei Mantel , Ldk. Weiden i. d. Opf.	4501760	5504240	401
WAWA	Braunerde unter Nadelwald	Mühlendorfer Hart, bei Waldkraiburg , Ldk. Mühlendorf a. Inn	4532900	534292	424
PEWA	Übergangsniedermoor unter Nadelwald	Schönramer Filz, bei Petting , Ldk. Berchtesgardener Land	4563000	5307725	449
PEWI	Hochmoor unter Wiese		4564575	5306650	450
UNWA	Pseudogley-Braunerde unter Laubwald	Untereicht , Ldk. Berchtesgardener Land	4572450	5302850	418
UNWI	Braunerde unter Wiese		4572500	5302675	418
SAWA	Parabraunerde-Braunerde unter Laubwald	Salzburghofer Au , Ldk. Berchtesgardener Land	4574862	5302117	410
SAWASA	Pararendzina unter Laubwald		4574862	5302117	410
SAWI	Pararendzina unter Wiese		4574650	5302117	410

Im folgenden werden die Standorte und beprobten Bodentypen kurz beschrieben. Ferner sind die Bodenprofile im Anhang (Abb. 46-48) dargestellt.

Im Manteler Forst (**MAWA**), einem Fichten- und Kiefernbestand, der holzwirtschaftlich genutzt wird, wurde eine Podsol-Braunerde (Spodic Dystric Cambisol, nach FAO, ISSS, ISRIC (1998)) mit der Horizontabfolge Ahe/Bv/Bms/Bbms beprobt.

Im Mühlendorfer Hart (**WAWA**) wurde in einem Fichten- und Kiefernbestand eine dystrophe Braunerde (Dystric Cambisol, nach FAO, ISSS, ISRIC (1998)) mit Ah/Bv1/Bv2/BvC/C-Profil beprobt.

Im Schönramer Filz, südlich des Waginger Sees, wurden zwei Moorstandorte untersucht.

Am Standort **PEWA** wurde ein Übergangsniedermoor (Haplic Histosol, nach FAO, ISSS, ISRIC (1998)) mit einem uH/nH/Ghr/Gr-Profil unter Kiefer- Fichtenwald beprobt. Der Bestand wird nicht forstwirtschaftlich genutzt und wurde in den letzten 30 Jahren nicht gedüngt. Der Grundwasserspiegel liegt stets unter 25 cm der Geländeoberfläche (pers. Mitteilung des Revierförsters). Im Abstand von ca. 50 m um die Probenahmestelle erfolgt eine Grabenentwässerung.

Am etwa 1,5 km entfernten Standort **PEWI** wurde ein Hochmoor (Fibic Histosol, nach FAO, ISSS, ISRIC 1998) unter Wiesenvegetation beprobt. Die Horizontabfolge war hH1/hH2/hH3. Die Fläche wird als Mähweide genutzt (jährliche Mahd) und grabenentwässert.

Am Standort Untereichet wurden in einer Entfernung von ca. 50 m ein Wald- und ein Wiesenstandort beprobt.

In einen ca. 200 Jahre alten Eichenbestand (**UNWA**), der z.T. mit Ahorn und Esche durchsetzt ist, wurde eine Pseudogley-Braunerde (Hypogleyic Cambisol, nach FAO, ISSS, ISRIC (1998)) mit der Horizontabfolge Ah/Bv/Sw-Bv/Sd-Bv/C beprobt. Der Standort wird nicht forstwirtschaftlich genutzt oder bearbeitet.

In einem nahegelegenen, eingezäunten Wiesenareal (**UNWI**) wurde eine eutrophe Braunerde (Eutric Cambisol, nach FAO, ISSS, ISRIC (1998)) mit Ah/Bv1/Bhv/Bv2/C – Profil beprobt.

Die untersuchten Böden in der Salzburghofer Au sind weniger als 50 m voneinander entfernt und aus Auensedimenten der nahegelegenen Salzach entstanden. Die Böden unterliegen jedoch keiner rezenten Auendynamik.

Am Wiesenstandort (**SAWI**) wurde eine Pararendzina (Episkeletic Calcaric Regosol, nach FAO, ISSS, ISRIC (1998)) mit einem geringmächtigen eAh/eAh-C/exC – Profil ausgewählt. Der Standort wird als Mähweide genutzt.

Der nahegelegene, nicht forstwirtschaftlich genutzte Laubwald (**SAWA**, **SAWASA**) wies einen Baumbestand aus Ulmen, Eschen und Ahorn auf.

Hier wurden eine Parabraunerde-Braunerde (Hypoluvic Cambic Arenosol, nach FAO, ISSS, ISRIC (1998)) mit der Horizontfolge Ah/Al-Bv/Bt-Bv (**SAWA**) und

eine Pararendzina (Calcic Regosol, nach FAO, ISSS, ISRIC (1998)) mit Ah/Ah-elC/IIC/IIIC – Profil (**SAWASA**) beprobt.

3.2 Probenahme

Die Beprobung erfolgte jeweils auf einer Fläche von ca. 50-100 m² mit ebener Inklination und außerhalb der Kronentraufe durch Aufgraben eines Leit- und ein bis vier Begleitprofilen, an denen schicht- und horizontweise Mischproben (Gewichts- und Volumenproben) entnommen wurden.

Die bodentypologische Ansprache im Gelände erfolgte nach AG Boden (1994).

Die Beprobung der Standorte MAWA, WAWA und PEWA erfolgte Anfang August 1998, die der Standorte PEWI, UNWA, UNWI, SAWA, SAWASA und SAWI im Mai 1999.

Für die Untersuchung der ¹³⁴Cs und ¹³⁷Cs–Transferfaktoren im Isotopenlabor wurden im Mai 2000 nochmals die Auflagehorizonte und Oberböden der Standorte WAWA, PEWA, PEWI, UNWA und SAWA beprobt.

3.3 Bodenchemische und – physikalische Untersuchungen

Falls nicht anders angegeben wurden bei den folgenden Analysen drei Paralleluntersuchungen durchgeführt.

3.3.1 Bestimmung der Feldkapazität, Bodendichte, Dichte der Festsubstanz, Poren- und Substanzvolumen

Die Bestimmung der Bodendichte (D_B) und Feldkapazität (FK) der Mineralbodenhorizonte und der Torfe erfolgte gravimetrisch an Stechzylinderproben. Die Lagerungsdichte der Auflagehorizonte wurde durch volumenbezogene Wägung des gesamten beprobten Materials ermittelt. Das Porenvolumen (PV) und Substanzvolumen (SV) wurde anhand der Bodendichte (D_B) und der Dichte der Festsubstanz (D_F) errechnet. Die Dichte der Festsubstanz wurde mit Methanol ermittelt (Schlichting et al. 1994).

3.3.2 Bestimmung der pH - Werte

Die pH –Werte wurden an feldfrischem Boden elektrometrisch in H₂O (pH_{akt.}) und 0,02 M CaCl₂ – Lösung (pH_{pot.}) (m/v 1:2,5) gemessen. Für die Auflagehorizonte wurde ein Verhältnis (m/v) von 1:10 verwendet.

3.3.3 Bestimmung der aK und KAK

Die austauschbaren Kationen (aK) wurden durch dreimalige Perkolation von 10 g lutro Feinboden bei mineralischen bzw. 5 g bei organischen Horizonten mit je 25 ml 0,1 M SrCl₂-Triethanolaminlösung (pH 8,2) extrahiert. Die verwendeten Glassäulen hatten einen Durchmesser von 1,5 cm und eine Perkolationsstrecke von ~ 25 cm. Um eine gleiche Perkolationszeit zwischen den unterschiedlichen Proben zu erreichen wurden ton- und humusreiche Proben mit Quarzsand (p.a.) vermischt. Die Bestimmung der austauschbaren Kationen Na, K, Mg und Ca erfolgte am Flammen –AAS (Spectr AA 300, Fa. Varian).

Die Ermittlung der Kationenaustauschkapazität (KAK) erfolgte an den zuvor mit Sr belegten Proben nach zweimaliger Perkolation der Bodensäule mit je 25 ml H₂O und anschließender, dreimaliger Perkolation mit je 25 ml 0,1 M MgCl₂-Lösung. Die extrahierten Sr-Ionen wurden am Flammen –AAS gemessen.

3.3.4 Bestimmung des Carbonatgehaltes

Die halbquantitative Carbonatbestimmung erfolgte nach AG Boden (1994) mit der entsprechenden Kennzeichnung (c0: 0 %, c1: < 0,5 %, c2: 0,5 – 2 % Carbonat).

Die quantitative Bestimmung erfolgte gasvolumetrisch nach Scheibler (in Schlichting et al. 1995).

3.3.5 Bestimmung der Eisenoxide

Die oxalatlöslichen Eisenoxide wurden nach Tamm (1932), modifiziert nach Schwertmann (1964) (in Schlichting et al. 1995) ermittelt.

Die Bestimmung der dithionitlöslichen Eisenoxide wurde wie folgt modifiziert nach Mehra & Jackson (1960) durchgeführt.

500 mg lufttrockener Feinboden wurde mit 40 ml 0,3 M Natriumcitratlösung, pH 7,3, versetzt, maschinell geschüttelt und im Wasserbad bei 82°C für 12 Minuten vorgewärmt. 1 g Natriumdithionit wurde in 6 ml 1,25 %iger Natronlauge gelöst und zur Probe gegeben, manuell kurz geschüttelt und 15 Minuten bei 82°C erhitzt. Anschlie-

ßend wurde bei 1850 g zentrifugiert und der Überstand über Schwarzbandfilter dekantiert. Die Extraktion wurde zweimal wiederholt.

3.3.6 Bestimmung der C/N – Verhältnisse und der Glühverluste

Die C- und N-Gehalte wurden instrumentell mit einem Fisons NA 2000 N-Protein Analyzer ermittelt. Als Standard wurde DL-Methionina verwendet.

Die Bestimmung des Glühverlustes (Humusgehalt) erfolgte durch Glühen der zuvor bei 105° C getrockneten Proben bei 430° C bis zur Gewichtskonstanz (etwa 3-4 Stunden) im Muffelofen.

3.3.7 Streustofffraktionierung der Auflagehorizonte

Die Fraktionierung der Streustoffe erfolgte mit zwei Parallelen durch trockene Siebung (Maschenweite 6,3 mm, 2,0 mm und 0,63 mm). Die am Pflanzenmaterial befindliche organische und mineralische Feinsubstanz wurde manuell entfernt.

3.3.8 Bestimmung der Korngrößen

Die Korngrößenverteilung wurde an Fe-Oxid-, sowie humus- und carbonatfreier lutro Feinerde (< 2mm) mittels kombinierter Schlämm- und Sedimentationsanalyse (nach Atterberg) bestimmt (in Schlichting et al. 1995). Es wurden keine Parallelmessungen durchgeführt.

3.3.9 Phasenkontrastmikroskopische Bestimmung der Silicatanteile

Die Bestimmung der Silicatanteile erfolgte an Streupräparaten (eingebettet in Kanadabalsam, Brechungsindex 1,54) der humus-, carbonat- und sesquioxidfreien Grobschluff- und Feinsandfraktion mittels Phasenkontrastmikroskopie nach der Methode von Gebhardt et al. (1967).

Aufgrund unterschiedlicher Farbe und Lichtintensität wurden Quarz, Feldspäte, Glimmer, Schwerminerale und nicht näher bestimmbare opake Teilchen unterschieden.

3.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die qualitative und quantitative Bestimmung der Tonminerale erfolgte an lutro K- und Ca-belegten, sowie an 2 Stunden bei 550° C behandelten K-belegten Proben der Tonfraktion durch Röntgendiffraktometrie (XRD).

Für die XRD-Untersuchungen zur Entwicklung von sequentiellen Extraktionsverfahren wurden lutro Proben des gesamten Korngrößenspektrums und der Tonfraktion verwendet.

Die Kationenbelegung der Proben erfolgte durch halbstündiges Schütteln im Horizontalschüttler mit 1 M KCL bzw. 1 M CaCl₂ (m/v 1:1). Nach 10 Minuten Zentrifugation (Eppendorf-Tischzentrifuge) wurde der Überstand verworfen und die Probe mit A. dest (m/v 1:2) versetzt, per Hand kurz aufgeschüttelt und nach 1 Stunde erneut zentrifugiert. Der Überstand wurde wiederum verworfen und aus dem Pellet wurde mit A. dest eine Suspension hergestellt, die anschließend auf einen Objektträger aufgebracht wurde. Nach der Luftrocknung wurden die Proben röntgendiffraktometrisch gemessen.

Die Aufnahme der Spektren erfolgte am X-Pert Röntgendiffraktometer (Fa. Philips) mit einer Cu-Röntgenröhre bei einer Wellenlänge (K- α 1) von 0,154 nm im Winkelbereich von 0–30° 2 τ . Zur Identifizierung der Eisenoxide wurde im Winkelbereich von 0–60° 2 τ gemessen. Die Auswertung der XRD-Spektren erfolgte mittels der X-Pert Software Suite (Version 1.2 a) und Profile –Fit (Version 1.0 c) der Fa. Philips.

Da die Intensität der Röntgenreflexe der einzelnen Tonminerale, aufgrund verschiedener messtechnischer Faktoren (Mineralstruktur, geometrische Aufnahmebedingungen, Massenadsorptionskoeffizient), nicht deren quantitative Anteile widerspiegeln (Tributh & Lagaly 1991), wurden die Intensitäten mit den von Laves & Jähn (1972, in: Tributh & Lagaly 1991) angegebenen Faktoren nach folgender Formel korrigiert:

$$kI = I \cdot FWHM \cdot F$$

kI: korrigierte Intensität (counts s⁻¹)

I: Intensität (counts s⁻¹)

FWHM: Halbwertsbreite

F: (ton)mineralspezifischer Faktor

Illit: 1,0 Übergangsmminerale: 0,23

Kaolinit : 0,24 Quarz: 2,3

Die relativen prozentualen Masseanteile der jeweiligen Tonminerale wurden anschließend wie folgt berechnet:

$$\text{Illitgehalt \%} = \frac{kI (\text{Illit}) \cdot 100}{kI (\text{Illit}) + kI (\text{Kaolinit}) + kI (\text{Ü.-Minerale}) + kI (\text{Quarz})}$$

Nach Berücksichtigung der Gehalte an Humus, Carbonat und Fe-Oxiden wurden die absoluten Tonmineralgehalte berechnet.

3.5 FT-IR-Spektroskopie

Zur Untersuchung der Veränderungen der organischen Substanz im Verlauf der sequentiellen Extraktion für organische Böden wurden FT-IR-spektrometrische Messungen durchgeführt. Die festen Extraktionsrückstände wurde nach dem jeweiligen Extraktionsschritt gefriergetrocknet und pulverisiert. Anschließend wurden 1 mg der Probe mit 100 mg KBr in einem Achat-Mörser fein zermahlen und unter einem Druck von 10 t zu Pellets gepreßt. Die Aufnahme der Spektren erfolgte am Bruker Vector 22 FT-IR-Spektrometer im Wellenzahlbereich von 400-4100 cm^{-1} . Die Aufnahme und Auswertung (Bandensuche, Peakintegration) der Spektren erfolgte unter Verwendung der Software Opus (Version 3.0) der Fa. Bruker. Zur Ermittlung der korrigierten Peakhöhe wurden folgende Parameter nach Haberhauer et al. (1998) verwendet:

(Basis 1 / **Peak** / Basis 2, alle in cm^{-1})

3000/ 2920 /2800	1800/ 1730 /1700;	1800/ 1630 /1560	1560/ 1510 /1490
1490/ 1450 /1400	1400/ 1370 /1350	1350/ 1270 /1190	1190/ 1050 /900

Um die relativen Veränderungen in den FTIR-Spektren zu quantifizieren wurden die relativen Absorptionen der Mittelwerte ($n = 2$) nach Haberhauer et al. (1998) wie folgt berechnet:

$$\text{Relative Absorption (rA) \%} = \frac{\text{korrigierte Peakhöhe jedes Einzelpeaks} \cdot 100}{\Sigma \text{ alle Peakhöhen von } 2920 - 1050 \text{ cm}^{-1}}$$

3.6 Gammaspektroskopie

Boden- und Pflanzenproben sowie Extraktionsrückstände wurden zunächst bei 105° C getrocknet, feingesiebt (2 mm) bzw. gemahlen, mit chemisch reinem Quarzsand auf Dichten von 1,0, 1,35 oder 1,5 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ eingestellt und homogenisiert. Flüssige Extrakte wurden z.T. bei ~ 70-80° C eingengt.

Als Messgeometrie für die Boden- und Pflanzenproben wurden Kunststoff-Runddosen mit einem Durchmesser von 70 mm und einer Höhe von 20 mm verwendet, die auf dem Detektor plaziert wurden. Die Flüssigproben wurden in sog. 200 ml und 1000 ml Marinelli-Bechern gemessen, die durch ihre spezifische Form den zylinderförmigen Detektor umschließen.

Für die gammaspektrometrischen Messungen standen zwei Reinst-Germanium-Detektoren mit 10 cm dicker Bleiabschirmung und angeschlossenem Multi-Chanel-Analyzer (Canberra 4096 bzw. 8192 Kanäle) zur Verfügung. Die relative Nachweisempfindlichkeit der Detektoren betrug 17 % (G17) bzw. 30 % (G30). Die absolute Nachweisempfindlichkeit (Efficiency) für die verwendeten Meßgeometrien und Detektoren zur Aktivitätsbestimmung von ^{137}Cs sind in Tab. 4 aufgeführt.

Tab.4: Efficiency für die verwendeten Meßgeometrien und Detektoren.

Meßgeometrie	Dichte g cm ⁻³	^{137}Cs Efficiency %	
		G 17	G 30
Runddose (70x20) mm	1,0	1,28 ± 0,03	2,18 ± 0,06
Runddose (70x20) mm	1,35	--	2,02 ± 0,06
Runddose (70x20) mm	1,5	1,24 ± 0,03	2,06 ± 0,06
Marinellibecher 200 ml	1,0	1,24 ± 0,03	2,22 ± 0,06
Marinellibecher 1000 ml	1,0	0,68 ± 0,02	1,26 ± 0,03
Marinellibecher 1000 ml	1,35	--	1,27 ± 0,03

Für die Efficiency-Kalibrierung wurden Mischnuklidlösungen der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB), Braunschweig verwendet.

Die Messzeit wurde so gewählt, daß der 1σ - Fehler der nuklidspezifischen Aktivität weniger als 10 % betrug, maximal jedoch 72 Stunden.

Die Auswertung der Gammaspektren erfolgt auf der Grundlage einer Software der AG Physikalische Umweltanalytik am Fachbereich Physik der Universität Oldenburg. Diese Software verwendet Elemente der Accuspec / ASAP-Software der Fa. Camberra.

3.7 Untersuchungen an Pflanzenmaterial

3.7.1 Ermittlung von in vitro $^{134/137}\text{Cs}$ -Transferfaktoren im System Boden-Pflanze

Zur Ermittlung der $^{134/137}\text{Cs}$ -Transferfaktoren wurden im Isotopenlabor der Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg Pflanzentest durchgeführt.

Dazu wurde feldfrischer Oberboden (0-4 cm Tiefe) bzw. Auflagematerial der Standorte WAWA, PEWA, PEWI, UNWA und SAWI in Kunststoff - Pflanzschalen (29 x 20 x 4,5 cm (L x B x T)) überführt und mit 3615 Bq ^{134}Cs kg⁻¹ T.S. durch aufgießen einer wässrigen Lösung kontaminiert. Zur gleichmäßigen Verteilung des ^{134}Cs wurde der Boden und die Radionuklidlösung mit einem Spatel intensiv miteinander ver-

mischt. Zur Gleichgewichtseinstellung blieben die kontaminierten Ansätze 2 Wochen bei etwa 20° C stehen und wurden in dieser Zeit stets mit Leitungswasser feucht gehalten.

Als Testpflanzen wurden die Grasarten *Lolium multiflorum* (Italienisches Raigras) und *Deschampsia flexuosa* (Drahtschmiele) ausgewählt, die aufgrund ihrer Verbreitung und Standortansprüche als geeignet erschienen. Während *Lolium multiflorum* als Futterpflanze genutzt wird und vor allem auf nährstoff- und basenreichen Lehm- und Tonböden vorkommt, ist *Deschampsia flexuosa* auf sauren Waldböden mit sandig bis lehmiger Textur, in Rohhumusauflagen sowie Mooren weit verbreitet (Klapp et al. 1990, Hubbard 1985).

Pro Substrat und Testpflanze wurden je zwei Ansätze vorbereitet. Für die Ansätze mit *Deschampsia flexuosa* wurden 5 g Saatgut, für die mit *Lolium multiflorum* 20 g Saatgut pro Pflanzschale gleichmäßig ausgebracht. Die Pflanzschalen waren somit zu ca. 80 % mit Saatgut bedeckt. Anschließend wurden die Pflanzschalen randomisiert im Labor aufgestellt (Abb. 9), täglich gegossen und für 12 Stunden pro Tag durch eine Pflanzenlampe (Phillips MGR 102-400) beleuchtet.

	WAWA Oh-Of Des I	SAWA 0-4 cm Des I	PEWI 0-4 cm Des I	UNWA 0-4 cm Des II	SAWA 0-4 cm Lol II	
	PEWA Oh-Of Des I	WAWA 0-4 cm Lol II	PEWA Oh-Of Des II	PEWA 0-4 cm Des II	WAWA 0-4 cm Des II	
PEWA Oh-Of Lol I	WAWA Oh-Of Lol II	PEWA 0-4 cm Lol II	PEWI 0-4 cm Lol I	WAWA 0-4 cm Lol I	PEWA Oh-Of Lol II	UNWA 0-4 cm Des I
UNWA 0-4 cm Lol II	SAWA 0-4 cm Des I	UNWA 0-4 cm Lol I	WAWA Oh-Of Des II	PEWA 0-4 cm Des I	SAWA 0-4 cm Des II	PEWI 0-4 cm Lol II
	WAWA Oh-Of Lol I	SAWA 0-4 cm Lol I	PEWA 0-4 cm Lol I	PEWI 0-4 cm Des II		

Abb. 9: Randomisierte Aufstellung der Pflanzschalen im Isotopenlabor. (**Lol** = *Lolium multiflorum*, **Des** = *Deschampsia flexuosa*).

Nach zwei Wochen wurden die oberirdischen Pflanzenteile von *Lolium multiflorum* das erste Mal geerntet. Nach weiteren vier Wochen wurden sowohl die Ansätze mit *Lolium multiflorum* als auch die mit *Deschampsia flexuosa* geerntet, bei 105° C getrocknet, zerkleinert und für die gammaspektrometrische Messung mit Quarzsand auf eine definierte Dichte eingestellt und homogenisiert.

Das Bodenmaterial wurde luftgetrocknet, gemörsert und auf 2 mm gesiebt. Für die gammaspektrometrische Messung der $^{134/137}\text{Cs}$ -Gesamtaktivität wurde ein Teil des Bodenmaterial bei 105° C getrocknet und ebenfalls mit Quarzsand homogenisiert.

Zur Ermittlung des austauschbaren Radiocaesiums wurde lutro Feinboden 1 Stunde bei 20° C mit 1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (pH 8,2) (m/v 1:10), im Überkopfschüttler geschüttelt, anschließend bei 2200 g zentrifugiert und über Blaubandfilter filtriert. Das Filtrat wurde anschließend gammaspektrometrisch gemessen. Die Bestimmung der Radiocaesiumaktivitäten in den Pflanzen, im Boden und in den Extrakten erfolgte durch zwei Parallelmessungen.

3.7.2 Ermittlung von in situ ^{137}Cs -Transferfaktoren im System Boden-Krautschichtvegetation

Zur Ermittlung der Transferfaktoren wurden bei der Probenahme im Mai 2000 die oberirdischen Teile der dominierenden Pflanzenarten an den jeweiligen Standorten gesammelt. Zur weiteren Analytik wurden die Pflanzen bei 105° C getrocknet, feingemahlen und homogenisiert. Die Bestimmung der ^{137}Cs -Aktivitäten erfolgte gammaspektrometrisch (siehe Kap. 3.6) durch zwei Parallelmessungen.

3.7.3 Gesamt-Kaliumgehalte in der Krautschichtvegetation

4-7 mg, bei 105° C getrocknetes und feingemalenes Pflanzenmaterial wurde in Eppendorf-Caps eingewogen, mit 75 µl konz. HNO_3 versetzt und 6 Stunden bei 96° C im Aufschlußblock (Fa. Berghof) aufgeschlossen. Nach dem Abkühlen wurden 25 µl H_2O_2 zugegeben und für weitere 2 Stunden bei 56° C aufgeschlossen. Anschließend wurde mit A. dest auf 1000 µl aufgefüllt. Die Kaliumgehalte der Extrakte wurden am Flammen-AAS gemessen. Die Analysen wurden in zwei Parallelen durchgeführt.

3.8 Auswertung und statistische Methoden

Die statistische Auswertung der Daten erfolgte mit dem Microsoft-Excel Add-In WINSTAT. Die Ergebnisse wurden, sofern es sich nicht um Einzelmessungen handelte, als arithmetischer Mittelwert \pm Standardabweichung angegeben. Die

Signifikanz der Differenzen von Mittelwerten wurde mit dem t-Test ermittelt. Ferner wurden Rangkorrelationsanalysen nach Spearman durchgeführt und die Irrtumswahrscheinlichkeit α anhand der Zufallshöchstwerte (Precht 1987) ermittelt.

3.9 Chemikalien

Für die Charakterisierung der bodenchemischen Eigenschaften und die Entwicklung der sequentiellen Extraktionsverfahren (Kap. 6) wurden Chemikalien des Reinheitsgrades „p.a.“ eingesetzt. Bei der Anwendung der sequentiellen Extraktionsverfahren wurden Chemikalien des Reinheitsgrades „reinst“ oder „chemisch rein“ eingesetzt. Die in der Gammaspektroskopie verwendeten Kalibrierplättchen wurden von der Fa. Amersham-Buchler (Braunschweig) bezogen. Die für die Pflanzentests verwendete ^{134}Cs Nuklidlösung wurde von der Fa. AEA Technology (Braunschweig) bezogen.

4 PHYSIKOCHEMISCHE EIGENSCHAFTEN DER UNTERSUCHTEN BÖDEN

4.1 Standort Manteler Forst: Podsol-Braunerde unter Wald

Die am Standort **MAWA** beprobte **Podsol-Braunerde** unter Kiefern-Fichten – Mischwald wies eine Rohhumusaufgabe aus einem 5 cm mächtigen L-Horizont über einem 8 cm mächtigen Oh-Of-Horizont auf (Tab. 5). Auffallend sind die extrem weiten C/N-Verhältnisse von 60 im Oh-Of- und Ahe-Horizont, die sich nicht mit den standortspezifischen Faktoren erklären lassen. Nach Scheffer & Schachtschabel (1998) liegen die C/N-Verhältnisse von Rohhumus im Bereich von 20-40.

Tab.5: Bodenkundliche Kenndaten der Podsol-Braunerde (MAWA).

Horizont	Tiefe	FK		D _B			D _F			SV	PV	
	cm	%		g cm ⁻³			g cm ⁻³			%	%	
L	+ 13	n.b.		n.b.			n.b.			n.b.	n.b.	
Oh-Of	+ 8	n.b.		n.b.			n.b.			n.b.	n.b.	
Ahe	17	44,2 ± 4,5		0,90 ± 0,1			2,40 ± 0,0			38,4	61,6	
Bv	50	36,2 ± 4,0		1,40 ± 0,1			2,60 ± 0,1			54,5	45,5	
Bms	80	32,4 ± 7,2		1,50 ± 0,1			2,60 ± 0,0			60,6	39,4	
Bbms-Bv	> 80	n.b.		n.b.			n.b.			n.b.	n.b.	
	gS	mS	fS	ΣS	gU	m+f U	Σ U	Σ T	ΣS_{abs}	ΣU_{abs}	ΣT_{abs}	Boden-
	%	%	%	%	%	%	%	%	%*	%*	%*	art
L	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Oh-Of	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Ahe	23,8	36,9	20,7	81,3	5,5	8,4	13,9	4,8	76,0	12,9	4,5	Su 2
Bv	32,3	33,6	21,0	87,0	4,4	5,4	9,8	3,2	85,6	9,6	3,2	Su 2
Bms	18,3	37,2	19,8	75,3	4,5	5,7	10,2	14,5	74,2	10,0	14,3	Sl 2
Bbms-Bv	9,9	50,6	33,7	94,1	2,3	1,2	3,5	2,3	93,5	3,5	2,3	Ss
	pH		Humus		C/N	CO₃	Fe_d	Fe_{ox}				
	[H ₂ O]	[CaCl ₂]	%			%	mg g ⁻¹	mg · g ⁻¹				
L	4,6	3,9	92,2 ± 0,7		45,8	n.b.	n.b.	n.b.				
Oh-Of	4,1	3,3	73,5 ± 1,4		60,9	n.b.	n.b.	n.b.				
Ahe	4,4	3,6	6,2 ± 0,2		59,7	c 0	4,2 ± 0,2	2,4 ± 0,2				
Bv	4,6	3,9	1,3 ± 0,1		n.n.	c 0	2,8 ± 0,2	0,7 ± 0,0				
Bms	4,4	3,8	1,3 ± 0,1		n.n.	c 0	1,3 ± 0,1	0,1 ± 0,0				
Bbms-Bv	4,9	4,0	0,3 ± 0,1		n.n.	c 0	3,4 ± 0,1	0,3 ± 0,0				
	Na	K	Mg	Ca		aK	KAK					
	mmol _c kg ⁻¹											
L	3,0 ± 0,1	13,9 ± 0,4	27,5 ± 0,8	116,1 ± 3,0		160,5	861,4 ± 35,9					
Oh-Of	3,5 ± 1,3	8,4 ± 0,2	73,2 ± 1,0	144,2 ± 0,7		229,3	809,6 ± 9,2					
Ahe	3,5 ± 0,0	0,7 ± 0,0	2,1 ± 0,1	2,1 ± 0,1		8,3	210,9 ± 5,9					
Bv	3,0 ± 0,2	0,4 ± 0,0	0,6 ± 0,0	0,2 ± 0,0		4,2	82,8 ± 3,3					
Bms	3,1 ± 0,1	1,2 ± 0,0	0,4 ± 0,0	0,3 ± 0,0		5,1	76,3 ± 1,6					
Bbms-Bv	3,2 ± 0,2	0,4 ± 0,0	0,4 ± 0,0	0,1 ± 0,0		4,2	50,9 ± 0,2					

* bezogen auf den Gesamtboden, incl. org. Substanz, Carbonaten und Sequioxiden (± s.d.)

Die Podsol-Braunerde wies mit 3,2 bis 4,5 % die geringsten Tongehalte und mit 81-87 % die höchsten Sandanteile in den obersten 50 cm aller untersuchten Mineralböden auf. Die Bodenart des Ahe- und Bv-Horizontes war schwach schluffiger Sand.

Außerdem wurden hier die geringsten Fe_d -Gehalte der untersuchten Mineralböden ermittelt, obwohl im Unterboden (Bms-, Bbms-Horizont) Bänder aus konkregierten Sesquioxiden auftraten.

Die Bodenreaktion war mit pH-Werten von 3,3 bis 4,0 im gesamten Profil sehr stark sauer. Die Basensättigung war mit 3,8 – 5,0 % sehr gering.

Die Podsol-Braunerde an diesem Standort stellt somit einen sandigen, nährstoffarmen und sehr stark versauerten Waldboden dar.

4.2 Standort Mühlendorfer Hart: Dystrophe Braunerde unter Wald

Im Mühlendorfer Hart, nahe der Stadt Waldkraiburg am Inn wurde eine dystrophe **Braunerde** unter Kiefern-Fichten-Mischwald (**WAWA**) beprobt.

Die Humusaufgabe bestand aus einem 3 cm mächtigen Oh-Of-Horizont, der ein C/N-Verhältnis von 26 und einen pH-Wert von 3,2 aufwies (Tab. 6). Die Humusform war rohhumusartiger Moder.

Der Mineralboden wies bei Tongehalten von 14 bis 19 % und Schluffgehalten von 66,6 bis 61,2 % im Ah und Bv-Horizont das größte Porenvolumen der untersuchten Mineralböden auf. Die Humusgehalte des Ah- und Bv1- Horizontes betragen 19,6 und 4,0 %, die KAK dieser Horizonte lag im Bereich von 380 und 141 $mmol_c\ kg^{-1}$.

Im Vergleich zur Podsol-Braunerde (MAWA) konnten hier höhere Ton-, Schluff- und Humusgehalte sowie leicht höhere pH-Werte, die im sehr stark bis stark sauerem Bereich lagen, ermittelt werden. Dennoch wies die dystrophe Braunerde an diesem Standort die geringste Basensättigung mit 3,8 und 2,2 % im Ah- bzw. Bv-Horizont aller untersuchten Böden auf.

Tab.6: Bodenkundliche Kenndaten der dystrophen Braunerde (WAWA).

Horizont	Tiefe cm	FK %	D_B $g\ cm^{-3}$			D_F $g\ cm^{-3}$			SV %	PV %		
Oh-Of	+ 3	n.b.	n.b.			n.b.			n.b.	n.b.		
Ah	8	61,3 ± 4,9	0,60 ± 0,1			2,30 ± 0,1			24,1	75,9		
Bv 1	45	56,5 ± 4,9	0,90 ± 0,1			2,80 ± 0,0			34,0	66,0		
Bv 2	76	n.b.	n.b.			n.b.			n.b.	n.b.		
Bv -C	90	n.b.	n.b.			n.b.			n.b.	n.b.		
II C	98	n.b.	n.b.			n.b.			n.b.	n.b.		
III C	>98	n.b.	n.b.			n.b.			n.b.	n.b.		
	gS	mS	fS	ΣS	gU	m+f U	Σ U	Σ T	ΣS _{abs}	ΣU _{abs}	ΣT _{abs}	Boden-
	%	%	%	%	%	%	%	%	%*	%*	%*	art
Oh-Of	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Ah	5,4	7,6	6,2	19,3	33,3	33,3	66,6	14,1	15,3	52,9	11,2	Ut 3
Bv 1	5,8	8,1	6,3	20,2	32,6	28,6	61,2	18,6	19,1	58,1	17,7	Lu
Bv 2	12,9	28,1	18,9	60,0	12,7	11,6	24,2	15,8	57,2	23,1	15,1	Sl 4
Bv -C	37,3	29,5	12,0	78,8	4,6	6,3	10,9	10,2	74,9	10,4	9,7	Sl 3
II C	34,4	37,3	10,8	82,6	6,5	7,2	13,7	3,8	n.b.	n.b.	n.b.	Su 2
III C	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	pH		Humus		C/N	CO ₃	Fe _d	Fe _{ox}				
	[H ₂ O]	[CaCl ₂]	%			%	mg g ⁻¹	mg g ⁻¹				
Oh-Of	4,0	3,2	88,9 ± 1,1		26,1	n.b.	n.b.	n.b.				
Ah	4,1	3,1	19,6 ± 0,4		18,4	c 0	9,0 ± 0,3	5,4 ± 0,2				
Bv 1	4,4	4,0	4,0 ± 0,1		n.b.	c 0	11,4 ± 0,3	3,4 ± 0,0				
Bv 2	5,2	4,2	3,0 ± 0,0		n.b.	c 1	14,8 ± 0,8	2,2 ± 0,0				
Bv -C	8,1	7,1	3,4 ± 0,3		n.b.	c 1	10,7 ± 0,1	2,2 ± 0,1				
II C	n.b.	n.b.	n.b.		n.b.	11,1	n.b.	n.b.				
III C	n.b.	n.b.	n.b.		n.b.	n.b.	n.b.	n.b.				
	Na	K	Mg		Ca	Σ aK	KAK					
	mmol _c kg ⁻¹											
Oh-Of	2,4 ± 0,3	9,1 ± 0,1	25,1 ± 0,7		84,1 ± 0,4	120,7	745,2 ± 11,6					
Ah	3,4 ± 0,3	1,4 ± 0,1	3,8 ± 0,0		5,9 ± 0,4	14,4	379,9 ± 6,8					
Bv 1	2,0 ± 0,0	0,1 ± 0,0	0,6 ± 0,0		0,4 ± 0,0	3,1	141,1 ± 1,8					
Bv 2	2,6 ± 0,2	0,4 ± 0,0	14,6 ± 0,4		16,3 ± 0,3	33,9	187,2 ± 2,5					
Bv -C	2,8 ± 0,1	0,8 ± 0,0	17,5 ± 1,2		43,8 ± 4,4	64,8	118,1 ± 0,7					
II C	n.b.	n.b.	n.b.		n.b.	n.b.	n.b.					
III C	n.b.	n.b.	n.b.		n.b.	n.b.	n.b.					

4.3 Standort Schönramer Filz: Übergangsniedermoor unter Wald und Hochmoor unter Wiese

Die Auflage des Übergangsniedermoors (PEWA) bestand aus einem 5 cm mächtigen L-Horizontes über einem 3 cm mächtigen Oh-Of-Horizont (Tab. 7). Die Humusform war rohhumusartiger Moder und wies C/N-Verhältnisse von 19 bis 21 auf. Im Torfkörper lagen die C/N-Verhältnisse im Bereich von 26-27. Sowohl in den Auflagehorizonten als auch bis 40 cm Tiefe im Torfkörper konnte eine sehr stark

saure bis stark saure Bodenreaktion festgestellt werden. In einer Tiefe von über 70 cm (nH-Horizont) lagen die pH-Werte mit 6,0–6,8 im schwach saurem Bereich. Das Übergangsniedermoor zeigte mit Werten bis zu 1500 mmol_c kg⁻¹ im uH-Horizont die höchste KAK aller untersuchten Böden. Bei einem Anteil von 6,6 % mineralischer Substanz und einem absoluten Tongehalt von lediglich 1,6 % ist die KAK vor allem auf variable Ladungen der organischen Substanz zurückzuführen.

Tab.7: Bodenkundliche Kenndaten des Übergangsniedermoors (PEWA).

Horizont	Tiefe	FK		D _B			D _F		SV	PV			
	cm	%		g cm ⁻³			g cm ⁻³		%	%			
L	+ 5	n.b.		n.b.			n.b.		n.b.	n.b.			
Oh-Of	+ 3	n.b.		n.b.			n.b.		n.b.	n.b.			
uH	40	87,94 ± 3,4		0,13 ± 0,0			1,49 ± 0,0		8,4	91,5			
nH	70	n.b.		n.b.			n.b.		n.b.	n.b.			
Ghr	90	n.b.		n.b.			n.b.		n.b.	n.b.			
Gr	< 90	n.b.		n.b.			n.b.		n.b.	n.b.			
		gS	mS	fS	ΣS	gU	m+f U	Σ U	Σ T	ΣS_{abs}	ΣU_{abs}	ΣT_{abs}	Boden-
		%	%	%	%	%	%	%	%	%*	%*	%*	art
L		n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Oh-Of		n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
uH		1,2	3,9	5,7	10,8	8,6	56,3	64,9	24,3	0,7	4,3	1,6	Lu
nH		0,3	1,1	3,0	4,4	3,5	51,2	54,7	40,9	0,3	3,4	2,5	Tu 3
Ghr		0,2	3,2	10,0	13,5	26,8	37,3	64,1	22,4	12,1	57,8	20,2	Lu
Gr		0,8	3,4	10,4	14,6	29,8	32,0	61,8	23,7	13,7	58,0	22,2	Lu
		pH		Humus		C/N	CO₃	Fe_d	Fe_{ox}				
		[H ₂ O]	[CaCl ₂]	%			%	mg g ⁻¹	mg g ⁻¹				
L		5,0	4,2	97,4 ± 0,4		19,1	n.b.	n.b.	n.b.				
Oh-Of		3,9	3,1	96,3 ± 0,9		20,6	n.b.	n.b.	n.b.				
uH		4,0	3,0	93,0 ± 0,4		25,7	c 0	3,5 ± 0,0	1,7 ± 0,0				
nH		6,8	6,0	93,4 ± 1,0		27,0	c 0	3,9 ± 0,1	4,2 ± 0,2				
Ghr		7,4	6,6	9,5 ± 0,0		14,9	c 1	1,3 ± 0,1	0,6 ± 0,0				
Gr		7,5	6,8	5,7 ± 0,0		n.b.	c 1	3,1 ± 0,1	0,8 ± 0,0				
		Na	K	Mg	Ca	Σ aK	KAK						
		mmol _c kg ⁻¹											
L		1,1 ± 0,0	15,0 ± 0,2	42,0 ± 1,2	222,9 ± 6,0	281,0	478,8 ± 6,0						
Oh-Of		1,0 ± 0,0	5,5 ± 0,1	25,3 ± 1,1	174,3 ± 4,2	206,2	662,3 ± 4,8						
uH		2,2 ± 0,0	1,3 ± 0,0	47,1 ± 1,1	319,4 ± 4,6	370,1	1507,8 ± 41,3						
nH		0,0 ± 0,0	0,1 ± 0,0	97,6 ± 0,1	618,8 ± 18,3	716,5	1130,7 ± 104,6						
Ghr		0,7 ± 0,0	0,0 ± 0,0	23,8 ± 0,5	174,4 ± 4,6	198,9	283,1 ± 4,3						
Gr		0,4 ± 0,0	0,3 ± 0,0	21,5 ± 0,2	114,6 ± 2,0	13,8	141,9 ± 3,2						

Im Gegensatz zum Übergangsniedermoor (PEWA) wurde im Torfkörper des **Hochmoors (PEWI)** ein deutlich höherer Anteil an mineralischer Substanz von 18-21 % ermittelt (Tab. 8). Der absolute Tongehalt betrug hier 2,2 und 6,4 %, der absolute

Schluffgehalt 13,3 und 4,5 % im hH1- und hH2- Horizont, resp.. Neben den variablen Ladungen der organischen Substanz könnten hier auch Sorbenten mit permanenten Ladungen oder spezifische Sorptionsmechanismen eine Rolle beim Kationenaustausch spielen.

Während die KAK mit Werten im Bereich von 663-960 mmol_c kg⁻¹ geringer war als im Übergangsniedermoor, konnten im Hochmoor weitere C/N –Verhältnisse von 30-48 ermittelt werden.

Tab.8: Bodenkundliche Kenndaten des Hochmoores (PEWI).

Horizont	Tiefe	FK				D _B			D _F			SV	PV
	cm	%				g cm ⁻³			g cm ⁻³			%	%
hH 1	25	88,6 ± 2,2				0,10 ± 0,0			1,43 ± 0,0			10,3	89,6
hH 2	60	88,4 ± 0,7				0,10 ± 0,0			1,44 ± 0,0			7,3	92,7
hH 3	>60	91,8 ± 1,1				0,10 ± 0,0			1,36 ± 0,0			7,1	92,9
	gS	mS	fS	ΣS	gU	m+f U	Σ U	Σ T	ΣS_{abs}	ΣU_{abs}	ΣT_{abs}	Boden-	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%*	%*	%*	art	
hH 1	1,9	4,1	20,1	26,1	20,2	43,0	63,2	10,7	5,5	13,3	2,2	Uls	
hH 2	4,7	11,8	23,4	39,9	17,4	7,4	24,9	35,2	7,2	4,5	6,4	Lts	
hH 3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
	pH		Humus		C/N	CO₃	Fe_d		Fe_{ox}				
	[H ₂ O]	[CaCl ₂]	%			%	mg g ⁻¹		mg g ⁻¹				
hH 1	4,4	3,6	78,9 ± 3,5		47,9	c 0	1,5 ± 0,0		1,2 ± 0,1				
hH 2	4,4	3,8	81,9 ± 3,5		35,3	c 0	0,1 ± 0,0		0,2 ± 0,0				
hH 3	4,2	3,3	77,1 ± 1,9		29,9	c 0	0,6 ± 0,0		0,6 ± 0,0				
	Na		K	Mg		Ca	Σ aK		KAK				
				mmol _c kg ⁻¹									
hH 1	8,0 ± 0,6		2,2 ± 0,2	19,2 ± 1,3		360,3 ± 43,8	389,8		800,3 ± 115,6				
hH 2	6,9 ± 0,3		1,0 ± 0,0	5,6 ± 0,2		321,7 ± 7,8	335,2		959,1 ± 40,7				
hH 3	6,5 ± 0,6		1,5 ± 0,1	7,9 ± 0,6		88,8 ± 1,4	104,7		564,7 ± 7,1				

4.4 Standort Untereichert: Pseudogley-Braunerde unter Wald und eutrophe Braunerde unter Wiese

Die am Standort Untereichert beprobten Böden wiesen mit bis zu 31 % die höchsten Tongehalte aller untersuchten Böden auf. Auch die Schluffgehalte lagen in allen Horizonten der **Pseudogley-Braunerde (UNWA)** über 60 %, so daß hier mit Werten von 10,1 bis 1,4 % (Ah und Cv) auch die geringsten Sandgehalte aller mineralischen Böden festgestellt wurden (Tab. 9). Außerdem waren die Fe_d-Gehalte von 15,8 - 18,6 mg Fe g⁻¹ deutlich höher als in allen anderen mineralischen Böden.

Die Humusform, der aus einem jeweils 1 cm mächtigen L- und Oh-Horizontes bestehenden Auflage der **Pseudogley-Braunerde**, war Mull (C/N 19 bzw. 11). Trotz der Humusform Mull und der geringen Auflagemächtigkeit, die auf eine hohe biologische Aktivität hindeuten, lagen die pH-Werte im sehr stark bis stark saurem Bereich. Dementsprechend lag die Basensättigung im Ah-Horizont bei lediglich 10 %.

Tab.9: Bodenkundliche Kenndaten der Pseudogley-Braunerde (UNWA).

Horizont	Tiefe	FK		D _B		D _F		SV	PV			
	cm	%		g cm ⁻³		g cm ⁻³		%	%			
L	+ 2	n.b.		n.b.		n.b.		n.b.	n.b.			
Oh	+ 1	n.b.		n.b.		n.b.		n.b.	n.b.			
Ah	4	63,6±2,5		0,80±0,1		2,39±0,1		34,3	65,6			
Bv	30	48,2±1,2		1,20±0,1		2,61±0,1		46,4	53,6			
Sw-Bv	67	46,0±0,0		1,30±0,1		2,59±0,0		50,0	50,0			
Sd-Bv	81	n.b.		n.b.		n.b.		n.b.	n.b.			
Cv	> 81	n.b.		n.b.		n.b.		n.b.	n.b.			
	gS	mS	fS	ΣS	gU	m+f U	Σ U	Σ T	ΣS _{abs}	ΣU _{abs}	ΣT _{abs}	Bodenart
	%	%	%	%	%	%	%	%	%*	%*	%*	
Oh	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Ah	0,1	1,4	10,1	11,6	21,7	40,3	62,0	26,5	9,4	50,3	21,5	Lu
Bv	0,2	1,1	9,4	10,7	20,2	41,3	61,5	27,8	9,9	57,1	25,8	Lu
Sw-Bv	0,0	0,6	7,8	8,4	19,4	41,2	60,6	30,9	7,8	56,3	28,7	Tu3
Sd-Bv	0,0	0,2	5,9	6,1	24,0	44,6	68,6	25,2	5,7	63,9	23,5	Tu4
Cv	0,0	0,0	1,4	1,5	17,3	50,3	67,6	30,9	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	pH		Humus		C/N	CO ₃	Fe _d	Fe _{ox}				
	[H ₂ O]	[CaCl ₂]	%			%	mg g ⁻¹	mg g ⁻¹				
L	5,2	4,8	88,4 ± 1,1		n.b.	n.b.	n.b.	n.b.				
Oh	4,3	3,7	51,2 ± 0,5		18,8	c 1	n.b.	n.b.				
Ah	4,4	3,7	17,2 ± 0,1		11,3	c 1	15,8 ± 0,8	5,8 ± 0,2				
Bv	4,5	3,9	5,2 ± 0,1		10,4	c 1	18,6 ± 1,1	4,7 ± 0,1				
Sw-Bv	4,4	3,9	5,3 ± 0,1		7,2	c 1	16,6 ± 0,3	2,8 ± 0,3				
Sd-Bv	5,0	4,1	4,9 ± 0,1		n.n	c 1	18,2 ± 0,5	1,4 ± 0,0				
Cv	5,9	4,9	4,7 ± 0,1		n.n	n.b.	n.b.	n.b.				
	Na	K	Mg	Ca	Σ aK	KAK						
	mmol _c kg ⁻¹											
L	1,7 ± 0,3	37,1 ± 0,7	86,5 ± 2,9	294,9 ± 16,2	420,2	663,7 ± 0,7						
Of	0,8 ± 0,0	12,4 ± 0,4	31,5 ± 0,8	125,4 ± 9,5	170,0	605,8 ± 17,3						
Ah	3,7 ± 0,4	3,8 ± 0,3	6,2 ± 0,3	21,7 ± 0,4	35,3	354,7 ± 7,5						
Bv	2,1 ± 0,2	0,5 ± 0,0	1,4 ± 0,0	3,2 ± 0,2	7,1	144,7 ± 4,0						
Sw-Bv	2,1 ± 0,1	0,5 ± 0,0	1,7 ± 0,0	4,0 ± 0,2	8,3	163,4 ± 2,6						
Sd-Bv	2,8 ± 0,3	0,6 ± 0,0	13,3 ± 0,4	11,6 ± 0,5	28,3	124,2 ± 2,0						
Cv	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.						

Die **eutrophe Braunerde** unter Wiese (UNWI) wies etwas geringere Schluff- und Humusgehalte auf als die Pseudogley-Braunerde (UNWA). Die Tongehalte und Fe_d-Gehalte waren jedoch auf ähnlich hohem Niveau (Tab. 10). Auffallend ist, daß in der

eutrophen Braunerde (UNWI) die Summe der austauschbaren Kationen größer ist, als die Kationenaustauschkapazität. Eine mögliche Begründung könnte darin liegen, daß dieser Boden frisch entkalkt ist, so daß Ca noch in hohen Konzentrationen in der Bodenlösung vorliegt und diese mit den austauschbaren Kationen erfaßt wurden. Darauf deuten auch die schwach sauren pH-Werte hin. Allerdings liegen die berechneten Ca-Konzentrationen in der Bodenlösung ($\text{Ca-Konzentration} = \Sigma \text{aK} - \text{KAK}$, bezogen auf FK) mit Werten zwischen 380-960 mg Ca L⁻¹ noch über dem für Ap-Horizonte von Ackerböden angegebenen Bereich von 5-600 mg Ca L⁻¹ (Scheffer & Schachtschabel 1998).

Tab.10: Bodenkundliche Kenndaten der eutrophen Braunerde (UNWI).

Horizont	Tiefe	FK		D _B		D _F		SV		PV		
	cm	%		g cm ⁻³		g cm ⁻³		%		%		
Ah	28	60,3 ± 3,0		0,97 ± 0,1		2,57 ± 0,1		37,8		62,2		
Bv 1	46	43,8 ± 0,7		1,43 ± 0,0		2,51 ± 0,0		57,0		43,0		
Bh - Bv	72	45,1 ± 0,3		1,24 ± 0,0		2,24 ± 0,2		55,4		44,6		
Bv 2	> 72	n.b		n.b		n.b		n.b		n.b		
	gS	MS	fS	ΣS	gU	m+f U	Σ U	Σ T	ΣS_{abs}	ΣU_{abs}	ΣT_{abs}	Boden-
	%	%	%	%	%	%	%	%	%*	%*	%*	art
Ah	0,6	3,5	14,9	19,0	19,6	35,2	54,8	26,1	17,0	49,0	23,3	Lu
Bv 1	0,2	3,3	14,4	17,9	17,3	34,8	52,1	30,0	16,7	48,6	28,0	Tu 3
Bh - Bv	0,5	2,2	13,4	16,1	17,9	35,5	53,3	30,6	15,0	49,6	28,4	Tu 3
Bv 2	0,1	1,2	13,1	14,4	29,8	32,7	62,5	23,2	13,6	59,0	21,9	Lu
	PH		Humus		C/N	CO₃	Fe_d		Fe_{ox}			
	[H ₂ O]	[CaCl ₂]	%			%	mg g ⁻¹		mg g ⁻¹			
Ah	6,3	5,4	9,1 ± 0,1		9,5	c 0	15,5 ± 0,0		3,7 ± 0,1			
Bv 1	7,0	6,1	5,0 ± 0,1		7,5	c 0	16,8 ± 0,0		3,3 ± 0,2			
Bh - Bv	7,0	6,0	5,3 ± 0,1		8,0	c 0	16,7 ± 0,1		2,9 ± 0,0			
Bv 2	6,9	6,0	3,8 ± 0,1		n.n.	c 1	15,3 ± 0,2		1,2 ± 0,0			
	Na		K	Mg		Ca		Σ aK	KAK			
				mmol _c kg ⁻¹								
Ah	1,7 ± 0,1		0,3 ± 0,0	25,5 ± 1,2		135,7 ± 2,6		163,2	132,3 ± 1,0			
Bv 1	1,6 ± 0,1		0,8 ± 0,0	16,7 ± 0,9		92,5 ± 0,8		111,5	74,0 ± 1,0			
Bh - Bv	0,9 ± 0,1		0,9 ± 0,0	15,7 ± 0,5		91,7 ± 2,9		109,1	92,4 ± 9,2			
Bv 2	1,3 ± 0,1		0,7 ± 0,0	9,4 ± 0,2		60,4 ± 11,5		71,8	54,7 ± 2,5			

4.5 Standort Salzburghofer Au: Parabraunerde-Braunerde unter Wald, Pararendzina unter Wiese und unter Wald

Die in der Salzburghofer Au beprobten Böden zeigten alle hohe Carbonatgehalte von bis zu 21 % (Tab. 11-13). Dementsprechend wurden hier die höchsten pH-Werte aller untersuchten Böden ermittelt, die im neutralen bis schwach alkalischen Bereich lagen. Ebenso wie am Standort UNWI überstieg in allen Böden der Salzburghofer

Au die Summe der aK die KAK, was nicht allein auf die Ca-Konzentration in der Bodenlösung zurückgeführt werden kann. Die Bodenart der **Parabraunerde-Braunerde (SAWA)** und der **Pararendzina (SAWI)** war stark bis mittel lehmiger Sand. Verglichen mit den anderen untersuchten Böden nehmen diese Böden bezüglich der Bodenart eine Mittelstellung ein. Die Bodenart der **Pararendzina (SAWASA)** war schwach lehmiger Sand und zeigte mit Sandgehalten von 74-76 % und Tongehalten von 6-7 % eine ähnliche Korngrößenverteilung wie die Podsol-Braunerde am Standort MAWA.

Tab.11: Bodenkundliche Kenndaten der Parabraunerde-Braunerde (SAWA).

Horizont	Tiefe	FK		D_B			D_F			SV	PV	
	cm	%		$g\ cm^{-3}$			$g\ cm^{-3}$			%	%	
L	+1	n.b.		n.b.			n.b.			n.b.	n.b.	
Ah	18	58,9 ± 0,8		0,96 ± 0,1			2,44 ± 0,1			39,6	60,4	
Al-Bv	32	48,0 ± 0,7		1,18 ± 0,0			2,61 ± 0,1			45,1	54,9	
Bt-Bv	64	43,7 ± 0,4		1,42 ± 0,0			2,65 ± 0,0			53,4	46,6	
xC	> 64	n.b.		n.b.			n.b.			n.b.	n.b.	
	gS	mS	fs	ΣS	gU	m+f U	Σ U	Σ T	ΣS _{abs}	ΣU _{abs}	ΣT _{abs}	Bodenart
	%	%	%	%	%	%	%	%	%*	%*	%*	
L	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Ah	0,0	1,1	53,6	54,8	20,2	13,9	34,1	11,1	41,8	26,0	8,5	SI 3
Al-Bv	0,0	1,9	56,5	58,5	20,7	12,0	32,7	8,8	45,9	25,7	6,9	SI 3
Bt-Bv	0,1	11,3	37,4	48,8	23,1	16,3	39,4	11,8	38,2	30,8	9,3	SI 3
xC	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	pH		Humus		C/N	CO ₃	Fe _d	Fe _{ox}				
	[H ₂ O]	[CaCl ₂]	%			%	mg g ⁻¹	mg g ⁻¹				
L	n.b.	n.b.	n.b.		n.b.	n.b.	n.b.	n.b.				
Ah	7,7	7,0	6,3 ± 0,0		11,4	17,0	5,4 ± 0,0	1,6 ± 0,1				
Al-Bv	7,9	7,1	3,3 ± 0,1		21,6	17,6	5,6 ± 0,3	1,4 ± 0,0				
Bt-Bv	7,8	7,1	1,9 ± 0,1		19,0	19,2	6,2 ± 0,1	1,7 ± 0,0				
xC	n.b.	n.b.	n.b.		n.b.	n.b.	n.b.	n.b.				
	Na	K	Mg		Ca	Σ aK	KAK					
	$mmol_c\ kg^{-1}$											
L	n.b.	n.b.	n.b.		n.b.	n.b.	n.b.					
Ah	1,9 ± 0,1	1,2 ± 0,0	12,5 ± 0,2		183,3 ± 5,3	198,8	109,4 ± 5,0					
Al-Bv	1,4 ± 0,1	0,6 ± 0,0	6,9 ± 0,2		84,2 ± 3,8	93,1	48,2 ± 2,3					
Bt-Bv	1,4 ± 0,2	0,5 ± 0,0	7,9 ± 0,2		89,8 ± 3,9	99,6	97,8 ± 11,5					
xC	n.b.	n.b.	n.b.		n.b.	n.b.	n.b.					

Auch die Fe_d-Gehalte und die KAK sind ähnlich denen, die am Standort MAWA ermittelt worden sind.

Die Auflage der Parabraunerde-Braunerde (SAWA) und der Pararendzina (SAWASA), die aus einem lediglich 1 cm mächtigen L-Horizont bestand, setzte sich aus der

Streu der letzten Vegetationsperiode zusammen, was zusammen mit den günstigen pH-Werten auf eine hohe biologische Aktivität an diesen Standorten hindeutet.

Tab.12: Bodenkundliche Kenndaten der Pararendzina (SAWI).

Horizont	Tiefe	FK		D _B			D _F		SV	PV		
	cm	%		g cm ⁻³			g cm ⁻³		%	%		
eAh	12	56,8 ± 2,2		1,05 ± 0,1			2,36 ± 0,0		44,5	55,5		
e Ah-C	30	43,1 ± 1,2		1,36 ± 0,1			2,52 ± 0,0		53,7	46,3		
exC	> 30	n.b.		n.b.			n.b.		n. b.	n. b.		
	gS	mS	fS	ΣS	gU	m+f U	Σ U	Σ T	ΣS_{abs}	ΣU_{abs}	ΣT_{abs}	Boden-
	%	%	%	%	%	%	%	%	%*	%*	%*	art
eAh	3,2	18,2	27,5	49,0	21,9	13,5	35,5	15,6	37,0	26,8	11,8	SI 4
e Ah-C	9,7	22,9	25,7	58,2	20,4	13,2	33,6	8,1	45,6	26,3	6,4	SI 3
exC	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	pH		Humus		C/N	CO₃	Fe_d	Fe_{ox}				
	[H ₂ O]	[CaCl ₂]	%			%	mg g ⁻¹	mg g ⁻¹				
eAh	7,4	6,8	8,4 ± 1,6		11,0	14,2	5,4 ± 0,1	3,0 ± 0,1				
e Ah-C	7,7	7,0	1,4 ± 0,1		19,9	19,9	4,6 ± 0,2	1,4 ± 0,1				
exC	8,1	7,2	n.b.		n.b.	n.b.	n.b.	n.b.				
	Na		K	Mg		Ca	Σ aK	KAK				
				mmol _c kg ⁻¹								
eAh	2,9 ± 0,0		1,7 ± 0,0	16,4 ± 0,7		240,0 ± 6,4	261,1	181,1 ± 12,1				
e Ah-C	2,0 ± 0,2		0,4 ± 0,0	5,7 ± 0,1		100,1 ± 1,8	108,2	91,8 ± 15,1				
exC	n.b.		n.b.	n.b.		n.b.	n.b.	n.b.				

Tab.13: Bodenkundliche Kenndaten der Pararendzina (SAWASA).

Horizont	Tiefe	FK		D _B			D _F		SV	PV		
	cm	%		g cm ⁻³			g cm ⁻³		%	%		
L	+ 1	n.b.		n.b.			n.b.		n.b.	n.b.		
Ah	12	56,9 ± 1,7		0,90 ± 0,1			2,50 ± 0,1		35,6	64,4		
Ah-eIC	60	47,3 ± 1,5		1,00 ± 0,0			2,80 ± 0,0		36,6	63,4		
II C	74	n.b.		n.b.			n.b.		n.b.	n.b.		
III C	> 74	n.b.		n.b.			n.b.		n.b.	n.b.		
	gS	mS	fS	ΣS	gU	m+f U	Σ U	Σ T	ΣS_{abs}	ΣU_{abs}	ΣT_{abs}	Boden-
	%	%	%	%	%	%	%	%	%*	%*	%*	art
L	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Ah	0,1	41,6	34,7	76,4	10,9	5,3	16,2	7,4	59,1	12,5	5,7	SI 2
Ah-eIC	0,1	24,4	49,9	74,4	11,3	8,3	19,6	6,1	58,0	15,3	4,7	SI 2
	pH		Humus		C/N	CO₃	Fe_d	Fe_{ox}				
	[H ₂ O]	[CaCl ₂]	%			%	mg g ⁻¹	mg · g ⁻¹				
L	n.b.	n.b.	n.b.		n.b.	n.b.	n.b.	n.b.				
Ah	7,7	7,0	3,8 ± 0,1		13,3	18,5	4,1 ± 0,0	0,8 ± 0,0				
Ah-eIC	7,9	7,1	0,6 ± 0,4		n.n.	20,9	4,9 ± 0,1	1,2 ± 0,0				
	Na		K	Mg		Ca	Σ aK	KAK				
				mmol _c kg ⁻¹								
L	n.b.		n.b.	n.b.		n.b.	n.b.	n.b.				
Ah	1,3 ± 0,5		1,4 ± 0,0	11,4 ± 0,7		158,7 ± 6,5	172,8	103,3 ± 7,4				
Ah-eIC	1,2 ± 0,1		0,7 ± 0,0	6,3 ± 0,1		57,6 ± 4,2	65,8	35,9 ± 2,2				

4.6 Quantitative Tonmineralzusammensetzung

Für das Sorptionsverhalten und Fixierungspotential von Kationen, insbesondere von Kalium und Caesium, ist nicht nur der Tongehalt, sondern auch die quantitative Tonmineralzusammensetzung von großer Bedeutung. Da Caesium und Kalium vor allem durch randlich aufgeweitete Illite fixiert werden, spielen diese bei der Betrachtung des Tonmineralbestandes eine entscheidende Rolle.

Wie die Ergebnisse in Tab. 14 zeigen, konnten die höchsten absoluten Smectit- und Vermiculitgehalte in der Braunerde des Standortes WAWA ermittelt werden, während die Pararendzina am Standort SAWASA die geringsten Gehalte aufwies.

Tab.14: Prozentuale Tonmineralverteilung.

Standort	Horizont	Ton	Smectit Vermiculit		Illit		Kaolinit	
			abs.% ²	% ¹	abs.% ²	% ¹	abs.% ²	% ¹
MAWA	Ahe	4,5	12	0,54	13	0,59	15	0,67
	Bv	3,2	3	0,09	11	0,36	29	0,91
WAWA	Ah	11,2	12	1,39	7	0,82	2	0,27
	Bv 1	17,7	13	2,21	11	1,92	4	0,73
PEWA	Hu	1,6	n.n.	n.n.	2	0,03	2	0,04
PEWI	hH1	2,2	5	0,11	n.n.	n.n.	1	0,02
UNWA	Ah	21,5	1	0,18	12	2,55	3	0,71
	Bv	25,8	3	0,87	13	3,44	5	1,35
UNWI	Ah	23,3	5	1,08	27	6,26	14	3,20
	Bv1	28,0	5	1,52	9	2,42	9	2,47
SAWA	Ah	8,5	3	0,22	35	2,98	9	0,73
	Al-Bv	6,9	3	0,17	25	1,70	7	0,49
SAWI	Ah	11,8	2	0,26	26	3,02	9	1,00
SAWASA	Ah	5,7	1	0,06	25	1,42	6	0,35

¹ % der humus-, carbonat- und sesquioxidfreien Tonfraktion

² % des Gesamtbodens

Die höchsten absoluten Illitgehalte konnten im Ah-Horizont der Braunerde des Standortes UNWI ermittelt werden. Auch in den Torfen wurden geringe Gehalte an Tonmineralen festgestellt. Während im Übergangsniedermoor (PEWA) lediglich geringe Gehalte an Illiten und Kaoliniten ermittelt werden konnten, lagen im Hochmoor (PEWI) nur geringe Gehalte an Smectiten / Vermiculiten und Kaoliniten vor.

5 VERTIKALE VERTEILUNG VON ^{137}Cs

In den untersuchten Böden konnten ^{137}Cs -Aktivitäten von bis zu 1450 Bq kg^{-1} bzw. $8439 \text{ Bq m}^{-2} \text{ cm}^{-1}$ (Standort UNWA) gemessen werden. Die höchsten massebezogenen ^{137}Cs Aktivitäten wurden mit $399\text{--}1450 \text{ Bq kg}^{-1}$ in den Auflagen der Waldstandorte ermittelt. Bezogen auf das Bodenvolumen wurden jedoch die höchsten ^{137}Cs -Aktivitäten, mit Werten bis zu $8439 \text{ Bq m}^{-2} \text{ cm}^{-1}$ (Standort UNWA), in den obersten zwei cm der Mineralböden ermittelt.

Die vertikale Migration von ^{137}Cs in den untersuchten Böden ist auch 12 Jahre nach der Deposition gering (Abb. 10-13).

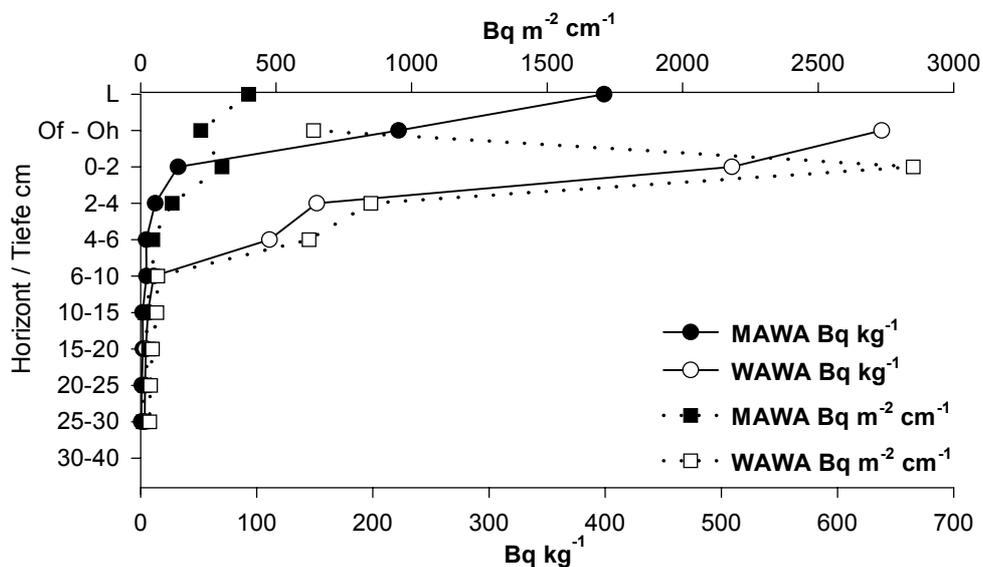


Abb. 10: Vertikale Verteilung von ^{137}Cs in einer Podsol-Braunerde (MAWA) und einer dystrophen Braunerde (WAWA) unter Nadelwald.

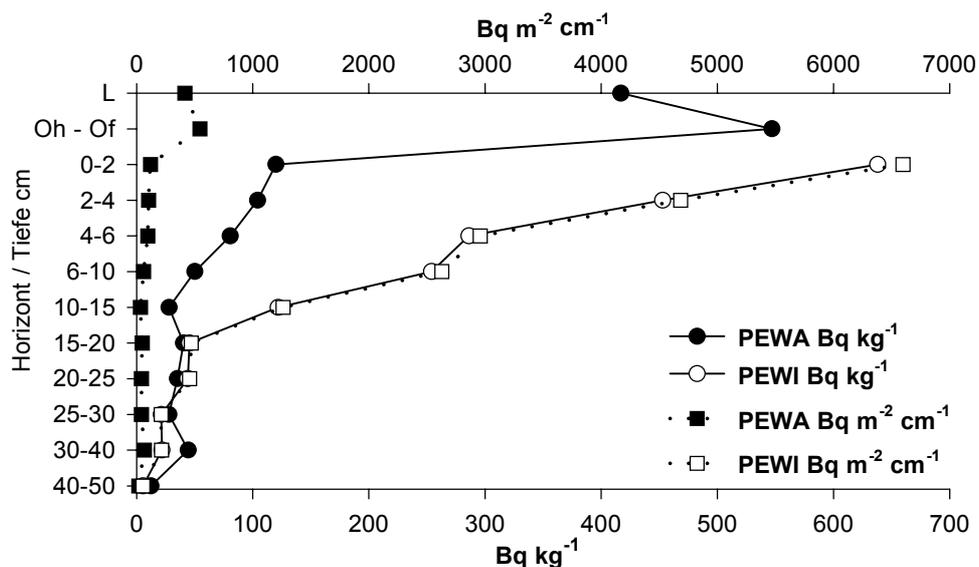


Abb. 11: Vertikale Verteilung von ^{137}Cs in einem Übergangsniedermoor unter Nadelwald (PEWA) und einem Hochmoor unter Wiese (PEWI).

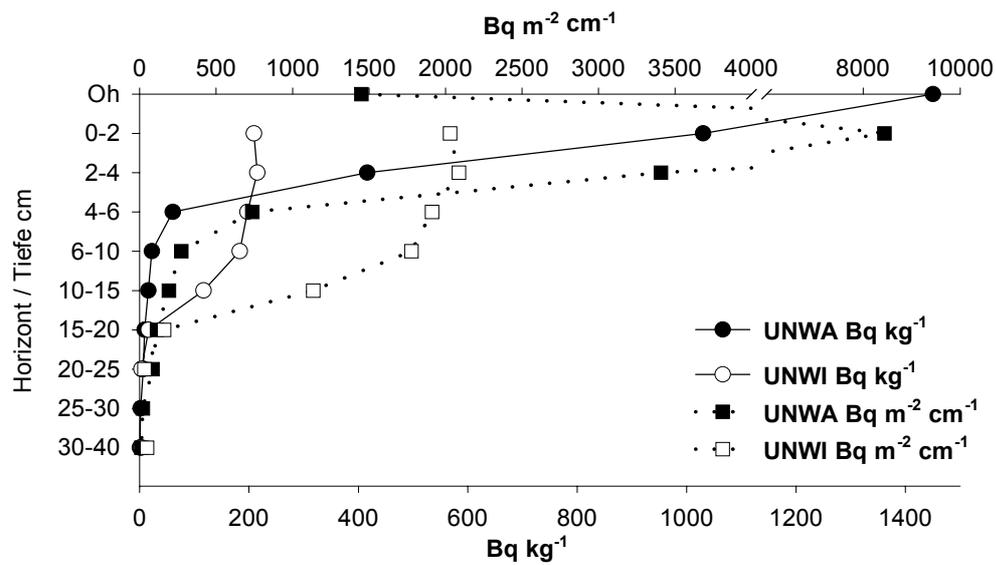


Abb. 12: Vertikale Verteilung von ^{137}Cs in einer Pseudogley-Braunerde unter Laubwald (UNWA) und einer eutrophen Braunerde unter Wiese (UNWI).

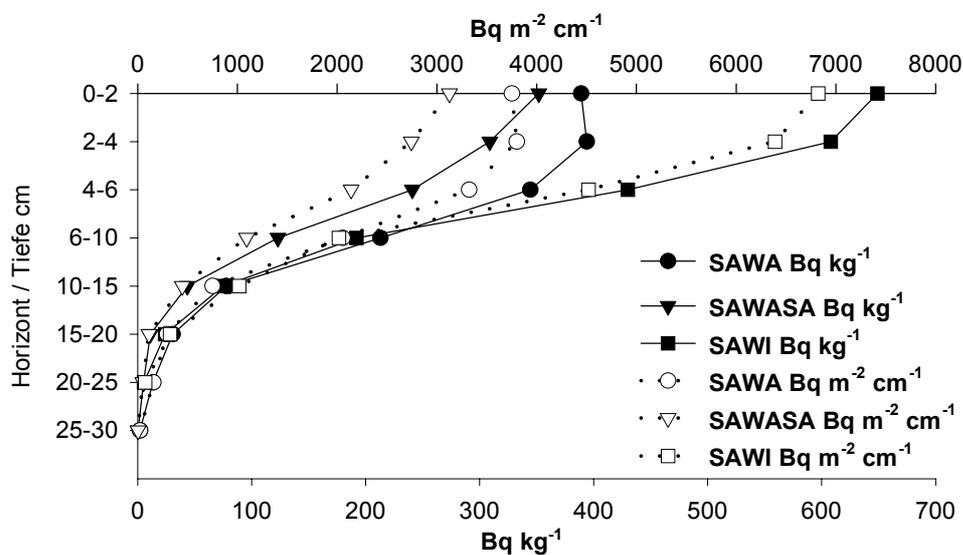


Abb. 13: Vertikale Verteilung von ^{137}Cs in einer Parabraunerde-Braunerde (SAWA), einer Pararendzina unter Laubwald (SAWASA) und einer Pararendzina unter Wiese (SAWI).

In den untersuchten Mineralböden waren, ohne Einbeziehung der Auflagen und bezogen auf 30 cm Bodentiefe, zwischen 85 und 98 % der ¹³⁷Cs-Aktivität in den obersten 10 cm lokalisiert (Tab.15), was mit Ergebnissen anderer Untersuchungen übereinstimmt (u.a. Giani & Helmers 1997, Rosen et al. 1999, Hölgye & Maly 2000). In den Moorböden (PEWA, PEWI) betrug der ¹³⁷Cs-Anteil in den obersten 10 cm dagegen nur 73 und 88 %. Die Unterschiede zwischen den Mineralböden und Torfen werden besonders im weiteren vertikalen Profilverlauf deutlich. Während in den mineralischen Böden in Tiefen > 30 cm maximal 3,4 Bq ¹³⁷Cs kg⁻¹ gemessen werden konnten, wurden in den Moorböden noch bis zu 12 – 44 Bq ¹³⁷Cs kg⁻¹ in diesem Tiefenbereich ermittelt (Tab. 32 und 33).

Vergleicht man die beiden Moorböden, so konnte im Übergangsniedermoor (PEWA) eine größere Tiefenverlagerung festgestellt werden als im Hochmoor (PEWI). Zwischen den einzelnen Mineralböden konnten, trotz des weiten Spektrums der physikochemischen Eigenschaften, auf den ersten Blick keine deutlichen Unterschiede in der vertikalen ¹³⁷Cs-Verteilung beobachtet werden (Tab.15).

Tab.15: Prozentuale Verteilung von ¹³⁷Cs in verschiedenen Tiefenbereichen der untersuchten Böden (bezogen auf 30 cm Tiefe) ohne Einbeziehung der Auflagehorizonte.

Tiefe cm	MAWA	WAWA	PEWA	PEWI	UNWA	UNWI	SAWA	SAWI	SAWASA
bis 30	60,4	801,6	486,6	1864,1	1563,5	941,0	1464,6	1983,8	1085,4
	%								
0-10	90,6	97,7	73,0	87,5	97,8	85,4	91,5	94,7	94,4
10-20	6,4	1,4	14,1	9,0	1,6	14,2	7,4	5,0	5,0
20-30	3,0	0,9	12,9	3,5	0,6	0,4	1,1	0,3	0,5

So wiesen die sehr sandigen und carbonatreichen Waldböden der Salzburghofer Au (SAWA, SAWASA) ein ähnliches Verteilungsmuster auf, wie der sehr tonreiche Laubwaldstandort UNWA und die sehr sauren Nadelwaldstandorte MAWA und WAWA. In all diesen Böden lagen über 90 % des gesamten ¹³⁷Cs in den obersten 10 cm vor (Tab.15). Allerdings konnte im Vergleich zu den übrigen Mineralböden unter Wald in der sehr sandigen Podsol-Braunerde (MAWA), trotz einer 13 cm mächtigen Auflage, noch 3 % des ¹³⁷Cs im Tiefenbereich von 20-30 cm ermittelt werden, was auf eine höhere Migration an diesem Standort hindeutet.

Im Untersuchungsgebiet Untereichet, wo kleinräumig (< 50 m Entfernung) zwei Braunerden mit sehr ähnlichen physikochemischen Eigenschaften beprobt wurden, zeigten sich deutliche Unterschiede in der vertikalen ^{137}Cs -Verteilung. Während am Standort UNWA 98 % des gesamten ^{137}Cs in den obersten 10 cm lokalisiert waren, konnten am Standort UNWI lediglich 85 % in diesem Tiefenbereich ermittelt werden, während noch über 14 % in 10-20 cm Tiefe vorlagen. Auch im Untersuchungsgebiet Schönramer Filz, wo in ~ 1 km Entfernung zwei Moorstandorte beprobt wurden, konnte eine unterschiedliche Tiefenverteilung beobachtet werden. Im Hochmoor (PEWI) lagen 87 % des ^{137}Cs in den obersten 10 cm vor. Dagegen betrug der ^{137}Cs -Anteil im Übergangsniedermoor (PEWA) 73 % in dieser Tiefe, während über 14 % im Tiefenbereich von 10-20 cm und fast 13 % im Tiefenbereich von 20-30 cm vorlagen.

In den Böden der Salzburghofer Au (SAWA, SAWI, SAWASA) konnten dagegen keine deutlichen Unterschiede in der vertikalen ^{137}Cs -Verteilung beobachtet werden. Allerdings war die initiale radioaktive Kontamination der Böden infolge des Tschernobyl-Fallouts in Abhängigkeit der Witterungslage regional sehr verschieden (BMU 1987, BStMLU 1988). Dies trifft offensichtlich auch auf die in dieser Arbeit untersuchten Gebiete zu. Vergleicht man die ^{137}Cs -Gesamtaktivitäten an den beprobten Standorten mit denen von den Bayerischen Staatsministerien für Landesentwicklung und Umweltfragen (BStMLU) unmittelbar nach dem Tschernobyl-Fallout durchgeführten Rasteruntersuchung in Bayern, so können zum Teil erhebliche Unterschiede in den jeweiligen Untersuchungsgebieten festgestellt werden (Tab. 1).

Während die witterungsbedingte, räumliche Variabilität der ^{137}Cs -Depositionen eine Erklärung für die Tiefenverteilung in den unterschiedlichen Bodentypen der verschiedenen Untersuchungsgebiete liefert, trifft dies für die Unterschiede in den physikochemisch ähnlichen Böden der Untersuchungsgebiete Untereichet und Schönramer Filz sicher nicht zu, da die Standorte dort nur 50 m bzw. 1 km voneinander waren und somit von gleichen Witterungsbedingungen zum Zeitpunkt der Deposition ausgegangen werden kann.

Vergleicht man die vertikale ^{137}Cs -Verteilung unter Berücksichtigung der Auflagehorizonte (Tab.16), so wird deutlich, daß mit Ausnahme des Untersuchungsgebietes Salzburghofer Au, in den Böden unter Wald (PEWA, UNWA) eine deutlich geringere Tiefenverteilung zu beobachten ist, als an den nahegelegenen Wiesenstandorten (PEWI, UNWI). Dies kann offensichtlich auf die Interzeption der Baumvegetation

und die dadurch bedingte geringere initiale Deposition des ¹³⁷Cs auf die Waldböden zurückgeführt werden, die auch von Bunzl et al. (1989), Ronneau et al. (1991) und Sombre et al. (1994) beobachtet wurde. Dadurch gelangte der ¹³⁷Cs- Fallout erst mit zeitlicher Verzögerung auf den Boden.

Da die Niederschlagsintensität auch ein wichtiger Faktor für die initiale Infiltration der Niederschläge in den Boden ist (Schimmack et al. 1994), kann darüber hinaus davon ausgegangen werden, daß die Infiltration der kontaminierten Niederschläge durch die Vegetation abgeschwächt wurde.

Tab.16: Prozentuale Verteilung von ¹³⁷Cs in verschiedenen Tiefenbereichen der untersuchten Böden (bezogen auf 30 cm Tiefe) einschließlich der Auflagehorizonte.

Tiefe cm	MAWA	WAWA	PEWA	PEWI	UNWA	UNWI	SAWA	SAWI	SAWASA
	Bq kg ⁻¹								
	681,4	1439,6	1450,6	1864,1	3013,5	941,0	1464,6	1983,8	1085,4
	%								
L	58,6	-	28,7	-	-	-	-	-	-
Ohf	32,6	44,3	37,7	-	48,1	-	-	-	-
0-2	4,7	35,4	8,3	34,2	34,2	22,1	26,6	32,7	32,4
2-4	1,8	10,5	7,2	24,3	13,8	22,8	26,9	30,6	28,5
4-6	0,7	7,7	5,6	15,3	2,0	20,9	23,5	21,7	22,2
6-10	0,7	0,8	3,5	13,6	0,7	19,4	14,5	9,7	11,3
10-15	0,3	0,4	1,9	6,5	0,5	12,4	5,3	3,8	4,0
15-20	0,3	0,3	2,8	2,4	0,3	1,8	2,1	1,2	1,0
20-25	0,2	0,3	2,4	2,4	0,2	0,4	0,9	0,3	0,5
25-30	0,1	0,2	1,9	1,1	0,1	0,0	0,1	-	0,0
Auflagen	91,1	44,3	66,5	-	48,1	-	-	-	-
Boden	8,9	55,7	36,0	-	51,9	-	-	-	-
0-10	8,0	54,4	24,5	87,5	50,7	85,1	91,5	94,7	94,4
10-20	0,6	0,8	4,7	9,0	0,8	14,1	7,4	5,0	5,0
20-30	0,3	0,5	4,3	3,5	0,3	0,4	1,1	0,3	0,5

Am Wiesenstandort UNWI ist, aufgrund des hohen Tongehaltes und der feuchten Witterung im Frühjahr 1986, eine rasche Versickerung der kontaminierten Niederschläge bis in 10-20 cm Tiefe eher unwahrscheinlich. Da im Gegensatz zum Standort UNWA der Ah-Horizont in der Braunerde (UNWI) bis in den Tiefenbereich von 10-20 cm reicht, könnte die größere Tiefenverteilung auf eine spätere Verlagerung von ¹³⁷Cs zusammen mit der Bodenfestphase in Folge von Bioturbation zurückzuführen sein.

Die relativ ähnliche Tiefenverteilung an den untersuchten Wald- und Wiesenstandorten in der Salzburghofer Au, ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß das Kronendach der Laubwaldes Ende April 1986 noch nicht geschlossen war, so daß dort die Interzeption gering war und die Niederschläge rasch in den Boden einsickern konnten. Darüber hinaus kann die sandige Textur in diesen Böden eine tiefere Infiltration der Niederschläge oder eine vertikale Migration begünstigt haben.

Neben der Interzeption durch die Vegetation stellen auch die Auflagehorizonte eine effektive Barriere bei der Infiltration der Niederschläge in Waldböden dar (Schimmack et al. 1994). Dies wird deutlich, wenn man die prozentuale Verteilung der ^{137}Cs -Aktivitäten im Boden und den Auflagehorizonten betrachtet (Abb. 14).

Bezogen auf das Gesamtinventar der Böden war mit 44 – 91 % ein erheblicher Anteil von ^{137}Cs in den Auflagen lokalisiert (Abb. 14, Tab.16), was mit den Resultaten anderer Untersuchungen in Einklang steht (u.a. Bunzl et al. 1998a, Strebl et al. 1999, Rafferty et al. 2000). Auffallend ist, daß die prozentualen Anteile im Boden mit zunehmender Mächtigkeit der Auflage abnahmen. Die geringsten prozentualen Anteile wurden am Standort MAWA (Kiefern-Fichtenwald) ermittelt, der eine Auflagemächtigkeit von 13 cm aufwies, während die höchsten Anteile, bei ähnlicher Vegetation, am Standort WAWA bei einer Auflagemächtigkeit von 3 cm festgestellt wurden.

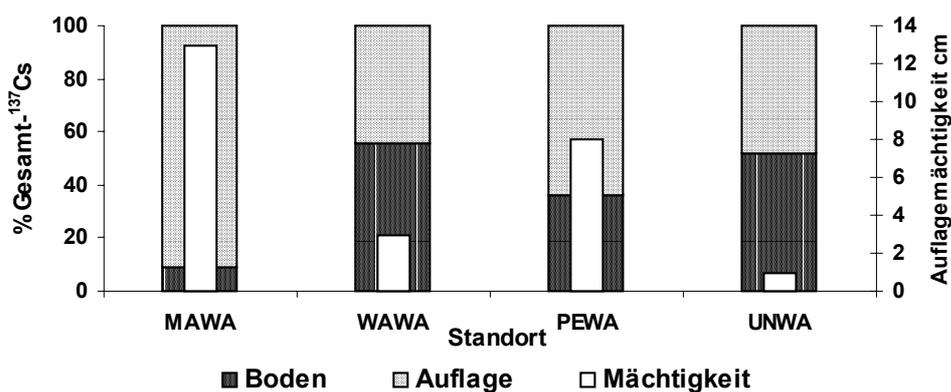


Abb. 14: Prozentuale Verteilung von ^{137}Cs im Boden und in den Auflagehorizonten sowie Mächtigkeit der Auflagen.

Da gut humifizierte Auflagehorizonte in der Regel eine hohe Feldkapazität aufweisen und somit retardierend auf die Infiltration von Niederschlägen in den Boden wirken, ist auch in der Auflagemächtigkeit eine Ursache für die unterschiedlichen

^{137}Cs - Anteile in den untersuchten Böden zu sehen. Dafür sprechen auch die großen Unterschiede der ^{137}Cs -Aktivitäten zwischen den Auflagehorizonten und den obersten zwei cm des darunterliegenden Bodens (Tab.32 und 33). So konnten beispielsweise am Standort MAWA über $200 \text{ Bq } ^{137}\text{Cs kg}^{-1}$ im Ohf-Horizont gemessen werden, während in den obersten 2 cm des darunterliegenden Ah-Horizontes nur $32 \text{ Bq } ^{137}\text{Cs kg}^{-1}$ gemessen wurden.

Da an den Laubwaldstandorten mit geringen Auflagemächtigkeiten höhere ^{137}Cs -Anteile im Boden vorlagen, scheint die Zurückhaltung der kontaminierten Niederschläge durch die mächtigeren Auflagen an den Nadelwaldstandorten sehr effektiv gewesen zu sein.

Welche Faktoren letztendlich die vertikale ^{137}Cs -Verteilung an den untersuchten Böden maßgeblich beeinflusst haben kann anhand der ^{137}Cs -Gesamtaktivitäten nicht abschließend geklärt werden, da für die jeweiligen Standorte weder ^{137}Cs -Messwerte noch meteorologischen Daten für den Zeitraum der Deposition vorliegen. Darüber hinaus kann ein Teil des ^{137}Cs auch aus dem Kernwaffenfallout stammen. Eine Quantifizierung dieser Aktivitäten ist jedoch nur über das $^{137}\text{Cs}/^{134}\text{Cs}$ -Verhältnis möglich, daß für den Tschernobylfallout in der Region München mit 1,75 angegeben wird (Hötzl et al. 1987). Aufgrund der kurzen physikalischen Halbwertszeit konnte ^{134}Cs in den untersuchten Böden jedoch nicht mehr nachwiesen werden, so daß eine Differenzierung in Tschernobyl- und Kernwaffenfallout nicht mehr möglich war.

Dennoch können die Unterschiede in der vertikalen Verteilung von ^{137}Cs zwischen den Mineralböden und den Moorböden, sowie die größere Tiefenverlagerung in der Podsol-Braunerde (MAWA) auf deren unterschiedliche physikochemischen Eigenschaften zurückgeführt werden.

Die kleinräumig deutlichen Unterschiede zwischen den Wald- und Wiesenstandorten deuten jedoch darauf hin, daß auch die Depositionsbedingungen (initiale Infiltration, Interzeption, Niederschlagsintensität) und die Bioturbation entscheidende Ursachen für die vertikale Verteilung von ^{137}Cs darstellen.

6 SEQUENTIELLE EXTRAKTIONSVERFAHREN ZUR ERMITTLUNG DER CS-BINDUNGSFORMEN IN BÖDEN

Sequentielle Extraktionsverfahren bieten die Möglichkeit die Bindungsformen von Elementen und chemischen Verbindungen in Böden detaillierter zu erfassen und so genauere Kenntnisse über deren Mobilität, Immobilisierung und Dynamik im Boden zu erlangen.

In den letzten Jahren wurden zahlreiche Untersuchungen zur Ermittlung der ^{137}Cs -Bindungsformen in Böden mittels sequentieller Extraktion durchgeführt (Riise et al. 1990, Oughton et al. 1992, Fawaris & Johanson 1995, Bunzl et al. 1997, 1998a, Rigol et al. 1999b, Forsberg et al. 2001, Puhakainen et al. 2001). Obwohl sich die angewendeten Methoden zum Teil leicht voneinander unterscheiden, basierten sie alle auf dem von Tessier et al. (1979) zur Erfassung von Schwermetallbindungsformen entwickelten Verfahren (Tab.17).

Tab.17: Modifiziertes sequentielles Extraktionsverfahren von Tessier et al. (1979), nach (Bunzl et al. 1997).

Fraktion	Definition	Reagenzien	pH	Temp. °C	Zeit h	m/v
I	austauschbar	1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	8,2	20	2	1:10
II	an Fe-Oxide gebunden	0,04 M $\text{NH}_2\text{OH HCl}$ in 25 % (v/v) CH_3COOH	2,6	95	6	1:10
III	organisch gebunden	30 % H_2O_2 , mit HNO_3 , nach dem Abkühlen 3,2 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ in 20 % (v/v) HNO_3	2,0	80	6	1:10
IV	persistent gebunden	7 M HNO_3		80	6	1:10
V	Rest	Neutralisieren mit NaOH und trocknen bei 105°C	7,0	100	24	

m/v: Masse/Volumen

Weitere Studien, beispielsweise zur Zeitabhängigkeit der Radiocaesiumfixierung (Rigol et al. 1999b) und zur Untersuchung von organischen Radiocaesiumbindungsformen (Medvedev et al. 1990, Shand et al. 1994, Bondar et al. 2000, Lee & Lee 2000), wurden mit anderen sequentiellen Extraktionsverfahren durchgeführt.

Allerdings wurden bei keiner der genannten Arbeiten nähere Untersuchungen zur Selektivität und Effizienz der angewandten Extraktionsmittel und -verfahren durchgeführt. Lediglich Tessier et al. (1979) führten Untersuchungen zur Methodik an den von ihnen verwendeten zwei Flußsedimenten durch.

Deshalb sollte zunächst die Selektivität und Effizienz verschiedener Extraktionsmittel im Hinblick auf die Erfassung der ^{137}Cs -Bindungsformen in Böden untersucht werden. Als Grundlage wurde dafür das in Tab.17 aufgeführte Verfahren verwendet.

6.1 Entwicklung und Optimierung eines sequentiellen Extraktionsverfahrens für mineralische Böden

6.1.1 ^{137}Cs in der Bodenlösung

Das in der Bodenlösung befindliche ^{137}Cs stellt den sofort und leicht pflanzenverfügbaren ^{137}Cs -Pool dar. Bei den meisten Untersuchungen zur Ermittlung der ^{137}Cs -Bindungsformen (u.a. Riise et al. 1990, Bunzl et al. 1997,1998a, Forsberg et al. 2001) wurde diese Fraktion nicht berücksichtigt. Lediglich Oughton et al. (1992) und Rigol et al. (1999b) führten Eingangs der sequentiellen Extraktion eine H_2O -Extraktion durch. Allerdings spiegelt eine H_2O -Extraktion, aufgrund des angewendeten Extraktionsmittel-Boden-Verhältnisses von 1:10 bis 1:40 und der hierbei auftretenden Verdünnungseffekte, nicht die realen Verhältnisse in der Bodenlösung wider (Schlichting et al. 1995). Diese werden besser durch die Gleichgewichtsbodenlösung (GBL) repräsentiert.

Da die Untersuchung der Bioverfügbarkeit von ^{137}Cs bei der vorliegenden Arbeit ein Schwerpunkt war, sollte die Erfassung des in der GBL befindlichen ^{137}Cs in die sequentielle Extraktion integriert werden.

In Voruntersuchungen wurde die GBL von Ah-Horizonten (obersten 2 cm) der Standorte MAWA und WAWA gammaspektrometrisch untersucht. Die gemessenen Aktivitäten lagen jedoch, trotz maximal einsetzbarer Messvolumina und Messzeiten von etwa 72 Stunden, noch unter der Nachweisgrenze. Deshalb wurde die Gewinnung und gammaspektrometrische Messung der GBL nicht in dieses sequentielle Extraktionsschema integriert. Das in der GBL befindliche nicht quantifizierbare ^{137}Cs in den mineralischen Böden wird daher mit der austauschbaren Fraktion erfaßt.

6.1.2 Austauschbar gebundenes ^{137}Cs

Das Sorptions- und Desorptionsverhalten von Caesium in Böden wurde bereits von einer Vielzahl von Autoren untersucht (u.a. Shenber & Ericson 1993a/b, Sweek et al.

1990, Sawheney 1972, Dumat et al. 1997, Dumat & Staunton 1999, Coleman et al. 1963, Valcke & Cremers 1994, Gebhardt & Rosemann 1984). Wie die Untersuchungen von Shenber & Ericson (1993b) und Valcke & Cremers (1994) gezeigt haben, ist die Desorption von Cs^+ durch divalente Kationen (wie Ba^{2+} und Ca^{2+}) deutlich geringer als durch monovalente Kationen (wie K^+ und NH_4^+), da Cs^+ wie die letztgenannten Kationen selektiv in Tonmineralzwischenschichten sorbiert wird und von diesen Sorptionsplätzen offenbar nicht durch divalente Kationen desorbiert werden kann. Bezüglich der monovalenten Kationen nimmt die Austauschkapazität in der lyotropen Reihe $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{NH}_4 > \text{K}$ ab (Greenland et al. (1981), was mit den Ergebnissen von Rigol et al. (1999a), Shenber & Ericson (1993a), Sanchez et al. (1999) und Sweek et al. (1990) in Einklang steht. Valcke & Cremers (1994) sowie Wauters et al. (1994) konnten dagegen höhere ^{137}Cs -Gehalte mit KCl als mit NH_4Cl extrahieren.

Um zu ermitteln, durch welches der beiden Kationen ^{137}Cs effektiver von der Festphase der untersuchten Böden desorbiert wird und welchen Einfluß verschiedene Anionen dabei haben, wurden Schüttlungen mit 1M K -, NH_4 - und Ca -Lösungen und den korrespondierenden Anionen Chlorid und Acetat bei pH 8,2 durchgeführt. Die Extraktionen wurden an lufttrockenem Feinboden des Standortes SAWA (Ah- und Al-Bv-Horizont) bzw. geschredderten Torf des Standortes PEWA (uH-Horizont) durchgeführt. Die Extraktionszeit betrug 1 Std. bei 20°C und das Boden-Extraktionsmittelverhältnis war 1:10.

Die Ergebnisse zeigen, daß durch K - und NH_4 -Lösungen, selbst in Torfen, mehr ^{137}Cs desorbiert wurde, als mit Ca -Lösungen (Abb. 15). Hird et al. (1995) und Shand et al. (1994) wiesen darauf hin, daß auch in Torfen Tongehalte vorkommen können, die theoretisch ausreichen, um hohe Radiocaesiumaktivitäten im Boden spezifisch zu sorbieren. Dies trifft für das Übergangsniedermoor des Standortes PEWA jedoch nicht zu, da hier keine aufweitbaren Tonminerale identifiziert wurden.

Beim Vergleich der ^{137}Cs -Aktivitäten, die mit monovalenten Kationen ausgetauscht wurden, konnten zwischen den jeweiligen Böden keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden.

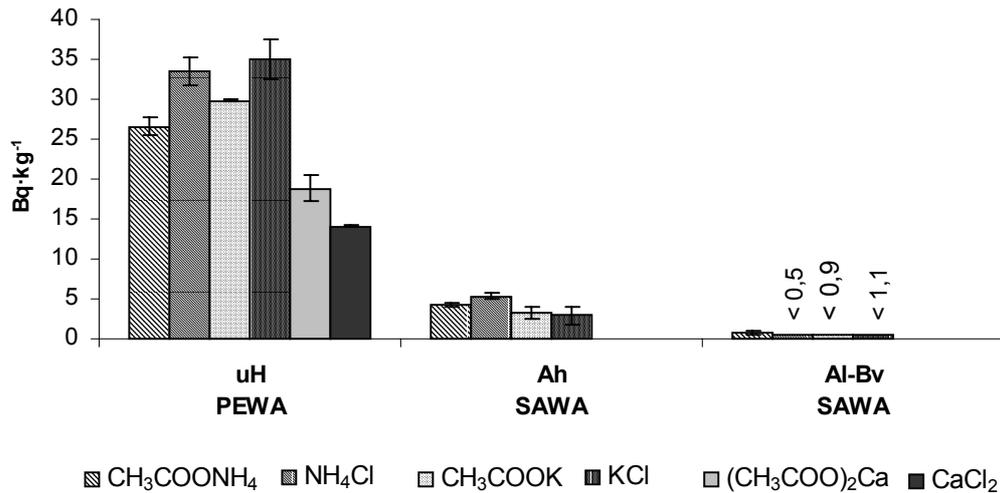


Abb. 15: Vergleich verschiedener Extraktionsmittel zur Erfassung des austauschbaren ¹³⁷Cs (± s.d., n = 2).

Im Hinblick auf eine bessere Vergleichbarkeit mit anderen Untersuchungen (u.a. Bunzl et al. 1997, 1998a, Riise et al. 1990, Rigol et al. 1999b, Fawaris & Johanson 1995) wurde CH₃COONH₄ als Extraktionsmittel für die erste Fraktion eingesetzt.

6.1.3 An Fe-Oxide oder an reduzierbare Bodenkomponenten gebundenes ¹³⁷Cs

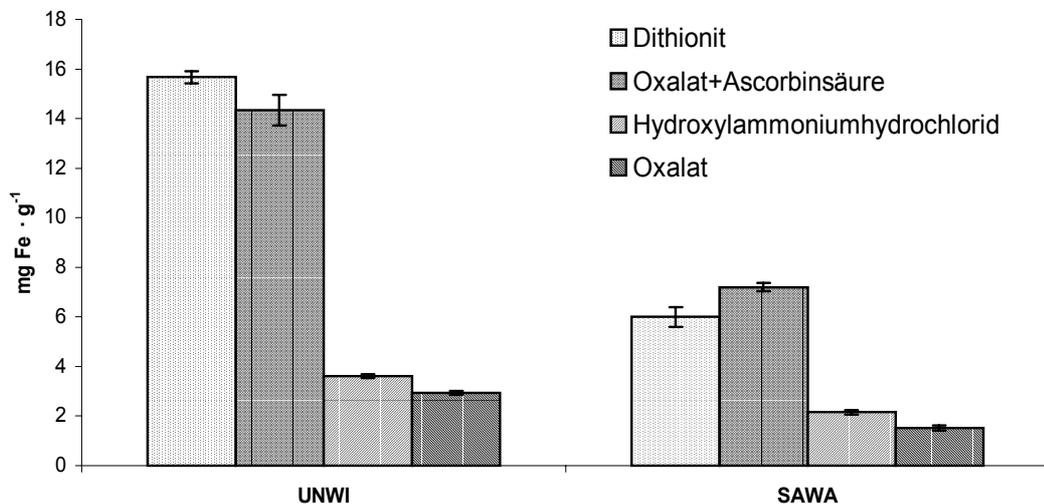
Zur Erfassung der an Fe- und Mn-Oxide gebundenen Schwermetall- und Radionuklidgehalte oder zur Bestimmung der Fe-, Al- und Mn-Oxidgehalte in Böden werden in der Literatur verschiedene Methoden beschrieben (Tessier et al. 1979, Mehra & Jackson 1960, Schwertmann 1964 (in: Schlichting et al. 1995), Zeien & Brümmner 1989, 1991). Gemeinsam ist dabei allen Verfahren, daß die physikochemischen Eigenschaften der Sorbenten infolge der Extraktion stark verändert oder die Sorbenten zum Teil zerstört werden. Zur Anwendung kommen dabei kombinierte Extraktionsmittel, die zum einen Reduktionsmittel als auch Komplexbildner enthalten. Bei der Extraktion werden die oxidisch gebundenen Metalle zunächst durch Reduktion in ihre Ionenform überführt und anschließend komplexiert, um sie in Lösung zu halten. Um die Effizienz und Selektivität verschiedener Verfahren zu untersuchen, wurden die in Tab.18 beschriebenen Extraktionsverfahren an einer Braunerde (Bv 1, UNWI) und einer Parabraunerde-Braunerde (Bt-Bv, SAWA) durchgeführt. Anschließend wurden die extrahierten Fe-Gehalte der Eluate gemessen und die Matrix vor und nach der Extraktion röntgendiffraktometrisch untersucht.

Tab.18: Darstellung verschiedener Methoden zur Extraktion von Fe-Oxiden in Böden.

Extraktionsmittel	(m/v)	Zeit h	Temp. °C	Referenz
• Na-Citrat-Na-Dithionit-NaOH (pH 7,3)		siehe Kap.3.3.5		Mehra & Jackson (1960) mod.
• 0,2 M NH ₄ -Oxalat-0,2 M Oxalsäure, im Dunkeln	1:50	1	20	Schwertmann (1964), (in: Schlichting et al. 1995)
• 0,04 M Hydroxyl-ammoniumhydrochlorid (NH ₂ OH·HCl) in 25 % Essigsäure	1:10	6	96	Tessier et al. (1979)
• 0,2 M NH ₄ -Oxalat-0,2 M Oxalsäure-0,1 M Ascorbinsäure(pH 3,25)	1:25	0,5	96	Zeien & Brümmer (1989)

m/v: Masse/Volumen

Die höchsten Fe-Gehalte wurden mit den Extraktionsverfahren nach Mehra & Jackson (1960) und Zeien & Brümmer (1989) ermittelt, wohingegen mit den Methoden nach Tessier et al. (1979) und Schwertmann (1964) (in: Schlichting et al. 1995) die Fe-Ausbeute deutlich geringer war (Abb. 16).

**Abb. 16:** Vergleich verschiedener Verfahren zur Extraktion von Fe-Oxiden aus Böden (\pm s.d., n = 3).

Schulze (1981) hat mittels röntgendiffraktometrischer Untersuchungen gezeigt, daß mit der Dithionitextraktion nach Mehra & Jackson (1960) Hämatit und Goethit vollständig extrahiert wird. Dies wird auch durch die Arbeiten von Kämpf & Schwertmann (1982) bestätigt, die eine signifikant positive Korrelation zwischen den

Fe_d-Gehalten und den röntgendiffraktometrisch ermittelten Goethit- und Hämatit-Gehalten feststellten. Nach Schlichting et al. (1995) repräsentiert die Fraktion des dithionitlöslichen Fe sowohl die schlecht kristallinen als auch die gut kristallinen Fe-Oxide, wohingegen mit Oxalat nur die schlecht kristallinen Fe-Oxide (z.B. Ferrihydrid) erfasst werden. Allerdings kann die Extraktion von Fe-Oxiden mit Dithionit unvollständig sein kann, wenn die Fe-Oxide konkretionär vorliegen (Schlichting et al. 1995), was vor allem in mit Sesquioxiden angereicherten und verhärteten Horizonten (z.B. Bs-Horizonte) der Fall ist. Zeien & Brümmer (1991) konnten nach vorheriger Extraktion der schlecht kristallinen Fe-Oxide mit Ammoniumoxalat eine hochsignifikante positive Korrelation zwischen dem mit NH₄-Oxalat-Ascorbinsäure extrahierbarem Fe und der Differenz aus dithionitlöslichem und oxalatlöslichem Fe feststellen und folgerten, daß mit NH₄-Oxalat-Ascorbinsäure die kristallinen Fe-Oxide erfaßt werden.

Die röntgendiffraktometrische Untersuchungen nach der Durchführung der verschiedenen Eisenoxidextraktionen an den Böden der Standorte UNWI und SAWA zeigten jedoch überraschenderweise bei keinem der angewendeten Verfahren eine Intensitätsabnahme der Röntgenpeaks im Bereich der schlecht kristallinen und kristallinen Fe-Oxide (Abb. 17 und 18). Vielmehr konnte in vielen Bereichen der Röntgendiffraktogramme nach der Extraktion eine Intensitätszunahme der Peaks beobachtet werden.

Die Zunahme der Peakintensitäten kann zu einem damit erklärt werden, daß sich durch die Extraktion der Fe-Oxide der Massenabsorptionskoeffizient der Probe ändert, wodurch andere Minerale konzentriert und deren charakteristische Röntgenpeaks intensiviert werden (Schulze 1981). Zum anderen werden durch die genannten Extraktionsverfahren Sesquioxidüberzüge auf Tonmineralen und anderen mineralischen Bodenkomponenten entfernt, die Interferenzen bei der Röntgendiffraktometrie und somit eine geringere Auflösung und Intensität der Röntgenreflexe hervorrufen (Tributh & Lagaly 1991).

Die nicht zu beobachtende Abnahme der Peaks im Bereich der Fe-Oxide könnte darin begründet sein, daß die Proben nicht vorbehandelt wurden und das gesamte Korngrößenspektrum enthielten.

Schulze (1981) stellte fest, daß es selbst bei Proben < 2 µm zu einer Überlagerung von Goethit-Peaks durch sehr intensiv ausgeprägte Quarz-Peaks kommt, was die Identifikation einzelner Minerale erschwert. Da der Quarzanteil in der Regel mit zu-

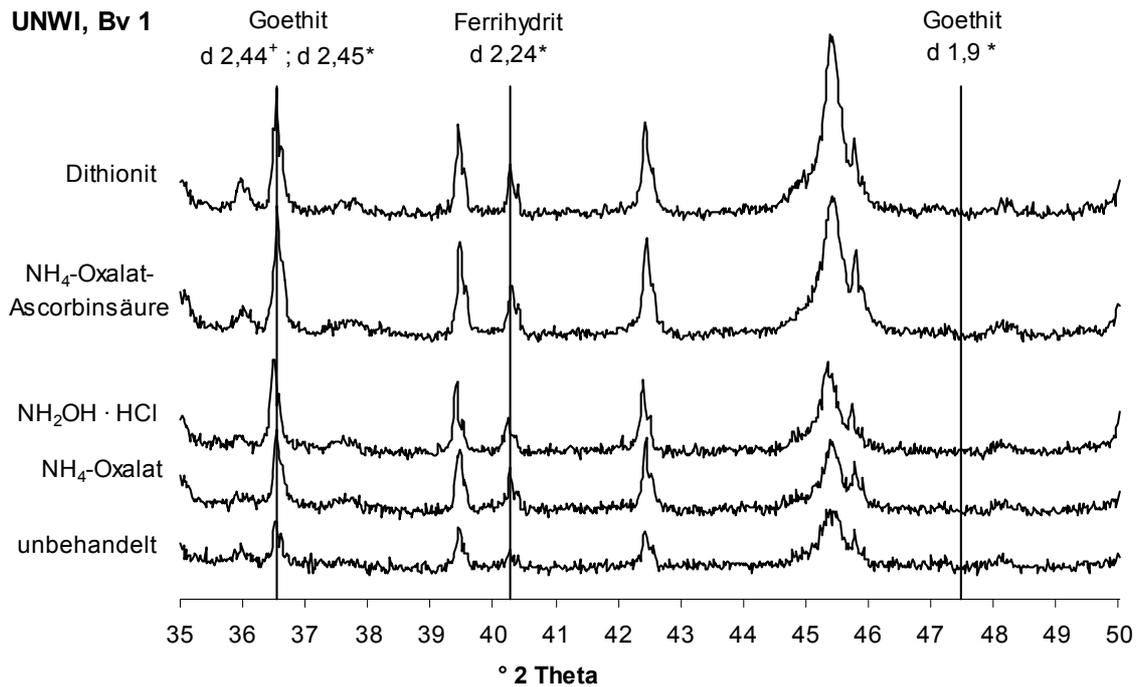


Abb. 17: Röntgendiffraktogramme des gesamten Korngrößenspektrums einer Braunerde (UNWI) nach Durchführung verschiedener Methoden zur Extraktion von Fe-Oxiden ([†]nach Tröger (1969), ^{*}nach Brindley & Brown (1980)).

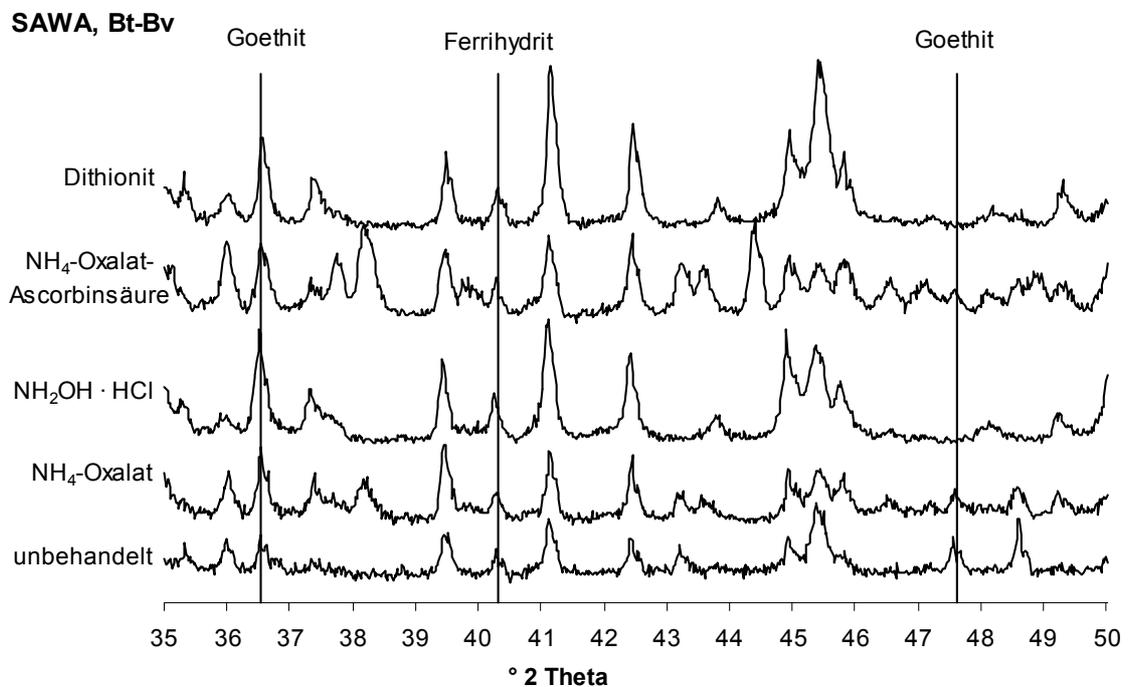


Abb. 18: Röntgendiffraktogramme des gesamten Korngrößenspektrums einer Parabraunerde-Braunerde (SAWA) nach Durchführung verschiedener Methoden zur Extraktion von Fe-Oxiden.

nehmender Korngrößenfraktion zunimmt (Scheffer & Schachtschabel 1998), ist nicht auszuschließen, daß die Eisenoxid-Peaks in den untersuchten Proben durch Quarz-Peaks überlagert wurden und somit nicht eindeutig identifizierbar sind.

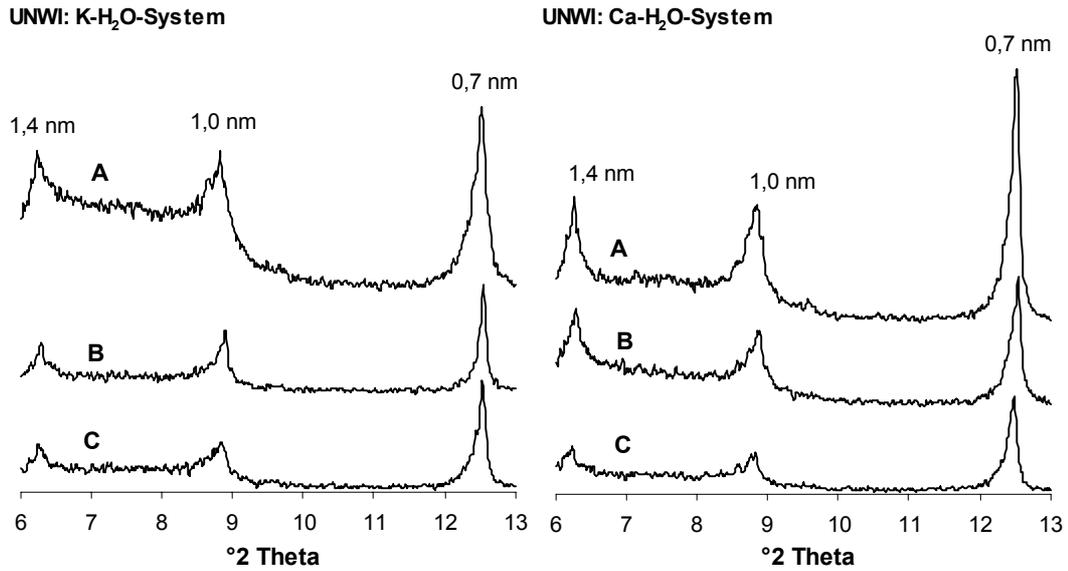
Die röntgendiffraktometrische Identifizierung von Fe-Oxiden in Böden kann jedoch durch Konzentrierungsverfahren (Eliminierung größerer Korngrößenklassen und Beseitigung von Kaolinit und Gibbsit) erleichtert werden (Schwertmann et al. 1991). Auch Tributh & Lagaly (1991) weisen darauf hin, daß durch entsprechende Probenvorbehandlung (Beseitigung von Kittsubstanzen und Korngrößenfraktionierung) die Auflösung der Röntgendiffraktogramme verbessert wird.

Um den Einfluß der bei den Vorbehandlungsmethoden verwendeten Reagenzien auszuschließen, wurden die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen bewußt an unbehandelten Proben durchgeführt. Offensichtlich ist jedoch eine aussagekräftige Bestimmung von Fe-Oxiden mittels Röntgendiffraktometrie nur möglich, wenn Interferenzen hervorrufende Substanzen vorher beseitigt werden.

Insofern kann mit der angewendeten röntgendiffraktometrischen Methode die unterschiedliche Effizienz und Selektivität der verwendeten Extraktionsverfahren nicht näher bestimmt werden.

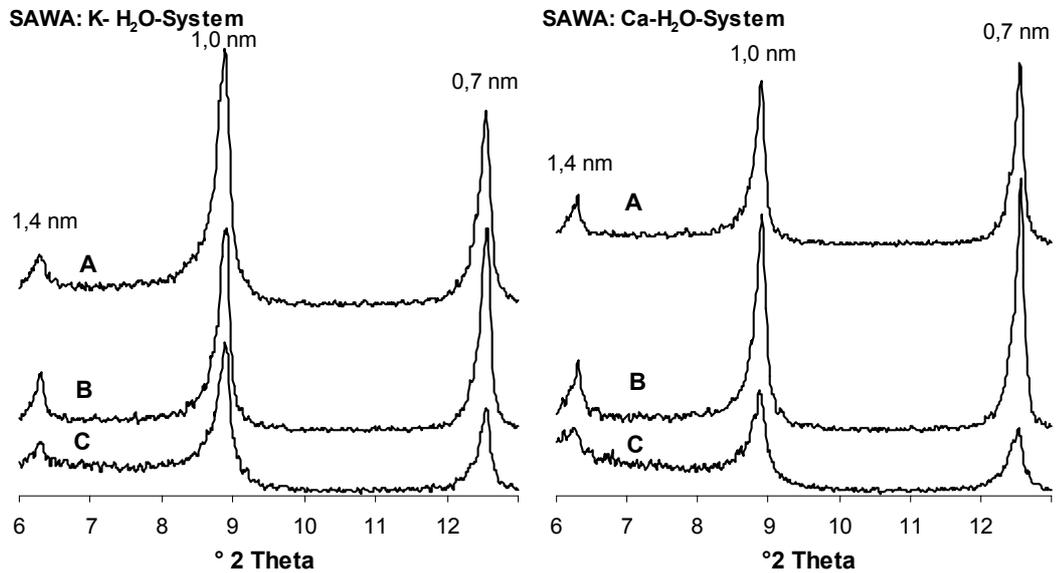
Da Tonminerale für die Radiocaesiumsorption eine hervorragende Rolle spielen, sollte darüberhinaus die Frage geklärt werden, ob mit den angewendeten Extraktionsverfahren Tonminerale angegriffen werden. Deshalb wurden die Extraktionsverfahren nach Mehra & Jackson (1960) und Zeien & Brümmer (1989) an der unbehandelten Tonfraktion der Standorte UNWI und SAWA angewendet und vor und nach der Extraktion röntgendiffraktometrisch untersucht.

Wie anhand der Röntgendiffraktogramme zu erkennen ist, nimmt die Intensität der Peaks im Bereich der Tonminerale (1,4 nm, 1,0 nm und 0,7 nm) nach der Fe-Extraktion zu (Abb.19 und 20). Dies kann im wesentlichen auf die Entfernung der Sesquioxidüberzüge auf den Tonmineralen zurückgeführt werden, die bei unbehandelten Tonfraktionen Interferenzen hervorrufen (Tributh & Lagaly 1991). Gerade die Röntgen-Interferenzen bei der unbehandelten Vergleichsprobe machen es schwierig klare Aussagen zu treffen, ob Tonminerale durch die verwendeten Extraktionsmittel modifiziert werden. Allerdings deuten die klaren Peaks der Probe des Standortes SAWA (Abb.19 und 20) nicht auf eine Modifikation der Tonminerale hin. Am Röntgendiffraktogramm der Probe des Standortes UNWI ist zwar eine leichte Schulter beim 1,0 nm-Peak erkennbar, die jedoch nicht ursächlich auf den Einfluß der ver-



1,4 nm: Smectite / Vermiculite 1,0 nm: Illite 0,7 nm: Kaolinite

Abb. 19: Röntgendiffraktogramme der Tonfraktion einer Braunerde (Bv 1, UNWI) nach Durchführung verschiedener Verfahren zur Extraktion von Fe-Oxiden (A: Oxalsäure + Ascorbinsäure, B: Dithionit, C: unbehandelt).



1,4 nm: Smectite / Vermiculite 1,0 nm: Illite 0,7 nm: Kaolinite

Abb. 20: Röntgendiffraktogramme der Tonfraktion einer Parabraunerde-Braunerde (Bt-Bv, SAWA) nach Durchführung verschiedener Verfahren zur Extraktion von Fe-Oxiden (A: Oxalsäure + Ascorbinsäure, B: Dithionit, C: unbehandelt).

wendeten Extraktionsmittel zurückgeführt werden kann, da auch organische Substanzen Röntgen-Interferenzen hervorrufen können und diese nach dem 2. Extraktionsschritt noch nicht zerstört wurden. Tessier et al. (1979) untersuchten bei dem von ihnen angewendeten sequentiellen Extraktionsverfahren die Eluate nach jedem Extraktionsschritt und konnten nach der Hydroxylammoniumhydrochlorid-Behandlung darin nur geringe Si-Konzentrationen ermitteln. Darüber hinaus zeigten röntgendiffraktometrische Untersuchungen der Tonfraktion eine leichte relative Abnahme der Smectit-Peaks nach der Hydroxylammoniumhydrochlorid-Behandlung. Aufgrund dieser Ergebnisse schlossen sie eine leichte Modifikation von Smectiten nicht aus. Allerdings sei darauf hingewiesen, daß auch Tessier et al. (1979) Veränderungen an Tonmineralen infolge der sequentiellen Extraktion auf unbehandelte Proben bezogen haben, so daß auch hier Röntgen-Interferenzen die Interpretation der Ergebnisse erschwert haben könnten.

Bei der Korngrößenfraktionierung (Schlichting et al. 1995) und Tonmineralanalytik (Tributh & Lagaly 1991) wird Na-Dithionit standardmäßig zur Vorbehandlung angewendet, so daß davon ausgegangen werden kann, daß durch die verwendeten Extraktionsmittel keine oder nur sehr geringe Modifikationen an Tonmineralen auftreten.

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse kann eine Modifikation von Tonmineralen infolge der Extraktion von Eisenoxiden nach den Methoden von Mehra & Jackson (1960) und Zeien & Brümmer (1989) weder verifiziert noch falsifiziert werden.

Die Untersuchungen zur Extraktion von Eisenoxiden haben jedoch gezeigt, daß mit den Methoden von Mehra & Jackson (1960) und Zeien & Brümmer (1989) pedogene Eisenoxide deutlich effektiver extrahiert werden können, als mit der Methode von Tessier et al. (1979), die in sequentiellen Extraktionsverfahren zur Ermittlung der Radiocaesiumbindungsformen weit verbreitet ist (u.a. Bunzl et al. 1997, Forsberg et al. 2001, Puhakainen et al. 2001).

Aufgrund der hohen Effizienz bezüglich der Extraktion von Eisenoxiden im Vergleich zu den übrigen Methoden sowie der einfachen Durchführbarkeit wurde die Methode von Zeien & Brümmer (1989) in die sequentielle Extraktion integriert.

6.1.4 Organisch gebundenes oder an oxidierbare Bodenkomponenten gebundenes ^{137}Cs

Da organische Substanzen im Boden in der Regel schneller umgewandelt und abgebaut werden als beispielsweise primäre Minerale oder Tonminerale, sind organisch gebundene Nähr- und Schadstoffe, insbesondere für die mittelfristige Nachlieferung in bioverfügbare Formen von großer Bedeutung.

Die organische Substanz der Böden besteht aus abgestorbenen Resten von Pflanzen, Tieren und Mikroorganismen in verschiedenen Zersetzungsstadien sowie aus sekundär gebildeten Huminstoffen und stellt damit ein komplexes, dynamisches Kontinuum dar (Kögel-Knabner 1993).

Aufgrund dieser Komplexität und Heterogenität der organischen Substanz ist die Erfassung von organisch gebundenen Nähr- und Schadstoffen äußerst schwierig. Zur Erfassung von Schwermetallbindungsformen werden komplexierende Reagenzien (z.B. Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)) (Zeien & Brümmer 1989) oder Pyrophosphate (McLaren & Crawford 1973) eingesetzt. Während di- und polyvalente Kationen mit organischen Verbindungen sehr stabile Komplexe bilden können (Scheffer & Schachtschabel 1998), trifft dies für monovalente Kationen in diesem Maße nicht zu.

Zur Erfassung der organisch gebundenen Schwermetalle führten Tessier et al. (1979) eine Extraktion mit 30 % H_2O_2 durch, wobei die organische Substanz oxidiert und somit zerstört wird.

Um die quantitativen Veränderungen der organischen Substanz im Verlauf der sequentiellen Extraktion zu ermitteln, wurden drei verschiedene sequentielle Extraktionsschemen (Tab.19) am Ah-Horizont der Standorte WAWA und UNWA angewandt und nach jedem Extraktionsschritt die C-Gehalte der Bodenmatrix gemessen. Da die hier untersuchten Böden entkalkt sind entsprechen die ermittelten C-Gehalte den C_{org} -Gehalten.

Wie die Ergebnisse in Tab. 20 zeigen, nahmen die C-Gehalte der untersuchten Böden bereits nach dem ersten Extraktionsschritt um 9 – 14 % ab, was auf die Extraktion leicht löslicher oder gelöster organischer Verbindungen aus den humosen Ah-Horizonten hindeutet. Nach der 2. Fraktion wurde bei den Proben WAWA III und UNWA eine Zunahme der C-Gehalte festgestellt.

Tab.19: Angewendete Extraktionsschemen zur Ermittlung von Veränderungen der C-Gehalte im Boden im Verlauf der sequentiellen Extraktion.

Schema	1. Fraktion	2. Fraktion	3. Fraktion	4. Fraktion
I	1M MgCl ₂ , pH 8,2, 1:10 (m/v), 1 Std., 20°C	0,04 M NH ₂ OH·HCl in 25 % Essigsäure, 1:10 (m/v), 6. Std. 96°C	30 % H ₂ O ₂ , pH 2,4, 1:7,5 (m/v), 6 Std., 80°C	7 M HNO ₃ , 1:10 (m/v), 6 Std., 80°C
II				
III	1M CH ₃ COONH ₄ , pH 8,2, 1:10 (m/v), 1 Std., 20°C	0,2 M NH ₄ -Oxalat- 0,2 M Oxalsäure-0,1 M Ascorbinsäure, pH 3,25, 1:25 (m/v), 0,5 Std., 96 C		

Dies ist darauf zurückzuführen, daß den Proben infolge der Extraktion mit 0,2 M Diammoniumoxalat-0,2 M Oxalsäure-0,1 M Ascorbinsäure etwa 50 % C zugeführt wurde, daß durch Nachwaschen und Zentrifugation offenbar nicht vollständig aus dem Bodenpelett entfernt werden konnte. Ob und inwieweit die Quantität der organische Substanz des Boden durch diesen Extraktionsschritt verändert wurde läßt sich aufgrund des hohen C-Gehaltes des Extraktionsmittels nicht feststellen.

Nach der Extraktion mit NH₂OH HCl (WAWA I + II) wurde eine weitere deutliche Abnahme der C-Gehalte festgestellt, so daß davon ausgegangen werden kann, daß NH₂OH HCl die organische Substanz des Bodens angreift. Im Gegensatz zu den vorliegenden Ergebnissen konnten Tessier et al. (1979) keine Veränderungen der C-Gehalte nach den ersten drei Extraktionsschritten feststellen. Allerdings verwendeten Tessier et al. (1979) bei ihren Untersuchungen Flußsedimente mit deutlich geringeren C-Gehalten von 0,5 – 0,6 %. Außerdem ist davon auszugehen, daß sich auch die Qualität der organischen Substanz von Flußsedimenten und Waldoberböden unterscheidet.

Nach der 6 stündigen Extraktion mit H₂O₂ bei 80° C (3. Fraktion) konnte beim Extraktionsschema III eine Abnahme der anfänglichen C-Gehalte um 83 bis 89 % ermittelt werden, während die Abnahme bei den Schemen I und II um 95,3 bzw. 97,1 % deutlich höher war. Die größere Abnahme der C-Gehalte nach der H₂O₂-Extraktion beim Schema I und II ist im wesentlichen damit zu erklären, daß ein erheblicher Teil der organischen Substanz bereits nach der 2. Fraktion extrahiert wurde.

Tab.20: Sukzessive Veränderung der C-Gehalte im Vergleich zu unbehandelten Proben im Verlauf der sequentiellen Extraktion an verschiedenen Ah-Horizonten (\pm s.d., n = 2).

Standort		1. Fraktion	2. Fraktion	3. Fraktion	4. Fraktion	
Schema I		unbeh.	MgCl₂	NH₂OH HCl	H₂O₂	HNO₃
WAWA I	% C	9,2 ± 0,2	7,9 ± 0,0	4,6 ± 0,0	0,4 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	±*		-14,0 %	-49,4 %	-95,3 %	-99,8 %
Schema II		unbeh.	CH₃COONH₄	NH₂OH HCl	H₂O₂	HNO₃
WAWA II	% C	9,2 ± 0,2	8,3 ± 1,1	4,9 ± 1,4	0,3 ± 0,2	0,1 ± 0,0
	±*		-9,5 %	-46,3 %	-97,1 %	-99,2 %
Schema III		unbeh.	CH₃COONH₄	Oxalat + Asc.	H₂O₂	HNO₃
WAWA III	% C	9,2 ± 0,2	8,3 ± 0,1	10,0 ± 0,8	1,0 ± 0,1	0,2 ± 0,0
	±*		-9,0 %	+9,8 %	-89,4 %	-97,7 %
UNWA	% C	7,7 ± 0,1	6,6 ± 0,2	7,3 ± 0,3	1,3 ± 0,1	0,4 ± 0,0
	±*		-13,7 %	-4,2 %	-83,1 %	-95,0 %

±*: Veränderung der C-Gehalte zur unbehandelten Probe

Die Ergebnisse zeigen aber auch, daß die Oxidation der organischen Substanz mit H₂O₂ unvollständig ist und mit den Schema III 8,3 bis 11,9 % der anfänglichen C-Gehalte erst durch HNO₃ zerstört wurden (Tab. 20). Auch Tessier et al. (1979) stellten fest, daß durch die Extraktion mit H₂O₂ lediglich etwa 80 % der organischen Substanz zerstört wurde, was mit Ergebnissen von Staunton & Levacic (1999) übereinstimmt, die eine Abnahme der C-Gehalte nach der H₂O₂-Behandlung um 60 % feststellten.

Nach Scheffer & Schachtschabel (1998) bilden Huminstoffe besonders mit der sorptionsstarken Feintonfraktion organo-mineralische Verbindungen, wodurch die organischen Verbindungen auch durch Extraktion mit H₂O₂ unter Hitze nicht oxidiert werden. Erst nach der Zerstörung der Tonminerale durch starke, konzentrierte Säuren, wie HF oder HNO₃, können diese Huminstoffe extrahiert und oxidiert werden. Dies erklärt unter anderem die unvollständige Extraktion der organischen Substanz mit H₂O₂ und die weitere Abnahme der C-Gehalte nach der Extraktion mit HNO₃.

Eine Verlängerung der Extraktionszeit mit H₂O₂ würde zwar eine vollständigere Oxidation der organischen Substanz bewirken, nach Tessier et al. (1979) besteht aber dann die Gefahr, daß auch Tonminerale angegriffen werden. Darüber hinaus würden trotz allem, je nach Gehalt und Qualität der organischen Substanz sowie dem Gehalt an organo-mineralischen Verbindungen Unterschiede in der Effizienz der Extraktion zwischen verschiedenen Böden bestehen bleiben. Da effektivere Reagenzien, wie HNO₃, auch Silicate angreifen (siehe nächstes Kapitel), stellt die Verwendung von

H₂O₂ in sequentiellen Extraktionsverfahren einen Kompromiß zwischen unvollständiger Oxidation der organischen Substanz und einer Modifikation von Silicaten dar (Tessier et al. 1979).

Trotz der genannten Nachteile der Extraktion mit H₂O₂, wie der unvollständigen Oxidation der organischen Substanz, stellen Extraktionsmittel wie HNO₃ oder EDTA keine Alternative zur Erfassung des organisch gebundenen ¹³⁷Cs dar. Deshalb wurde die von Tessier et al. (1979) angewandte H₂O₂-Extraktion in das sequentielle Extraktionsverfahren integriert.

6.1.5 Persistent gebundenes ¹³⁷Cs oder säurelösliche Fraktion

Zur Bestimmung von Gesamtgehalten anorganischer Nähr- und Schadstoffe in Böden bzw. der Restfraktion von sequentiellen Extraktionsverfahren werden häufig Aufschlüsse mit konzentrierten Säuren, wie Perchlorsäure (HClO₄), Salpetersäure (HNO₃) oder Flußsäure (HF) verwendet (u.a. Zeien & Brümmer 1989, 1991, Tessier et al. 1979), wobei die Effizienz eines Aufschlußverfahrens neben den verwendeten Extraktionsmitteln im wesentlichen auch von den Untersuchungsbedingungen (Temperatur, Druck, Zeit) abhängig ist.

Zur Erfassung der Restfraktion (Tessier et al. 1979, Zeien & Brümmer 1989, 1991) müssen in der Schwermetallanalytik, aufgrund der Messung der Elemente mittels Atomabsorptionspektroskopie, möglichst alle zu untersuchenden Elemente mit einem Gesamtaufschluß in Lösung gebracht werden. Dies ist zur Erfassung der Gesamtaktivitäten oder der Restfraktion von γ -emittierenden Radionukliden nicht notwendig, da mittels Gammaskopie auch Feststoffe leicht gemessen werden können.

Um zu klären welche persistenten ¹³⁷Cs-Bindungsformen mit der HNO₃-Extraktion erfaßt werden, wurden röntgendiffraktometrische Untersuchungen an den mit H₂O₂ (3. Fraktion) und HNO₃ (4. Fraktion) behandelten Proben durchgeführt.

Wie aus den Röntgendiffraktogrammen in Abb. 21 zu entnehmen ist, nahm nach der Extraktion mit HNO₃ die Intensität der Röntgenpeaks sowohl bei 1,4 nm (aufweitbaren Tonminerale, wie Smectite und Vermiculite) als auch bei 0,7 nm (Kaolinite) deutlich ab oder wurden gar ausgelöscht. Die Peaks bei 1,0 nm (Illite) zeigten dagegen kaum eine Veränderung. Lediglich bei der Probe des Standortes WAWA konnte nach der Extraktion mit HNO₃ eine leichte Schulter beim 1,0 nm-Peak beobachtet

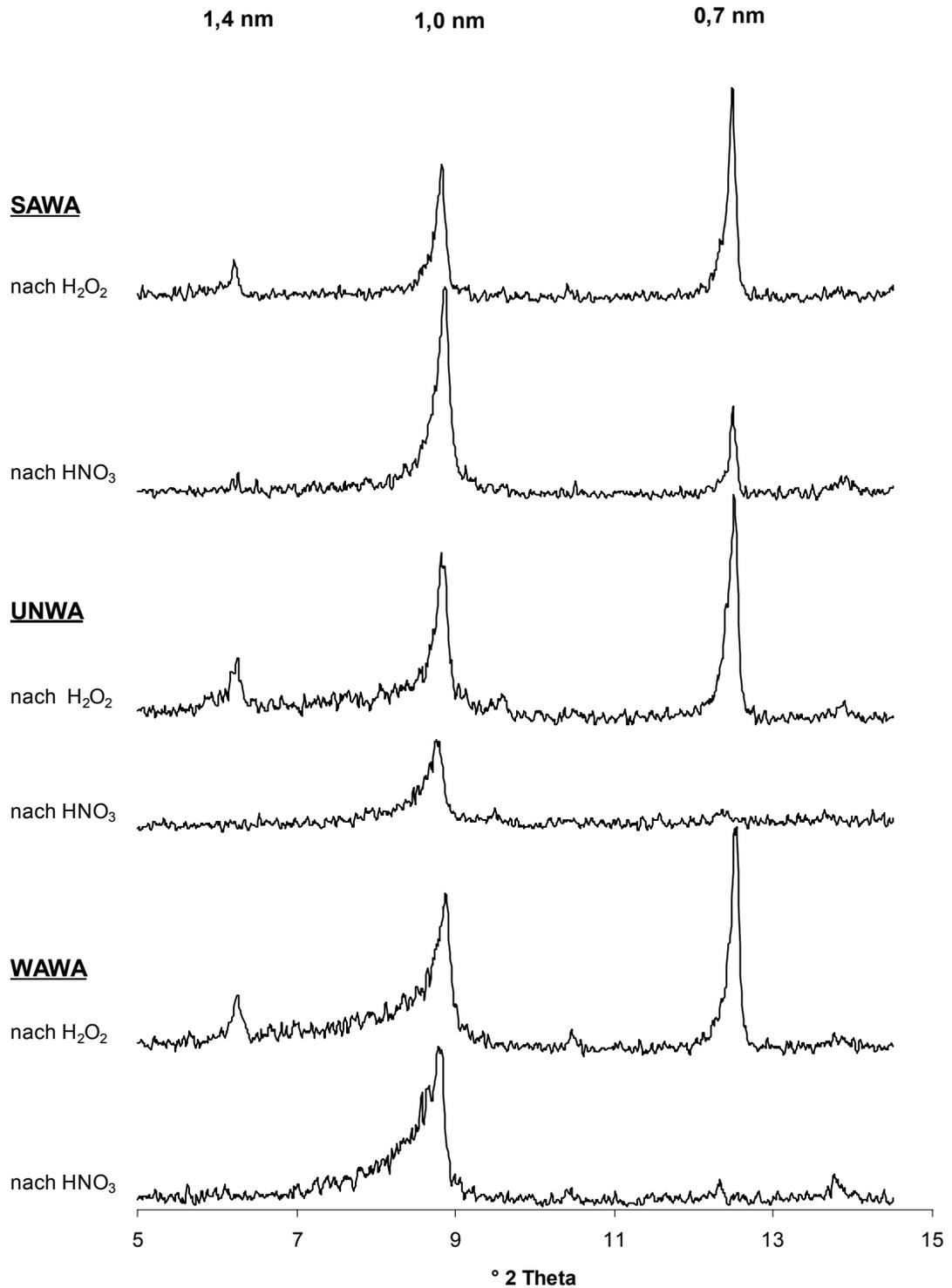


Abb. 21: Röntgendiffraktogramme des gesamten Korngrößenspektrums (nach Ca-Belegung) von Ah-Horizonten der Standorte WAWA, UNWA und SAWA nach Durchführung der ersten drei bzw. vier Extraktionen.

werden. Diese Ergebnisse zeigen, daß durch die HNO₃-Extraktion aufweitbare Tonminerale und Kaolinite stark angegriffen oder gar zerstört werden, während Illite gegen einen derartigen Säureangriff offensichtlich weitestgehend resistent sind.

Die vorliegenden Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß die 5. Fraktion (Restfraktion) überwiegend das in Illiten stereospezifisch fixierte ¹³⁷Cs repräsentiert, während die 4. Fraktion (HNO₃-extrahierbar) das in den Zwischenschichten aufweitbarer Tonminerale irreversibel, spezifisch sorbierte und / oder das persistent organisch gebundene ¹³⁷Cs darstellt.

Da Glimmer als primäre Schichtsilicate die gleiche Grundstruktur aufweisen wie 2:1 Tonminerale (Schroeder 1994), sollte ferner untersucht werden, ob und inwieweit diese Minerale durch die Extraktion mit HNO₃ modifiziert werden. Dazu wurden optische Untersuchungen mittels Phasenkontrastmikroskopie an der Feinsand- (fS) und Grobschlufffraktion (gU) vor und nach der HNO₃-Extraktion durchgeführt und die prozentualen Anteile von Quarzen, Feldspäten, Glimmern und sonstigen Mineralen bestimmt.

Um die Veränderungen des Mineralbestandes besser erfassen zu können, wurde in Anlehnung an den Verwitterungs-Index (Quotient der Anteile eines stabilen Minerals mit dem eines weniger stabilen Minerals (Schroeder 1994)) der Quarz/Feldspat- und der Quarz/Glimmer-Quotient ermittelt (Tab. 21).

Tab.21: Veränderungen der prozentualen Mineralanteile in der Feinsand- (fS) und Grobschlufffraktion (gU) vor und nach der Extraktion mit HNO₃.

Standort	Behandlung	Fraktion	%				Q/F ¹	Q/G ²
			Quarz	Feldspat	Glimmer	Sonstige		
WAWA	unb.	fS	55	25	9	10	2	6
WAWA	Rest	fS	42	30	4	24	1	9
UNWA	unb.	fS	39	44	7	10	1	5
UNWA	Rest	fS	44	19	14	24	2	3
SAWA	unb.	fS	14	53	6	27	0	2
SAWA	Rest	fS	35	45	3	18	1	12
WAWA	unb.	gU	51	33	14	2	2	4
WAWA	Rest	gU	47	30	16	7	2	3
UNWA	unb.	gU	38	28	32	2	1	1
UNWA	Rest	gU	51	31	11	7	2	5
SAWA	unb.	gU	17	56	21	7	0	1
SAWA	Rest	gU	34	44	7	15	1	5

¹ Q/F: Quarz/Feldspat-Quotient

² Q/G: Quarz/Glimmer-Quotient

Nach der HNO_3 -Extraktion nahm der Q/G-Quotient (Mittelwert aller Proben) in der fS-Fraktion von 5 auf 8 und in der gU-Fraktion von 2 auf 4 zu, was zunächst auf eine Modifikation von Glimmern hindeutet. Allerdings konnten in der fS-Fraktion der Pseudogley-Braunerde (UNWA) und in der gU-Fraktion der Braunerde (WAWA) eine Zunahme der Q/G-Quotienten festgestellt werden. Der Q/F-Quotient lag vor und nach der Extraktion im Mittel bei 1, was dafür spricht, daß Feldspäte nicht durch die HNO_3 -Extraktion verändert werden.

Da die optische Identifizierung der Minerale zum Teil recht schwierig war, kann aufgrund der vorliegenden Ergebnisse nicht geklärt werden, ob Glimmer in Folge der HNO_3 -Extraktion angegriffen werden oder nicht. Von daher sollten weitere Untersuchungen mit anderen Verfahren durchgeführt werden.

Zusammenfassend haben die Untersuchungen zur Selektivität und Effizienz der verwendeten Extraktionsverfahren für mineralische Böden gezeigt, daß aufgrund der eingesetzten Extraktionsmittel und -verfahren weitestgehend keine klar definierten ^{137}Cs -Bindungsformen abgeleitet werden können.

So haben die Ergebnisse gezeigt, daß organische Verbindungen sowohl mit den ersten beiden Fraktionen als auch mit den letzten beiden Fraktionen extrahiert werden, so daß leichtlösliche und persistente organische ^{137}Cs -Bindungsformen nicht mit der H_2O_2 -Extraktion (3. Fraktion) erfaßt werden. Zum anderen wird die Untersuchung zur Selektivität eines Extraktionsverfahren auch durch die angewendete Analytik limitiert. Dies wird insbesondere bei der Röntgendiffraktometrie deutlich, da aussagekräftige Ergebnisse zur Tonmineralogie nur nach entsprechender chemischer Vorbehandlung der Proben möglich ist. Die dabei eingesetzten Reagenzien können jedoch selbst schon Modifikationen an den Tonmineralen hervorrufen. Ferner können auch die eingesetzten Extraktionsmittel die Analytik erschweren, wie es bei der sukzessiven C-Gehaltsbestimmung durch die Verwendung von organischen Säuren (NOA-Extraktion) deutlich wurde.

Aufgrund dieser Resultate müssen die jeweiligen Fraktionen operational über das angewendete Extraktionsverfahren definiert werden müssen. Dennoch kann unter Berücksichtigung der vorliegenden Untersuchungsergebnisse mit dem im folgenden beschriebenen sequentiellen Extraktionsverfahren die Assoziation von ^{137}Cs mit geobiochemischen Bodenphasen im wesentlichen erfaßt werden.

Um genauere Kenntnisse über die Selektivität und Effizienz von sequentiellen Extraktionsverfahren für Radiocasium zu erlangen, sollte bei weiterführenden Untersuchungen auch der Zusammenhang zwischen Sorbend und Sorbens (z.B. C_{org} oder Fe_d im Extrakt zu ^{137}Cs -Freisetzung) berücksichtigt werden. Dies war im Rahmen dieser Arbeit jedoch aufgrund der begrenzten Zeit und Meßkapazitäten bei der γ -Spektroskopie nicht möglich.

6.2 Sequentielles Extraktionsverfahren für mineralische Böden

Aufgrund der Ergebnisse in Kap. 6.1 wurde das folgende sequentielle Extraktionsverfahren an den Mineralböden angewendet.

1. Fraktion: NH_4 – Acetat- extrahierbares ^{137}Cs

100 - 150 g lutro Feinboden wurde mit 1M CH_3COONH_4 , pH 8,2 (m/v 1:10) in 1000 ml PE – Flaschen 1 Stunde im Überkopfschüttler bei 20° C geschüttelt. Anschließend wurde bei 1850 g zentrifugiert und der Überstand unter Unterdruck über Schwarz- und Blaubandfilter dekantiert. Das Pelett wurde anschließend mit A. dest (m/v 1:5) nachgewaschen, nochmals zentrifugiert und filtriert. Die Filtrate wurden vereinigt, bei ~70-90° C eingengt und gammaspektrometrisch gemessen.

Das in dieser Fraktion erfaßte ^{137}Cs repräsentiert vor allem das in austauschbarer Form gebundene ^{137}Cs , sowie das an leicht löslichen organischen Substanzen gebundene ^{137}Cs .

2. Fraktion: NH_4 -Oxalat-Ascorbinsäure-(NOA) extrahierbares ^{137}Cs

Der Restboden aus der 1. Fraktion wurde mit 0,1 M Ascorbinsäure + 0,2 M NH_4 – Oxalat + 0,2 M Oxalsäure (pH 3,25) versetzt (m/v 1:25) und 30 Minuten bei $96 \pm 3^\circ C$ im Wasserbad extrahiert. Trennung von Boden und Extraktionsmittel s.o..

Das Bodenpelett wurde anschließend 10 Minuten im Dunkeln mit 0,2 M NH_4 – Oxalatlösung (m/v 1:10) nachgewaschen, nochmals filtriert, bei 1850 g zentrifugiert und die Überstände vereinigt.

Mit der NH_4 -Oxalat-Ascorbinsäure-Extraktion wird vor allem das an Fe-Oxide und an Carbonate gebundene ^{137}Cs erfaßt, wobei die Erfassung von organisch gebundenem ^{137}Cs nicht ausgeschlossen werden kann.

3. Fraktion: H_2O_2 -extrahierbares ^{137}Cs

Der Restboden aus der 2. Fraktion wurde in A. dest (m/v 1:2) aufgenommen und schrittweise mit 30 % H_2O_2 (m/v 1:7,5), bei pH 2,4 und 80° C für 6 Stunden extrahiert. Nach dem Abkühlen wurden 3,2 M NH_4 -Acetat in 20 % HNO_3 zugegeben (m/v

1:2,5) und weitere 30 Minuten geschüttelt. Trennung von Boden und Extraktionsmittel s.o.. Anschließend wurde das Pelett mit A. dest (m/v 1:5) nachgewaschen, nochmals zentrifugiert und filtriert.

Mit der Extraktion mit H_2O_2 wird vor allem das organisch gebundene ^{137}Cs erfaßt. Allerdings ist davon auszugehen, daß leicht lösliche organische ^{137}Cs -Bindungsformen bereits mit den ersten beiden Fraktionen extrahiert wurden.

4.Fraktion: HNO_3 -extrahierbares ^{137}Cs

Der Restboden aus der 3.Fraktion wurde mit 7 M HNO_3 , (m/v 1:10) 6 Stunden bei 80°C extrahiert. Trennung von Boden und Extraktionsmittel s.o.. Anschließend wurde mit A. dest (m/v 1:5) nachgewaschen, nochmals zentrifugiert und filtriert.

Die 4. Fraktion stellt im wesentlichen das in den Zwischenschichten aufweitbarer Tonminerale spezifisch sorbierte und / oder das persistent organisch gebundene ^{137}Cs dar.

5.Fraktion: Restfraktion

Der Restboden aus der 4. Fraktion wurde mit NaOH neutralisiert, bei 105°C getrocknet und gammastrahlungsmetrisch gemessen.

Die Restfraktion repräsentiert überwiegend das in Illiten fixierte ^{137}Cs .

6.3 Entwicklung eines sequentiellen Extraktionsverfahrens für organische Böden und Auflagehorizonte

Organische Böden und Auflagehorizonte von Waldböden unterscheiden sich grundlegend in ihrer qualitativen und quantitativen Stoffzusammensetzung von Mineralböden. Um dieser Tatsache Rechnung zu tragen sollten Reagenzien in das sequentielle Extraktionsschema integriert werden, die die organischen ^{137}Cs -Bindungsformen detaillierter erfassen. Andererseits wurde die Extraktion mit NH_4 -Oxalat-Ascorbinsäure zur Erfassung des an Fe-Oxide gebundenen ^{137}Cs aus dem Extraktionsschema entfernt, da sich gezeigt hat, daß diese ^{137}Cs -Bindungsform in mineralischen Böden eine untergeordnete Rolle spielt (siehe Kap. 7.1).

Die organische Substanz in Böden besteht aus abgestorbenen pflanzlichen und tierischen Resten sowie aus chemisch und biologisch synthetisierten Abbauprodukten. Zur Vereinfachung wird die organische Substanz in Huminstoffe und Nicht-Huminstoffe unterteilt. Dabei zählt man zu den Nicht-Huminstoffen Peptide, Wachse, Fette, Kohlenhydrate, Aminosäuren und niedermolekulare organische Verbindungen (Schnitzer 1982). Huminstoffe, die weiter operational in Humine,

Fulvo- und Huminsäuren unterteilt werden und keine definierten chemischen Verbindungen darstellen (Kögel-Knabner 1993), sind dagegen sekundäre Neubildungen, die im Rahmen der Humifizierung synthetisiert werden. In Böden sind Huminstoffe zum einen mit anderen organischen Verbindungen und zum anderen mit anorganischen Bodenkomponenten, wie Tonmineralen, Oxiden und polyvalenten Kationen assoziiert (Hayes 1985).

Insofern stellt die organische Substanz der Böden ein heterogenes Kontinuum mit verschiedenen Stadien der Zersetzung und Humifizierung dar und es ist bislang nicht möglich pflanzliche und tierische Rückstände sowie Huminstoffe analytisch komplett zu separieren (Kögel-Knabner 1993). Bisher wurden zahlreiche Untersuchungen durchgeführt die organische Substanz der Böden aufgrund ihrer Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln (u.a. Hayes 1985, Scheffer et al. 1960), in Wasser und in verschiedenen Salzlösungen und in basischen Lösungsmitteln (u.a. Schnitzer 1982, Hayes 1985, Garcia et al. 1993) sowie aufgrund der Molekülgröße (Swift 1985, Eilerbrock et al. 1999) zu fraktionieren und zu charakterisieren.

Dabei zeigte sich, daß mit organischen Lösungsmitteln und verschiedenen Salzlösungen deutlich geringere Gehalte an Huminstoffen extrahiert wurden als mit alkalischen Lösungsmitteln (Scheffer et al. 1960, Hayes 1985). Garcia et al. (1993) verglichen verschiedene alkalische Extraktionsmittel zur Gewinnung von Huminstoffen aus *Carex*- und *Sphagnum*-Torfen. Während aus den *Sphagnum*-Torfen höhere Gehalte an Huminstoffen mit KOH und NaOH als mit Natriumpyrophosphat ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) extrahiert werden konnten, wurden aus den *Carex*-Torfen höhere Huminstoffgehalte mit einer Kombination aus NaOH und $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ extrahiert. Dies zeigt zum einen die Effizienz von NaOH und KOH bei der Extraktion von Huminstoffen aus Böden und zum anderen, daß neben dem Extraktionsmittel auch die Qualität der organischen Substanz eine wichtige Rolle bei der Extraktion spielt.

Dem Vorteil hoher Huminstoffausbeuten bei der Verwendung alkalischer Extraktionsmittel steht allerdings eine Modifikation und Artefaktbildung der Huminstoffe gegenüber. So führt die Extraktion mit NaOH zu einer Oxidation der organischen Substanz (Scheffer et al. 1960, Hayes 1985) und zu einer Freisetzung von $\text{NH}_3\text{-N}$ (Parson 1988). Auch Hayes (1985) stellte eine höhere Abnahme der C- und N-Gehalte der Huminstoffe bei Verwendung von NaOH im Vergleich zu dem organischen Extraktionsmittel Dimethylsulfoxid (DMSO) fest. Nach Khairy und Ziechmann

(1981) setzt die Fragmentierung der organischen Substanz bereits unmittelbar nach Zugabe der NaOH ein, wobei die NaOH-Konzentration einen höheren Einfluß auf die Artefaktebildung hat, als die Extraktionszeit.

Darüber hinaus werden bei der Extraktion von Huminstoffen aus Böden mit alkalischen Lösungen auch Nicht-Huminstoffe, wie Kohlenhydrate, Lipide und niedermolekulare Verbindungen extrahiert (Swift 1985).

Trotz der genannten Nachteile ist die Verwendung von alkalischen und sauren Extraktionsmitteln zur Fraktionierung und operationalen Einteilung von Huminstoffen in Humine, Huminsäuren und Fulvosäuren weit verbreitet und stellt die Standardmethode der IHSS (International Humic Substances Society) dar.

Zur Erfassung des an Huminstoffe gebundenen ^{137}Cs wurde deshalb eine NaOH-Extraktion in das sequentielle Extraktionsschema für organische Böden integriert.

Eine detailliertere Fraktionierung der organischen Substanz in Humine, Huminsäuren und Fulvosäuren zur Erfassung von organischen Cs-Bindungsformen erschien im Rahmen dieser Arbeit aus zwei Gründen nicht sinnvoll. Zum einen wäre die Fraktionierung der organischen Substanz mit einem sehr hohen zeitlichen und zum Teil auch apparativen Aufwand verbunden gewesen und zum anderen hätte mit sehr großen Bodenmassen und Extraktionsmittelvolumina gearbeitet werden müssen, um noch γ -spektrometrisch detektierbare ^{137}Cs -Aktivitäten in den einzelnen Fraktionen zu ermitteln.

Außerdem ist zumindest bezüglich der Extraktionsmittel eine Vergleichbarkeit zu den Untersuchungen von Vidal & Rauret (1993), Shand et al. (1994) und Rigol et al. (1999b) gegeben, die ebenfalls alkalische Extraktionsmittel ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und NaOH) zur Erfassung der organischen Cs-Bindungsformen in sequentielle Extraktionsverfahren integriert haben.

Zur Erfassung der ^{137}Cs -Bindungsformen in organischen Böden (Torfen und Auflagehorizonten) wurde somit das folgende sequentielle Extraktionsverfahren angewendet.

6.4 Sequentielles Extraktionsverfahren für organische Böden

1. Fraktion: ^{137}Cs in der Gleichgewichtsbodenlösung

Etwa 200-300 g Frischboden wurden in PE-Behälter eingewogen, mit A. dest bis zur Fließgrenze verrührt und zur Gleichgewichtseinstellung unter Verdunstungsschutz

für 24 Stunden bei 4° C aufbewahrt. Anschließend wurde der Wassergehalt der GBL ermittelt. Die Trennung von Flüssig- und Festphase erfolgte durch Zentrifugation bei 1850 g. Der Überstand wurde über Schwarzband- und Blaubandfilter unter Unterdruck filtriert und der Wassergehalt des Pellets bestimmt.

2. Fraktion: CH₃COONH₄-austauschbares ¹³⁷Cs

50 g T.S. als Frischboden aus der 1. Fraktion wurden 1 M CH₃COONH₄ (m/v 1:10) versetzt und 1 Stunde im Horizontalschüttler bei 20° C geschüttelt. Die Trennung der Flüssig- und Festphase erfolgte wie bei der 1. Fraktion. Das Pellet wurde anschließend mit A. dest (m/v 1:5) nachgewaschen, nochmals zentrifugiert und filtriert.

3. Fraktion: NaOH-extrahierbares ¹³⁷Cs

Der Rest aus der 2. Fraktion wurde 16 Stunden 0,1 M NaOH (m/v 1:10) im Horizontalschüttler geschüttelt. Nach der Zentrifugation und Filtration (s.o.) wurde das Pellet mit A. dest nachgewaschen und nochmals zentrifugiert und filtriert.

4. Fraktion: H₂O₂-extrahierbares ¹³⁷Cs

Der Rest aus der 3. Fraktion wurde 6 Stunden mit 30 % H₂O₂ (m/v 1:10) bei ~85° C auf dem Sandbad extrahiert. Nach dem Abkühlen wurden 3,2 M CH₃COONH₄ in 20 % HNO₃ (m/v 1:2,5) zugegeben und weitere 30 Minuten geschüttelt. Nach der Trennung von Boden und Extraktionsmittel (s.o.) wurde das Pellet mit A. dest (m/v 1:5) nachgewaschen und nochmals zentrifugiert und filtriert.

5. Fraktion: HNO₃-extrahierbares ¹³⁷Cs

Der Rest aus der 4. Fraktion wurde 6 Stunden mit 7 M HNO₃ (m/v 1:10) bei 85° C auf dem Sandbad extrahiert. Nach der Zentrifugation und Filtration (s.o.) wurde das Pellet mit A. dest (m/v 1:5) nachgewaschen und nochmals zentrifugiert und filtriert.

6. Fraktion: ¹³⁷Cs in der Restfraktion

Der Restboden aus der 4. Fraktion wurde mit NaOH neutralisiert, bei 105° C getrocknet und gammaspektrometrisch gemessen

6.4.1 Veränderungen der organischen Substanz im Verlauf der sequentiellen Extraktion mittels C-N-Analytik und FTIR-Spektroskopie

Um die qualitativen und quantitativen Veränderungen der organischen Substanz im Verlauf der sequentiellen Extraktion zu untersuchen, wurden nach den jeweiligen Extraktionsschritten die C- und N-Gehalte ermittelt und FTIR-spektrometrische Messungen durchgeführt. Um bei diesen Untersuchungen Interferenzen mit den Ex-

traktionsmitteln zu reduzieren, wurde die 2. Fraktion ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -extrahierbares Cs) nicht untersucht und bei der 4. Fraktion auf das Waschen mit $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ und bei der 5. Fraktion auf das Neutralisieren mit NaOH verzichtet.

Wie die Ergebnisse der C-Analytik zeigen, konnte im Verlauf der sequentiellen Extraktion im Ohf-Horizont des Standortes WAWA eine deutliche Abnahme der C-Gehalte von 86 % auf 55 % festgestellt werden, während im Ohf-Horizont des Standortes PEWA die C-Gehalte zunahmen (Abb. 22). Im Torfkörper der Standorte PEWA und PEWI konnten dagegen keine Veränderungen der C-Gehalte festgestellt werden. Diese Ergebnisse sind insofern überraschend, da sowohl H_2O_2 als auch HNO_3 Extraktionsmittel darstellen, die organische Verbindungen effektiv oxidieren, was auch die Untersuchungen zur Veränderung der C-Gehalte während der sequentiellen Extraktion der mineralischen Böden gezeigt haben. Offenbar ist die Extraktionszeit zu kurz und/oder das Extraktionsmittel / Torf Verhältnis zu gering, um die organische Substanz effektiv zu zerstören.

Im Gegensatz zu den C-Gehalten konnte in allen untersuchten Proben eine deutliche Erweiterung des C/N-Verhältnisses nach der Extraktion mit H_2O_2 beobachtet werden, während nach der Extraktion mit NaOH keine Veränderungen zu den unbehandelten Proben erkennbar war (Abb. 23). Die Abnahme der C/N-Verhältnisse nach der 5. Fraktion ist offensichtlich auf den Einfluß der HNO_3 zurückzuführen, die durch das Nachwaschen mit H_2O nicht vollständig aus der Festphase entfernt wurde.

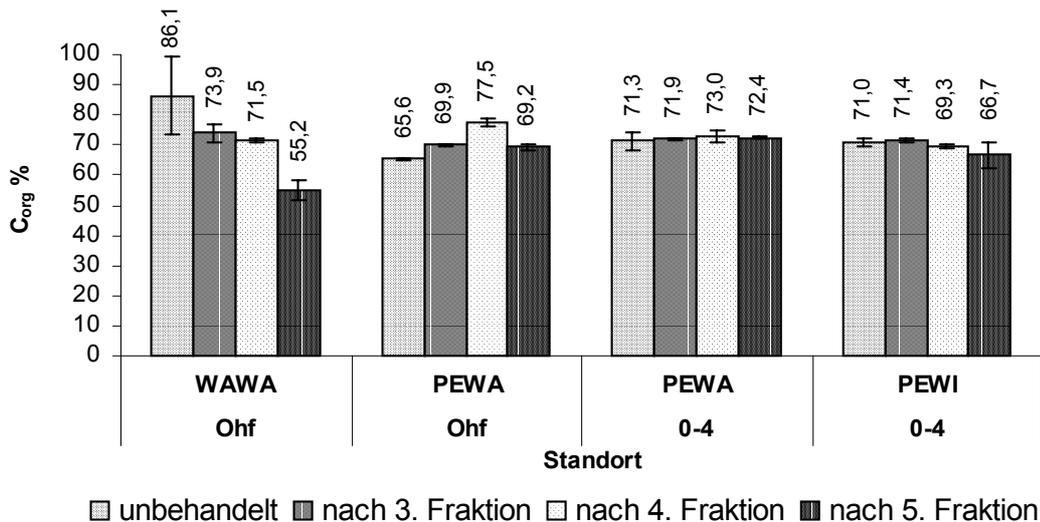


Abb. 22: Veränderung der C_{org} -Gehalte in den untersuchten Auflagehorizonten und den obersten 4 cm der Moorböden und im Verlauf der sequentiellen Extraktion (\pm s.d., $n = 3$).

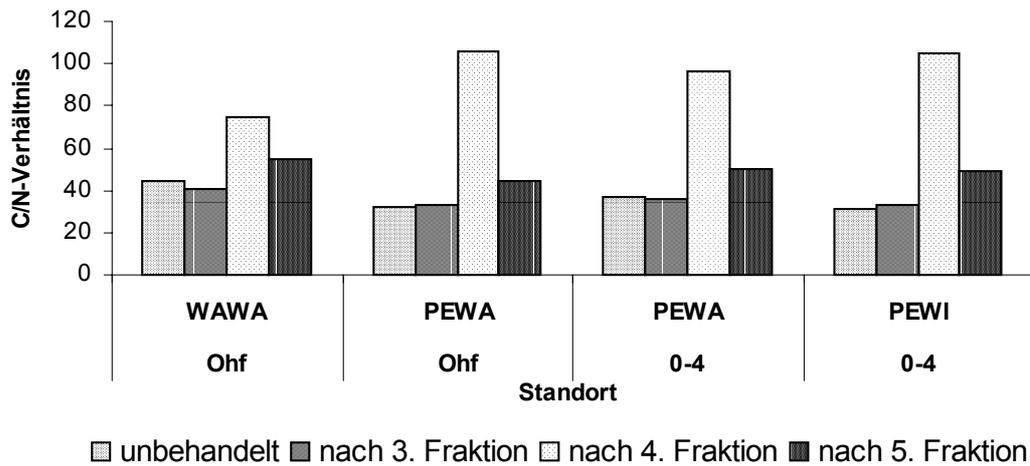


Abb. 23: Veränderungen der C_{org}/N -Verhältnisse in den untersuchten Auflagehorizonten und den obersten 4 cm der Moorböden und im Verlauf der sequentiellen Extraktion.

Um weitere Informationen über die Selektivität und Effizienz der verwendeten Extraktionsverfahren zu gewinnen, wurden FTIR-Spektren der Festphase nach den jeweiligen Extraktionsschritten aufgenommen.

Die FTIR-Spektroskopie ist ein weit verbreitetes Verfahren zur Charakterisierung von komplexen organischen Makromolekülen (Stevenson 1982). Da die organische Substanz von Böden aus einer Vielzahl unterschiedlicher organischer Verbindungen besteht, kommt es häufig zu einer Überlappung von Absorptionsbanden. Deshalb zeigen FTIR-Spektren von Huminstoffen und der organischen Substanz nur wenige charakteristische Banden, die Rückschlüsse auf deren chemischen Eigenschaften und funktionellen Gruppen zulassen (Flaig et al. 1975).

Die Intensität der breiten Bande bei WZ $3200\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$, resultierend aus ungebundenen und gebundenen O-H-Gruppen von Phenolen, Alkoholen und Wassermolekülen (MacCarthy & Rice 1985) sowie N-H-Valenzschwingungen (Stevenson 1982), nimmt bei allen Proben im Verlauf der Extraktion deutlich ab (Abb. 24).

Die Absorptionsbande bei WZ 2920 cm^{-1} wird durch asymmetrische und symmetrische Valenzschwingungen von aliphatischen C-H-Bindungen, z.B. in Methyl- oder Methylengruppen, hervorgerufen (MacCarthy & Rice 1985). Die Intensität dieser Absorptionsbande nimmt im Verlauf der sequentiellen Extraktion zu.

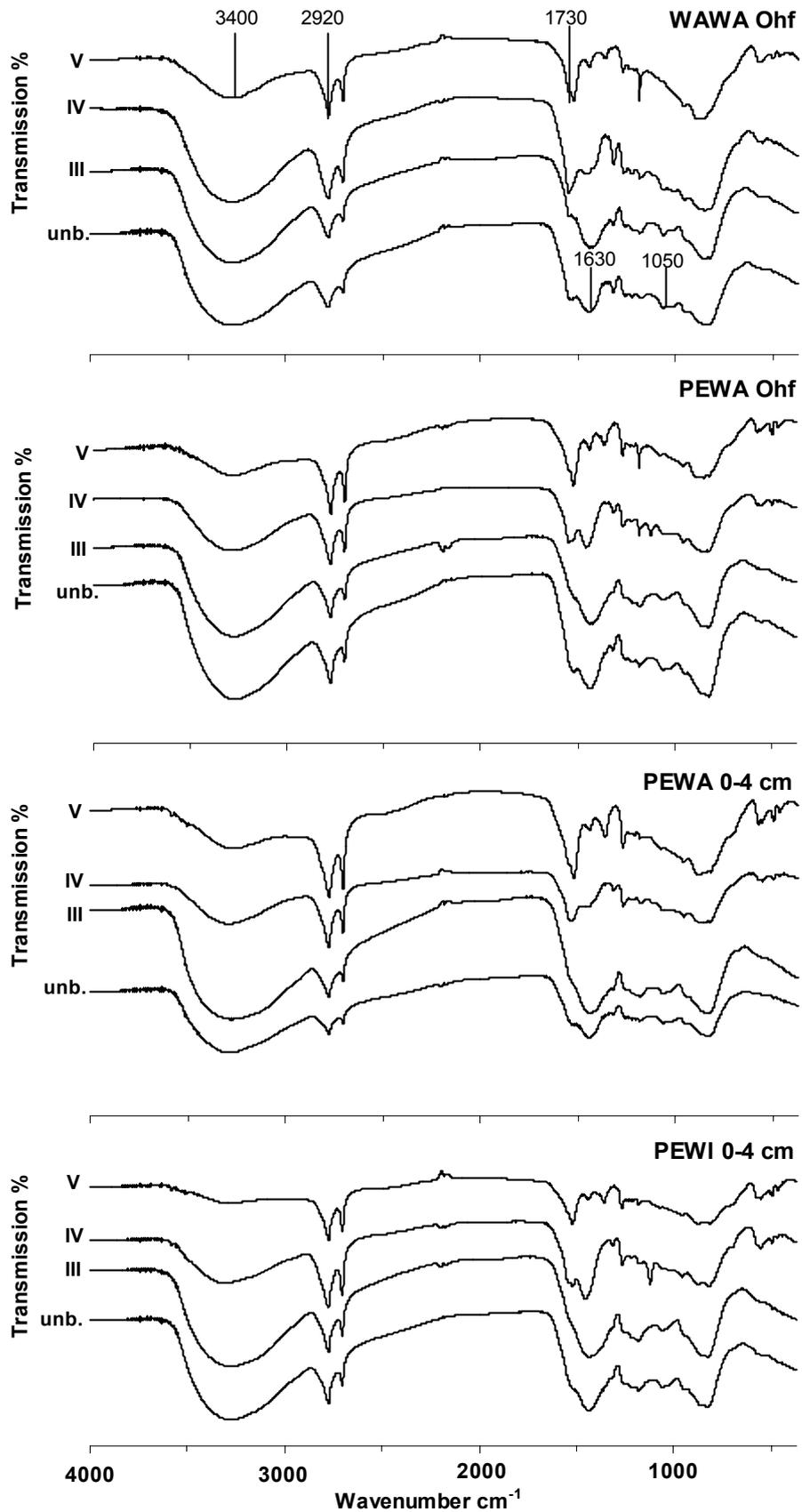


Abb. 24: FTIR-Spektren der Festphase der untersuchten Moorböden und Auflagehorizonte nach den jeweiligen Extraktionen. **V:** nach HNO₃, **IV:** nach H₂O₂, **III:** nach NaOH, **unb.:** unbehandelt.

Die Bande bei WZ **1730 cm⁻¹**, die charakteristisch für C=O-Valenzschwingungen ist (hauptsächlich der der Carboxylgruppen) (MacCarthy & Rice 1985), formt bei den unbehandelten und NaOH-behandelten Proben lediglich eine Schulter der breiteren 1630 cm⁻¹-Bande aus. Nach der Extraktion mit H₂O₂ und HNO₃ ist die 1730 cm⁻¹-Bande dagegen deutlich ausgeprägter.

Die Bande bei WZ **1630 cm⁻¹** wird durch aromatische C=C-Bindungen mit konjugierten C=O- und/oder COO⁻-Bindungen hervorgerufen (Stevenson 1982, MacCarthy & Rice 1985).

Die Absorptionsbanden bei WZ 1510 cm⁻¹, 1450 cm⁻¹, 1370 cm⁻¹ und 1270 cm⁻¹, die in den aufgenommenen Spektren nur schwach ausgeprägt sind, resultieren aus N-H-Deformations- und C=N-Valenzschwingungen (WZ **1510 cm⁻¹**), C-H-Deformations-schwingungen der CH₂-, CH₃- und aliphatischer C-H-Gruppen oder C-O-Valenzschwingungen (WZ **1450 cm⁻¹**), Salzen von Carbonsäuren (WZ **1270 cm⁻¹**) sowie C-O- und OH-Schwingungen von Carboxylgruppen (WZ **1270 cm⁻¹**) (MacCarthy & Rice 1985, Stevenson 1982, Hesse et al. 1995).

Die Bande bei WZ **1050 cm⁻¹** wird entweder durch C-O-Schwingungen der Polysaccharide (Stevenson 1985) oder durch Si-O-Schwingungen (Flaig et al. 1975) von Tonmineralen verursacht.

Zum Teil ist es allerdings nicht möglich einzelne Banden definierten funktionellen Gruppen zuzuordnen. So kann beispielsweise die Absorptionsbande bei WZ 1510 cm⁻¹ sowohl durch C=O-Schwingungen (Stevenson 1985) als auch durch NH-Schwingungen der Amide hervorgerufen werden (Flaig et al. 1975, Hesse et al. 1995).

Um Veränderungen der organischen Substanz der Torfe und Auflagehorizonte besser quantifizieren zu können, wurden die relativen Absorptionen (rA %) der einzelnen Peaks errechnet (Tab.22). Im Verlauf der sequentiellen Extraktion nahmen die Anteile an aromatischen Strukturen (WZ 1630 cm⁻¹) in allen Proben leicht ab (Abb. 25). Im Gegensatz dazu konnte eine deutliche Zunahme an aliphatischen Strukturen (WZ 2920 cm⁻¹) beobachtet werden, wobei der Anstieg nach der HNO₃-Extraktion besonders deutlich war. Lediglich im Oh-Of-Horizont des Standortes PEWA nahmen die aliphatischen Strukturen bereits nach der H₂O₂-Extraktion zu. Der Anteil an Carboxylgruppen (WZ 1730 cm⁻¹) nahm, mit Ausnahme des Oh-Of-Horizont des Standortes WAWA, ebenfalls nach der Extraktion mit H₂O₂ und HNO₃, deutlich zu.

Das gleiche gilt auch für die Anteile an aliphatischen C-H-Bindungen der Alkylgruppen ($\text{WZ } 1450 \text{ cm}^{-1}$).

Tab.22: Mittlere relative Absorptionen (rA %) der FTIR-Spektren der untersuchten Moorböden und Auflagehorizonte nach der sukzessiven Behandlung mit verschiedenen Extraktionsmitteln (\pm s.d., $n = 2$).

	2920	1730	1630	1510	1450	1370	1270	1050	1630/2930 Verhältnis
	[WZ] cm^{-1}								
PEWA Oh-Of									
unb.	23,9 \pm 0,6	2,0 \pm 0,1	31,1 \pm 0,2	0,0 \pm 0,0	3,3 \pm 0,1	3,4 \pm 0,0	6,2 \pm 0,3	30,0 \pm 1,3	1,3 \pm 0,03
NaOH	22,3 \pm 0,6	0,9 \pm 0,3	31,7 \pm 2,1	0,0 \pm 0,0	0,2 \pm 0,2	3,8 \pm 0,3	6,0 \pm 0,0	35,3 \pm 1,8	1,4 \pm 0,13
H ₂ O ₂	41,6 \pm 0,0	8,0 \pm 0,3	21,8 \pm 0,0	2,9 \pm 0,1	9,5 \pm 0,1	2,6 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	13,6 \pm 0,2	0,5 \pm 0,00
HNO ₃	43,0 \pm 2,6	8,4 \pm 0,2	22,9 \pm 0,9	1,4 \pm 0,2	9,7 \pm 0,6	1,7 \pm 0,2	0,0 \pm 0,0	13,0 \pm 0,6	0,5 \pm 0,05
PEWA 0-4 cm									
unb.	25,7 \pm 0,7	3,8 \pm 0,8	28,5 \pm 1,6	0,1 \pm 0,1	3,3 \pm 0,3	3,5 \pm 0,1	5,7 \pm 0,8	29,5 \pm 2,9	1,1 \pm 0,05
NaOH	28,7 \pm 0,1	1,1 \pm 0,1	26,6 \pm 1,5	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	4,2 \pm 0,1	3,9 \pm 0,3	35,4 \pm 1,9	0,9 \pm 0,06
H ₂ O ₂	31,5 \pm 0,8	9,4 \pm 0,2	20,9 \pm 0,1	3,1 \pm 0,1	7,3 \pm 0,3	6,6 \pm 0,1	4,8 \pm 0,1	16,3 \pm 0,2	0,7 \pm 0,01
HNO ₃	40,0 \pm 1,9	8,1 \pm 0,3	22,7 \pm 0,9	1,0 \pm 0,2	9,5 \pm 0,2	5,6 \pm 3,4	0,0 \pm 0,0	13,1 \pm 0,2	0,6 \pm 0,01
PEWI 0-4 cm									
unb.	28,9 \pm 0,1	1,1 \pm 0,2	27,8 \pm 0,5	0,0 \pm 0,0	3,2 \pm 0,1	3,6 \pm 0,0	4,5 \pm 0,2	30,9 \pm 0,0	1,0 \pm 0,02
NaOH	32,4 \pm 0,9	0,4 \pm 0,1	24,5 \pm 1,1	0,0 \pm 0,0	0,0 \pm 0,0	4,0 \pm 0,3	1,2 \pm 1,7	37,4 \pm 0,6	0,8 \pm 0,05
H ₂ O ₂	35,6 \pm 0,2	3,9 \pm 0,3	28,1 \pm 0,4	0,0 \pm 0,0	7,4 \pm 0,1	2,0 \pm 0,4	9,1 \pm 0,3	14,0 \pm 0,1	0,8 \pm 0,01
HNO ₃	42,2 \pm 0,9	8,2 \pm 0,2	22,0 \pm 0,1	1,6 \pm 0,1	9,4 \pm 0,1	2,5 \pm 0,6	0,0 \pm 0,0	14,2 \pm 0,1	0,5 \pm 0,01
WAWA Oh-Of									
unb.	19,0 \pm 0,4	6,0 \pm 0,0	25,1 \pm 0,7	7,1 \pm 0,3	4,0 \pm 0,1	2,7 \pm 0,1	7,3 \pm 0,0	28,8 \pm 0,3	1,3 \pm 0,06
NaOH	23,3 \pm 0,3	0,7 \pm 0,0	25,5 \pm 1,2	0,0 \pm 0,0	3,0 \pm 0,0	4,0 \pm 0,1	6,8 \pm 0,0	36,7 \pm 1,1	1,1 \pm 0,07
H ₂ O ₂	23,0 \pm 0,1	14,0 \pm 0,1	23,0 \pm 0,1	6,3 \pm 0,0	3,2 \pm 0,1	3,4 \pm 0,0	2,1 \pm 0,0	25,1 \pm 0,3	1,0 \pm 0,00
HNO ₃	27,3 \pm 0,4	8,2 \pm 0,0	22,5 \pm 0,8	0,4 \pm 0,1	6,7 \pm 0,3	14,3 \pm 1,4	0,0 \pm 0,0	20,7 \pm 0,0	0,8 \pm 0,02

Die Absorptionsbande bei der $\text{WZ } 1050 \text{ cm}^{-1}$ kann aufgrund der Ergebnisse der Gesamtkohlenstoffgehalte den C-O-Schwingungen der Polysaccharide zugeordnet werden, da ansonsten zumindest im Oh-Of-Horizont des Standortes WAWA bei abnehmenden C_{org} -Gehalten der relative Anteil an Si-O-Schwingungen zunehmen müßte. Dies wird zudem dadurch unterstützt, daß eine Abnahme der rA bei der $\text{WZ } 1050 \text{ cm}^{-1}$ bereits nach der H₂O₂-Extraktion zu beobachten ist und die röntgen-diffraktometrischen Untersuchungen im Rahmen der sequentiellen Extraktion der Mineralböden gezeigt haben, daß eine Zerstörung von aufweitbaren Tonmineralen und Kaolinit erst nach der HNO₃-Extraktion eintritt. An den Standorten PEWA und

PEWI konnte dagegen bereits eine Abnahme der relativen Absorption bei 1050 cm^{-1} um etwa 50 % nach der Extraktion mit H_2O_2 festgestellt werden, während nach der HNO_3 -Extraktion keine oder nur eine geringe weitere Abnahme dieser Bande zu beobachten war.

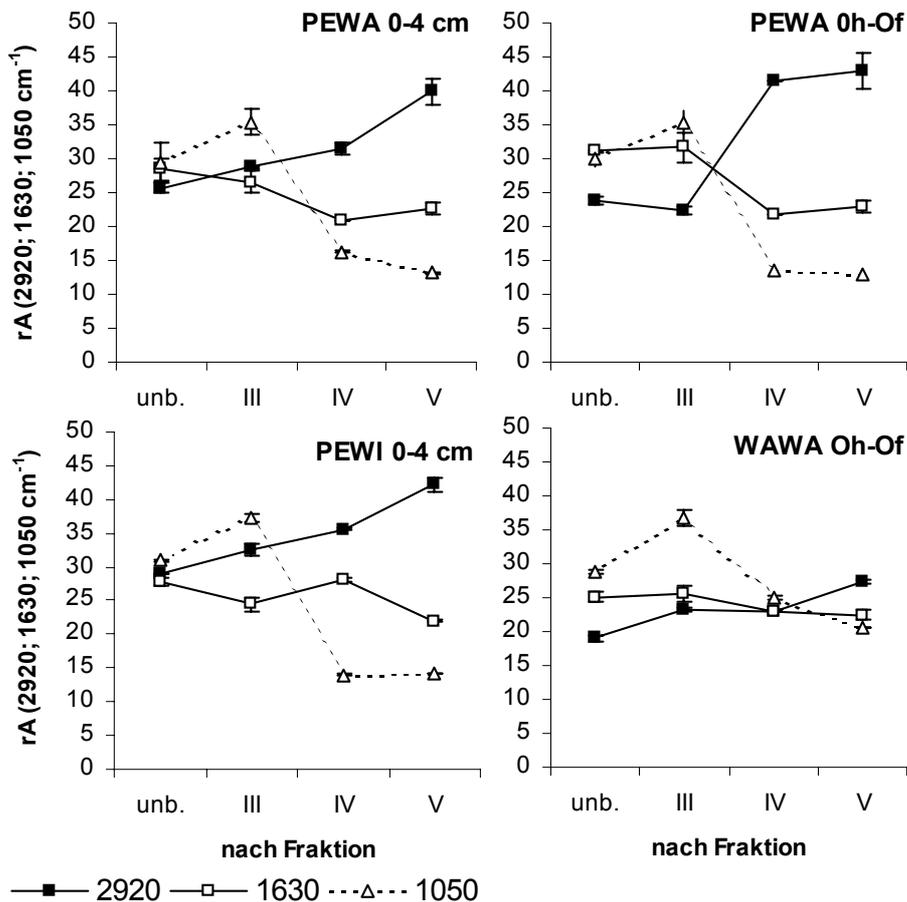


Abb. 25: Mittlere relative Absorptionen der Banden bei WZ 2920 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} und 1050 cm^{-1} im Verlauf der sequentiellen Extraktion.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse der FTIR-Spektroskopie, daß während der sequentiellen Extraktion die aliphatische Strukturen und Carboxylgruppen zunehmen, während der Anteil an Polysacchariden deutlich und der Anteil an aromatischen Strukturen in geringerem Maße abnimmt.

Dies wird auch durch das als Aromatizitätsindex geltende Verhältnis der rA bei WZ 1630 cm^{-1} (aromatische C=O) / WZ 2920 cm^{-1} (aliphatische C-H) (Inbar et al. 1989, Kalbitz et al. 1999, Rach 2000) deutlich, das im Verlauf der Extraktion abnimmt (Abb. 26).

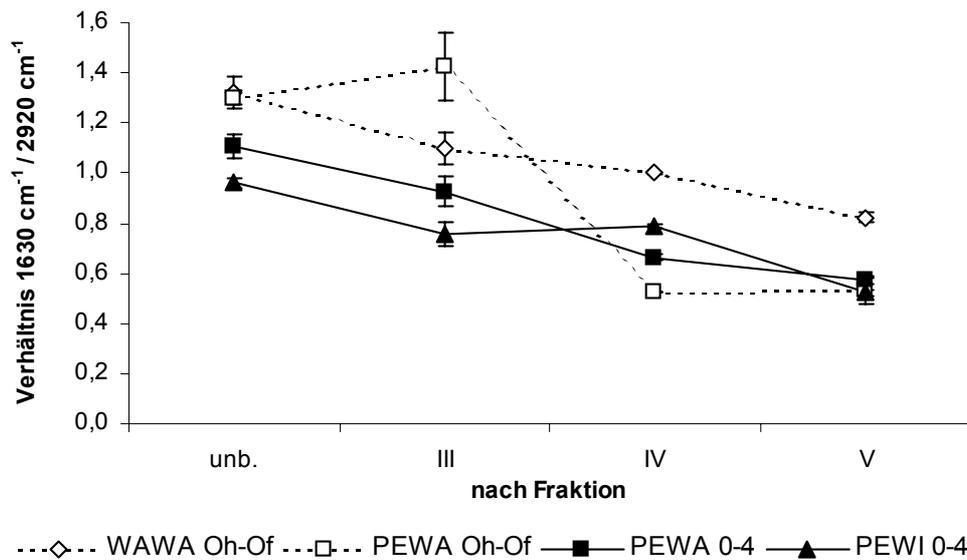


Abb. 26: Verhältnis der rA der WZ 1630 cm^{-1} und 2920 cm^{-1} im Verlauf der sequentiellen Extraktion.

Vergleicht man die Veränderungen der organischen Substanz im Verlauf der sequentiellen Extraktion mit Untersuchungen zur Streuzersetzung und Humifizierung, so werden zum Teil Parallelen deutlich. So haben zahlreiche Arbeiten gezeigt, daß die Streuzersetzung mit einer Abnahme an Polysacchariden und einer Zunahme an Carboxyl-C und Alkyl-C einhergeht (Inbar et al. 1989, Kögel-Knabner 1993, Zech et al. 1987, Hempfling et al. 1987, Wachendorf 1996), was mit den vorliegenden Ergebnissen korrespondiert.

Nach Kögel-Knabner (1993) ist die Abnahme der leicht abbaubaren Polysaccharide (vor allem Cellulose und Hemicellulose) ein typischer Prozess während der Streuzersetzung und Humifizierung. Bezüglich der quantitativen Veränderungen an aromatischen Strukturen liegen unterschiedliche Ergebnisse vor. Während Haberhauer et al. (1998), Wachendorf (1996) und Inbar et al. (1989) von einer tendentiellen Zunahme im Verlauf der Streuzersetzung berichteten, konnten Kögel-Knabner (1993) und Hempfling et al. (1987) dagegen keine Veränderungen dieser Stoffgruppe feststellen. Zech et al. (1987) konnten bei ihren Untersuchungen zur Zersetzung von Fichten- und Kiefernstreu sogar eine Abnahme an aromatischen Strukturen beobachten und führten dies auf eine Aufspaltung von Lignin, begleitet von einer relativen Anreicherung von stabilen aliphatischen Verbindungen, wie Cutin oder Lipide, zurück.

Auch die im Verlauf der sequentiellen Extraktion beobachtete Abnahme an aromatischen Verbindungen könnte auf eine oxidative Aufspaltung von Aromaten und einer einhergehenden relativen Anreicherung von stabilen aliphatischen Verbindungen sowie von Alkylierungsreaktionen zurückzuführen sein.

Um die Veränderungen der organischen Substanz während der sequentiellen Extraktion und damit auch die Cs-Bindungsformen detaillierter erfassen zu können, sind weitere Untersuchungen, mit spektrometrischen oder chemischen Methoden notwendig.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse der FTIR-Spektroskopie und der C-N-Analytik, daß es in Folge der sequentiellen Extraktion zu intensiven Veränderungen der organischen Substanz kommt. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse können weder Rückschlüsse bezüglich der Selektivität und Effizienz der verwendeten Extraktionsverfahren, noch über definierte organische ^{137}Cs -Bindungsformen gezogen werden. Unklar bleibt insbesondere die Bedeutung von Tonmineralen bei der Immobilisierung von Radiocaesium in den Auflagehorizonten und Torfen. Zwar haben die Arbeiten von Rigol et al. (1998) gezeigt, daß der Tonfraktion in Torfen eine bedeutende Rolle bei der Caesiumimmobilisation zukommt, dennoch kann aufgrund der vorliegenden Ergebnisse nicht differenziert werden, ob daß mit der 4. und 5. Fraktion extrahierte ^{137}Cs persistent organisch gebunden oder in Tonmineralen spezifisch sorbiert oder fixiert vorliegt.

Um diese Frage zu klären, sollte bei weiterführenden Untersuchungen die mineralische und organische Substanz vor der sequentiellen Extraktion in geeigneter Weise getrennt werden, um die Erfassung von mineralisch gebundenem ^{137}Cs mit der 4. und 5. Fraktion auszuschließen. Ferner wäre es auch interessant die organischen ^{137}Cs -Bindungsformen über eine Huminstoff- oder Dichtefraktionierung näher zu untersuchen.

Da die Selektivität der einzelnen Extraktionsmittel noch nicht ausreichend untersucht ist, ist es notwendig die einzelnen Fraktionen operational über das verwendete Extraktionsverfahren zu definieren. Allerdings scheint es bei der Betrachtung der angewendeten Extraktionsverfahren jedoch legitim, davon auszugehen, daß die 1. und 2. Fraktion das wasserlösliche und austauschbare ^{137}Cs repräsentiert, während mit der 3. und 4. Fraktion das an Huminstoffe und das an leicht oxidierbare organische Substanzen gebundene ^{137}Cs erfaßt wird. Die 4. und 5. Fraktion repräsentiert dagegen das persistent organisch oder/und mineralisch gebundene ^{137}Cs .

7 ¹³⁷Cs-BINDUNGSFORMEN IN DEN UNTERSUCHTEN BÖDEN

7.1 ¹³⁷Cs-Bindungsformen in den untersuchten Mineralböden

Zur Ermittlung der ¹³⁷Cs-Bindungsformen in Mineralböden wurde das zuvor beschriebene sequentielle Extraktionsverfahren an einer Braunerde (WAWA), einer Pseudogley-Braunerde (UNWA) und einer Parabraunerde-Braunerde (SAWA) im Tiefenverlauf bis 10 cm durchgeführt.

Wie die Ergebnisse in Abb. 27 zeigen, lag der überwiegende Teil des ¹³⁷Cs in der 4. (HNO₃-extrahierbar) und 5. Fraktion (Rest) vor. Die höchsten ¹³⁷Cs-Anteile konnten mit 39 – 61 % in der 4. Fraktion (HNO₃-extrahierbar) ermittelt werden, während die Anteile in der 5. Fraktion (Rest) mit 29 – 51 % etwas geringer waren. Die Anteile an austauschbarem ¹³⁷Cs (1. Fraktion) lagen an allen drei Standorten im Bereich von 0,4 – 12,8 %.

Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch Bunzl et al. (1997, 1998a), Riise et al. (1990), Oughton et al. (1992), Puhakainen et al. (2001) und Forsberg et al. (2001), die die Radiocaesiumbindungsformen in verschiedenen Böden Europas mit dem modifizierten sequentiellen Extraktionsverfahren nach Tessier et al. (1979) untersucht haben. Die überwiegende Bindung von Radiocaesium in persistenter Form scheint dabei weitgehend unabhängig von den physikochemischen Eigenschaften der Böden zu sein.

Wie die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen zur sequentiellen Extraktion gezeigt haben (Abb. 21), repräsentiert das HNO₃-extrahierbare ¹³⁷Cs (4.Fraktion) vor allem das in aufweitbaren Tonmineralen stereospezifisch sorbierte ¹³⁷Cs, während mit der Restfraktion (5.Fraktion) überwiegend das in Illiten stereospezifisch fixierte ¹³⁷Cs erfaßt wird. Der ¹³⁷Cs-Fixierung durch Illite (5.Fraktion), deren Silicatzwischenschichten auf einen Basisabstand von 1,0 nm kontrahiert sind, kommt dabei eine besondere Bedeutung zu, da Illite sehr verwitterungsstabil sind und das fixierte ¹³⁷Cs somit langfristig im Boden immobilisiert wird. Aber auch das in Smectiten und Vermiculiten sorbierte ¹³⁷Cs scheint langfristig immobilisiert zu sein, da es nicht durch kompetitive Kationen wie K⁺ oder NH₄⁺ austauschbar ist, obwohl die Silicatschichten nicht kontrahiert sind. Die genauen Mechanismen der scheinbar sehr starken ¹³⁷Cs-Sorption in den Zwischenschichten aufweitbarer Tonminerale sind bislang jedoch noch nicht abschließend erklärt.

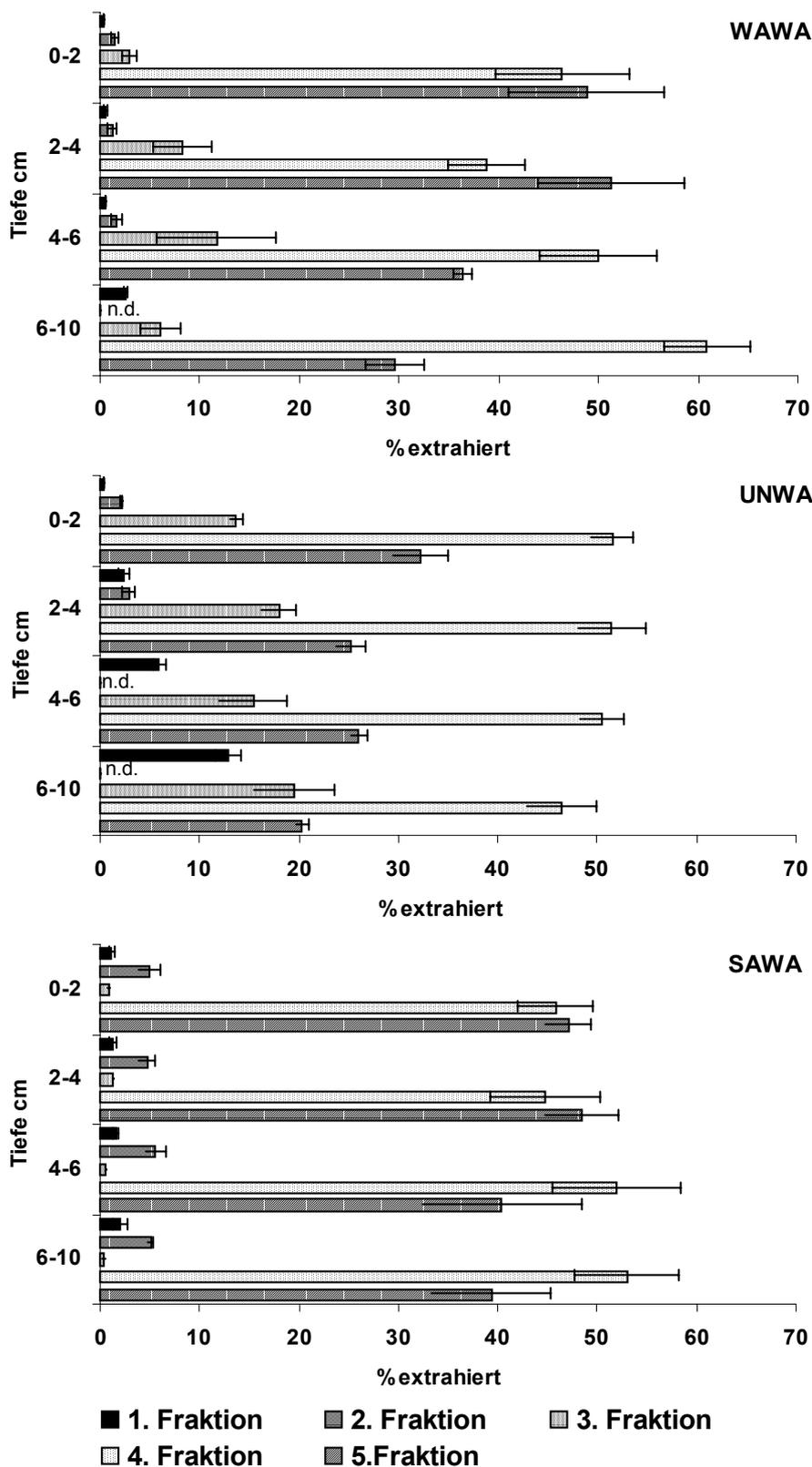


Abb. 27: Extrahierte prozentuale Anteile von ¹³⁷Cs in verschiedenen Bodentiefen der untersuchten Mineralböden (WAWA, UNWA, SAWA) in den fünf Fraktionen .

Obwohl ¹³⁷Cs im wesentlichen durch Tonminerale gebunden wird, zeigen die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion, daß sich die ¹³⁷Cs-Anteile in den einzelnen Fraktionen der verschiedenen Bodentypen unterscheiden und sich im vertikalen Profilverlauf ändern. So nahmen die mittleren ¹³⁷Cs-Anteile im Bereich von 0-10 cm am Standort WAWA in der Reihe I ≈ II < III << IV ≈ V, am Standort UNWA in der Reihe II < I < III < V < IV und am Standort SAWA in der Reihe III < I < II < IV ≈ V zu.

Im folgenden soll nun untersucht werden ob und inwieweit eine Abhängigkeit zwischen den ¹³⁷Cs-Anteilen in den jeweiligen Fraktionen und den physikochemischen Eigenschaften der Böden besteht.

1. FRAKTION

Die mittleren prozentualen Anteile an CH₃COONH₄-extrahierbarem ¹³⁷Cs nahmen in der Reihe WAWA < SAWA << UNWA zu. Während an den Standorten WAWA und SAWA weniger als 3 % des gesamten ¹³⁷Cs in der austauschbaren Fraktion vorlagen, konnten am Standort UNWA bis zu 13 % in dieser Fraktion ermittelt werden. Im Vergleich dazu nahmen die absoluten Tongehalte in der Reihe SAWA < WAWA < UNWA zu (Abb. 28). Während Shenber & Ericson (1993b) eine signifikant negative Korrelation zwischen den Tongehalten und dem austauschbaren ¹³⁷Cs feststellen konnten, trifft dies für die untersuchten Mineralböden nicht zu.

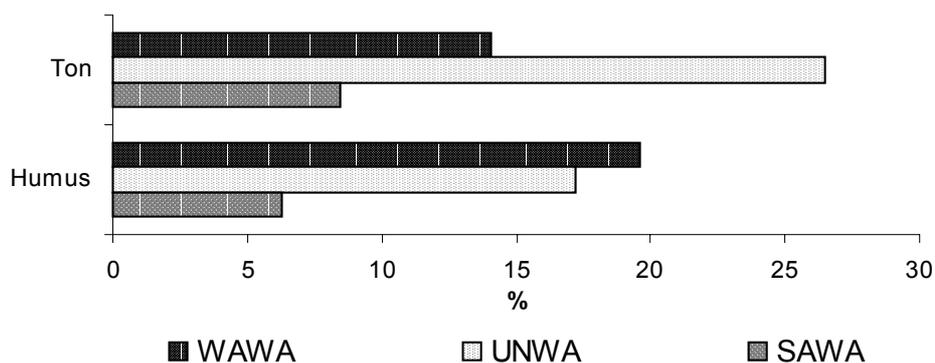


Abb. 28: Absolute Tongehalte und Humusgehalte der Ah-Horizonte der Standorte WAWA, UNWA und SAWA.

Allerdings wiesen Gebhardt & Rosemann (1984) darauf hin, daß weniger der Tongehalt als vielmehr die Art der Tonminerale für die Immobilisierung von Caesium von Bedeutung ist. Auf diesen Aspekt soll aber später bei der Betrachtung der ¹³⁷Cs-Anteile in der 4. und 5. Fraktion eingegangen werden.

Wie die Arbeiten von Dumat & Staunton (1999) und Dumat et al. (2000) gezeigt haben, kann die Caesiumsorption und -fixierung an Tonmineralen durch organische Verbindungen negativ beeinflusst werden. Die Humusgehalte in den untersuchten Böden nahmen in der Reihe SAWA << WAWA ≈ UNWA zu. Während die höheren Humusgehalte am Standort UNWA mit den höheren Anteilen an austauschbarem ¹³⁷Cs korrespondieren, trifft dies für den Standort WAWA nicht zu, da hier hohe Humusgehalte und mittlere absolute Tongehalte mit geringen Anteilen an austauschbarem ¹³⁷Cs einhergehen.

Allerdings könnten auch die höheren ¹³⁷Cs-Gesamtaktivitäten am Standort UNWA die Ursache für die höheren austauschbaren ¹³⁷Cs-Anteile sein.

Staunton (1994) konnte zeigen, daß die Radiocaesiummobilität und -sorption mit zunehmenden Radiocaesiumgesamtaktivitäten zunimmt. Dies wird im wesentlichen darauf zurückgeführt, daß mit zunehmenden Radiocaesiumkonzentrationen in der Austauscherlösung die hochspezifischen Bindungsplätze im inneren der FES abgesättigt werden und Radiocaesium in der Folge an weniger spezifischen Bindungsplätzen sorbiert wird. Diese Ergebnisse wurden durch die Arbeiten von Staunton & Levacic (1999) und Cornell (1993) bestätigt, die eine Abnahme der K_d-Werte bei zunehmenden Radiocaesiumkonzentrationen in der Austauscherlösung feststellten. Die Sättigung der selektiven Bindungsplätze ist aufgrund des geringeren Verhältnisses von nichtselektiven zu selektiven Cs-Bindungsplätzen für Illite größer als für randlich aufgeweitete Illite und Vermiculite (Sawhney 1972).

Im vertikalen Profilverlauf bis 10 cm Tiefe konnte, mit Ausnahme des Standortes SAWA, eine Zunahme der prozentualen Anteile an austauschbarem ¹³⁷Cs festgestellt werden (Abb. 27), wobei die höchste Zunahme, von 0,4 % auf 12,8 % am Standort UNWA zu beobachten war. Im weiteren Profilverlauf bis 30 cm konnte dieser Trend auch am Standort SAWA festgestellt werden (Tab. 23). Diese Ergebnisse korrespondieren mit Untersuchungen zum Radiocaesiumverhalten an natürlichen Standorten (Bunzl et al. 1997,1998a, Anderson & Roed 1994) und in Lysimeterstudien (Forsberg et al. 2001).

Zahlreiche Arbeiten haben gezeigt, daß die Cs-Sorption durch kompetitive Kationen, wie K⁺ oder NH₄⁺, reduziert wird (u.a. Shenber & Ericson 1993a, Sweek et al. 1990). An allen drei untersuchten Mineralböden konnte eine signifikant positive Rangkorrelation (nach Spearman) zwischen dem K_{d_{aust.}} ¹³⁷Cs und den CH₃COONH₄-extrahierbaren K-Gehalten im Tiefenverlauf bis 30 cm ermittelt werden (Tab.23),

was darauf hindeutet, daß mit abnehmender K-Konkurrenz die relative Sorption von ^{137}Cs zunimmt.

Bei der Betrachtung der $\text{K}/^{137}\text{Cs}$ -Verhältnisse wird jedoch deutlich, daß lediglich am Standort WAWA die relative Konkurrenz von K zu ^{137}Cs mit zunehmender Tiefe tendenziell abnimmt, was letztlich die ^{137}Cs -Sorption begünstigt (Abb. 29). Dagegen konnte am Standort UNWA eine Zunahme der $\text{K}/^{137}\text{Cs}$ -Verhältnisse beobachtet werden, was zunächst nicht mit der Zunahme der austauschbaren ^{137}Cs -Anteile im Einklang steht.

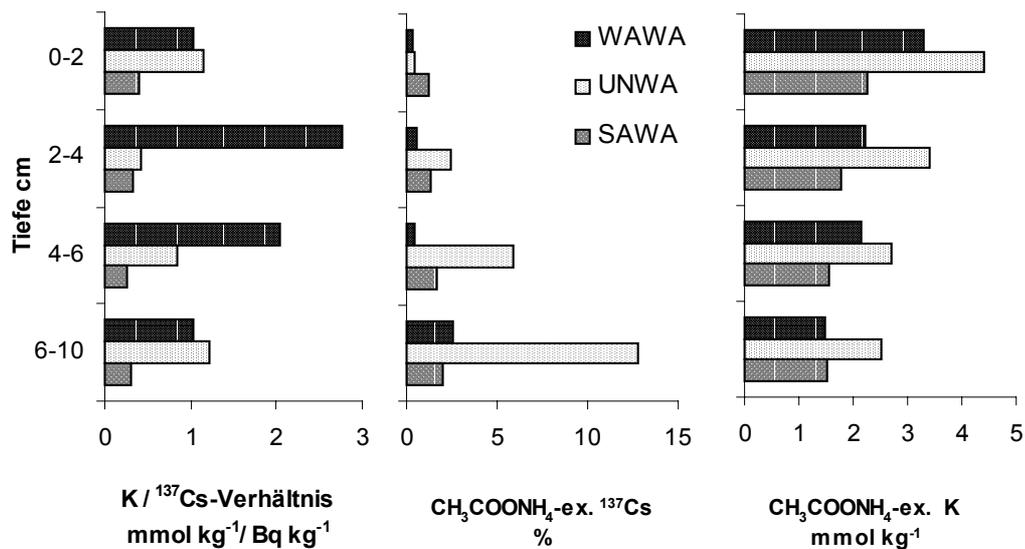


Abb. 29: Vertikale Entwicklung der $\text{K}/^{137}\text{Cs}$ -Verhältnisse sowie der $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -extrahierbaren ^{137}Cs -Anteile und K-Konzentrationen.

Allerdings ist anzunehmen, daß K^+ nicht nur das Ausmaß der Caesiumsorption beeinflussen kann (Staunton 1994), sondern auch die Diffusion in den inneren Bereich der Silicatzwischenschichten und die dortige spezifische Sorption, sowie die unspezifische Sorption in den Randbereichen der Zwischenschichten. Diese Frage soll jedoch im Rahmen der Betrachtung der ^{137}Cs -Anteile in der 4.Fraktion (an aufweitbare Tonminerale gebunden) näher diskutiert werden.

Bunzl et al. (1998a) vermuteten, daß die zunehmende Mobilität eventuell auf Veränderungen in der Tonmineralzusammensetzung oder der Kationenkonzentrationen in der Bodenlösung zurückzuführen ist. Da die Bodenlösung nicht untersucht wurde und eine quantitative Tonmineralbestimmung lediglich horizontbezogen durchgeführt wurde, können zu diesem Erklärungsansatz keine Aussagen gemacht werden.

Tab.23: Tiefenverteilung von Gesamt-¹³⁷Cs sowie CH₃COONH₄-austauschbarem ¹³⁷Cs und K in den untersuchten Mineralböden (± s.d.).

Standort	Tiefe cm	¹³⁷ Cs _{Gesamt}	¹³⁷ Cs _{aust.}	K _{aust.}	Kd ¹³⁷ Cs	K / ¹³⁷ Cs
		Bq·kg ⁻¹	Bq·kg ⁻¹	mmol K kg ⁻¹	Ges./ aust.	aust./aust.
WAWA	0-2	509,0 ± 4,5	3,2 ± 0,1	3,3 ± 0,0	160,3	1,04
	2-4	151,8 ± 2,4	0,8 ± 0,2	2,2 ± 0,0	189,3	2,78
	4-6	111,0 ± 1,6	1,1 ± 0,0	2,1 ± 0,0	105,7	2,05
	6-10	11,4 ± 0,7	1,4 ± 0,1	1,5 ± 0,0	7,9	1,03
	10-20	5,5 ± 0,4	0,7 ± 0,3	0,9 ± 0,0	7,7	1,32
	20-30	3,7 ± 0,2	0,7 ± 0,2	1,5 ± 0,2	5,4	2,19
UNWA	0-2	1030,0 ± 22,3	3,8 ± 0,1	4,4 ± 0,1	268,9	1,16
	2-4	416,0 ± 9,9	8,3 ± 2,1	3,4 ± 0,0	50,2	0,41
	4-6	60,8 ± 5,2	3,2 ± 0,1	2,7 ± 0,0	19,2	0,85
	6-10	22,5 ± 1,9	2,1 ± 0,1	2,5 ± 0,0	10,9	1,22
	10-20	12,7 ± 1,0	1,4 ± 0,1	1,9 ± 0,0	9,0	1,38
	20-30	4,4 ± 0,3	0,5 ± 0,1	1,4 ± 0,2	9,8	3,04
SAWA	0-2	389,0 ± 4,8	5,6 ± 1,7	2,3 ± 0,0	69,4	0,41
	2-4	394,0 ± 5,4	5,6 ± 1,6	1,8 ± 0,1	70,7	0,32
	4-6	344,5 ± 4,4	6,1 ± 0,6	1,6 ± 0,0	56,1	0,25
	6-10	213,0 ± 2,3	5,1 ± 1,6	1,5 ± 0,0	41,8	0,30
	10-20	54,3 ± 2,2	1,6 ± 0,3	1,2 ± 0,0	33,1	0,72
	20-30	7,7 ± 0,4	0,4 ± 0,1	1,0 ± 0,0	18,5	2,50

2. Fraktion

In der NOA-extrahierbaren Fraktion (gebunden an Fe-Oxide) lagen 1,3 – 5,6 % des gesamten ¹³⁷Cs vor, wobei die mittleren Anteile in der Reihe WAWA < UNWA < SAWA zunahmen. An den Standorten WAWA und UNWA lagen die ¹³⁷Cs-Aktivitäten im NOA-Extrakt, trotz Messzeiten von mehr als 72 Stunden und großen eingesetzten Bodenmassen unterhalb von 4 cm bzw. 6 cm Tiefe, unter der Nachweisgrenze, während am Standort SAWA keine Veränderungen in den ¹³⁷Cs-Anteilen mit zunehmender Tiefe zu beobachten war (Tab.34). Die Gehalte an dithionitlöslichem Eisen (Fe_d) nahmen in der Reihe SAWA < WAWA < UNWA zu, so daß bezüglich der Standorte WAWA und UNWA eine gute Übereinstimmung zwischen den NOA-extrahierbaren ¹³⁷Cs und den Fe_d-Gehalten zu verzeichnen war. Die trotz geringerer Fe_d-Gehalte höheren ¹³⁷Cs-Anteile von 4,7-5,6 % am Standortes SAWA sind vermutlich auf den hohen Carbonatgehalt von 17 % im Ah-Horizont zurückzuführen. Im Vergleich zur CH₃COONH₄-Extraktion (pH 8,2) lag der pH-Wert bei der NOA-Extraktion mit 3,25 im stark sauren Bereich, so daß vermutlich die vorliegenden Carbonate zerstört wurden. Dies spricht dafür, daß auch Carbonaten eine Bedeutung bei der ¹³⁷Cs-Bindung zukommt. Darüber hinaus scheint der Anteil des an Fe-Oxiden

gebundenem ¹³⁷Cs am Standort SAWA offensichtlich geringer zu sein, als die Ergebnisse der 2. Fraktion dies erwarten lassen.

Da Carbonate, Fe- und andere Sesquioxide in Böden häufig als hautförmige Überzüge auf anderen Bodenkomponenten (z.B. primären Silicaten und Tonmineralen) vorkommen, kann nicht unterschieden werden, ob das NOA-extrahierbare ¹³⁷Cs tatsächlich an Eisenoxiden oberflächennah gebunden oder okkludiert vorliegt oder ob durch die Entfernung von Eisenoxidüberzügen ¹³⁷Cs von anderen Bodenkomponenten freigesetzt wurde. Ähnliches gilt auch für Carbonate.

Catalette et al. (1998) konnten zumindest an reinen Magnetit keine Caesiumsorption feststellen und auch Cornell (1993) berichtete von einer geringen Cs-Sorption an reinen Eisenoxiden.

Die offensichtlich geringe Bedeutung von Fe-Oxiden bei der ¹³⁷Cs-Sorption in Böden, die auch von Bunzl et al. (1997, 1998a), Puhakainen et al. (2001) und Forsberg et al. (2001) im Rahmen sequentieller Extraktionen und von Dumat et al. (1997) mit Sorptionsversuchen beobachtet wurde, ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß Sesquioxide bei pH-Werten < 8 überwiegend eine positive Nettoladung aufweisen (Scheffer & Schachtschabel 1998), wodurch die Kationensorption stark vermindert wird.

3. FRAKTION

Die Anteile an H₂O₂-extrahierbaren ¹³⁷Cs lagen im Bereich von 0,4 – 19,5 % und variierten in einem weiten Bereich zwischen den verschiedenen Böden. Ähnlich hohe ¹³⁷Cs-Anteile in dieser Fraktion konnten auch Riise et al. (1990), Oughton et al. (1992), Bunzl et al. (1997), Forsberg et al. (2001) und Puhakainen et al. (2001) ermitteln.

Bezogen auf die untersuchten Mineralböden nahmen die ¹³⁷Cs-Anteile in dieser Fraktion in der Reihe SAWA << WAWA < UNWA zu, während die Humusgehalte in der Reihe SAWA << UNWA ≈ WAWA zunahmen. Hervorzuheben ist, daß die H₂O₂-extrahierbaren ¹³⁷Cs-Anteile am Standort SAWA mit unter 1,5 % sehr gering waren, was möglicherweise auf die hohe biologische Aktivität im Ah-Horizont zurückgeführt werden kann. Am Standort UNWA konnten dagegen, trotz hoher Tongehalte, ¹³⁷Cs-Anteile von bis zu 19,5 % ermittelt werden. Im Gegensatz zur 1.Fraktion wurde kein tiefenabhängiger Trend bei den ¹³⁷Cs-Anteilen in dieser Fraktion festgestellt.

Die Untersuchungen zur sequentiellen Extraktion haben allerdings gezeigt, daß bereits mit der ersten und zweiten Fraktion erhebliche Gehalte an organischem Kohlenstoff aus dem Boden entfernt wurden (Tab. 20). Wie aus den Untersuchungen von Bunzl et al. (1998b) und Passeck et al. (1995) hervorgeht, kann Caesium mit löslichen niedermolekularen organischen Verbindungen assoziiert sein, so daß nicht auszuschließen ist, daß ein Teil des organisch gebundenen ¹³⁷Cs bereits mit der ersten und zweiten Fraktion erfaßt wurde. Darüber hinaus konnte festgestellt werden, daß die Oxidation der organischen Substanz mittels H₂O₂-Extraktion unvollständig war, so daß eventuell persistent organisch gebundenes ¹³⁷Cs mit der 4. Fraktion erfaßt wurde.

Aufgrund dieser Resultate ist davon auszugehen, daß die aus den Ergebnissen der 3. Fraktion abgeleiteten Anteile an organisch gebundenem ¹³⁷Cs unterschätzt werden. Da die organischen ¹³⁷Cs-Bindungsformen mit dem angewendeten sequentiellen Extraktionsverfahren recht unselektiv erfaßt werden, ist ein Vergleich der Ergebnisse der 3. Fraktion mit den Humusgehalten der einzelnen Standorte wenig sinnvoll. Um genauere Kenntnisse über die organischen Bindungsformen zu erlangen, sind deshalb weitere detaillierte Untersuchungen notwendig.

4. FRAKTION

Mit der HNO₃-extrahierbaren Fraktion, die überwiegend das an aufweitbaren Tonmineralen spezifisch sorbierte ¹³⁷Cs repräsentiert, konnten mit 39-61 % die höchsten ¹³⁷Cs-Anteile erfaßt werden, wobei die einzelnen Mineralböden keine signifikanten Unterschiede in den mittleren ¹³⁷Cs-Anteilen (Mittelwert aus den Schichten von 0-10 cm) aufwiesen.

Der Vergleich mit den absoluten Gehalten an aufweitbaren Tonmineralen, die in der Reihe SAWA < UNWA << WAWA zunahmen (Abb. 30), zeigte demzufolge keine Übereinstimmung mit den extrahierten ¹³⁷Cs-Anteile in dieser Fraktion. Die spezifische Sorption von Caesium an aufweitbaren Tonmineralen wird jedoch durch eine Vielzahl von Faktoren, wie beispielsweise der Gegenwart von organischen Verbindungen sowie der Konzentration von kompetitiven und polyvalenten Kationen in der Bodenlösung beeinflußt.

So konnten Wauters et al. (1994) geringere Cs-Desorptionsraten an Ca- und Mg-belegten randlich aufgeweiteten Illiten feststellen als an K-belegten. Sie führten dies darauf zurück, daß die divalenten Kationen einer Zwischenschichtkontraktion entgegen-

genwirken und somit die Diffusion von Caesium in den inneren Bereich der FES, und somit zu den spezifischen Bindungsplätzen, begünstigen. In den Ah-Horizonten der untersuchten Mineralböden nahmen die Ca- und Mg-Gehalte in der Reihe WAWA < UNWA < SAWA zu, so daß die Ca- und Mg-Gehalte an den Standorten UNWA und SAWA einen positiven Einfluß auf die spezifische ¹³⁷Cs-Sorption an aufweitbaren Tonmineralen haben könnten.

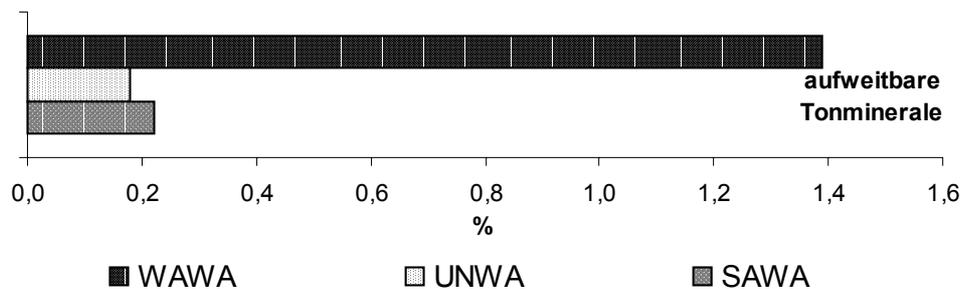


Abb. 30: Absolute Gehalte an aufweitbaren Tonmineralen in den Ah-Horizonten der untersuchten Mineralböden.

Darüber hinaus wird die Cs-Sorption auch wesentlich durch die Konzentration von kompetitiven Kationen, wie Kalium beeinflusst (u.a. Shenber & Ericson 1993a, Sweek et al. 1990).

Betrachtet man das Verhältnis von austauschbarem K und ¹³⁷Cs ($K/^{137}Cs$) als Maß für die Konkurrenz von Kalium- und Caesium-Ionen um die spezifischen Bindungsplätze der Tonminerale, so konnten an den Standorten SAWA mit 0,32 und UNWA mit 0,92, bei geringeren absoluten Gehalten an aufweitbaren Tonmineralen engere $K/^{137}Cs$ -Verhältnisse ermittelt werden als am Standort WAWA mit 1,7, der 6 bis 7 mal höhere Gehalte an aufweitbaren Tonmineralen aufwies. Da die spezifische Sorption von ¹³⁷Cs mit zunehmender K-Konkurrenz abnimmt (Wauters et al. 1994), könnten die ähnlich hohen ¹³⁷Cs-Anteile in der 4. Fraktion bei unterschiedlichen absoluten Gehalten an aufweitbaren Tonmineralen auf die unterschiedliche K-Konkurrenz in den untersuchten Böden zurückgeführt werden.

Das Ausmaß der spezifischen ¹³⁷Cs-Sorption ist neben der K-Konkurrenz auch von der Anzahl der spezifischen Bindungsplätze und dem Gehalt an aufweitbaren Tonmineralen abhängig. Setzt man die mittleren $K/^{137}Cs$ -Verhältnisse in Relation zu den absoluten Gehalten an aufweitbaren Tonmineralen, so zeigt sich, daß der Quotient aus den absoluten Gehalten an aufweitbaren Tonmineralen und dem $K/^{137}Cs$ -Verhältnis an den Standorten WAWA und SAWA mit 0,8 bzw. 0,7 sehr ähnlich ist, während dieser Quotient am Standort UNWA mit 0,2 deutlich kleiner ist. Daß be-

deutet, daß an den Standorten WAWA und SAWA die relative Konkurrenz von Kalium- und ¹³⁷Cs-Ionen um die spezifischen Bindungsplätze der aufweitbaren Tonminerale offenbar geringer ist, als am Standort UNWA. Dies steht jedoch im Widerspruch zu den extrahierten ¹³⁷Cs-Anteilen in der 4. Fraktion. Diese Diskrepanz könnte darin begründet sein, daß der Gehalt an aufweitbaren Tonmineralen nicht deren aktuelle Caesiumsorptionskapazität repräsentiert. Das heißt, daß selektive Sorptionsplätze in der Silicatzwischenschichten entweder mit anderen Kationen als ¹³⁷Cs belegt sind oder diese Sorptionsplätze, zum Beispiel infolge deren Abschirmung durch organische Verbindungen, für ¹³⁷Cs nicht zugänglich sind.

Wauters et al. (1994) gehen davon, daß bei steigender K-Konkurrenz Caesiumionen in zunehmendem Maße an den äußeren und weniger selektiven Bindungsplätzen der aufgeweiteten Silicatschichten sorbiert wird.

Betrachtet man diesbezüglich die austauschbaren ¹³⁷Cs-Anteile (1. Fraktion) und die der 4. Fraktion im vertikalen Profilverlauf, so waren diese am Standort UNWA signifikant negativ miteinander korreliert, während am Standort SAWA eine positive Rangkorrelation und am Standort WAWA keine entsprechende Beziehung zu beobachten war (Tab. 24).

Tab.24: Spearman Rangkorrelationskoeffizienten (r_s) der extrahierten ¹³⁷Cs-Anteile der 4. und der 1. Fraktion sowie der K/¹³⁷Cs-Verhältnisse im vertikalen Verlauf von 0-10 cm.

4. Fraktion	K/ ¹³⁷ Cs		¹³⁷ Cs in der 1.Fraktion	
WAWA	$r_s - 0,8$	$\alpha < 5 \%$	$r_s \ 0,4$	$\alpha > 5 \%$
UNWA	$r_s - 0,4$	$\alpha > 5 \%$	$r_s - 1,0$	$\alpha < 5 \%$
SAWA	$r_s - 0,6$	$\alpha > 5 \%$	$r_s \ 0,8$	$\alpha < 5 \%$

α : Irrtumswahrscheinlichkeit

Im Gegensatz zu den Standorten WAWA und SAWA nahmen die K/¹³⁷Cs-Verhältnisse am Standort UNWA jedoch mit zunehmender Tiefe leicht zu, so daß aufgrund der zunehmenden K-Konkurrenz ¹³⁷Cs vermutlich verstärkt an weniger spezifischen Sorptionsplätzen in austauschbarer Form gebunden wurde.

An den Standorten WAWA und SAWA wurde ¹³⁷Cs dagegen bei abnehmenden K/¹³⁷Cs-Verhältnissen mit zunehmender Tiefe offensichtlich in höherem Maße an spezifischen, nicht austauschbaren Bindungsplätzen sorbiert.

Wie die bisherigen Ausführungen gezeigt haben, liefern das K/¹³⁷Cs-Verhältnis und die absoluten Gehalte an aufweitbaren Tonmineralen einen Erklärungsansatz für die tiefenabhängigen Veränderungen der ¹³⁷Cs-Anteile der 4. Fraktion und die zunehmenden ¹³⁷Cs-Anteile in der 1. Fraktion des Standortes UNWA. Dies trifft jedoch nicht für die zunehmenden Anteile an austauschbarem ¹³⁷Cs an den Standorten WAWA und SAWA zu.

Darüber hinaus werden die Veränderungen in den Anteilen der ersten und vierten Fraktion der jeweiligen Bodenschichten im vertikalen Profilverlauf weder bezogen auf die prozentualen ¹³⁷Cs-Anteile noch auf die spezifische Aktivitätskonzentrationen bilanzmäßig ausgeglichen.

Offensichtlich ist die relative Zunahme an austauschbarem ¹³⁷Cs und die Anteile an spezifisch sorbiertem ¹³⁷Cs im vertikalen Profilverlauf von weiteren Faktoren, wie Veränderungen in der Tonmineralogie, der Konzentration divalenter Kationen und der Caesiumsorptionskapazität der Tonminerale, abhängig.

5. Fraktion

In der Restfraktion, die vorwiegend das in Illiten stereospezifisch fixierte ¹³⁷Cs repräsentiert, konnten an allen Mineralböden die zweithöchsten ¹³⁷Cs-Anteile beobachtet werden. Im Mittel nahmen die ¹³⁷Cs-Anteile dieser Fraktion in der Reihe UNWA < WAWA ≈ SAWA zu.

Ähnlich wie bei aufweitbaren Tonmineralen kann die Cs-Sorption und -Fixierung an randlich aufgeweiteten Illiten durch kompetitive Kationen reduziert werden.

In den Ah-Horizonten der drei Standorte nahmen die mittleren K/¹³⁷Cs-Verhältnisse in der Reihe SAWA < UNWA < WAWA (Tab. 23) und die absoluten Illitgehalte in der Reihe WAWA << UNWA < SAWA zu (Abb.31), was darauf hindeutet, daß die K-Konkurrenz um die spezifischen Sorptionsplätze der FES am Standort WAWA größer zu sein scheint als an den anderen beiden Standorten. Dies steht jedoch nicht mit den unterschiedlichen ¹³⁷Cs-Anteilen in der Restfraktion der einzelnen Standort im Einklang.

Ferner nahmen an allen drei Standorten die ¹³⁷Cs-Anteile in der Restfraktion mit zunehmender Tiefe ab, was mit den Ergebnissen von Bunzl et al. (1997, 1998a), Forsberg et al. (2001) und Fesenko et al. (2001) übereinstimmt. Die höchste Abnahme mit etwa 20 % konnte am Standort WAWA beobachtet werden, während an

den Standorten UNWA und SAWA die Anteile in der Restfraktion um 12 % bzw. 8 % abnehmen.

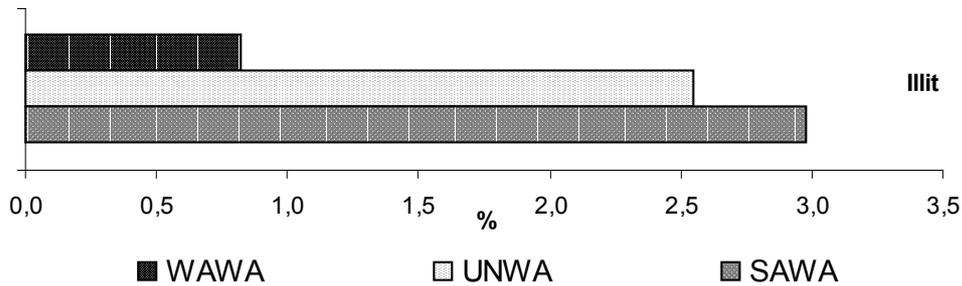


Abb. 31: Absolute Illitgehalte in den Ah-Horizonten der untersuchten Mineralböden.

Während am Standort UNWA die $K/^{137}\text{Cs}$ -Verhältnisse mit zunehmender Tiefe leicht zunehmen und darin eine mögliche Ursache für die Abnahme der ^{137}Cs -Anteile der Restfraktion zu sehen ist, trifft dies für die Standorte WAWA und SAWA nicht zu. An diesen Standorten nahmen sowohl die $K/^{137}\text{Cs}$ -Verhältnisse als auch die ^{137}Cs -Anteile in der Restfraktion mit zunehmender Tiefe ab.

Auch organische Verbindungen können durch Abschirmung der FES die Cs-Sorption und -Fixierung an randlich aufgeweiteten Illiten reduzieren (Dumat & Staunton 1999). Obwohl die C_{org} -Gehalte nur horizontbezogen gemessen wurden, kann man davon ausgehen, daß sie in Mineralböden in der Regel mit zunehmender Tiefe kontinuierlich abnehmen. Insofern scheint auch die organische Substanz nicht mit der Abnahme der ^{137}Cs -Anteile in der Restfraktion in Verbindung zu stehen. Auch in Bezug auf die unterschiedlich hohen Anteile der Restfraktion der einzelnen Böden ist kein Zusammenhang mit der organische Substanz zu erkennen. So weisen die Standorte WAWA und UNWA ähnlich hohe Humusgehalte, jedoch deutlich unterschiedlich hohe ^{137}Cs -Anteile in der Restfraktion auf.

Offenbar liefern weder die $K/^{137}\text{Cs}$ -Verhältnisse und absoluten Illitgehalte noch die Humusgehalte einen adäquaten Erklärungsansatz für die Unterschiede zwischen den einzelnen Standorten sowie für die abnehmenden Anteile der Restfraktion im vertikalen Profilverlauf.

Allerdings spiegeln die absoluten Illitgehalte nicht unbedingt deren Cs-Sorptionspotential wider. Da eine Kontraktion der Silicatzwischenschichten von Illiten auf einen Basisabstand von 1,0 nm sowohl durch K^+ - oder NH_4^+ - als auch durch Cs^+ -Ionen hervorgerufen werden kann, zeigen die Unterschiede zwischen den ^{137}Cs -Anteilen in der Restfraktion und den absoluten Illitgehalten in den untersuchten Böden lediglich,

daß am Standort UNWA und SAWA ein höherer Anteil der Silicatzwischenschichten der Illite durch K^+ - oder NH_4^+ als durch ¹³⁷Cs zusammengehalten wird als am Standort WAWA.

Insgesamt können aufgrund der vorliegenden physikochemischen Bodendaten weder die Unterschiede der ¹³⁷Cs-Anteile in der Restfraktion zwischen den einzelnen Mineralböden noch die Ursachen für die offensichtlich abnehmende ¹³⁷Cs-Immobilisation durch Illite mit zunehmender Tiefe hinreichend geklärt werden.

Zusammenfassend haben die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion gezeigt, daß trotz des weiten Spektrums an physikochemischen Eigenschaften der Mineralböden der überwiegende Teil des ¹³⁷Cs in der 4. und 5. Fraktion lokalisiert war und somit immobilisiert vorlag, während der Anteil an austauschbarem ¹³⁷Cs relativ gering war. Allerdings konnten sowohl bei den mittleren Anteilen der einzelnen Fraktionen in den obersten 10 cm als auch im Tiefenverlauf zum Teil deutliche Unterschiede im ¹³⁷Cs-Verhalten zwischen den einzelnen Böden beobachtet werden. So konnten in der tonreichen Pseudogley-Braunerde (UNWA) die höchsten Anteile an austauschbarem und H_2O_2 -extrahierbarem ¹³⁷Cs (1. bzw. 3. Fraktion) ermittelt werden. Die im Vergleich zu den übrigen Mineralböden fast doppelt so hohen ¹³⁷Cs-Anteile in der 2. Fraktion der kalkreichen Parabraunerde-Braunerde (SAWA) deuten daraufhin, daß auch Carbonate eine Rolle bei der Caesiumbindung im Boden spielen.

Der Vergleich der ¹³⁷Cs-Anteile in den jeweiligen Fraktionen mit den physikochemischen Eigenschaften der Böden hat gezeigt, daß das Verhalten von ¹³⁷Cs offenbar nicht von einzelnen Faktoren, sondern vielmehr vom Zusammenwirken verschiedener Faktoren bestimmt wird. So konnten die ¹³⁷Cs-Anteile der 1., 4. und 5. Fraktion weder mit den absoluten Tongehalten oder der Tonmineralogie noch mit dem Einfluß von K^+ hinreichend erklärt werden. Offenbar wird sowohl die unspezifische als auch die spezifische ¹³⁷Cs-Sorption und -Fixierung in erster Linie vom Caesiumsorptionspotential der Tonminerale bestimmt, das durch eine Vielzahl von Faktoren beeinflusst wird. Ferner wird das ¹³⁷Cs-Verhalten sicherlich auch von der Sorptionskinetik, die u.a. von den Gesamtaktivitäten abhängig ist, und der Wasserdynamik im Boden beeinflusst. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten diese relevanten Faktoren jedoch nicht untersucht werden.

7.2 Assoziation von ¹³⁷Cs in den untersuchten organischen Böden und Auflagehorizonten

Zur Erfassung der ¹³⁷Cs-Bindungsformen in Auflagehorizonten und organischen Böden wurde das in Kapitel 6.2 beschriebene sequentielle Extraktionsschema angewendet. Um die Assoziation von ¹³⁷Cs an zwei unterschiedlichen organischen Bodentypen vergleichen zu können, wurden die Moorböden der Standorte PEWA und PEWI ausgewählt. Die Oh-Of-Horizonte der Standorte WAWA und PEWA wurden gewählt, da somit ein Vergleich der ¹³⁷Cs-Bindungsformen in den Auflagehorizonten mit denen in den darunterliegenden Mineral- bzw. Moorböden möglich ist.

7.2.1 ¹³⁷Cs-Bindungsformen in den Auflagen

In den Oh-Of-Horizonten der Standorte WAWA und PEWA nahmen die ¹³⁷Cs-Anteile in der Reihe austauschbar gebunden (GBL und CH₃COONH₄-extrahierbar (1. und 2. Fraktion)) < organisch gebunden (NaOH- und H₂O₂-extrahierbar (3. und 4. Fraktion)) < persistent organisch und/oder mineralisch gebunden (HNO₃-extrahierbar und Restfraktion (5. und 6. Fraktion)) zu (Abb. 32).

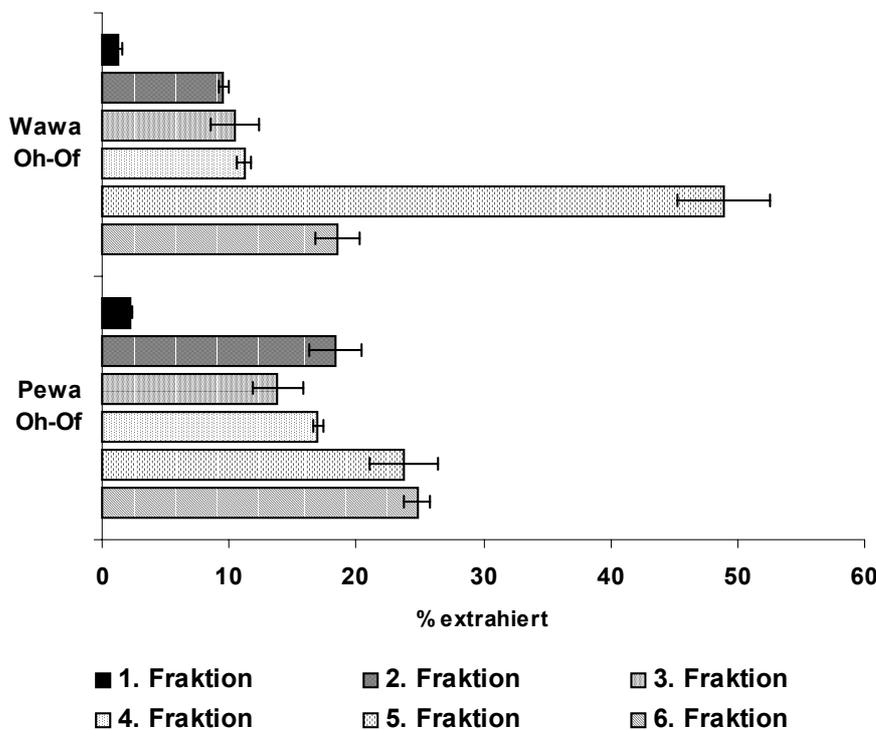


Abb. 32: Extrahierte prozentuale Anteile von ¹³⁷Cs in den Auflagehorizonten der Standorte WAWA und PEWA in den sechs Fraktionen.

Der Vergleich der beiden Auflagehorizonte zeigt, daß im Oh-Of-Horizont über Mineralboden (WAWA) im Mittel etwa 68 % des gesamten ¹³⁷Cs in persistent gebundener Form vorlag, während der Anteil in der Auflage über dem Torfkörper (PEWA) bei lediglich 49 % lag (Abb. 32). Die Anteile an NaOH-extrahierbarem ¹³⁷Cs (3. Fraktion) lagen an beiden Standorten auf etwa gleichem Niveau, während am Standort PEWA mit 17% etwas höhere ¹³⁷Cs-Anteile mit H₂O₂-extrahiert werden konnten als am Standort WAWA mit 11% (Tab. 35). Ferner waren am Standort PEWA 20% des ¹³⁷Cs in austauschbarer Form gebunden, am Standort WAWA dagegen lediglich 10%.

Wie die Arbeiten von Thiery et al. (2000), Delvaux et al. (2000) und Kruyts et al. (2000) gezeigt haben, wird die Radiocaesiummobilität in Oh-Horizonten, also in der Grenzschicht zwischen den Auflagehorizonten und dem Mineralboden, im wesentlichen durch den Gehalt von aufweitbaren Tonmineralen, wie Vermiculiten und randlich aufgeweiteten Illiten und deren Caesiumsorptionspotential bestimmt.

Bezogen auf die beiden untersuchten Auflagehorizonte könnte der geringere Anteil an austauschbarem ¹³⁷Cs und der höhere Anteil an persistent gebundenem ¹³⁷Cs am Standort WAWA auf den etwa 7% höheren Gehalt an mineralischer Substanz im Vergleich zum Standort PEWA zurückzuführen sein.

Die Ergebnisse der C-Analytik haben jedoch gezeigt, daß nach der 4. und 5. Fraktion im Auflagenmaterial noch C_{org}-Gehalte von 55-70 % vorlagen. Von daher kann davon ausgegangen werden, daß insbesondere am Standort PEWA mit geringeren Gehalten an mineralischer Substanz, ein Teil des ¹³⁷Cs in diesen Fraktionen in persistent organisch gebundener Form vorliegt.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, daß in den Auflagen deutliche höhere ¹³⁷Cs-Anteile in der GBL und in austauschbarer Form vorlagen als in den Mineralböden. Darüber hinaus konnten, trotz der ähnlichen Streu, Unterschiede zwischen den beiden Auflagehorizonten festgestellt werden, was insbesondere durch die höheren Anteile an austauschbarem ¹³⁷Cs (1. und 2. Fraktion) und den geringeren Anteilen an persistent gebundenem ¹³⁷Cs (5. und 6. Fraktion) am Standort PEWA deutlich wird. Die Ursache für diese Unterschiede könnte zum einen auf den höheren Anteil an mineralischer Substanz am Standort WAWA zurückzuführen sein. Zum anderen spricht das engere C/N-Verhältnis am Standort PEWA für eine andere Qualität der

organischen Substanz und deren schnellere Umsetzung, was möglicherweise zu einer höheren Nachlieferung von mobilen ¹³⁷Cs-Bindungsformen führt.

7.2.2 ¹³⁷Cs-Bindungsformen in den untersuchten Moorböden

Im Übergangsniedermoor unter Nadelwald (PEWA) nahmen die mittleren ¹³⁷Cs-Anteile in den einzelnen Fraktionen in der Reihe I << III ≤ IV ≈ II ≤ VI < V und im Hochmoor unter Wiese in der Reihe I < III < VI = IV < II < V zu (Tab. 35 und Abb. 33). Da im Gegensatz zur sequentiellen Extraktion der mineralischen Böden die einzelnen Fraktionen in geringerem Umfang definierten ¹³⁷Cs-Bindungsformen zugeordnet werden können, soll die Betrachtung und Diskussion der Ergebnisse der sequentiellen Extraktion der Torfe auf die folgenden drei ¹³⁷Cs-Bindungsformen reduziert werden:

- wasserlösliches und austauschbar gebundenes ¹³⁷Cs (1. und 2. Fraktion)
- organisch gebundenes ¹³⁷Cs (3. und 4. Fraktion)
- persistent organisch und/oder mineralisch gebundenes ¹³⁷Cs (5. und 6. Fraktion)

1. und 2. Fraktion (¹³⁷Cs in der GBL und CH₃COONH₄-extrahierbares ¹³⁷Cs)

Am Standort PEWI waren etwa 1 % des gesamten ¹³⁷Cs in der GBL (1. Fraktion) lokalisiert, wobei eine tendenzielle Zunahme im vertikalen Profilverlauf zu verzeichnen war. Am Standort PEWA lagen die ¹³⁷Cs-Aktivitäten dagegen unter der Nachweisgrenze (Tab. 35).

Die mittleren Anteile an austauschbarem ¹³⁷Cs (2. Fraktion, bis 10 cm Tiefe) waren am Standort PEWI mit 23,5 % höher als am Standort PEWA mit 16,8 %. Während in den Auflagen höhere Anteile an austauschbarem ¹³⁷Cs mit höheren C-Gehalten einhergingen, trifft dies für die beiden Moorböden nicht zu. Hier konnten am Standort PEWI mit 79% geringere Humusgehalte ermittelt werden als am Standort PEWA mit 93 %, so daß die höheren ¹³⁷Cs-Anteile in der GBL und der 2. Fraktion nicht mit der Quantität der mineralischen Substanz erklärbar sind.

Auch in der vertikalen Verteilung der Anteile an austauschbarem ¹³⁷Cs zeigten sich Unterschiede zwischen den beiden Standorten. Während am Standort PEWA im Tiefenbereich von 0-4 cm zunächst eine deutliche Abnahme beobachtet werden konnte, nahmen am Standort PEWI die ¹³⁷Cs-Anteile in diesem Tiefenbereich deutlich zu. Im Bereich von 2-10 cm nahmen die Anteile an beiden Standorten tendenziell leicht ab.

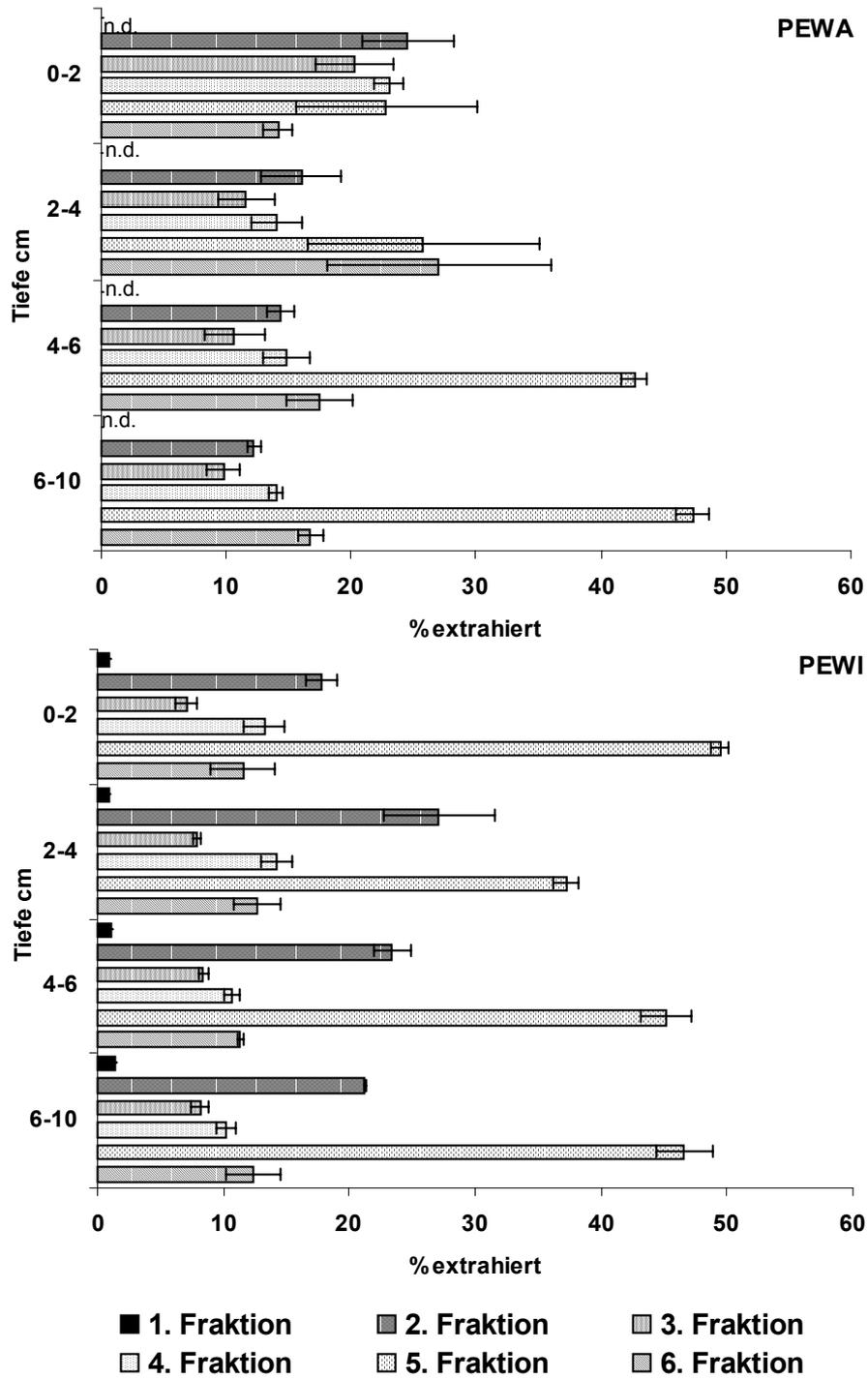


Abb. 33: Extrahierte prozentuale Anteile von ¹³⁷Cs in verschiedenen Bodentiefen der untersuchten Moorböden (PEWA und PEWI) in den sechs Fraktionen.

Am Standort PEWI war die vertikale Verteilung der austauschbaren ¹³⁷Cs-Anteile signifikant negativ mit dem K/¹³⁷Cs-Verhältnis korreliert ($r_s = -1,0$, $\alpha < 0,5 \%$), was darauf hindeutet, daß mit zunehmender K-Konkurrenz ¹³⁷Cs desorbiert und in die Bodenlösung überführt wird (Tab. 25). Diese Vermutung wird durch die tendenziell leichte Zunahme der ¹³⁷Cs-Anteile in der GBL unterstützt. Am Standort PEWA, wo die vertikale Verteilung der austauschbaren ¹³⁷Cs-Anteile ebenfalls negativ mit dem K/¹³⁷Cs-Verhältnis korrelierte ($r_s = -1,0$, $\alpha < 0,5 \%$) und zudem das K/¹³⁷Cs-Verhältnis größer war, konnten die ¹³⁷Cs-Anteile in der GBL aufgrund der geringen spezifischen Aktivität nicht ermittelt werden. Insofern ist unklar, ob auch dort eine mögliche ¹³⁷Cs-Desorption als Ursache für die abnehmenden Anteile an austauschbarem ¹³⁷Cs in Betracht kommt.

Von einer rein unspezifischen ¹³⁷Cs-Sorption ist allerdings nicht auszugehen. Wie die Untersuchungen zu den sequentiellen Extraktionsverfahren gezeigt haben, konnte in den Moorböden mehr ¹³⁷Cs mit K- als mit Ca-Lösungen extrahiert werden, obwohl divalente Kationen eine höhere Affinität zu unspezifischen Sorptionsplätzen aufweisen. Zudem liegt ¹³⁷Cs in sehr geringen Konzentrationen im Boden vor (nmol- bis pmol-Bereich), während beispielsweise die sorbierten Ca-Gehalte in den Moorböden (über 300 mmolc kg⁻¹) relativ hoch waren. Bei einer unspezifischen ¹³⁷Cs-Sorption ist auch davon auszugehen, daß höhere Aktivitäten in der GBL vorliegen.

Tab.25: Tiefenverteilung von Gesamt-¹³⁷Cs sowie CH₃COONH₄-austauschbarem ¹³⁷Cs und K in den untersuchten Moorböden (\pm s.d.).

Standort	Tiefe cm	¹³⁷ Cs _{Gesamt} Bq·kg ⁻¹	¹³⁷ Cs _{aust.} Bq·kg ⁻¹	K _{aust.} mmol K kg ⁻¹	Kd ¹³⁷ Cs Ges./ aust	K / ¹³⁷ Cs aust./aust.
PEWA	Oh-Of	547,0 ± 19,6	93,3 ± 1,6	5,3 ± 0,2	5,9	0,06
	0-2	120,0 ± 7,6	45,8 ± 7,8	3,1 ± 0,0	2,6	0,07
	2-4	104,2 ± 4,3	21,5 ± 0,4	2,5 ± 0,0	4,8	0,12
	4-6	80,8 ± 2,3	9,8 ± 0,4	2,6 ± 0,0	8,3	0,26
	6-10	50,1 ± 1,9	5,0 ± 0,7	1,6 ± 0,0	10,1	0,32
	10-20	34,3 ± 2,5	2,1 ± 0,1	1,7 ± 0,0	16,5	0,81
PEWI	0-2	638,0 ± 5,6	170,0 ± 5,3	5,4 ± 0,1	3,8	0,03
	2-4	453,0 ± 10,2	164,3 ± 36,7	3,9 ± 0,1	2,8	0,02
	4-6	286,0 ± 5,1	104,7 ± 7,2	2,7 ± 0,0	2,7	0,03
	6-10	254,0 ± 9,9	79,5 ± 10,5	2,4 ± 0,0	3,2	0,03
	10-20	83,8 ± 4,4	14,5 ± 0,1	1,7 ± 0,0	5,8	0,12

Die höhere Desorption von ¹³⁷Cs durch K⁺-Ionen deutet darauf hin, daß ¹³⁷Cs auch in den untersuchten Torfen an aufweitbaren Tonmineralen und randlich aufgeweitet Illiten selektiv, aber unspezifisch sorbiert wird.

Am Standort PEWA konnten jedoch keine aufweitbaren Tonminerale identifiziert werden (Tab. 14), so daß zumindest für diesen Standort nicht von einer derartigen ¹³⁷Cs-Sorption ausgegangen werden kann.

Offensichtlich sind die Unterschiede zwischen den beiden Moorböden weniger in der mineralischen Substanz als vielmehr in unterschiedlichen Torfqualitäten begründet.

3. und 4. Fraktion (NaOH- und H₂O₂-extrahierbares ¹³⁷Cs)

Die mittleren Anteile an NaOH-extrahierbarem ¹³⁷Cs (3. Fraktion) waren am Standort PEWA mit 13 % höher als am Standort PEWI mit 8 %.

Während am Standort PEWI keine Tendenz in der vertikalen Verteilung dieser Fraktion erkennbar war, konnte am Standort PEWA im Tiefenbereich von 0-4 cm zunächst eine deutliche Abnahme der ¹³⁷Cs-Anteile beobachtet werden (Abb. 33 und Tab. 35). Im weiteren vertikalen Verlauf blieben die Anteile dann auf einem gleichbleibenden Niveau.

In der H₂O₂-extrahierbaren Fraktion lagen die ¹³⁷Cs-Anteile am Standort PEWA mit 16,5 % höher als am Standort PEWI mit 12,1 %. Die vertikale Verteilung der ¹³⁷Cs-Anteile war an beiden Standorten analog denen der 3. Fraktion.

Die höheren ¹³⁷Cs-Anteile der 3. Fraktion in den obersten 2 cm des Standortes PEWA könnten möglicherweise auf eine andere Qualität der Huminstoffe oder einen höheren Huminstoffgehalt zurückzuführen sein. So wird am Waldstandort PEWA mehr Biomasse durch Laubfall oder die abgestorbene Krautschicht auf den Boden deponiert und bei den vorherrschenden günstigen C/N-Verhältnissen zersetzt und humifiziert. Die Zersetzungs- und Humifizierungsprodukte könnten dann zum Teil in den Torfkörper eingewaschen oder durch Bioturbation eingetragen worden sein.

Insgesamt bleibt jedoch festzuhalten, daß im Übergangsniedermoor (PEWA) mehr ¹³⁷Cs in organisch gebundener Form vorlag (3. und 4. Fraktion), obwohl die Anteile an austauschbarem ¹³⁷Cs geringer waren als im Hochmoor (PEWI).

5. und 6. Fraktion (HNO₃-extrahierbares ¹³⁷Cs und ¹³⁷Cs in der Restfraktion)

An beiden Standorten konnten die höchsten mittleren ¹³⁷Cs-Anteile in der 5. Fraktion ermittelt werden, wobei die mittleren Anteile im Tiefenbereich von 0-10 cm am

Standort PEWI mit 45 % höher waren als am Standort PEWA mit 35%. Insgesamt lagen in den beiden Moorböden 54-57 % des gesamten ¹³⁷Cs in der 5. und 6. Fraktion vor.

Während am Standort PEWI keine Zu- oder Abnahme der ¹³⁷Cs-Anteile in der 5. Fraktion erkennbar war, nahmen die Anteile am Standort PEWA im Tiefenbereich von 2-6 cm deutlich ab. Da am Standort PEWA keine aufweitbaren Tonminerale identifiziert werden konnten, muß davon ausgegangen werden, daß diese Zunahme auf Veränderungen in den organischen ¹³⁷Cs-Bindungsformen zurückzuführen ist, wobei hervorzuheben ist, daß ¹³⁷Cs offenbar sehr stark immobilisiert vorliegt.

Die höheren ¹³⁷Cs-Aktivitäten im Tiefenbereich von 4-10 cm liegen jedoch vermutlich nicht in Zellstrukturen der torfbildenden Pflanzen immobilisiert vor.

Bei den vorherrschenden jährlichen mittleren Grundwasserständen von unter 20 cm unter Geländeoberfläche (pers. Mitteilung des Revierförsters) und entsprechend aeroben Verhältnissen im Oberboden kann davon ausgegangen werden, daß kein Moorwachstum mehr stattfindet. Demzufolge waren die torfbildenden Pflanzen zum Zeitpunkt der Deposition stoffwechsellinaktiv und somit nicht in der Lage ¹³⁷Cs aufzunehmen und in ihren Zellstrukturen festzulegen. Da aerobe Umwandlungs- und Humifizierungsprozesse sicherlich stattgefunden haben und eine spezifische Sorption an aufweitbaren Tonmineralen auszuschließen ist, liegt das mit der 5. und 6. Fraktion erfaßte ¹³⁷Cs offenbar in organischen Strukturen immobilisiert vor.

Am Standort PEWI konnten dagegen geringe Gehalte an aufweitbaren Tonmineralen ermittelt werden. Allerdings spricht die signifikant positive Rangkorrelation zwischen den Anteilen an HNO₃-extrahierbarem ¹³⁷Cs und den K/¹³⁷Cs-Verhältnissen (PEWA: $r_s = 1,0$ und PEWI: $r_s = 1,0$; $\alpha < 0,5$ %) gegen eine spezifische Sorption an aufweitbaren Tonmineralen, da bei erhöhter K-Konkurrenz von einer verminderten ¹³⁷Cs-Sorption auszugehen ist. Darüberhinaus kann eine ¹³⁷Cs-Fixierung durch Illite im Hochmoor (PEWI) ausgeschlossen werden, da diese nicht identifiziert werden konnten. Dies macht deutlich, daß das mit der 5. Fraktion erfaßte ¹³⁷Cs in persistent organisch gebundener Form vorliegen muß.

Insgesamt zeigen die vorliegenden Ergebnisse, daß ¹³⁷Cs in den untersuchten Torfen zum überwiegenden Teil in persistent gebundener Form vorliegt, wobei mineralische Bodenkomponenten offensichtlich eine untergeordnete Rolle spielen. Dies wird vor

allein durch die hohen ¹³⁷Cs-Anteile in der 5. und 6. Fraktion deutlich. Darüber hinaus konnten hohe ¹³⁷Cs-Anteile in der austauschbaren Fraktion ermittelt werden.

Die Unterschiede zwischen den beiden Moorböden können im wesentlichen auf die unterschiedliche Qualität der organischen Substanz zurückgeführt werden, worauf besonders die höheren Anteile an austauschbarem ¹³⁷Cs (1. und 2. Fraktion) bei geringeren Anteilen an organisch gebundenem ¹³⁷Cs (3. und 4. Fraktion) und höheren Gehalten an mineralischer Substanz im Hochmoor (PEWI) hindeuten.

7.3 Assoziation von ¹³⁷Cs in Auflagehorizonten in Abhängigkeit von der Größe der Streu

Das in der Streu von Auflagehorizonten organisch gebundene ¹³⁷Cs kann sowohl in den Gewebestrukturen von Pflanzenresten als auch in der stark umgewandelten organischen Feinsubstanz vorliegen. Um diesbezüglich genauere Erkenntnisse über die ¹³⁷Cs-Verteilung zu erlangen, wurden die Auflagehorizonte nach ihrer Streugröße fraktioniert. Die makroskopische Kennzeichnung der einzelnen Streufraktionen ist in Tab. 25 und Abb. 50 dargestellt.

Tab.26: Makroskopische Kennzeichnung der Streugrößensfraktionen in den Auflagehorizonten.

Standort Horizont	Fraktion			
	> 6,3 mm	< 6,3 mm	< 2,0 mm	< 0,63 mm
MAWA L	Kleine Äste und Zweige, Kiefernadeln- und zapfen, zerkleinerte Rindenstücke	Reste von Moosen, Nadeln, kleinen Ästchen	zerkleinerte Nadeln und Holzreste	
MAWA Oh-Of	Reste von Zweigen und Rindenstücken		zerkleinerte Pflanzenreste mit erkennbaren Gewebestrukturen, Sandkörner	überwiegend Feinsubstanz, kleinste Gewebestrukturen jedoch noch erkennbar
WAWA Oh-Of PEWA L PEWA Oh-Of	Kleine Äste und Zweige, Kiefernadeln, zerkleinerte Rindenstücke	Reste von Nadeln, kleinen Ästchen	zerkleinerte Pflanzenreste mit erkennbaren Gewebestrukturen	

Bezogen auf die jeweiligen Horizonte konnten die höchsten Streuanteile mit 45 – 90 Masse % in der Fraktion < 0,63 mm und mit 6-30 Masse % in der Fraktion < 2,0 mm ermittelt werden (Tab. 27). Der Anteil an nicht oder nur schwach zersetzter organi-

scher Substanz (> 2,0 mm), die hauptsächlich aus kleinen Ästchen, Rindenstücken und Nadeln bestand, betrug dagegen nur 1-31 %.

Die ermittelten ¹³⁷Cs-Aktivitäten in den verschiedenen Streugrößensfraktionen lagen im Bereich von 155 – 865 Bq kg⁻¹ (Tab. 27). Bezogen auf den prozentualen Masseanteil der jeweiligen Fraktionen in den Auflagehorizonten konnten die höchsten ¹³⁷Cs-Anteile mit 64-92 % (333-716 Bq kg⁻¹) in der kleinsten Streugrößensfraktion (< 0,63 mm) ermittelt werden (Abb.34). In den Fraktionen mit weniger stark umgewandelten Pflanzenresten (> 0,63 mm) lag der ¹³⁷Cs-Anteil lediglich zwischen 8–36 % (3–62 Bq kg⁻¹).

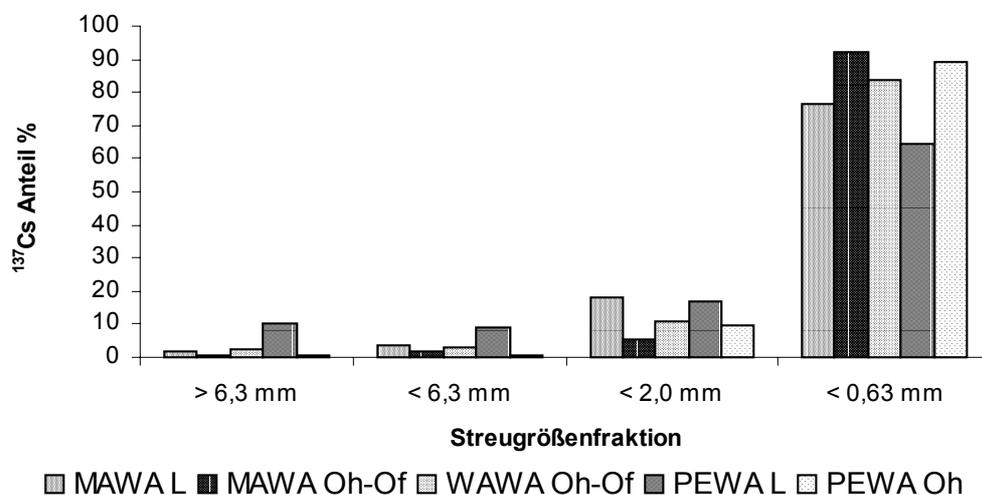


Abb. 34: Verteilung von ¹³⁷Cs in den Auflagehorizonten in Abhängigkeit von der Streugröße.

Der Vergleich der L- und Oh-Of-Horizonte der Standorte MAWA und PEWA zeigt, daß in den L-Horizonten der Anteil des in der Feinsubstanz enthaltenen ¹³⁷Cs geringer ist als in den darunterliegenden Oh-Of-Horizonten. Bezogen auf die ¹³⁷Cs-Gesamtaktivität in den entsprechenden Horizonten konnten am Standort PEWA höhere Werte im Oh-Of-Horizont als im L-Horizont gemessen werden, was mit Resultaten von Strebel et al. (1999), Rafferty et al. (2000), Bunzl et al. (1995) und Haffelder (1995) in Einklang steht. Am Standort MAWA konnte dagegen eine entgegengesetzte ¹³⁷Cs-Verteilung festgestellt werden. Dieser Unterschied könnte auf den höheren Anteil an Feinsubstanz im L-Horizont des Standortes MAWA im Vergleich zum Standort PEWA zurückzuführen sein (Tab. 27).

Insgesamt kann festgestellt werden, daß der überwiegende ¹³⁷Cs-Anteil in den Auflagehorizonten in der stark zersetzten Feinsubstanz vorliegt. Obwohl das

Migrationsverhalten von ¹³⁷Cs in Auflagehorizonten durch eine Vielzahl von Faktoren, wie Wurzelaufnahme sowie Immobilisation durch Pilze und Mikroorganismen beeinflusst wird (vgl. Kap.2.8.3), deuten diese Ergebnisse darauf hin, daß der Fein-Substanz eine wichtige Rolle bei der ¹³⁷Cs-Retention in den Auflagen zukommt. Darüber hinaus scheint die ¹³⁷Cs-Festlegung in organischen Bindungsformen im Zuge der Humifizierung stattzufinden. Dies liegt darin begründet, daß die organische Substanz der Fraktion <0,63 mm z.T. schon humifiziert sein muß, da bei einer rein mechanischen Zerkleinerung davon auszugehen ist, daß die spezifischen ¹³⁷Cs-Aktivitäten in den jeweiligen Fraktionen kaum Unterschiede aufweisen. Allerdings muß einschränkend darauf hingewiesen werden, daß eine eventuelle Assoziation von ¹³⁷Cs mit mineralischen Komponenten bei der Streugrößenfraktionierung unberücksichtigt blieb.

Tab.27: Prozentualer Masseanteil und ¹³⁷Cs-Aktivitäten in den den jeweiligen Streugrößenfraktionen der Auflagehorizonte (± s.d., n = 2).

Standort / Horizont	Fraktion	¹³⁷ Cs-Aktivität Bq kg ⁻¹	Streuanteil Masse %	¹³⁷ Cs Anteil	
				Bq kg ⁻¹	%
MAWA L	> 6,3 mm	261,5 ± 31,9	3,2	8,4 ± 1,0	1,6
	< 6,3 mm	280,0 ± 40,3	7,0	19,6 ± 2,8	3,7
	< 2,0 mm	324,2 ± 2,8	29,6	96,0 ± 0,8	18,3
	< 0,63 mm	667,5 ± 47,0	60,2	401,8 ± 28,3	76,4
MAWA Oh-Of	> 6,3 mm	155,7 ± 1,1	1,7	2,6 ± 0,0	0,7
	< 6,3 mm	322,0 ± 46,5	1,9	6,1 ± 0,9	1,7
	< 2,0 mm	304,1 ± 10,6	6,3	19,2 ± 0,7	5,3
	< 0,63 mm	369,0 ± 11,8	90,2	332,9 ± 10,6	92,3
WAWA Oh-Of	> 6,3 mm	213,3 ± 16,6	7,8	16,6 ± 1,3	2,3
	< 6,3 mm	391,2 ± 54,1	6,0	23,5 ± 3,2	3,3
	< 2,0 mm	486,2 ± 23,2	15,7	76,3 ± 3,6	10,7
	< 0,63 mm	847,0 ± 51,4	70,4	596,3 ± 36,2	83,7
PEWA L	> 6,3 mm	320,9 ± 39,3	19,4	62,3 ± 7,6	10,3
	< 6,3 mm	453,8 ± 36,5	11,7	53,1 ± 4,3	8,8
	< 2,0 mm	426,4 ± 13,5	23,7	101,0 ± 3,2	16,7
	< 0,63 mm	865,1 ± 74,1	45,1	390,1 ± 33,4	64,3
PEWA Oh	> 6,3 mm	501,4 ± 6,9	0,7	3,5 ± 0,0	0,4
	< 6,3 mm	855,6 ± 21,9	0,5	4,3 ± 0,1	0,5
	< 2,0 mm	579,6 ± 3,5	13,4	77,7 ± 0,5	9,7
	< 0,63 mm	838,4 ± 18,4	85,4	716,0 ± 15,7	89,3

Der zwar geringere, aber nicht unbeträchtliche Anteil von ¹³⁷Cs in schwach umgewandelten, pflanzlichen Gewebestrukturen macht deutlich, daß auch 14 Jahre nach der Deposition ein ¹³⁷Cs-Transfer von der Vegetation auf den Boden stattfindet und somit das bereits vorhandene ¹³⁷Cs-Inventar der Auflagehorizonte ergänzt wird.

7.4 Vergleich der ¹³⁷Cs-Bindungsformen in mineralischen und organischen Böden

Wie die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion gezeigt haben, ist die Assoziation von ¹³⁷Cs in mineralischen und organischen Böden sehr verschieden.

Um die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion der Mineral- und Moorböden, sowie der Auflagehorizonte besser vergleichen zu können, wurden die einzelnen Fraktionen wie folgt zusammen gefaßt:

- **austauschbar gebunden**

Mineralböden: 1. Fraktion, Moorböden und Auflagen: 1. und 2. Fraktion

- **organisch oder an Fe-Oxide gebunden**

Mineralböden: 2. und 3. Fraktion, Moorböden und Auflagen: 3. und 4. Fraktion

- **persistent gebunden**

Mineralböden: 4. und 5. Fraktion, Moorböden und Auflagen: 5. und 6. Fraktion

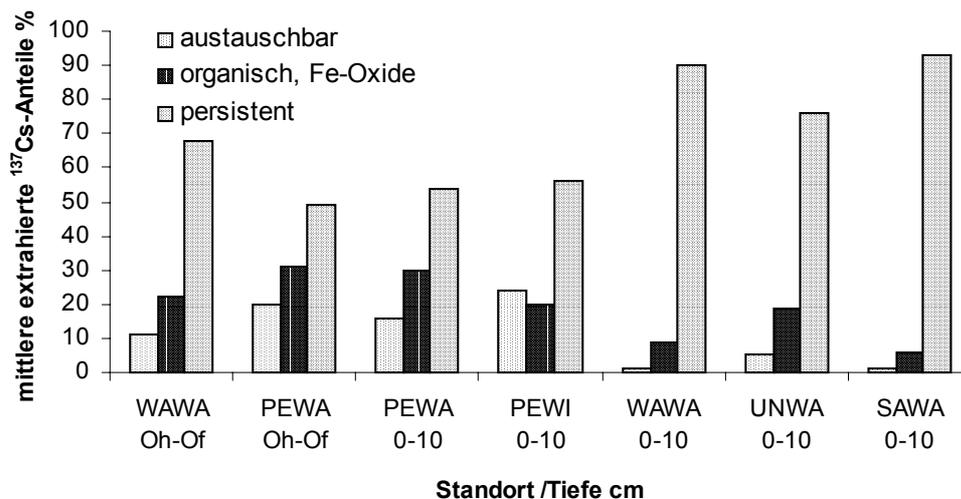


Abb. 35: Mittlere extrahierte ¹³⁷Cs-Anteile in den jeweiligen Fraktionen der untersuchten Böden.

In den Moorböden und Auflagehorizonten lagen im Mittel 11-24 % des ¹³⁷Cs in der GBL und in austauschbarer Form vor, während in den Mineralböden der Anteil zwischen 1-5 % lag (Abb. 35).

Auch die Anteile an organisch gebundenem ¹³⁷Cs waren in den organischen Böden mit 20-31 % höher als die Anteile an organisch gebundenem und an NOA-extrahierbarem ¹³⁷Cs mit 6-19 % in den Mineralböden. Dagegen konnten in den Mineralböden

mit 76 – 93 % deutlich höhere Anteile an persistent gebundenen ¹³⁷Cs ermittelt werden als in den organischen Böden mit 49-68 %.

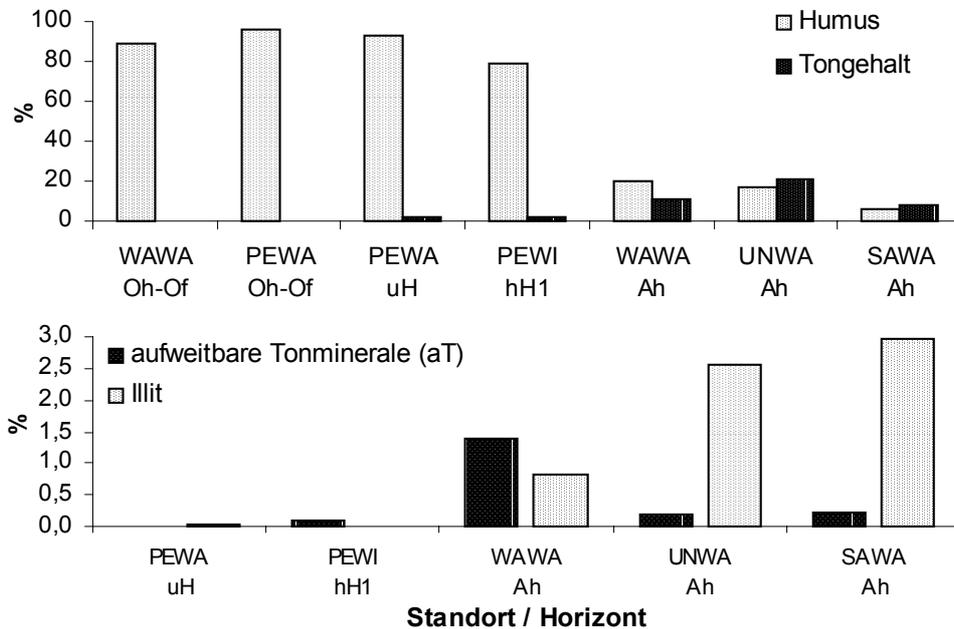


Abb. 36: Humus- und effektive Tongehalte sowie Gehalte an Illit und aufweitbaren Tonmineralen in den untersuchten Böden.

Nach Ansicht verschiedener Autoren wird die Radiocaesium-Immobilisation in Böden im wesentlichen durch hohe Tongehalte, sowie hohe Gehalte an Illiten und aufweitbaren Tonmineralen begünstigt, während hohe C-Gehalte mobilisierend wirken (u.a. Livens & Loveland 1988, Agapkina et al.1998).

Gruppirt man die untersuchten Böden entsprechend ihres Ton- und Humusgehaltes (Abb. 36) in zwei Klassen, also in organische und mineralische Böden, so trifft diese Auffassung weitgehend zu (Abb.37).

Betrachtet man jedoch die mineralischen und organischen Böden getrennt, so wird deutlich, daß geringe Unterschiede in den Humusgehalten der untersuchten Böden offenbar keinen Einfluß auf die Anteile an austauschbarem ¹³⁷Cs und somit auf die ¹³⁷Cs-Sorption haben, da sowohl bei den organischen als auch bei den mineralischen Böden kein Zusammenhang zwischen den Humusgehalten und den prozentualen Gehalten an austauschbarem ¹³⁷Cs festgestellt werden konnte (Abb 37).

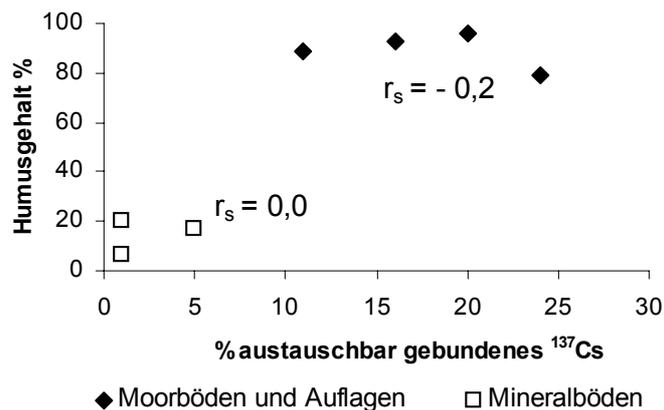


Abb. 37: Humusgehalte und Anteile an austauschbarem ¹³⁷Cs in den untersuchten Böden.

Ähnliches trifft auch auf die Abhängigkeit zwischen den Humusgehalten und den Anteilen an persistent gebundenem ¹³⁷Cs zu (Abb.38). Während der Anteil an persistent gebundenem ¹³⁷Cs in den organischen Böden geringer war als in den Mineralböden, zeigte sich zwischen den einzelnen mineralischen Böden keine entsprechende Abhängigkeit. In den Moorböden und Auflagen nahm dagegen der Anteil an persistent gebundenem ¹³⁷Cs mit abnehmenden Humusgehalten tendenziell zu.

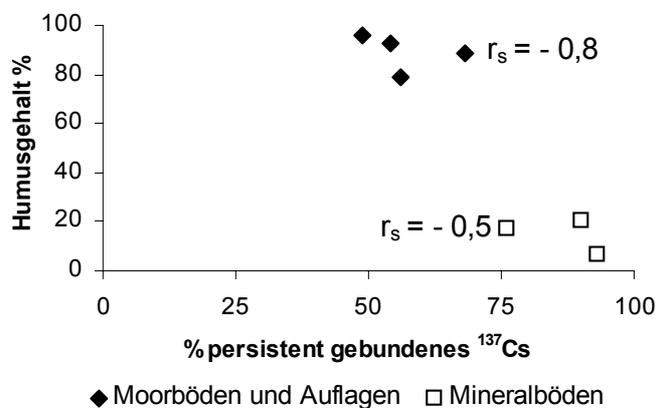


Abb. 38: Humusgehalte und Anteile an persistent gebundenem ¹³⁷Cs in den untersuchten Böden.

In den Mineralböden nahmen die mittleren austauschbaren ¹³⁷Cs-Anteile mit zunehmenden Tongehalten zu (Abb. 39), was der weitläufigen Auffassung widerspricht, daß hohe Tongehalte die Cs-Immobilisation fördern (u.a. Bunzl et al. 1997, Livens & Loveland 1988, Agapkina et al.1998). In den Torfen konnte dagegen kein Zusammenhang zwischen den Tongehalten und den austauschbaren ¹³⁷Cs-Anteilen festgestellt werden. Ferner gingen in den Mineralböden höhere Tongehalte mit geringeren Anteilen an persistent gebundenen ¹³⁷Cs-Anteilen einher (Abb.40).

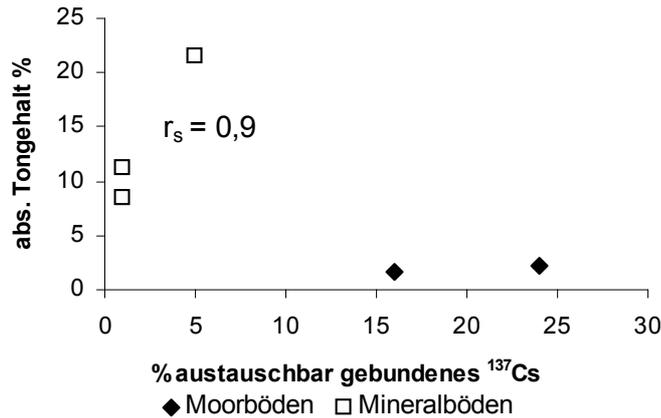


Abb. 39: Absolute Tongehalte und Anteile an austauschbarem ¹³⁷Cs in den untersuchten Böden.

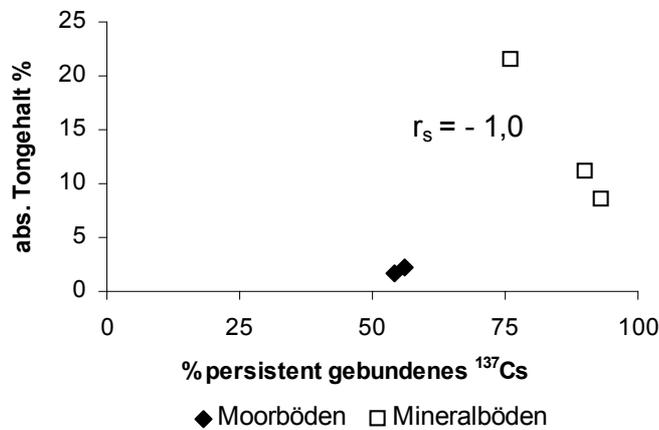


Abb. 40: Absolute Tongehalte und Anteile an persistent gebundenem ¹³⁷Cs in den untersuchten Böden.

Wie der Vergleich der mineralischen und organischen Böden gezeigt hat, wird die ¹³⁷Cs-Sorption und -Immobilisation vor allem durch große Unterschiede in den Ton- und Humusgehalten beeinflusst, während bei der separaten Betrachtung der Mineral- und Moorböden die relativ geringen Unterschiede in den Humusgehalten in keiner Beziehung zu den austauschbar und persistent gebundenen ¹³⁷Cs-Anteilen stehen.

Die Zunahme an austauschbarem ¹³⁷Cs und Abnahme an persistent gebundenem ¹³⁷Cs bei zunehmenden Tongehalten in den Mineralböden, deutet darauf hin, daß weniger die absoluten Tongehalte, als vielmehr die effektive Cs-Sorptionskapazität die reversible ¹³⁷Cs-Sorption und ¹³⁷Cs-Immobilisation beeinflussen.

Für die Radiocaesiumsorption in Böden ist die KAK der Tonmineralzwischenschichten und der FES sowie deren Zugänglichkeit von besonderer Bedeutung, da Cs dort spezifisch sorbiert werden kann. Da die Cs-Sorption an diesen spezifischen Bindungsplätzen beispielsweise von der Tonmineralzusammensetzung,

der Interaktion von Tonmineralen mit organischen Verbindungen sowie der Konzentration von kompetitiven und polyvalenten Kationen beeinflusst wird, scheinen diese Faktoren einen größeren Einfluß auf das Verhalten von ¹³⁷Cs in den untersuchten mineralischen und organischen Böden zu haben, als geringe Unterschiede in den Ton- und Humusgehalten.

Darüber hinaus haben die Untersuchungen am Moorstandort PEWA gezeigt, daß die Immobilisation von ¹³⁷Cs nicht auf aufweitbare Tonminerale zurückgeführt werden kann. Diesbezüglich spielen offensichtlich persistente organische Bindungsformen eine Rolle, wobei hier eher die Qualität der organischen Substanz relevant ist als der Humusgehalt an sich.

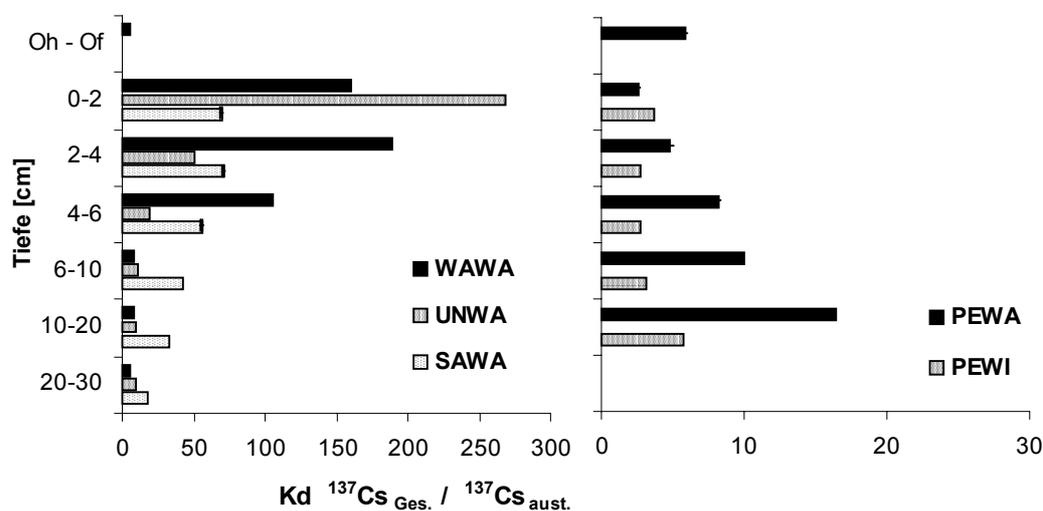


Abb. 41: Verteilungskoeffizient ($K_d^{137\text{Cs}_{\text{Ges.}}/^{137\text{Cs}_{\text{aust.}}}$) im vertikalen Profilverlauf der mineralischen Böden (links) und der organischen Böden (rechts).

Ein weiterer Unterschied zwischen den mineralischen und organischen Böden konnte bei der vertikalen Entwicklung der $K_d^{137\text{Cs}_{\text{aust.}}}$ -Werte beobachtet werden (Abb.41). Während in den mineralischen Böden die $K_d^{137\text{Cs}_{\text{aust.}}}$ -Werte abnahmen, konnte in den Moorböden ein entgegengesetzter Trend festgestellt werden.

Ferner zeigen die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion, daß sich die Veränderungen in den ¹³⁷Cs-Bindungsformen in vertikalen Profilverlauf im wesentlichen auf die austauschbare und persistent gebundene Fraktion beschränken (Tab. 28), worauf die ähnlichen Summen der prozentualen Anteile an austauschbarem und persistent gebundenem ¹³⁷Cs in den einzelnen Bodenschichten hindeuten.

Tab.28: Summe der prozentuale Anteile an austauschbarem und persistent gebundenem ¹³⁷Cs.

	WAWA	UNWA	SAWA	PEWA	PEWI
	Summe 1.+ 4. + 5. Fraktion			Summe 1.+ 2.+ 4.+ 5. Fraktion	
0-2	95,6	84,1	94,1	61,4	79,7
2-4	90,5	79,1	94,6	68,8	77,8
4-6	86,9	82,4	94,0	74,5	80,9
6-10	93,0	79,6	94,5	76,3	81,6
Mittel	91,5 ± 3,7	81,3 ± 2,4	94,3 ± 0,3	70,3 ± 6,7	80,0 ± 1,7

Die Ursachen, sowohl für die unterschiedliche Entwicklung der ¹³⁷Cs-Bindungsformen im vertikalen Profilverlauf der mineralischen und organischen Böden als auch die Unterschiede zwischen den einzelnen Mineralböden und Torfen konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden. Eventuell wird das unterschiedliche Sorptionsverhalten von ¹³⁷Cs im vertikalen Profilverlauf durch gerinfügige Veränderungen der physikochemischen Eigenschaften der Böden (Tonmineralzusammensetzung, Ionenkonkurrenz, Qualität und Quantität der organischen Substanz) oder durch Veränderungen in der Sorptionskinetik hervorgerufen. Um diesen Sachverhalt jedoch näher zu klären bedarf es weiterer Untersuchungen.

8 RADIOCAESIUM IM SYSTEM BODEN-PFLANZE

8.1 Ermittlung von in situ ^{137}Cs -Transferfaktoren

Um die Pflanzenverfügbarkeit von ^{137}Cs an den verschiedenen Standorten im Freiland zu untersuchen, wurden auf den beprobten Flächen die im Frühjahr 2000 dominierenden krautigen Pflanzenarten (Tab. 29) gesammelt und γ -spektrometrisch untersucht.

Tab.29: Dominierenden Pflanzenarten der Krautschicht zum Zeitpunkt der Probenahme an den untersuchten Standorten.

Standort /Habitat	Art
WAWA Oh-Of	: <i>Thuidium tamariscinum</i> , <i>Athyrium filix-femina</i> , <i>Oxalis acetosella</i>
PEWA L+Oh-Of	: <i>Polytrichum juniperinum</i> , <i>Dryopteris dilatata</i>
PEWI hHv (0-4 cm)	: <i>Molina caerulea</i>
UNWA L+Ah (0-2 cm)	: <i>Impatiens spec</i> , <i>Athyrium filix-femina</i> , <i>Oxalis acetosella</i>
SAWA Ah (0-4 cm)	: <i>Allium orsinum</i> , <i>Carex alba</i>

Wie die Ergebnisse zeigen, konnten an den Moorstandorten PEWA und PEWI deutlich höhere Transferfaktoren (TF_{Ges} Boden/Pflanze Bq kg^{-1} T.S.) ermittelt werden, als bei den Mineralböden, was auf eine höhere Bioverfügbarkeit von ^{137}Cs in Böden mit hohen $\text{C}_{\text{org.}}$ -Gehalten und geringen Tongehalten hindeutet (Abb. 42). Dies steht im Einklang mit der im Vergleich zu den Mineralböden größeren Migration (Abb. 10-13) und den höheren Anteilen an austauschbarem ^{137}Cs in den Moorböden (Abb. 27 und 32).

Die im Vergleich zu den Moorstandorten geringeren TF_{Ges} in der Auflage des Standortes WAWA korrespondieren zwar mit den Anteilen an austauschbarem ^{137}Cs , können möglicherweise aber auch darauf zurückzuführen sein, daß die beprobten Pflanzenarten zum Teil auch im Mineralboden wurzelten.

Ferner zeigen die Ergebnisse, daß die $^{137}\text{Cs}/\text{K}$ -Verhältnisse (^{137}Cs -Gesamtaktivität/ K -Gesamtgehalte) in den Pflanzen der Moorstandorte deutlich höher waren als bei den Mineralbodenstandorten. Kalium- und Caesiumionen werden in ähnlicher Weise von Pflanzenwurzeln aufgenommen (Roca-Jove & Vallejo-Calzada 2000), wobei geringe K-Konzentrationen in der Bodenlösung die Caesiumaufnahme erhöhen (White & Broadley 2000). Da die $\text{K}_{\text{aust}}/^{137}\text{Cs}_{\text{aust}}$ -Verhältnisse in den Moorböden

deutlich geringer waren als in den Mineralböden (Tab. 23 und 25), könnte neben dem Ton- und C_{org} -Gehalt hierin eine weitere Begründung für den höheren ^{137}Cs -Transfer aus den Torfen liegen.

Da die Radiocaesiumtransferfaktoren je nach Pflanzenart in einem weiten Bereich variieren können (Lehle et al. 1987, Boikat 1982), ist aufgrund der unterschiedlichen Artenzusammensetzung ein Vergleich der einzelnen Standorte nicht möglich.

Deshalb soll der Einfluß der physikochemischen Eigenschaften der untersuchten Böden auf den Radiocaesium-Transfer im Rahmen der Diskussion der *in vitro* $^{134/137}\text{Cs}$ -Transferversuche näher behandelt werden.

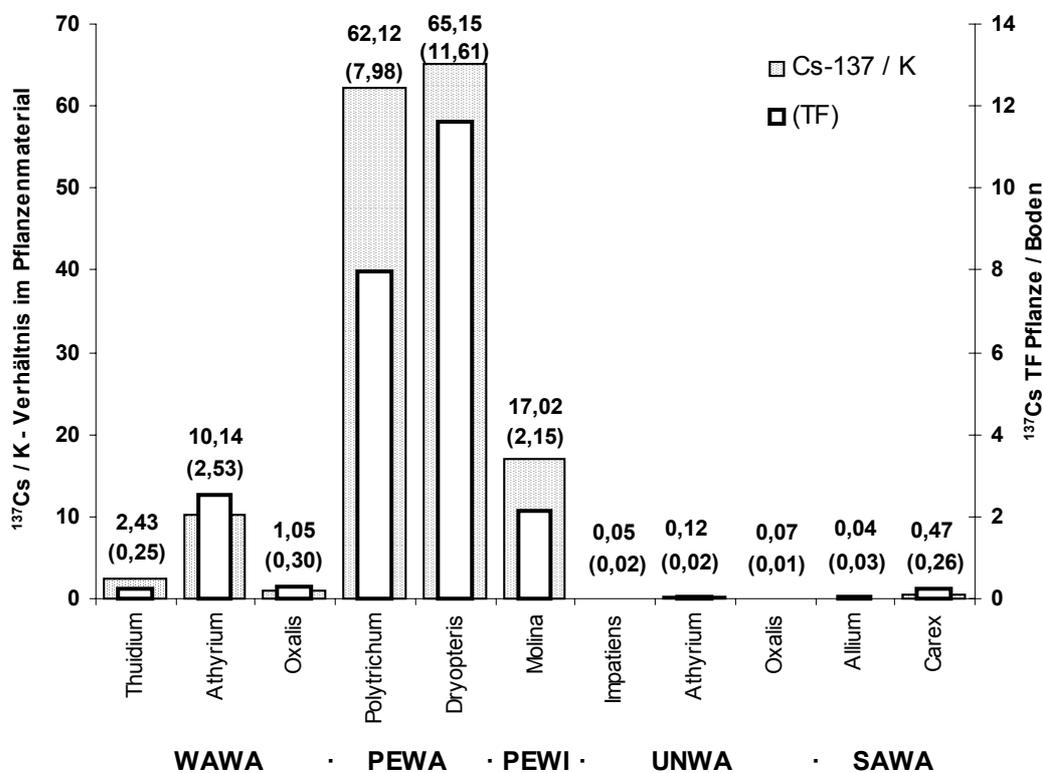


Abb. 42: ^{137}Cs -Transferfaktoren für dominierende Pflanzenarten der untersuchten Standorte.

8.2 Ermittlung von *in vitro* $^{134/137}\text{Cs}$ -Transferfaktoren

Ziel der Ermittlung von Transferfaktoren unter Laborbedingungen war es, die Bioverfügbarkeit von Radiocaesium in Abhängigkeit der physikochemischen Bodeneigenschaften mit zwei Testpflanzen und definierten Wurzelräumen zu untersuchen.

Der Transferfaktor eines Radionuklides vom Boden in die Pflanze kann unter Berücksichtigung verschiedener Parameter, wie Bezug der Aktivität auf Bodenmasse oder -volumen sowie Berücksichtigung verschiedener Bodenparameter (KAK, Tonminerale, K-Gehalt) erfolgen. Die hier verwendeten Transferfaktoren (TF_{Ges}) wurden auf der Basis des trockenmassebezogenen Aktivitätskonzentrationsquotienten in der Pflanze und im Boden ($Bq\ kg^{-1}$ in der Pflanze / $Bq\ kg^{-1}$ im Boden) ermittelt, die u.a. auch vom Lehle et al. (1987), Boikat (1982) und Varskog et al. (1994) angewendet wurden.

Wie die Ergebnisse in Abb. 43 zeigen, konnten bei den Moorböden und Auflagen deutlich höhere $^{134/137}Cs\ TF_{Ges}$ ermittelt werden als in den Mineralböden. In den Mineralböden konnten für *Lolium multiflorum* und *Deschampsia flexuosa* $^{134}Cs\ TF_{Ges}$ von $< 0,4$ und $^{137}Cs\ TF_{Ges}$ von $< 0,3$ ermittelt werden. In den Moorböden und Auflagen lagen die $^{134}Cs\ TF_{Ges}$ dagegen zwischen 2,6 –42,7 und die $^{137}Cs\ TF_{Ges}$ zwischen

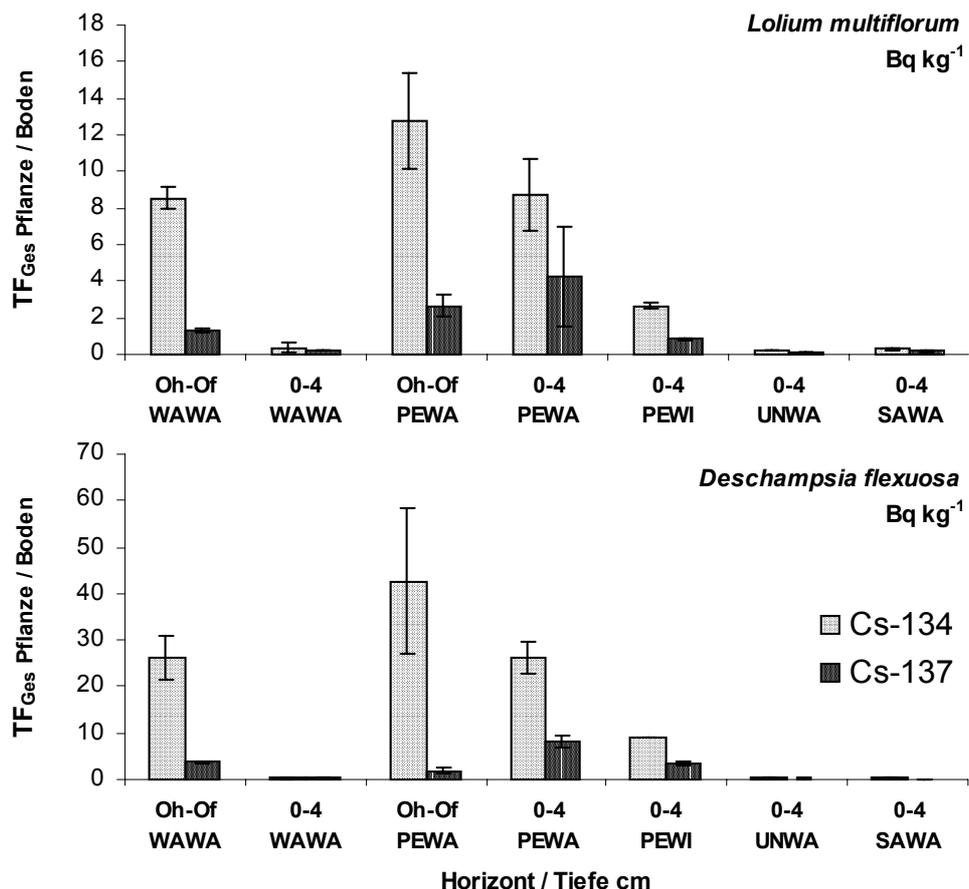


Abb. 43: $^{134/137}Cs$ - TF_{Ges} (Pflanze–Boden) für *Lolium multiflorum* (oben) und *Deschampsia flexuosa* (unten) (\pm s.d., n = 2).

0,8 und 8,2. Bezogen auf die physikochemischen Eigenschaften der untersuchten Böden konnte eine signifikant positive Rangkorrelation zwischen den TF_{Ges} und den Humusgehalten festgestellt werden (*L. multiflorum* ^{134}Cs $r_s = 0,96$ $\alpha < 0,5$ %, ^{137}Cs $r_s = 0,93$ $\alpha < 0,5$ % und *D. flexuosa* ^{134}Cs $r_s = 0,86$ $\alpha < 1\%$, ^{137}Cs $r_s = 0,79$ $\alpha < 2,5$ %), während die Tongehalte negativ mit den TF_{Ges} korrelierten (*L. multiflorum* ^{134}Cs $r_s = -0,90$ $\alpha < 0,1$ %, ^{137}Cs $r_s = -0,90$ $\alpha < 0,1$ % und *D. flexuosa* ^{134}Cs $r_s = -0,90$ $\alpha < 0,1\%$, ^{137}Cs $r_s = -0,7$ $\alpha < 5,0$ %).

Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit den in situ ermittelten TF_{Ges} (Abb. 42) sowie mit zahlreichen Untersuchungen, aus denen hervorgeht, daß der Transfer von Caesium durch höhere C-Gehalte begünstigt und durch höhere Tongehalte reduziert wird (Delvaux et al. 2000, Kruyts et al. 2000, Gommers et al. 2000, Sanchez et al. 1999, Lönsjö & Haak 1996, van Bergeijk et al. 1992).

Neben dem Tongehalt ist nach Pietrzak-Flis et al. (1994) auch die Tonmineralzusammensetzung, insbesondere der Vermiculitgehalt (Thiery et al. 2000), von besonderer Bedeutung für den Cs-Transfer vom Boden in die Pflanze. Diesbezüglich konnte bei den untersuchten Böden jedoch kein Zusammenhang zwischen den Gehalten an aufweitbaren Tonmineralen und den TF_{Ges} festgestellt werden.

Im Allgemeinen wird jedoch davon ausgegangen, daß die wasserlösliche und austauschbare Fraktion das pflanzenverfügbare Radiocaesium repräsentieren (Varskog et al. 1994, Fawaris & Johanson 1995, Bondar 2000). Die Arbeiten von Fawaris & Johanson (1995) haben gezeigt, daß die austauschbaren Radiocaesiumaktivitäten ausreichen, um den Transfer in Pflanzen zu erklären.

Um diese Frage näher zu untersuchen, wurden auch die $TF_{aust.}$ auf der Grundlage des austauschbaren $^{134/137}Cs$ ($TF_{aust.} = \frac{^{134/137}Cs\text{-Gesamtaktivität in der Pflanze}}{CH_3COONH_4\text{-austauschbares } ^{134/137}Cs \text{ im Boden}}$) ermittelt.

Die $TF_{aust.}$ unterscheiden zum Teil erheblich von den TF_{Ges} (Abb. 44), so daß im Gegensatz zu den TF_{Ges} keine signifikante Rangkorrelation ($\alpha > 5$ %) mit den Humusgehalten (*L. multiflorum* ^{134}Cs $r_s = 0,39$, ^{137}Cs $r_s = 0,54$ und *D. flexuosa* ^{134}Cs $r_s = 0,39$, ^{137}Cs $r_s = 0,29$) und den Tongehalten (*L. multiflorum* ^{134}Cs $r_s = -0,30$, ^{137}Cs $r_s = -0,40$ und *D. flexuosa* ^{134}Cs $r_s = -0,30$, ^{137}Cs $r_s = -0,1$) der untersuchten Böden festgestellt wurde.

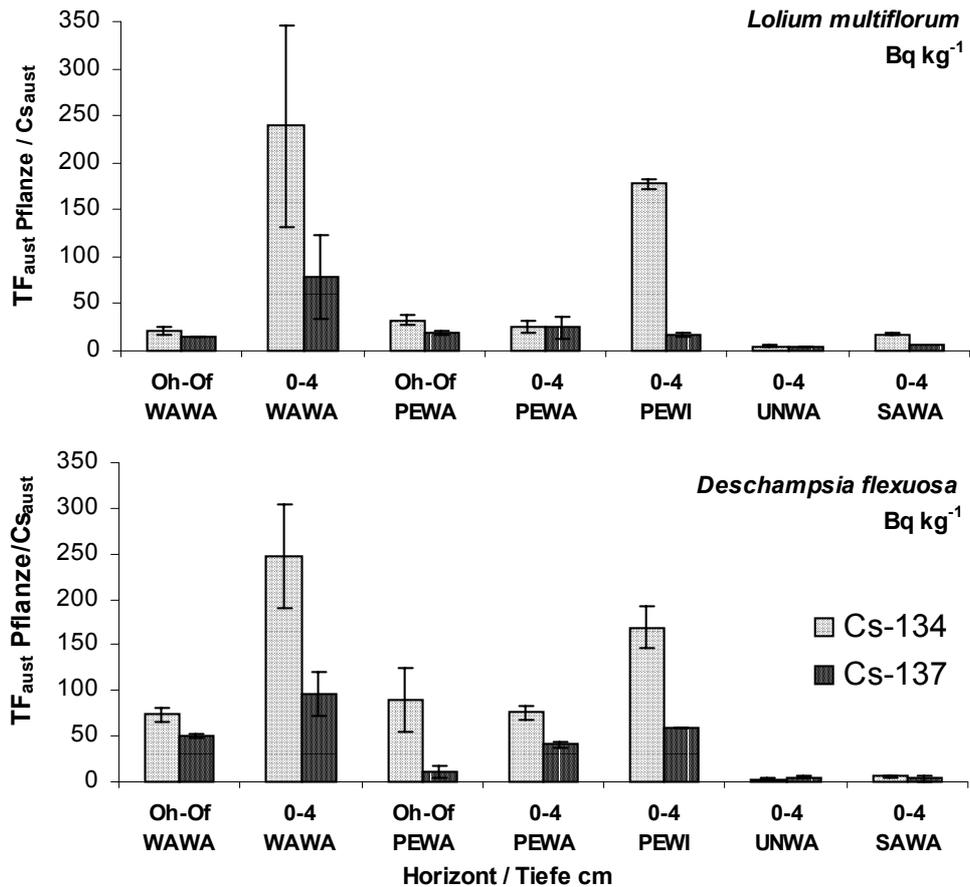


Abb. 44: $^{134/137}\text{Cs}$ - TF_{aust} (Pflanze- $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -extrahierbares $^{134/137}\text{Cs}$) für *Lolium multiflorum* (oben) und *Deschampsia flexuosa* (unten) (\pm s.d., $n = 2$).

Insbesondere bei den Versuchsansätzen WAWA 0-4 cm und PEWI 0-4 cm konnten deutlich höhere TF_{aust} ermittelt werden als bei den übrigen Ansätzen.

Der absolute $^{134/137}\text{Cs}$ -Transfer in die oberirdischen Pflanzenteile war beim Ansatz WAWA 0-4 cm allerdings 1,7-1,9 mal höher als bei den Versuchsansätzen UNWA und SAWA, so daß die Ursache für die höheren TF_{aust} in den geringen austauschbaren $^{134/137}\text{Cs}$ -Aktivitäten begründet liegt, was sich bei etwa gleichen ^{134}Cs -Gesamtaktivitäten der Versuchsansätze auch in sehr hohen Kd_{aust} -Werten widerspiegelt (Abb. 45).

Eine mögliche Erklärung könnte darin liegen, daß beim Versuchsansatz WAWA 0-4 cm der bioverfügbare ^{134}Cs -Pool während der Gleichgewichtseinstellung relativ schnell von den Pflanzen aufgenommen wurde und nur ein geringer Anteil reversibel sorbiert wurde. Dagegen spricht allerdings, daß auch der Transfer von ^{137}Cs sehr hoch war, daß sich bereits seit über 14 Jahren im Boden befindet.

Zudem ist die Immobilisation von Radiocaesium nach Rigol et al. (1999b) ein zweiphasiger Prozess, wobei der überwiegende Teil des Radiocaesiums während der

ersten Phase sehr schnell (nach einigen Tagen) immobilisiert wird. Dies wird auch durch die Ergebnisse von Evans & Dekker (1966) bestätigt, die im Verlauf von ^{137}Cs -Transferversuchen eine Abnahme des wasserlöslichen und austauschbaren ^{137}Cs und eine Zunahme des fixierten ^{137}Cs feststellten. Da die Aussaat der Testpflanzen erst 2 Wochen nach der Applikation von ^{134}Cs stattgefunden hat, trifft dies sicherlich auch für die untersuchten Versuchsansätze zu. Dies spricht ebenfalls gegen eine rasche ^{134}Cs -Wurzelaufnahme während der Gleichgewichtseinstellung. Die schnelle ^{134}Cs -Immobilisation wird auch durch den geringen absoluten ^{134}Cs -Transfer von 0,1 – 2,1 % des gesamten ^{134}Cs und die geringen prozentualen Anteile an austauschbarem ^{134}Cs deutlich (Tab. 30).

Die Aufnahme von Radiocaesium durch Pflanzenwurzeln kann jedoch durch hohe K-Konzentrationen reduziert werden (Evans & Dekker 1966). Diesbezüglich konnte jedoch kein Zusammenhang zwischen den austauschbaren K-Gehalten und den TF_{Ges} und den TF_{aus} beobachtet werden. So konnte beispielsweise im Ah-Horizont des Standortes WAWA, trotz hoher TF_{aus} , das höchste mittlere $\text{K}/^{137}\text{Cs}$ -Verhältnis von allen untersuchten Standorten ermittelt werden (Tab. 23 und 25).

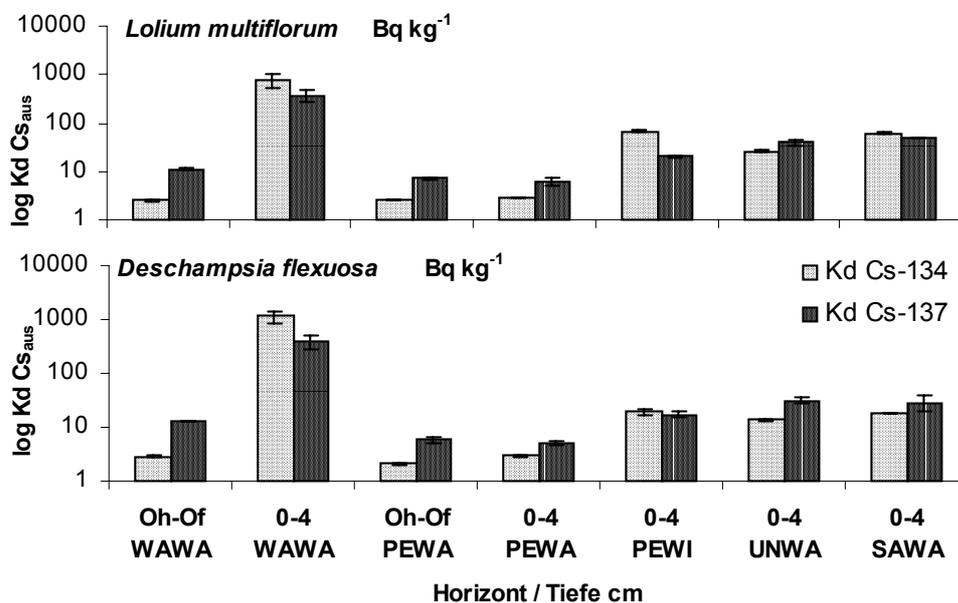


Abb. 45: Verteilungskoeffizienten ($\log \text{Kd}$ Gesamtcaesium/ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -austauschbar) für $^{134/137}\text{Cs}$ (\pm s.d., $n = 2$).

Am Standort PEWI war der absolute $^{134/137}\text{Cs}$ -Transfer in die Pflanzen 2,8-3,4 mal geringer als in den übrigen Ansätzen mit organischen Horizonten, wobei auch hier deutlich geringere Anteile an austauschbarem $^{134/137}\text{Cs}$ vorlagen.

Tab.30: Prozentuale Anteile an $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -austauschbarem $^{134/137}\text{Cs}$ sowie absoluter $^{134/137}\text{Cs}$ -Transfer in die Pflanzen (\pm s.d., $n = 2$).

Standort	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -aust.		absoluter Transfer in die Pflanzen*			
	%		Bq		% austauschbares	
	^{134}Cs	^{137}Cs	^{134}Cs	^{137}Cs	^{134}Cs	^{137}Cs
<i>Lolium multiflorum</i>						
WAWA Oh-Of	37,3 \pm 3,2	8,2 \pm 0,4	60,88 \pm 8,5	3,87 \pm 0,23	8,80 \pm 0,6	6,13 \pm 0,1
WAWA 0-4	0,1 \pm 0,1	0,3 \pm 0,1	4,68 \pm 3,4	0,87 \pm 0,05	90,03 \pm 32,7	29,43 \pm 14,0
PEWA Oh-Of	36,1 \pm 1,2	13,0 \pm 1,1	63,11 \pm 8,6	2,53 \pm 0,32	10,86 \pm 1,2	6,28 \pm 0,4
PEWA 0-4	31,6 \pm 0,0	15,1 \pm 3,5	52,34 \pm 13,3	1,12 \pm 0,79	7,41 \pm 1,8	7,17 \pm 3,4
PEWI 0-4	1,3 \pm 0,1	4,4 \pm 0,3	18,67 \pm 1,1	0,84 \pm 0,04	47,78 \pm 1,0	4,55 \pm 0,5
UNWA 0-4	3,8 \pm 0,2	2,5 \pm 0,5	2,38 \pm 0,0	0,52 \pm 0,07	2,07 \pm 0,2	1,89 \pm 0,1
SAWA 0-4	1,6 \pm 0,0	2,1 \pm 0,0	2,82 \pm 0,0	0,20 \pm 0,06	6,03 \pm 0,1	2,35 \pm 0,0
<i>Deschampsia flexuosa</i>						
WAWA Oh-Of	32,5 \pm 2,4	7,0 \pm 0,2	17,75 \pm 10,2	1,10 \pm 0,64	2,36 \pm 1,5	1,57 \pm 0,9
WAWA 0-4	0,1 \pm 0,0	0,3 \pm 0,1	0,43 \pm 0,0	0,16 \pm 0,00	13,21 \pm 4,9	5,18 \pm 2,0
PEWA Oh-Of	43,6 \pm 1,3	15,9 \pm 3,1	4,89 \pm 2,0	0,04 \pm 0,01	0,69 \pm 0,3	0,08 \pm 0,0
PEWA 0-4	31,4 \pm 0,7	18,2 \pm 1,3	52,87 \pm 0,9	0,67 \pm 0,05	7,55 \pm 0,1	4,05 \pm 0,1
PEWI 0-4	4,8 \pm 0,7	5,3 \pm 0,8	8,06 \pm 4,8	0,48 \pm 0,32	6,39 \pm 4,9	2,15 \pm 1,5
UNWA 0-4	7,2 \pm 0,2	3,2 \pm 0,6	0,55 \pm 0,0	0,13 \pm 0,04	0,27 \pm 0,0	0,42 \pm 0,1
SAWA 0-4	5,5 \pm 0,2	3,9 \pm 1,8	0,51 \pm 0,2	0,02 \pm 0,02	0,31 \pm 0,1	0,22 \pm 0,3

*nur oberirdische Pflanzenteile

Im Gegensatz zu den im Rahmen der sequentiellen Extraktion ermittelten Anteile an austauschbarem ^{137}Cs waren die Anteile bei allen vier Versuchsansätzen von PEWI 0-4 cm mit 4-5 % deutlich geringer. In allen anderen Versuchsansätzen konnten dagegen ähnliche Anteile an austauschbarem ^{137}Cs ermittelt werden, wie bei der sequentiellen Extraktion (vgl. Tab. 34-36). Hird et al. (1996) gehen davon aus, daß eine Cs-Fixierung durch Tonminerale nur bei ausreichend hohen Cs-Konzentrationen stattfindet. Insofern könnte eine mögliche Erklärung darin bestehen, daß infolge der Applikation von ^{134}Cs die Cs-Konzentration in den FES und den Silicat-zwischenschichten der Tonminerale ausreichend hoch war um eine Zwischenschichtkontraktion zu induzieren, so daß es zu einer gleichzeitigen Fixierung von ^{134}Cs und ^{137}Cs kam. Dies würde jedoch voraussetzen, daß vor der Applikation von ^{134}Cs das austauschbare ^{137}Cs an randlich aufgeweiteten oder aufweitbaren Tonmineralen sorbiert gewesen sein muß und das eine ausreichende Anzahl von spezifischen Sorptionsplätzen an diesen Tonmineralen vorhanden war. Beides kann aufgrund der vorliegenden Ergebnisse der sequentiellen Extraktion und der mineralogischen Untersuchungen weder verifiziert noch falsifiziert werden. Zudem widerspricht dieser Erklärungsansatz der Auffassung von Staunton (1994) und

Sawheney (1972), die von einer Cs-Fixierung nur bei sehr geringen Konzentrationen ausgehen. Eine $^{134/137}\text{Cs}$ -Fixierung beim Ansatz PEWI 0-4 cm würde zwar mit dem geringeren absoluten $^{134/137}\text{Cs}$ -Transfer im Vergleich zu den anderen Ansätzen mit Moorböden und Auflagematerial in Einklang stehen, allerdings war der $^{134/137}\text{Cs}$ – Transfer, bei zum Teil ähnlichen Anteilen an austauschbarem $^{134/137}\text{Cs}$, noch deutlich höher als bei den Versuchsansätzen mit mineralischen Böden.

Insgesamt wurden bei allen Versuchsansätzen nur geringe Aktivitäten von $^{134/137}\text{Cs}$ in die Pflanzen transferiert. Der prozentuale Anteil des transferierten $^{134/137}\text{Cs}$ am austauschbaren $^{134/137}\text{Cs}$ lag, mit Ausnahme der Ansätze WAWA 0-4 cm und PEWI 0-4 cm, unter 15 % (Tab. 30). Dies spricht dafür, daß die austauschbaren $^{134/137}\text{Cs}$ Aktivitäten ausreichen würden, um den $^{134/137}\text{Cs}$ -Transfer zu erklären. Beim Ansatz WAWA 0-4 cm hingegen lag allein der Anteil des in die oberirdischen Pflanzenteile transferierten ^{134}Cs bei 90 % des austauschbaren ^{134}Cs , so daß davon ausgegangen werden kann, daß hier die austauschbaren ^{134}Cs -Aktivitäten nicht ausreichen um den Radio-caesiumtransfer in die Testpflanzen zu erklären.

Aufgrund dieser Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, daß zumindest das am Ende des Versuch austauschbare Radiocaesium offensichtlich nicht das pflanzenverfügbare Radiocaesium repräsentiert. Bei folgenden Untersuchungen wäre es daher interessant die Anteile an wasserlöslichem (GBL), sowie an austauschbar und persistent gebundenem Radiocaesium im Verlauf der Wachstumsperiode zu untersuchen, um so genauere Kenntnisse über die Bioverfügbarkeit von Radiocaesium zu erlangen.

9 ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION

In den untersuchten Mineral- und Moorböden ist die vertikale Migration von ^{137}Cs auch mehr als 10 Jahre nach der Deposition gering, so daß der überwiegende Teil des ^{137}Cs in den obersten 10 cm der Böden lokalisiert war.

Da in den Mineralböden die höchsten ^{137}Cs -Anteile mit der 4. und 5. Fraktion der sequentiellen Extraktion erfaßt wurden, kann die geringe Migration im wesentlichen auf die stereospezifische Sorption von ^{137}Cs an aufweitbaren Tonmineralen und die Fixierung in Illiten zurückzuführen werden, was mit entsprechenden Arbeiten von Schulz (1965), Squire & Middleton (1966), Bunzl et al. (1997, 1998b) und Forsberg et al. (2001) korrespondiert.

Im Unterschied zu den Mineralböden, wurde in den untersuchten Moorböden eine größere Tiefenverlagerung beobachtet, was der weit verbreiteten Auffassung entspricht, daß die ^{137}Cs -Mobilität mit zunehmenden C_{org} -Gehalten ansteigt (Fawaris & Johanson 1995, Niesobedzka 2000). Dennoch lag auch in diesen Böden der überwiegende Teil des ^{137}Cs in den obersten 10 cm vor. Obwohl auch in den Moorböden der überwiegende Teil des ^{137}Cs in der HNO_3 -extrahierbaren Fraktion und in der Restfraktion vorlag, kann die geringe Migration, aufgrund des Fehlens von aufweitbaren Tonmineralen im Übergangsniedermoor (PEWA) und Illiten im Hochmoor (PEWI) nicht mit einer spezifische Sorption von ^{137}Cs erklärt werden. Vielmehr muß davon ausgegangen werden, daß ^{137}Cs langfristig durch die organische Substanz immobilisiert wird. Auch Strandberg et al. (1994) gehen davon aus, daß in Abwesenheit von Tonmineralen die Radiocaesiumimmobilisation durch die organische Substanz erfolgt, was auch der Auffassung von Shand et al. (1994) entspricht. Da in den Moorböden die Unterschiede in den austauschbaren (1. und 2. Fraktion) und den persistent gebundenen (5. und 6. Fraktion) ^{137}Cs -Anteilen nicht mit der Qualität und Quantität der mineralischen Substanz erklärbar sind, scheint offenbar die Qualität der organischen Substanz ein wichtiger Faktor für das Verhalten von ^{137}Cs in derartigen Böden zu sein.

Die Unterschiede in der vertikalen Verteilung zwischen den einzelnen Mineralböden können nur zum Teil mit deren physikochemischen Eigenschaften erklärt werden. Zwar zeigten die sandigen Böden der Standorte MAWA, SAWA, SAWI und SAWASA eine größere ^{137}Cs -Tiefenverlagerung als die stärker tonigen Böden der Standorte WAWA und UNWA, doch war in der ebenfalls tonreichen Braunerde

(UNWI) der ^{137}Cs -Anteil im Tiefenbereich von 10-20 cm deutlich höher als in den Böden der Salzburghofer Au. Da im Gegensatz zur nahegelegenen Pseudogley-Braunerde (UNWA) am Standort UNWI der Ah-Horizont bis in 20 cm Tiefe reichte, wurde hier vermutlich ^{137}Cs zusammen mit der festen Bodenphase infolge von Bioturbation vertikal verlagert.

Als weitere Ursache für die unterschiedliche vertikale Verteilung können vor allem die regional sehr unterschiedlichen Depositionsbedingungen (Niederschlagsintensität und -dauer, ^{137}Cs -Kontamination der Niederschläge) angesehen werden (BStMLU 1988, BMU 1987).

Darüber hinaus weist die größere Tiefenverlagerung in den Böden unter Wiese darauf hin, daß auch die Interzeption durch die Vegetation ein retardierender Faktor bei der initialen Infiltration der kontaminierten Niederschläge in den Boden war, was mit Untersuchungen von Bunzl et al. (1989) übereinstimmt.

Eine weitere wichtige Barriere bei der vertikalen Migration von ^{137}Cs in Waldböden stellen die Auflagehorizonte dar. Obwohl in den Auflagen deutlich höhere Anteile an austauschbarem ^{137}Cs und auch höhere TF_{Ges} ermittelt werden konnten, ist die Migration in den darunterliegenden Boden gering, so daß nach wie vor der überwiegende Teil des auf den Boden deponierten ^{137}Cs in den Auflagen lokalisiert ist, was mit den Ergebnissen von Völkel et al. (1997), Haffelder (1995), Strebl et al. (1999) u.a. korrespondiert.

Während sich die hohe Mobilität von ^{137}Cs im Übergangsniedermoor (PEWA) in einer größeren Tiefenverlagerung widerspiegelt, liegt die Ursache für die geringe Migration aus den Auflagen offenbar darin begründet, daß ^{137}Cs in einem kurzgeschlossenen Kreislauf im System Auflagen-Pflanzen / Mikroorganismen-Streu involviert ist. Darauf deuten auch die in situ und in vitro ermittelten hohen TF_{Ges} in den organischen Böden hin. Dadurch wird das bioverfügbare ^{137}Cs schnell durch Pflanzenwurzeln oder Mikroorganismen aufgenommen, der Migration entzogen und nach dem Absterben der Vegetation den Auflagen wieder zugeführt.

Einen derartigen Erklärungsansatz formulierten auch Bunzl et al. (1995), sowie Haffelder (1995), der bei Untersuchungen im Bayerischen Wald ebenfalls sehr hohe ^{137}Cs -Aktivitäten in den Auflagen und den darin wurzelnden Pflanzen feststellte.

Das Verhalten von Radiocaesium im Boden wird nach Niesiobedzka (2000) durch deren physikochemischen Eigenschaften beeinflusst, wobei insbesondere geringe

Tongehalte und hohe C_{org} -Gehalte die Mobilität fördern (Fawaris & Johanson 1995, Rigol et al. 1999b, Puhakainen et al. 2001).

Dies trifft für die untersuchten Mineral- und Moorböden nur zum Teil zu. Während in den untersuchten Moorböden und Auflagehorizonten der Anteil an austauschbarem und bioverfügbarem ^{137}Cs deutlich höher war als in den Mineralböden (Tab. 31), zeigte der Vergleich der Mineralböden untereinander keine Beziehung zwischen den austauschbaren und persistent gebundenen ^{137}Cs -Anteilen und deren physikochemischen Eigenschaften. So wies beispielsweise die Pseudogley-Braunerde (UNWA) mit dem höchsten Tongehalt, deutlich höhere Anteile an austauschbarem und geringere Anteile an persistent gebundenem ^{137}Cs auf, als die übrigen Mineralböden. Ferner wurden an diesem Standort ähnlich hohe TF_{Ges} ermittelt, wie in der Parabraunerde-Braunerde (SAWA), die deutlich geringere Tongehalte aufwies.

Auch zwischen den Moorböden zeigten sich Unterschiede in den ^{137}Cs -Bindungsformen, die nicht mit deren physikochemischen Eigenschaften erklärt werden können. Im Hochmoor (PEWI) waren die ^{137}Cs -Anteile in der GBL und in der austauschbaren Fraktion, trotz höherer Tongehalte und höherer Gehalte an mineralischer Substanz, höher als im Übergangsniedermoor (PEWA), während die vertikale Verlagerung im Hochmoor geringer war.

Tab.31: Vergleich der vertikalen ^{137}Cs -Verteilung, der Anteile an austauschbar und persistent gebundenem ^{137}Cs sowie der ^{137}Cs TF_{Ges} mit den Ton- und Humusgehalten der untersuchten Böden.

Standort	^{137}Cs - Anteil (0-10 cm) %	austauschbar persistent gebunden ^{137}Cs		^{137}Cs TF_{Ges}		Ton	Humus
		(Mittel 0-10 cm) %		Lolium	Deschampsia	(Ah-Horizont) %	%
WAWA	97,7	1,0	91	0,2	0,3	11,2	19,6
UNWA	97,8	5,4	76	0,1	0,2	21,5	17,2
SAWA	91,5	1,5	93	0,2	0,1	8,5	6,3
PEWA	73,0	16,8	54	4,3	8,2	1,6	93,0
PEWI	87,5	23,5	47	0,8	3,5	2,2	79,0

Diese Resultate zeigen, daß das Verhalten von ^{137}Cs in den untersuchten Mineral- und Moorböden unterschiedlich ist. Die geringeren Unterschiede in den Ton- und Humusgehalten sowie in der Tonmineralzusammensetzung zwischen den einzelnen Mineralböden und den beiden Moorböden beeinflussen dagegen das ^{137}Cs -Verhalten

weniger als angenommen. Offenbar spielen hier andere Faktoren wie beispielsweise die Qualität der organischen Substanz oder die Radiocaesiumsorptionkapazität eine bedeutendere Rolle.

Ausblick

Aufgrund der hohen Bioverfügbarkeit von ^{137}Cs in den Auflagen und dem hohen Transfer in die Vegetation bleibt ^{137}Cs offenbar in einem kurzgeschlossenen Stoffkreislauf in Waldökosystemen langfristig mobil. Nach Ansicht Haffelders (1995) werden demnach die ^{137}Cs -Aktivitäten kaum mehr als die physikalische Halbwertszeit abnehmen. Das bedeutet, daß auch in den kommenden Jahren von einer erhöhten Kontamination der Waldvegetation, insbesondere der Krautschicht, und einem ^{137}Cs -Transfer in die Nahrungskette auszugehen ist.

10 LITERATUR

- Agapkina, G.I., A.I. Shcheglov, F.A. Tikhomirov & L.N. Merculova (1998):** Dynamics of Chernobyl-Fallout Radionuclides in Soil Solutions of Forest Ecosystems. *Chemosphere* 36, Iss 4-5: 1125-1130.
- AG Boden (1994):** Bodenkundliche Kartieranleitung, 4. Aufl., herausgegeben von der Bundesanstalt für Geowissenschaften und den Geologische Landesämter der Bundesrepublik Deutschland, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- Amberger A. (1996):** Pflanzenernährung, 4.Aufl.. UTB-Eugen Ulmer Verlag, Stuttgart.
- Anderson, K.G. & J. Roed (1994):** The behaviour of Chernobyl ^{137}Cs , ^{134}Cs and ^{106}Ru in undisturbed soils: Implication for external radiation. *Journal of Environmental Radioactivity* 22: 183-196.
- Anderson, P, C.M. Davidson, D. Littlejohn, A.M. Ure, C.A. Shand & M.V. Ceshire (1997):** The translocation of caesium and silver by fungi in some Scottish Soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 28, Iss 6-8: 635-650.
- Andolina J. & O. Guillitte (1990):** Radiocaesium availability and retention sites in forest humus. In: G. Desmet, P. Nassimbeni & M. Belli (eds.): Proceedings of the workshop on Transfer of Radionuclides in Natural and Semi – Natural environments. ECSC, EEC, EAEC, Elsevier Applied Science, 135-142.
- Apostolakis, C.G., E.P. Papanicolaou, C. Nobeli & P. Kriditis (1990):** A study of radioactive caesium in relation to soil properties in Greece. In: G. Desmet, P. Nassimbeni & M. Belli (eds.): Transfer of radiocluclides in natural and semi-natural environments, 546-553. Elsevier Applied Sciences, London, New York.
- Bakken L.R. & R.A. Olsen (1990):** Accumulation of radiocesium in fungi. *Canadian Journal of Microbiology* 36: 704-710.
- Baldini, E., M. G. Bettoli & O. Tubertini (1987):** Chernobyl pollution in forest biogeocenoses. *Radiochemica Acta* 41: 199-201.
- Barisic D., A. Vertacnik & S. Lulic (1999):** Caesium contamination and vertical distribution in undisturbed soils in Croatia. *Journal of Environmental Radioactivity* 46, Iss 3: 361-374.

- Bayerische Staatsministerien für Landesentwicklung und Umweltfragen und für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten (BStMLU) (1988):** Radioaktive Kontamination der Böden Bayerns, München.
- Beckmann, C. & Faas, C. (1992):** Radioactive contamination of soils in Lower Saxony, Germany, after Chernobyl accident. *Analyst* 117: 525 – 527.
- Block J. & M. Pimpl (1990):** Cycling of radiocaesium in two forest ecosystems in the state of Rhineland- Palatine. In: G. Desmet, P. Nassimbeni & M. Belli (eds.): Proceedings of the workshop on Transfer of Radionuclides in Natural and Semi – Natural environments. ECSC, EEC, EAEC, Elsevier Applied Science, 450-458.
- Boikat U. (1982):** Transfer von Cäsium vom Boden zur Vegetation im Marschengebiet der Wesermündungsregion. Dissertation, Universität Bremen.
- Bondar Y.I., G.S. Shmanai, L.S. Ivashkevich, L.V. Gerasimova, V.V. Sutyamova & A.G. Vazhinskii (2000):** Availability of Cs-137 and Sr-90 for plants from various soil components. *Eurasian Soil Science* 33, Iss 4: 381-387.
- Brindley G. W. & G. Brown (1980):** Crystal structures of clay minerals and their x-ray identification, Mineralogical Society Monograph 5, London.
- Brown, E., R.B. Firestone & V.S. Shirley (Eds.) (1986):** Table of Radionuclides. Wiley Interscience Publications.
- Brückmann A. & V. Wolters (1994):** Microbial immobilization and recycling of ¹³⁷Cs in the organic layers of forest ecosystems: relationship to environmental conditions, humification and invertebrate activity. *Science of the Total Environment* 157: 249- 256.
- Brückmann A., R. Brumme & G. Gravenhorst (1988):** Radionuklidbilanz von vier Waldökosystemen nach dem Reaktorunfall von Tschernobyl und eine bestimmung der Geschwindigkeit der Deposition. *Berichte des Forschungszentrums für Waldökosysteme der Universität Göttingen B 9*: 179-298.
- Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) (1987):** Auswirkungen des Reaktorunfalls in Tschernobyl auf die Bundesrepublik Deutschland. Veröffentlichungen der Strahlenschutzkommission, Band 7. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, New York.
- Bunzl K., W. Kracke, W. Schimmack & L. Zelles (1998a):** Forms of fallout ¹³⁷Cs and ^{239 + 240}Pu in successive horizons of a forest soil. *Journal Environmental Radioactivity* 39, Iss 1: 55-68.
- Bunzl K., W. Kracke, G.I. Agapkina, A. Tikhomirov & A.I. Sheglov (1998b):** Association of Chernobyl-derived ²³⁹⁺²⁴⁰Pu, ²⁴¹Am, ⁹⁰Sr and ¹³⁷Cs with

- different molekular size fraction of organic matter in the soil solution of two grassland soils. *Radiation and Environmental Biophysics* 37: 195-200.
- Bunzl K., W. Schimmack, M. Belli & M. Riccardi (1997):** Sequentielle Extraction of fallout radiocesium from the Soil: Small scale and large scale spatial variability. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 226, Iss 1-2: 47 – 53.
- Bunzl K., W. Kracke, W. Schimmack & H. Flessa (1995):** Association of fallout $^{239+240}\text{Pu}$ and ^{241}Am with various soil components in successive layers of grassland soil. *Environmental Science & Technology* 29: 2513 – 2517.
- Bunzl K., W. Schimmack, K. Kreutzer & R. Schierl (1989):** Interception and retention of Chernobyl derived ^{134}Cs , ^{137}Cs and ^{106}Ru in a spruce stand. *Science of the Total Environment* 78: 77 – 87.
- Bunzl K. & W. Kracke (1988):** Cumulative deposition of ^{137}Cs , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ and ^{241}Am from global fallout in soils from forests, grassland and arable land in Bavaria (FRG). *Journal of Environmental Radioactivity* 8: 1-14.
- Burmann W., J. Drissner, R. Miller, R. Heider, G. Lindner, G. Zibold & T. Sykova (1994):** Migration of $^{134, 137}\text{Cs}$ radionuclides in the soil and uptake by plants in German spruce forests. *Radiochemica Acta* 66-67: 373–380.
- Buyse J., K. van de Brande & R. Merckx (1996):** Genotypic differences in the uptake and distribution of radiocesium in plants. *Plant and Soil* 178: 265-271.
- Byrne A. R. (1988):** Radioactivity in fungi in Slovenia, Yugoslavia, following the Chernobyl accident. *Journal of Environmental Radioactivity* 6: 177-83.
- Carini F. & G. Bengtsson (2001):** Post-deposition transport of radionuclides in fruit. *Journal of Environmental Radioactivity* 52, Iss 2-3: 215-236.
- Catalette H., J. Dumonceau & P. Ollar (1999):** Sorption of cesium, barium and europium on magnetite. *Journal of Contaminant Hydrology* 35, Iss 1-3: 151-159.
- Ceshire, M.V.; Shand, C. (1991):** Translocation and plant availability of radiocesium in an organic soil. *Plant and Soil* 134: 287-296.
- Chang, K.-P., C.-N. Hsu & H. Tamaki (1993):** Basic study of ^{137}Cs sorption on soil. *Journal of Nuclear Science and Technology* 30, Iss12: 1243-1247.
- Clint G.M., J. Dighton & J. Rees (1991):** Influx of radiocesium into fungal hyphae in the range of basidiomycetes. *Mycology research* 95: 1047-1051.
- Clint G., A. Harrison & D. Howard (1990)** The release of caesium-137 from plant litters and the effect of microbial activity on this process. In: G. Desmet, P. Nassimbeni & M. Belli (eds.): *Transfer of Radionuclides in Natural and Semi - Natural environments*, 275-282, London, New York, Elsevier Applied Science.

- Coleman N.T., D. Craig & R.J. Lewis (1963):** Ion exchange reaction of caesium. Soil Science Society of America Proceedings 27: 287-289.
- Cornell R.M. (1993):** Adsorption of cesium on clay minerals: a review. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 171: 483-500.
- Coughtrey P.J., M. C. Thorne & D. Jackson (1983):** Radionuclide distribution and transport in terrestrial and aquatic ecosystems: a critical review of data. In: Plutonium, Vol. IV, Ch. 29, 1 - 93, A:A: Balkema, Rotterdam.
- Cremers A., P. Elsen, P. DePreter & A. Maes (1988):** Quantitative analysis of radiocaesium retention in soils. Nature 335: 247-249.
- DeBrouwer S., Y. Thiry & C. Myttenaere (1994):** Availability and fixation of radio-caesium in a forest brown acid soil. Science of the total environment 143: 183-191.
- Delvaux, B., N. Kruyts & A. Cremers (2000):** Rhizospheric mobilization of radioce-sium in Soils. Environmental Science and Technology 34: 1489-1493.
- Dighton, J. & G.M. Terry (1996):** Uptake and mobilization of caesium in UK grass-land and forest soils by fungi, following the Chernobyl accident. In: Frankland, J.C., N. Magan & G.M. Gadd (Eds.): Fungi and Environmental change, Cambridge University Press.
- Dighton J. & A.D. Horill (1988):** Radiocaesium accumulation in the mycorrhizal fungi *Lactarius rufus* and *inocybe longicystes*, in upland Britain, following the Chernobyl accident. Transaction of the British Mycological Society 91: 333-7.
- Dumat C., H. Quiquampoix & S. Staunton (2000):** Adsorption of cesium by syn-thetic clay-organic matter complexes: Effect of the nature of organic polymers. Environmental Science and Technology 34, Iss 14: 2985-2989.
- Dumat C. & S. Staunton (1999):** Reduced adsorption of caesium on clay minerals caused by various humic substances. Journal of Environmental Radioactivity 46: 187-200.
- Dumat C., M.V. Cheshire, A.R. Fraser, C.A. Shand & S. Staunton (1997):** The effect of removal of soil organic-matter and iron on the adsorption of radio-cesium. Europea Journal of Soil Science 48, Iss 4: 675-683.
- Ehlken S. (1997):** Freilandexperimente zur Wurzel Aufnahme von Strontium, Cae-sium und Kalium durch Weidevegetation: Einfluß des Bodentyps, Klimas und saisonalen Variationen. Dissertation Universität Bremen.
- Ellerbrock R.H., A. Höhn & J. Rogasik (1999):** Functional analysis of soil organic matter as affected by long-term manurial treatment. European Journal of Soil Science 50: 65-71.

- Entry J.A., L.S. Watrud & M. Reeves (1999):** Accumulation of Cs-137 and Sr-90 from contaminated soil by three grass species inoculated with mycorrhizal fungi. *Environmental Pollution* 104, Iss 3: 449-457.
- Ertl J. & H. Ziegler (1991):** Cs-134/137 contamination and root uptake of different forest trees before and after the Chernobyl accident. *Radiation and Environmental Biophysics* 30: 147-157.
- Evans, E.J. & A.J. Dekker (1966):** Plant uptake of Cs-137 from nine Canadian soils. *Canadian Journal of Soil Science* 46: 167-176.
- FAO, ISSS, ISRIC (1998):** World Reference Base for Soil Resources (WRB). *World Soil Resources Reports* 84, Rome.
- Fawaris, B.H. & K.J. Johanson (1995):** Fractional of caesium (^{137}Cs) in coniferous soil in central sweden. *Science of the Total Environment* 170: 221-228.
- Fesenko S.V., N.V. Soukhova, N.I. Sanzharova, R. Avila, S.I. Spiridonov, D. Klein & P.-M. Badot (2001):** ^{137}Cs availability for soil understorey transfer in different types of forest ecosystems. *Science of the Total Environment* 269: 87-103.
- Flaig W., H. Beutelspacher & E. Rietz (1975):** Chemical composition and physical properties of humic substances In: Gieseking J.E., *Soil Components, Organic Compounds*, Springer-Verlag, Berlin.
- Forsberg S., K. Rosen & F. Bréchnignac (2001):** Chemical availability of ^{137}Cs and ^{90}Sr in undisturbed lysimeter soils maintained under controlled and close-to-real conditions. *Journal of Environmental Radioactivity* 54: 253-265.
- Forsberg S., K. Rosen, V. Fernandez & H. Juhan (2000):** Migration of Cs-137 and Sr-90 in undisturbed soil profiles under controlled and close-to-real conditions. *Journal of Environmental Radioactivity* 50, Iss 3: 235-252.
- Garcia D., J. Cegarra, M.P. Bernal & A. Navarro (1993):** Comparative evaluation of methods employing alkali and sodium pyrophosphate to extract humic substances from peat. *Communications of Soil Science and Plant Analysis* 24, Iss13-14: 1481-1494.
- Gebhardt H. & V. Rosemann (1984):** Caesium- und Strontiumaustauscheigenschaften von Marschböden. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 147: 592-603.
- Gebhardt H. , B. Meyer & F. Scheffer (1967):** Mineralogische Schnelluntersuchung der Grobton-, Schluff- und Feinsandfraktion von Böden mit dem Phasenkontrastmikroskop *Zeiss-Mitteilungen* 4, Heft 7: 309-321.

- Giani, L. & H. Helmers (1997):** Migration of Cesium-137 in typical soils of North Germany ten years after the Chernobyl accident. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 160: 81-83.
- Gommers A., Y. Thiry, H. Vandenhove, C.M. Vandecasteele, E. Smolders & R. Merckx (2000):** Radiocesium uptake by one-year-old willows planted as short rotation coppice. *Journal of Environmental Quality* 29, Iss 5: 1384-1390.
- Greenland D.J. & M. H. Hays (1981):** The chemistry of soil processes. Wiley, Chichester, New York.
- Guillite O., A. Fraiture & J. Lambinon (1990):** Soil-fungi radiocesium transfer in forest ecosystems. In: G. Desmet, P. Nassimbeni & M. Belli (eds.): *Transfer of Radionuclides in Natural and Semi - Natural environments*, 468-475, London, New York, Elsevier Applied Science .
- Haberhauer G., B. Rafferty, F. Strebl & M.H. Gerzabek (1998):** Comparison of the composition of forest soil litter derived from three different sites at various stages using FTIR spectroscopy. *Geoderma* 83: 331-342.
- Haffelder M. (1995):** Radiocäsium im Waldökosystem des Hinteren Bayerischen Waldes nach dem Reaktorunfall von Tschernobyl unter besonderer Berücksichtigung der Äsungspflanzen des Schalenwildes. Dissertation Universität Ulm.
- Hayes M.H.B. (1985):** Extraction of humic substances from soil. In: Aiken G.R., D.M. McKnight, R.L. Wershaw & P. MacCarthy : *Humic Substances in Soil, Sediment and Water. Geochemistry, Isolation and Characterization*, Wiley Interscience Publication, Chichester.
- Hedrich R. & P. Dietrich (1996):** Plant K⁺-Channels: Similarity and diversity. *Botanica acta* 109: 94-101.
- Hempfling R., F. Ziegler, W. Zech & H.R. Schulten (1986):** Litter decomposition and humifikation in acidic forest Soils studied by chemical degradation, IR and NMR spectroscopy and pyrolysis field ionization mass spectrometry. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 150: 179 – 186.
- Hesse M., H. Meier & B. Zeeh (1995):** *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Aufl.. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- Hird A.B., D.L. Rimmer & F.R. Livens (1996):** Factors affecting the sorption and fixation of cesium in acid organic soil. *European Journal of Soil Science* 47, Iss 1: 97-104.
- Hird A.B., D.L. Rimmer & F.R. Livens (1995):** Total cesium-fixing potentials of acid organic soils. *Journal Environmental Radioactivity* 26: 103-118.

- Hoffman, F.O., K.M. Thiessen & R.M. Rael (1996):** Comparison of interception and initial retention of wet deposited contaminants on leaves of different vegetation types. *Atmospheric Environment* 29: 1771-1775.
- Hölgye Z. & M. Maly (2000):** Sources, vertical distribution and migration rates of $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu and ^{137}Cs in grassland soils in three localities of central Bohemia. *Journal of Environmental Radioactivity* 47: 135-147.
- Hötzl H., G. Rosner & R. Winkler (1987):** Ground deposition and air concentration of Chernobyl fallout radionuclides at Munich-Neuherberg. *Radiochimica Acta* 41: 181-190.
- Hubbard C.E. (1985):** *Gräser*, 2. Auflage. UTB, Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart.
- Inbar Y., Y. Chen & Y. Hadar (1989):** Solid-state carbon - 13 nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy of composted organic matter. *Soil Science Society of America Journal* 53: 1695 – 1701.
- Isaksson M., B. Erlandson & S. Mattson (2001):** A 10-year study of ^{137}Cs distribution in soil. *Journal of Environmental Radioactivity* 55, Iss1: 47-60.
- Kalbitz K, W. Geyer & S. Geyer (1999):** Spectroscopic properties of dissolved humic substances - a reflection of land use history in a fen area. *Biogeochemistry* 47: 219-238.
- Kämpf N. & U. Schwertmann (1982):** Quantitative determination of Goethite and Hematite in kaolinitic soils by x-ray diffraction. *Clay Minerals* 17: 359-363.
- Khairy A.H. & W. Ziechmann (1981):** Die Veränderungen von Huminsäuren in alkalischer Lösung. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 144, 407 – 422.
- Kinnersley R.P., A.J.H. Goddard, M.J. Minski & G. Shaw (1997):** Interception of caesium-contaminated rain by vegetation. *Atmospheric Environment* 31, Iss 8: 1137-1145.
- Klapp E. & W. Opitz von Boberfeld (1990):** *Taschenbuch der Gräser*, 12 Aufl.. Verlag Paul Parey, Berlin –Hamburg.
- Kögel – Knabner I. (1993):** Biodegradation and humification processes in forest soils. In: Bollag, J.-M. & Stotzky, G. (Ed.): *Soil Biochemistry*, Vol. 8.
- Krieger H. (1998):** *Strahlenphysik, Dosimetrie und Strahlenschutz*, Band 1 Grundlagen, B.G. Teubner, Stuttgart.
- Kruyts N., Y. Thiry & B. Delvaux (2000):** Respective horizon contributions to cesium-137 soil-to-plant transfer: A rhizospheric experimental approach. *Journal of Environmental Quality* 29, Iss 6: 2052.

- Lee M.H. & C.W. Lee (2000):** Association of fallout-derived ^{137}Cs , ^{90}Sr and $^{239,240}\text{Pu}$ with natural organic substances in soils. *Journal of Environmental Radioactivity* 47, Iss3:253-262.
- Lehle M., H. Meier & R.R. van der Ploeg (1987):** Die Bestimmung von Transferfaktoren Boden – Pflanze für Tschernobyl-Aktivität in Baden-Württemberg. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft* 55/1: 193-198.
- Litz N. & B. Sattelmacher (1990):** Radionuklide. In: Blume H.-P. (Hrsg.), *Handbuch der Bodenschutz*, Ecomed, Landsberg.
- Livens F.R. & P.J. Loveland (1988):** The influence of soil properties on the environmental mobility of caesium in Cumbria. *Soil use and management* 4: 69-75.
- Lönsjö H. & E. Haak (1996):** Soil factors influencing the long - term transfer of ^{90}Sr and ^{137}Cs to arable crops. *Mitteilungen der Österreichischen Bodenkundlichen Gesellschaft* 53: 119-127.
- MacCarthy P. & J.A. Rice (1985):** Spectroscopic methods (other than NMR) for determining functionality in humic substances. In: Aiken G.R., D.M. McKnight, R.L. Wershaw & P. MacCarthy : *Humic Substances in Soil, Sediment and Water. Geochemistry, Isolation and Characterization*, Wiley Interscience Publication, Chichester.
- Maes E., B. Delvaux & Y. Thiry (1998):** Fixation of radiocesium in an acid brown forest soil. *European Journal of Soil Science* 49, Iss 1: 133-140.
- Medvedev V.P., G.N. Romanow, V.V. Bazylar, A.A. Klepikov & G.A. Rostunova (1990):** Influence of humus and amorphous aluminium and iron oxides on Cs^{137} mobility in soils. *Radiokhimiya* 32: 113-118.
- McLaren R.G. & D.V. Crawford (1973):** Studies on soil copper. 1. The fractionation of copper in soil. *Journal of Soil Science* 24, Iss 2: 173-181.
- Mehra O.P. & Jackson M.L. (1960):** Iron oxide removal from soils and clays by a dithionit-citrate system buffered by sodium bicarbonate. 7. *Nat. Conf. on Clay and Clay Minerals. J. Clay Mineral Soc.:* 317-327.
- Melin J., L. Wallberg & L. Suomela (1994):** Distribution and retention of cesium and strontium in Swedish boreal forest ecosystems *Science of the Total Environment* 157: 93-105.
- Mengel (1984):** *Ernährung und Stoffwechsel der Pflanzen*, 6. Aufl., Fischer-Verlag Stuttgart.
- Niesiobedzka K. (2000):** Mobile forms of radionuclide Cs-137 in sandy soils in northeastern Poland. *Polish Journal of Environmental Studies* 9, Iss 2: 133-136.

- Nishita H., B.W. Kowalewsky, A.J. Steen & K.H. Larson (1956):** Fixation and extractability of fission products containing various soils and clays. *Soil Science* 81: 317-326.
- Oscarson D.W., R.L. Watson & H.G. Miller (1987):** The interaction of cesium with montmorillonitic and illitic clays. *Applied Clay Science* 2: 29–39.
- Oughton D.H., B. Salbu, G. Riise, H. Lien, G. Ostby & A. Noren (1992):** Radionuclide mobility and bioavailability in Norwegian and Soviet soils. *Analyst* 117: 481-486.
- Parson J.W. (1988):** Isolation of humic substances from soils and sediments. In: Frimmel F.H. & R.F. Christman: *Humic Substances and their role in environment*, 3 – 14, Wiley Interscience, Chichester.
- Passeck U., G. Lindner & W. Zech (1995):** Distribution of ¹³⁷Cs in water leachates of forest humus. *Journal of Environmental Radioactivity* 28/3: 223-228.
- Pietrzak-Flis Z., P. Krajewski, G. Krajewska & N.R. Sunderland (1994):** Transfer of radiocesium from uncultivated soils to grass after Chernobyl accident. *Science of the Total Environment* 141: 147-153.
- Precht M. (1987):** *Bio-Statistik*, 4. Aufl., R. Oldenbourg-Verlag, München.
- Puhakainen M., I. Riekkinen, T. Heikkinen, T. Jaakkola, E. Steinnes, K. Rissanen, M. Suomela & H. Thorrying (2001):** Effect of chemical pollution on forms of Cs-137, Sr-90 and Pu-239, Pu-240 in Arctic soil studied by sequential extraction. *Journal of Environmental Radioactivity* 52, Iss 1: 17-29.
- Rach J. (2000):** Charakterisierung von Renaturierungsprozessen in Bruchwäldern – Ökologische Untersuchungen in zwei Landschaftsräumen Nordwestdeutschlands. Dissertation, Universität Oldenburg.
- Rafferty B., M. Brennan, D. Dawson & D. Dowding (2000):** Mechanism of ¹³⁷Cs migration in coniferous forest soils. *Journal of Environmental Radioactivity* 48: 131-143.
- Rafferty B., D. Dawson & A. Kliashtorin (1997):** Decomposition in two pine forests: The mobilisation of ¹³⁷Cs and K from forest litter. *Soil Biology and Biochemistry* 29, Iss 1: 1673–1681.
- Rigol A., M. Vidal & G. Rauret (1999a):** Effect of ionic status and drying on radiocesium adsorption and desorption in organic soils. *Environmental Science and Technology* 33: 3788-3794 .
- Rigol A., M. Roig, M. Vidal & G. Rauret (1999b):** Sequential extractions for the study of radiocesium and radiostrontium dynamics in mineral and organic soils from Western Europe and Chernobyl areas. *Environmental Science and Technology* 33: 887-895.

- Rigol A., M. Vidal, G. Rauret, C.A. Shand & M.V. Ceshire (1998):** Competition of organic and mineral phases in radiocesium partitioning in organic soils of Scotland and the area near Chernobyl. *Environmental Science and Technology* 32: 663-669.
- Riise G.H., E. Björnstad, H.N. Lien, D.H. Oughton & B. Salbu (1990):** A study on radionuclide association with soil components using a sequential extraction procedure. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles* 142: 531-538.
- RocaJove M.C. & V.R. VallejoCalzada (2000):** Predicting radiocaesium root uptake based on potassium uptake parameters. A mechanistic approach. *Plant and Soil* 222, Iss 1-2: 35-49.
- Rogers R.D. & S.E. Williams (1988):** Vesicular-arbuscular mycorrhizae: influence on plant uptake of cesium and cobalt. *Soil Biology and Biochemistry* 4: 371-376.
- Roig M., M. Vidal & G. Rauret (1998):** Estimating the radionuclide available fraction in mineral soils using an extraction technique. *Analyst* 123, Iss 3: 519-526.
- Ronneau, C., L. Sombre, C. Mytteneare, P. Andre, M. Vanhouche & J. Cara (1991):** Radiocaesium and potassium behaviour in forest trees. *Journal of Environmental Radioactivity* 14: 259-268.
- Ronneau C., L. Cara & D. Apers (1987):** The deposition of radionuclides from Chernobyl to a forest in Belgium. *Atmospheric Environment* 21: 1467-1468.
- Rosén K. (1996):** Transfer of Radiocaesium in Sensitive Agricultural Environments after the Chernobyl Fallout in Sweden. II. Marginal and Semi Natural Areas in the Country of Jämtland. *Science of the Total Environment* 182: 135-145.
- Rosen K., I. Oborn & H. Lonsjo (1999):** Migration of radiocaesium in Swedish soil profiles after the Chernobyl accident, 1987-1995. *Journal of Environmental Radioactivity* 46, Iss 1: 45-66.
- Rühm W., L. Kammerer, L. Hiersche, & E. Wirth (1996):** Migration of ¹³⁷Cs and ¹³⁴Cs in different soil layers *Journal of Environmental Radioactivity* 33, Iss 1: 63-75.
- Sanchez A.L., S.M. Wright, E. Smolders, C. Naylor, P.A. Stevens, V.H. Kennedy, B.A. Dodd, D.L. Singleton & C.L. Barnett (1999):** High plant uptake of radiocesium from organic soils due to Cs mobility and low soil K content. *Environmental Science and Technology* 33, Iss 16: 2752-2757.
- Sanzharova N.J, S.V. Fesenko, R.M. Alexakhin, V.S. Anisimov, V.K. Kuznetsov, & L.P. Chernyayeva (1994):** Changes in form of ¹³⁷ Cs and its availability for

plants as dependent on properties of fallout after the Chernobyl Nuclear Power Plant Accident. *Science of the Total Environment* 154: 9-22.

- Sawhney B.L. (1972):** Selective sorption and fixation of cations by clay minerals: A review. *Clays Clay Minerals* 20: 93–100.
- Sawhney B.L. (1966):** Kinetics of cesium sorption by clay minerals. *Soil Science of America Proceedings* 30: 565-569.
- Sawhney B.L. (1964):** Sorption and fixation of microquantities of cesium by clay minerals: Effect of saturating cations. *Soil Science of America Proceedings* 28: 183-186.
- Scheffer & Schachtschabel (1998):** Lehrbuch der Bodenkunde, 14. Aufl. Enke-Verlag, Stuttgart.
- Scheffer F., W. Ziechmann & G. Pawelke (1960):** Über die schonende Gewinnung natürlicher Huminstoffe mit Hilfe milder organischer Lösungsmittel. *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde* 90, Heft 1/2: 58 – 69.
- Schimmack W., H. Flessa & K. Bunzl (1997):** Vertical migration of Chernobyl - derived radiocesium in Bavarian grassland soil. *Naturwissenschaften* 84: 204-207.
- Schimmack W., K. Bunzl, K. Dietl & D. Klotz (1994):** Infiltration of radionuclides with low mobility (^{137}Cs and ^{60}Co) into a forest soil. Effect of the irrigation intensity. *Journal of Environmental Radioactivity* 24: 53-63.
- Schimmack W., H. Förster, K. Bunzl & K. Kreutzer (1993):** Deposition of radiocesium to the soil by stemflow, throughfall and leaf-fall from beech trees. *Radiation and Environmental Biophysics* 32: 137-150.
- Schlegel (1992):** Allgemeine Mikrobiologie Thieme Verlag, Stuttgart.
- Schliching E., H.P. Blume & K. Stahr (1995):** Bodenkundliches Praktikum. Pareys Studentexte 81, Blackwell-Wissenschaftsverlag, Hamburg.
- Schnitzer M. (1982):** Organic matter characterization In: Page A.L., R.H. Miller & D.R. Keeney (Ed.), *Methods of Soil Analysis, Part 2, Chemical and Microbial Properties*, ASA-SSSA Inc. Publisher, Madison Wisconsin.
- Schroeder (1994):** Bodenkunde in Stichworten. Ferdinand-Hirt Verlag, Stuttgart.
- Schulz R.K. (1965):** Soil chemistry of radionuclides. *Health Physics* 11: 1317-1324.
- Schulze D.G. (1981):** Identification of soil iron oxide minerals by differential x-ray diffraction. *Soil Science Society of America Journal* 45: 437-440.
- Schwertmann U., H. Stanjek & E. Murad (1991):** Neuere Methoden zur Bestimmung von Eisenoxid-Mineralen. In: Tributh H. & G. Lagaly (Hrsg.): *Identifizierung und Charakterisierung von Tonmineralen*. Berichte der deut-

- schen Ton- und Tonmineralgruppe. Tagung der deutschen Ton- und Tonmineralgruppe vom 10.-12.5.1989 in Gießen.
- Shand C.A., M.V. Cheshire, S. Smith, M. Vidal & G. Rauret (1994):** Distribution of radiocaesium in organic soils. *Journal of Environmental Radioactivity* 23: 285-302.
- Shenber M.A. & A. Eriksson (1993a):** Sorption behaviour of caesium in various soils. *Journal of Environmental Radioactivity* 19: 41-51.
- Shenber M.A. & A. Eriksson (1993b):** Exchangeability of caesium in various soils. *Science of the Total Environment* 138: 271-279.
- Sombre L., M. VanHouche & S. de Brouwer (1994):** Long term radiocesium behaviour in spruce and oak forests. *Science of the Total Environment* 157: 59-71.
- Staunton S. & P. Levacic (1999):** Cs adsorption on the clay-sized fraction of various soils: effect of organic matter destruction and charge compensating cation. *Journal of Environmental Radioactivity* 45, Iss 2: 161-172.
- Staunton S. (1994):** Adsorption of radiocesium on different soil -interpretation and consequences of the effect of soil solution ratio and solution composition on the distribution coefficient. *European Journal of Soil Science* 45, Iss 4: 409-418.
- Stevenson, F.J. (1986):** Cycles of soil: carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur, micro-nutrients. Wiley-Interscience publication, New York.
- Stevenson F.J. (1982):** Humus Chemistry: genesis, composition, reactions. Wiley-Interscience Publication, New York.
- Strandberg M. (1994):** Radiocesium in a Danish pine forest. *Science of the Total Environment* 157: 125-132.
- Straßburger (1991):** Lehrbuch der Botanik, 33. Aufl.. Gustav-Fischer Verlag, Stuttgart.
- Strebl F., M.H. Gerzabek, P. Bossew & K. Kienzl (1999):** Distribution of radiocaesium in an Austrian forest stand. *Science of the Total Environment* 226, Iss 1: 75-83.
- Sweek L., J. Wauters, E. Valcke & A. Cremers (1990):** The specific interception potential of soils for radiocesium. In: G. Desmet, P. Nassimbeni & M. Belli (eds.): *Transfer of Radionuclides in Natural and Semi - Natural environments*, 249-258, London, New York, Elsevier Applied Science.
- Swift R.S. (1985):** Fractionation of soil humic substances. In: Aiken G.R., D.M. McKnight, R.L. Wershaw & P. MacCarthy : *Humic Substances in Soil, Sedi-*

- ment and Water. Geochemistry, Isolation and Characterization, Wiley Interscience Publication, Chichester.
- Squire H.M. & L.J. Middelton (1966):** Behaviour of ^{137}Cs in Soils and Pastures. A long term experiment. *Radiation Botany* 6: 413-423.
- Tamura T. (1964):** Selective sorption reactions of cesium with soil minerals. *Nuclear safety* 5, Iss 3: 262-268.
- Tessier A., P.G.C. Campbell & M. Bisson (1979):** Sequential extraction procedure for the specification of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 58: 844-851.
- Thiry Y., N. Kruyts & B. Delvaux (2000):** Respective horizon contributions to cesium-137 soil-to-plant transfer: A pot experiment approach. *Journal of Environmental Quality* 29, Iss 6: 2052.
- Thiry Y. & C. Myttenaere (1993):** Behaviour of radiocaesium in forest multilayer soils. *Journal of Environmental Radioactivity* 18: 247-257.
- Tikhomirow F.A. & A.I. Shcheglov (1994):** Main investigation results on the forest radioecology in the Kyshtym and Chernobyl accident zones. *Science of the Total Environment* 157: 45-57.
- Tributh H. & G. Lagaly (1991):** Identifizierung und Charakterisierung von Tonmineralen. *Berichte der deutschen Ton- und Tonmineralgruppe. Tagung der deutschen Ton- und Tonmineralgruppe vom 10.-12.5.1989 in Gießen.*
- Tröger W. E. (1969):** *Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale.* 2. Aufl., Schweitzerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- Tyson M.J., E. Sheffield & T.V. Callaghan (1999):** Uptake, transport and seasonal recycling of ^{134}Cs applied experimentally to bracken (*Pteridium aquilinum* L-Kuhn). *Journal of Environmental Radioactivity* 46, Iss 1: 1-14.
- Valcke E. & A. Cremers (1994):** Sorption-desorption dynamics of radiocaesium and radiostrontium in organic matter soils. *Science of the total environment* 157: 275-283.
- van Bergeijk K.E., H. Noordeijk, J. Lembrechts & M.J. Frissel (1992):** Influence of pH, soil type and organic matter content on soil - to - plant transfer of radiocesium and -strontium as analysed by nonparametric methods. *Journal Environmental Radioactivity* 15: 265 – 276.
- Varskog P., R.N. Naemann & E. Stinnes (1994):** Mobility and plant availability of radioactive Cs in natural soil in relation to stable Cs, other alkali elements and soil fertility. *Journal of Environmental Radioactivity* 22: 43-53.

- Vidal M. & G.A. Rauret (1993):** Sequential extraction scheme to ascertain the role of organic matter in radionuclide retention in Mediterranean soils. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles 173*: 79-86.
- Völkel J., K. Fienemann & A. Mahr (1997):** Modelle zur Cäsiumfixierung in radioaktiv hoch belasteten Gebieten Bayerns. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft 85, Iss 2*: 763-796
- Volkmer M. (1998):** Radioaktivität und Strahlenschutz. Informationskreis Kernenergie, Bonn.
- Wachtendorf C. (1996):** Eigenschaften und Dynamik der organischen Bodensubstanz ausgewählter Böden unterschiedlicher Nutzung einer norddeutschen Moränenlandschaft *EcoSys Beiträge zur Ökosystemforschung*, Suppl. Bd.13.
- Wauters J., L. Sweek, E. Valcke, A. Elsen & A. Cremers (1994):** Availability of radiocaesium in soils: a new methodology. *Science of the Total Environment 157*: 239-248.
- White P.J. & M.R. Broadley (2000):** Mechanisms of caesium uptake by plants. *New Phytologist 147, Iss 2*: 241-256.
- Zech W., M.B. Johannson, L. Haumaier & R.L. Malcom (1987):** CPMAS-13 C-NMR and IR spectra of spruce and pine litter and of the Klason lignin fraction at different stages of decomposition *Zeitschr. f. Pflanzenernährung und Bodenk. 150*, 262 – 265.
- Zeien H. & G.W. Brümmer (1991):** Ermittlung der Mobilität und Bindungsformen von Schwermetallen in Böden mittels sequentieller Extraktion. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft 66*: 439-442.
- Zeien H. & G.W. Brümmer (1989):** Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft 59, Iss 1*: 505-509.
- Zhu Y.G. & E. Smolders (2000):** Plant uptake of radiocaesium: a review of mechanisms, regulation and application. *Journal of Experimental Botany 51, Iss 351*: 1635-1645.
- Zhu Y.G., G. Shaw, A.F. Nisbet & B.T. Wilkins (2000):** Effect of potassium starvation on the uptake of radiocaesium by spring wheat (*Triticum aestivum* cv. Tonic). *Plant and Soil 220, Iss 1-2*: 27-34.
- Ziechmann W. (1996):** Huminstoffe und ihre Wirkungen. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.

11 ANHANG

Tab.32: Vertikale Verteilung von ^{137}Cs an den Standorten MAWA, WAWA, PEWA und PEWI ($\pm 1\sigma$).

Tiefe cm	MAWA		WAWA		PEWA		PEWI	
	Bq kg ⁻¹	Bq m ⁻² cm ⁻¹	Bq kg ⁻¹	Bq m ⁻² cm ⁻¹	Bq kg ⁻¹	Bq m ⁻² cm ⁻¹	Bq kg ⁻¹	Bq m ⁻² cm ⁻¹
L	399,0 ± 9,6	399,0 ± 9,6		±	417,0 ± 4,6	417,0 ± 4,6		
Oh - Of	222,0 ± 5,5	222,0 ± 5,5	638,0 ± 6,5	638,0 ± 6,5	547,0 ± 19,6	547,0 ± 19,6		
0-2	32,3 ± 2,1	300,4 ± 19,9	509,0 ± 4,5	2850,4 ± 25,2	120,0 ± 7,6	120,0 ± 7,6	638,0 ± 5,6	6598,8 ± 57,6
2-4	12,5 ± 0,7	116,3 ± 6,0	151,8 ± 2,4	850,1 ± 13,3	104,2 ± 4,3	104,2 ± 4,3	453,0 ± 10,2	4685,4 ± 105,5
4-6	4,9 ± 0,4	45,2 ± 3,8	111,0 ± 1,6	621,6 ± 8,7	80,8 ± 2,3	97,0 ± 2,8	286,0 ± 5,1	2958,1 ± 52,7
6-10	5,0 ± 0,3	46,9 ± 2,7	11,4 ± 0,7	63,8 ± 4,0	50,1 ± 1,9	60,1 ± 2,3	254,0 ± 9,9	2627,1 ± 102,0
10-15	1,7 ± 0,1	16,1 ± 1,0	6,3 ± 0,6	60,2 ± 5,7	28,0 ± 1,9	33,6 ± 2,2	122,0 ± 6,3	1261,8 ± 64,7
15-20	2,1 ± 0,2	29,7 ± 2,4	4,6 ± 0,3	44,1 ± 2,5	40,5 ± 3,2	48,6 ± 3,8	45,6 ± 2,6	471,6 ± 27,2
20-25	1,1 ± 0,1	15,4 ± 1,1	3,8 ± 0,3	36,5 ± 3,1	35,2 ± 2,6	42,2 ± 3,1	44,1 ± 1,9	456,1 ± 19,2
25-30	0,7 ± 0,0	9,7 ± 0,6	3,6 ± 0,1	33,7 ± 1,4	27,8 ± 0,5	41,7 ± 0,8	21,4 ± 1,1	211,5 ± 11,0
30-40	< 0,4	< 5,56	< 2,2	< 20,5	44,4 ± 4,4	66,6 ± 6,5	21,8 ± 1,4	215,5 ± 14,1
40-50					12,4 ± 0,7	18,6 ± 1,0	5,7 ± 4,0	55,9 ± 39,9

Tab.33: Vertikale Verteilung von ^{137}Cs an den Standorten UNWA, UNWI, SAWA, SAWI und SAWASA ($\pm 1\sigma$).

Tiefe cm	UNWA		UNWI		SAWA		SAWI		SAWASA	
	Bq kg ⁻¹	Bq m ⁻² cm ⁻¹	Bq kg ⁻¹	Bq m ⁻² cm ⁻¹	Bq kg ⁻¹	Bq m ⁻² cm ⁻¹	Bq kg ⁻¹	Bq m ⁻² cm ⁻¹	Bq kg ⁻¹	Bq m ⁻² cm ⁻¹
L										
Oh -	1450,0 ± 26,8	1450,0 ± 26,8								
0-2	1030,0 ± 22,3	8439,0 ± 182,7	209,0 ± 3,2	2029,2 ± 30,6	389,0 ± 4,8	3752,7 ± 46,6	649,0 ± 9,8	6821,9 ± 103,1	352,0 ± 7,1	3125,9 ± 62,7
2-4	416,0 ± 9,9	3408,4 ± 80,8	215,0 ± 2,3	2087,4 ± 22,4	394,0 ± 5,4	3801,0 ± 52,1	608,0 ± 6,8	6390,9 ± 71,7	309,0 ± 2,5	2744,0 ± 21,8
4-6	60,8 ± 5,2	737,1 ± 62,8	197,0 ± 3,8	1912,7 ± 36,7	344,5 ± 4,4	3323,4 ± 42,4	430,0 ± 3,3	4519,9 ± 34,6	241,0 ± 2,5	2140,2 ± 21,8
6-10	22,5 ± 1,9	272,8 ± 23,0	183,0 ± 5,2	1776,7 ± 50,9	213,0 ± 2,3	2054,8 ± 22,6	192,0 ± 3,1	2018,2 ± 32,1	123,0 ± 4,0	1092,3 ± 35,7
10-15	15,9 ± 1,1	192,8 ± 13,8	117,0 ± 2,2	1136,0 ± 21,3	77,9 ± 3,8	751,5 ± 36,2	75,0 ± 1,5	1017,1 ± 19,9	43,7 ± 0,9	448,2 ± 9,3
15-20	9,4 ± 0,9	114,3 ± 11,3	16,6 ± 0,8	161,2 ± 8,1	30,7 ± 0,6	296,2 ± 5,9	24,1 ± 0,9	326,8 ± 12,7	11,1 ± 0,6	113,9 ± 6,4
20-25	7,0 ± 0,4	84,7 ± 4,9	3,4 ± 0,5	32,6 ± 4,8	13,4 ± 0,5	157,9 ± 5,3	5,7 ± 0,5	76,9 ± 6,9	5,1 ± 0,2	52,6 ± 2,2
25-30	1,9 ± 0,3	22,7 ± 3,2	< 0,9	< 9,34	2,1 ± 0,4	24,5 ± 4,4			0,5 ± 0,0	4,7 ± 0,3
30-40	0,9 ± 0,2	12,0 ± 3,0	3,4 ± 0,2	48,8 ± 3,2	< 0,9	< 12,5				

Tab.34: Extrahierte prozentuale Anteile von ^{137}Cs und ^{137}Cs -Aktivitäten in verschiedenen Bodentiefen der untersuchten Mineralböden (WAWA, UNWA, SAWA) in den fünf Fraktionen (\pm s.d., $n = 2$).

	1. Fraktion		2. Fraktion		3. Fraktion		4. Fraktion		5. Fraktion	
	Bq kg ⁻¹	%	Bq kg ⁻¹	%	Bq kg ⁻¹	%	Bq kg ⁻¹	%	Bq kg ⁻¹	%
WAWA										
0-2	3,2 ± 0,1	0,4 ± 0,0	12,5 ± 3,6	1,5 ± 0,4	24,5 ± 6,1	2,9 ± 0,7	389,7 ± 55,5	46,4 ± 6,7	410,5 ± 66,5	48,8 ± 7,8
2-4	0,8 ± 0,2	0,5 ± 0,2	1,9 ± 0,7	1,3 ± 0,4	12,7 ± 4,3	8,3 ± 2,9	59,7 ± 5,0	38,7 ± 3,9	79,4 ± 12,7	51,2 ± 7,4
4-6	1,1 ± 0,0	0,5 ± 0,0	3,7 ± 1,1	1,6 ± 0,5	26,2 ± 12,7	11,7 ± 6,0	114,8 ± 18,2	50,0 ± 5,9	83,3 ± 5,4	36,4 ± 0,9
6-10	1,4 ± 0,1	2,6 ± 0,1	n.d.	n.d.	3,4 ± 1,1	6,0 ± 2,0	33,9 ± 2,2	60,9 ± 4,4	16,5 ± 1,8	29,6 ± 3,0
UNWA										
0-2	3,8 ± 0,1	0,4 ± 0,0	21,0 ± 0,4	2,2 ± 0,1	132,8 ± 1,2	13,7 ± 0,6	499,5 ± 7,5	51,5 ± 2,1	315,0 ± 45,0	32,2 ± 2,8
2-4	8,3 ± 2,1	2,4 ± 0,5	9,6 ± 1,8	2,9 ± 0,7	60,4 ± 2,8	18,0 ± 1,7	174,0 ± 20,0	51,5 ± 3,4	84,8 ± 1,0	25,2 ± 1,5
4-6	3,2 ± 0,1	5,9 ± 0,6	n.d.	n.d.	8,4 ± 2,5	15,4 ± 3,4	27,0 ± 1,0	50,5 ± 2,2	14,0 ± 1,6	26,0 ± 0,8
6-10	2,1 ± 0,1	12,8 ± 1,3	n.d.	n.d.	3,2 ± 0,8	19,5 ± 4,1	7,4 ± 0,3	46,4 ± 3,5	3,3 ± 0,2	20,3 ± 0,7
SAWA										
0-2	5,6 ± 1,7	1,2 ± 0,3	23,6 ± 5,7	5,0 ± 1,1	4,1 ± 0,2	0,9 ± 0,1	214,1 ± 13,8	45,8 ± 3,7	220,5 ± 14,5	47,1 ± 2,3
2-4	5,6 ± 1,6	1,3 ± 0,3	19,8 ± 4,4	4,7 ± 0,9	5,5 ± 0,0	1,3 ± 0,0	185,2 ± 14,9	44,8 ± 5,5	202,0 ± 24,0	48,4 ± 3,7
4-6	6,1 ± 0,6	1,6 ± 0,3	21,2 ± 2,4	5,6 ± 1,1	2,1 ± 0,0	0,6 ± 0,0	197,7 ± 8,3	52,0 ± 6,4	157,5 ± 43,5	40,4 ± 8,0
6-10	5,1 ± 1,6	2,0 ± 0,7	13,0 ± 0,1	5,1 ± 0,3	1,1 ± 0,6	0,4 ± 0,2	134,5 ± 7,1	53,0 ± 5,2	101,1 ± 19,9	39,4 ± 6,0

Tab.35: Extrahierte prozentuale Anteile von ^{137}Cs und ^{137}Cs -Aktivitäten in verschiedenen Bodentiefen der untersuchten Moorböden (PEWA und PEWI) und in den Auflagehorizonten (WAWA und PEWA) in den sechs Fraktionen (\pm s.d., $n = 2$).

	1. Fraktion		2. Fraktion		3. Fraktion		4. Fraktion		5. Fraktion		6. Fraktion	
	Bq kg ⁻¹	%	Bq kg ⁻¹	%	Bq kg ⁻¹	%	Bq kg ⁻¹	%	Bq kg ⁻¹	%	Bq kg ⁻¹	%
WAWA Oh-Of	12,9 ± 2,3	1,3 ± 0,2	93,9 ± 4,1	9,5 ± 0,4	102,8 ± 19,2	10,4 ± 1,9	110,0 ± 6,0	11,2 ± 0,6	481,5 ± 34,5	48,9 ± 3,6	182,8 ± 17,4	18,6 ± 1,7
PEWA Oh-Of	10,2 ± 0,9	2,2 ± 0,1	83,1 ± 0,8	18,4 ± 2,0	62,0 ± 1,5	13,8 ± 2,0	78,1 ± 11,3	17,0 ± 0,4	110,0 ± 25,1	23,7 ± 2,6	114,1 ± 18,2	24,8 ± 1,0
PEWA 0-2	n.d.	n.d.	45,8 ± 7,8	24,5 ± 3,6	38,0 ± 6,8	20,3 ± 3,1	42,9 ± 3,8	23,0 ± 1,2	41,9 ± 12,2	22,8 ± 7,3	26,6 ± 3,6	14,1 ± 1,2
2-4	n.d.	n.d.	21,5 ± 0,4	16,0 ± 3,2	15,6 ± 0,4	11,6 ± 2,2	19,3 ± 2,2	14,1 ± 2,0	37,0 ± 14,8	25,8 ± 9,2	31,1 ± 7,5	27,0 ± 9,0
4-6	n.d.	n.d.	9,8 ± 0,4	14,4 ± 1,1	7,2 ± 1,4	10,7 ± 2,4	10,1 ± 1,6	14,8 ± 1,9	29,0 ± 0,2	42,7 ± 1,0	11,9 ± 2,2	17,5 ± 2,7
6-10	n.d.	n.d.	5,0 ± 0,7	12,2 ± 0,5	3,9 ± 0,2	9,8 ± 1,3	5,7 ± 0,8	13,9 ± 0,5	19,5 ± 3,9	47,3 ± 1,3	6,9 ± 1,6	16,7 ± 1,1
PEWI 0-2	8,5 ± 1,8	0,9 ± 0,1	161,5 ± 3,5	17,8 ± 1,2	65,0 ± 14,2	7,0 ± 0,9	119,5 ± 3,5	13,2 ± 1,6	451,0 ± 35,0	49,5 ± 0,7	107,4 ± 32,7	11,5 ± 2,5
2-4	5,3 ± 0,6	0,9 ± 0,1	159,0 ± 36,0	27,1 ± 4,4	46,0 ± 1,3	7,9 ± 0,3	82,0 ± 1,9	14,2 ± 1,3	215,5 ± 8,5	37,2 ± 1,0	72,5 ± 5,8	12,6 ± 1,8
4-6	4,6 ± 0,9	1,1 ± 0,2	100,2 ± 6,3	23,4 ± 1,5	36,0 ± 1,4	8,4 ± 0,4	45,7 ± 2,4	10,7 ± 0,6	193,0 ± 9,0	45,1 ± 2,0	48,4 ± 1,2	11,3 ± 0,2
6-10	5,1 ± 0,3	1,5 ± 0,1	74,5 ± 10,2	21,2 ± 0,1	28,3 ± 1,7	8,1 ± 0,7	36,4 ± 7,8	10,2 ± 0,8	164,9 ± 31,1	46,6 ± 2,3	42,5 ± 1,5	12,4 ± 2,2

Tab.36: Verteilungskoeffizienten ($K_{d,ausf}$) und Transferfaktoren (TF) für $^{134/137}\text{Cs}$ in den untersuchten Böden (\pm s.d., $n = 2$).

		$K_{d,ausf}$ Bq kg^{-1}		TF_{Ges} Pflanze /Boden Bq kg^{-1}		TF_{aus} Pflanze / austauschbar Bq kg^{-1}	
		^{134}Cs	^{137}Cs	^{134}Cs	^{137}Cs	^{134}Cs	^{137}Cs
Lolium multiflorum							
WAWA	Oh-Of	2,5 ± 0,15	11,2 ± 0,35	8,55 ± 0,60	1,32 ± 0,15	21,3 ± 3,3	14,8 ± 1,0
WAWA	0-4	780,7±254,34	361,5±97,43	0,38 ± 0,31	0,21 ± 0,04	239,2 ± 107,5	78,6 ± 43,7
PEWA	Oh-Of	2,5 ± 0,06	7,1 ± 0,41	12,73 ± 2,62	2,66 ± 0,56	32,1 ± 5,6	18,6 ± 2,4
PEWA	0-4	2,9 ± 0,00	6,2 ± 1,03	8,74 ± 1,98	4,25 ± 2,77	25,3 ± 5,7	24,4 ± 11,1
PEWI	0-4	67,6 ± 4,45	20,5 ± 0,86	2,63 ± 0,16	0,82 ± 0,06	177,3 ± 6,0	16,9 ± 2,2
UNWA	0-4	26,1 ± 0,74	39,7 ± 5,45	0,19 ± 0,02	0,12 ± 0,01	5,0 ± 0,7	4,6 ± 0,6
SAWA	0-4	61,6 ± 0,75	47,8 ± 0,00	0,28 ± 0,01	0,17 ± 0,05	17,1 ± 0,9	6,5 ± 0,0
Deschampsia flexuosa							
WAWA	Oh-Of	2,9 ± 0,15	13,0 ± 0,21	26,10 ± 4,80	3,84 ± 0,22	73,8 ± 8,1	50,1 ± 1,8
WAWA	0-4	1151,8±292,27	387,0±98,48	0,22 ± 0,03	0,26 ± 0,03	247,5 ± 56,3	96,8 ± 23,9
PEWA	Oh-Of	2,1 ± 0,04	5,9 ± 0,81	42,71 ± 15,70	1,79 ± 0,68	90,0 ± 35,5	10,9 ± 6,1
PEWA	0-4	2,9 ± 0,05	5,0 ± 0,25	26,27 ± 3,31	8,15 ± 1,17	76,3 ± 7,8	40,9 ± 3,0
PEWI	0-4	19,0 ± 1,82	17,3 ± 1,75	8,94 ± 0,04	3,48 ± 0,46	169,5 ± 23,6	59,4 ± 0,7
UNWA	0-4	13,6 ± 0,33	30,9 ± 4,19	0,23 ± 0,01	0,17 ± 0,08	3,2 ± 0,2	5,0 ± 1,6
SAWA	0-4	18,1 ± 0,48	28,5 ± 9,12	0,30 ± 0,02	0,10 ± 0,09	5,5 ± 0,5	3,5 ± 0,4

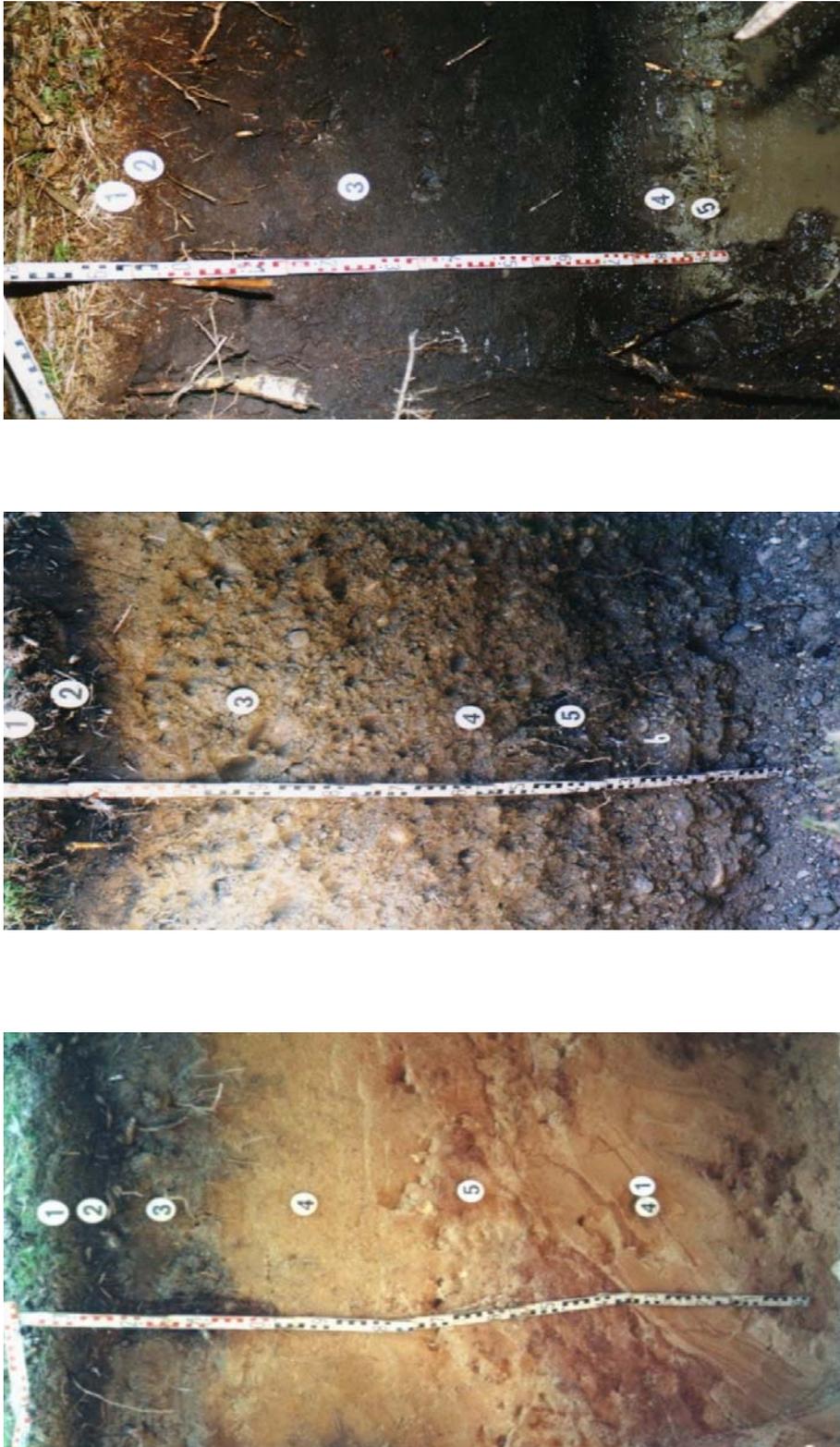


Abb. 46: Profile einer Podsol-Braunerde (MAWA), einer dystrophen Braunerde (WAWA) und eines Übergangsniedermooses (PEWA) (von links).



Abb. 47: Profile eines Hochmoores (PEWT), einer Pseudogley-Braunerde (UNWA) und einer eutrophen Braunerde (UNWI) (von links).



Abb. 48: Profile einer Parabraunerde-Braunerde (SAWA), einer Pararendzina (SAWASA) und einer Pararendzina (SAWI) (von links).

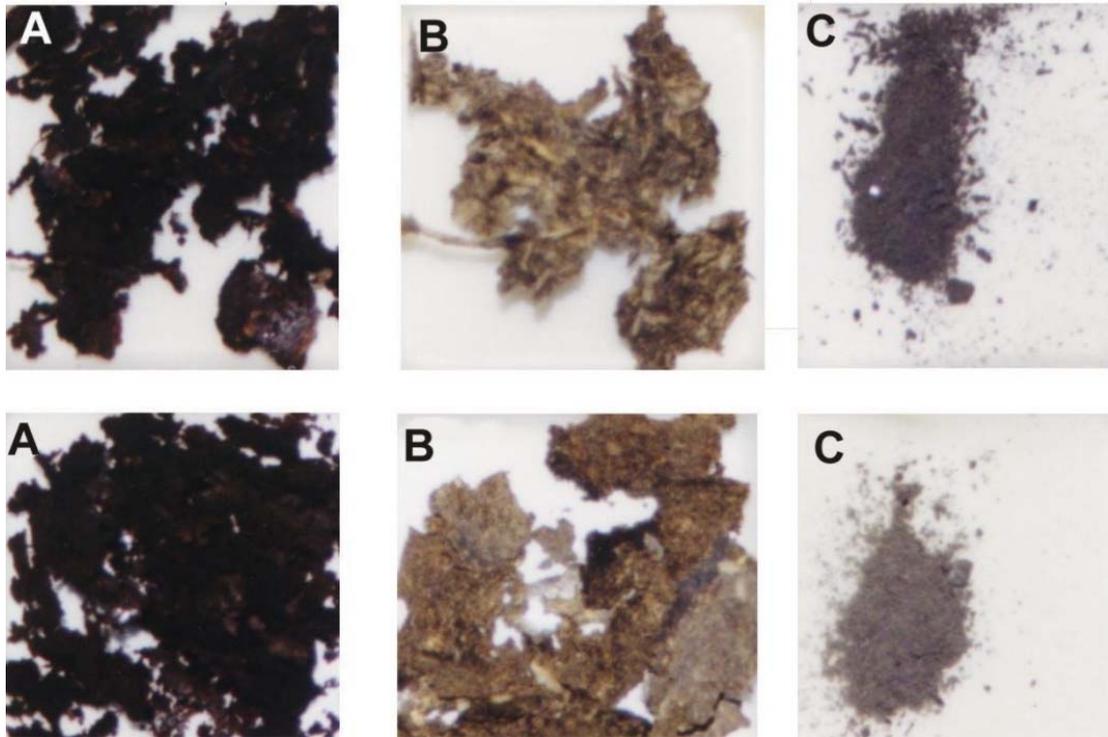


Abb. 49: Makroskopische Veränderungen der organischen Substanz eines Ohf-Horizontes (PEWA) und eines Torfes (PEWA) im Verlauf der sequentiellen Extraktion. (A: unbehandelt, B: nach der 4.Fraktion (H₂O₂), C: nach der 6.Fraktion (HNO₃)).

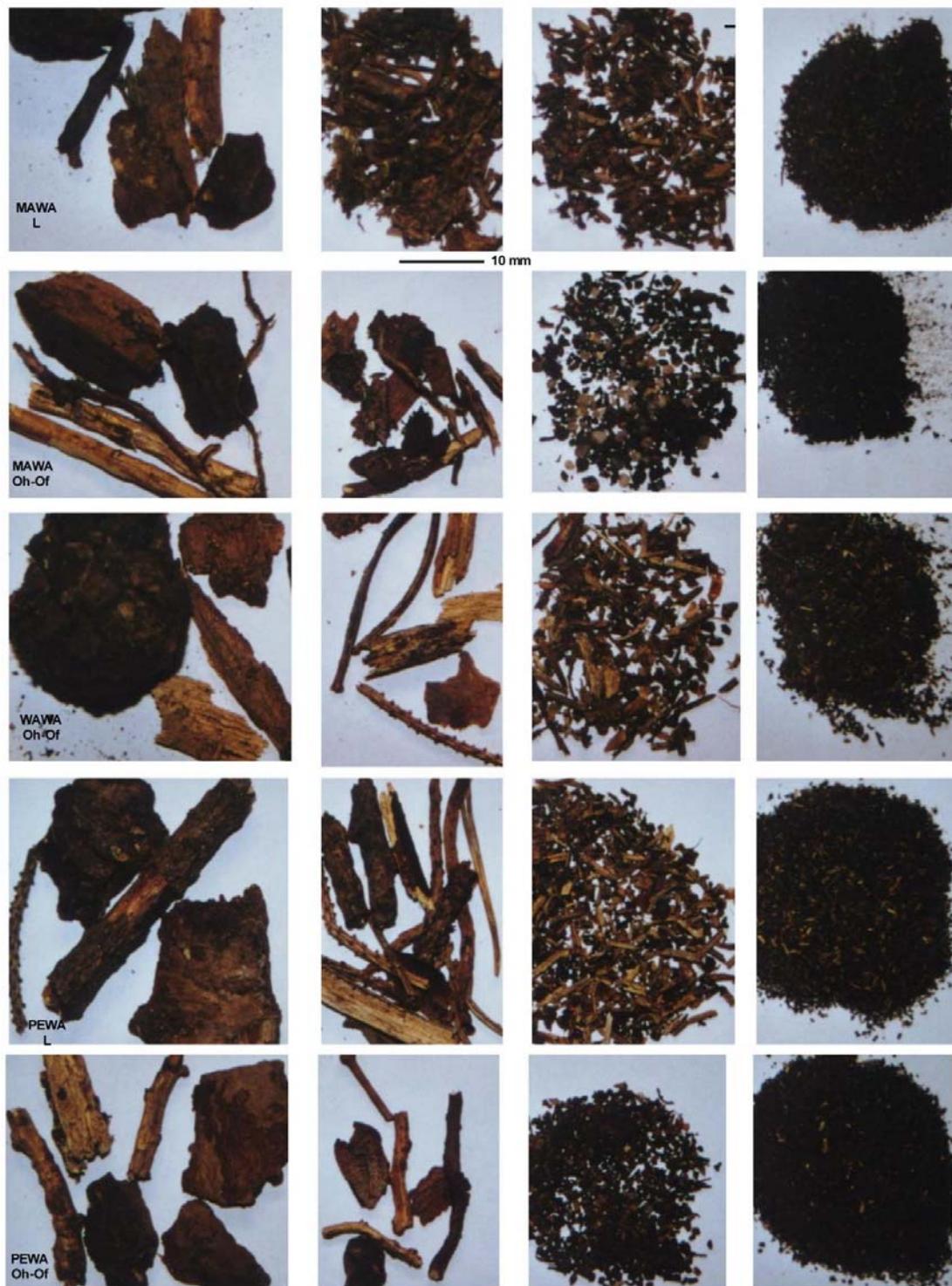


Abb. 50: Streugrößenfraktionen der Auflagehorizonte der Standorte MAWA, WAWA und PEWA. (von links: > 6,3 mm, < 6,3 mm, < 2,0 mm, < 0,63 mm).

12 DANKSAGUNG

Mein Dank gilt vor allem apl. Prof. Dr. Luise Giani für ihr Vertrauen in meine Arbeit. Sie gab mir die Möglichkeit meinen eigenen Weg in der Bodenkunde zu gehen und stand mir stets mit kritischen und anregenden Diskussionen zur Seite.

Für die Übernahme des Koreferats bedanke ich mich bei Prof. Dr. P. Janiesch (Uni Oldenburg) und Prof. Dr. M. Kaupenjohann (TU Berlin)

Für die Hilfe bei der Standortauswahl und der Probenahme möchte ich mich bei Herrn Dr. Schmidt und Herrn Dr. Schilling (Geologisches Landesamt Bayern, München), Thomas Klein (Forstamt Traunstein), Jan Bredenkamp, Georg Krause und Constanze von Waldhausen bedanken.

Ein besonderer Dank gilt auch Dr. Heinz Helmers (Fachbereich Physik) für die Einführung in die Gammaskpektrometrie und die Benutzung der beiden Detektoren.

Für die Hilfe im Isotopenlabor möchte ich mich bei PD Dr. P.P. Jaros und Peter Kanje bedanken.

Mein Dank gilt auch der AG Organische Chemie für die selbständige Nutzung des FTIR-Spektrometers.

Die röntgendiffraktometrischen Messungen wurden von Gunda Sängerlaub durchgeführt, bei der ich mich herzlich bedanke, ebenso bei Brigitte Rieger für die Durchführung der C-N-Analysen.

Ferner gilt mein Dank allen Mitarbeitern, DiplomandInnen, DoktorandInnen der AG Bodenkunde und der AG Pflanzenökophysiologie, insbesondere Ingeborg Eden für das tolle Arbeitsklima.

Für die finanzielle Unterstützung dieses Projektes bedanke ich mich bei der „Deutschen Forschungsgemeinschaft“.

13 CURRICULUM VITAE

Persönliche Daten

Name: Sven Kruse-Irmer
Geburtsdatum: 31.08.1965
Geburtsort: Braunschweig
Familienstand: verheiratet, zwei Kinder

Schulischer und beruflicher Werdegang

1972-1976: Gerhardt-Hauptmann-Grundschule, Wanfried
1976-1978: Orientierungsstufe Diesterwegstraße, Braunschweig
1978-1982: Realschule Maschstraße, Braunschweig
1982-1985: Ausbildung zum Buch- und Offsetdrucker bei der Fa. Hessdruck, Braunschweig
1985-1986: Tätigkeit als Rollenoffsetdrucker bei der Fa. Hessdruck, Braunschweig
1986-1989: Oldenburg-Kolleg, Abschluß mit der allgemeinen Hochschulreife
1997-1998: verschiedene Tätigkeiten: u.a. bei der Deutschen Post AG, als Offsetdrucker, im Büro für Umwelt- und Rohstoffgeologie, Fortbildung „Anwendungsentwickler Internet/Intranet“.

Wissenschaftlicher Werdegang

1989-1990: Studium der Germanistik und Musik auf Lehramt (Sek. II) an der Universität Oldenburg
1990-1996: Studium der Biologie (Diplom) an der Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg, Anfertigung der Diplomarbeit mit dem Titel „Dreijährige Lysimeterstudie zur Schwefeldynamik in charakteristischen Böden Nordwestdeutschlands“ in der AG Bodenkunde bei apl. Prof. Dr. L. Giani.
Studienbegleitende Tätigkeiten als wissenschaftliche Hilfskraft in der Lehre der AG Bodenkunde bei Prof. Dr. H. Gebhardt und apl. Prof. Dr. L. Giani
seit 1998: Wissenschaftlicher Angestellter in der Forschung (Assoziation von ^{137}Cs mit geobiochemischen Bodenphasen) und Lehre (Praktika, Kartierübungen, Seminare) an der Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg und Anfertigung der vorliegenden Dissertation in der AG Bodenkunde bei apl. Prof. Dr. L. Giani

Hiermit versichere ich, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Oldenburg, den 6.2.02

Sven Kruse-Irmer