## Institut für Hydrologie

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau

**Nadine Hohwieler** 

# Beryllium-7 als neuer Tracer in der hydrologischen Prozessforschung – eine Machbarkeitsstudie



Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. Ch. Leibundgut

Freiburg im Breisgau, Dezember 2005

## Institut für Hydrologie

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau

**Nadine Hohwieler** 

# Beryllium-7 als neuer Tracer in der hydrologischen Prozessforschung – eine Machbarkeitsstudie

**Referent: Prof. Dr. Ch. Leibundgut** 

Koreferent: Dr. Jens Lange

Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. Ch. Leibundgut

Freiburg im Breisgau, Dezember 2005

#### Vielen Dank,

an Herrn Prof. Dr. Ch. Leibundgut für die Übernahme des Referats und das Interesse an der Arbeit.

an Herrn Dr. Jens Lange für die Übernahme des Koreferats.

an Herrn Dr. Ch. Külls für die Überlassung des interessanten Themas, die zahlreichen konstruktiven Diskussionen und die tolle Zusammenarbeit.

an Herrn Dr. C. Schlosser vom Bundesamt für Strahlenschutz (BfS), für die Durchführung der gesamten Beryllium-7 Messungen, und das große Interesse an der Arbeit, sowie an Herrn Dr. E. Wirth für die Ermöglichung der Zusammenarbeit.

an Herrn Prof. Dr. E. Hildebrand, vom Institut für Bodenkunde der Universität Freiburg für die Bereitstellung des Physikalischen Labors, Herrn Prof. Dr. R. Trübi für die Beryllium Messungen, Herrn Dr. H. Schack-Kirchner für die Hilfestellung bei allen bodenkundlichen Fragen während der Infiltrationsversuche und Frau Angela Thiemann LTA, für ihre Unterstützung im Labor.

an Herrn Prof. Dr. K. Wilpert und den Mitarbeitern der Forstlichen Versuchsanstalt (FVA) für die Hilfestellung bei der Wahl geeigneter Versuchsgebiete sowie die Bereitstellung von Karten- und Datenmaterial.

an den Laborleiter H. Unrein für die Unterstützung während der Ausführungen bis dato unbekannter Methoden.

an unseren Techniker, E. Blattmann für die Hilfe bei technischen Problemen und den Bau des Niederschlagssammlers.

an das Meteorologische Institut für die Bereitstellung der Niederschlagsdaten.

an die Mitarbeiter des Institutes für Hydrologie und meine Kommilitonen für die hilfreiche Zusammenarbeit.

an meine Familie für die beständige Unterstützung während der gesamten, ereignisreichen Studienzeit.

Zu letzt, aber nicht weniger herzlich, möchte ich meinem Freund Markus danken für seinen Beistand und die Motivation.

## Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Verzeichnis der Abbildungen im Text	IV
Verzeichnis der Tabellen im Text	VI
Verzeichnis der Abbildungen im Anhang	VII
Verzeichnis der Tabellen im Anhang	VII
Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen	VIII
Zusammenfassung	IX
Abstract	XI
1 Einleitung	1
1.1 Stand der Forschung	1
2 Theoretische Grundlagen	
2.1 Beryllium	
2.1.1 Eigenschaften	
2.1.2 Verbindungen	
2.1.2.1 Mineral	
2.1.2.2 Binäre Verbindungen	6
2.1.3 Komplexchemie	6
2.1.4 Bildung von Beryllium-7	6
2.1.4.1 Spallation	7
2.1.4.2 Beeinflussende Komponenten des Radionuklids	7
2.1.5 Nachweis von Be-7	
2.1.5.1 Germanium-Detektor	9
2.1.5.2 Toxizität und Kanzerogenität von Beryllium	
2.1.6 Atomadsorptions-Spektrometrie	11
2.2 Böden	
2.2.1 Kationensorption	
2.2.2 Kationenaustauschgleichgewichte	
2.2.3 Wertigkeits-, Hydratations- und Sterischer Effekt	
2.2.3.1 Wertigkeitseffekt	
2.2.3.2 Hydratationseffekt	
2.2.3.3 Sterischer Effekt	
2.2.3.4 Konzentrationseffekt	
2.2.4 Huminstoffe	
2.2.4.1 Kationensorption an Huminstoffen	
2.2.5 Gelöste Metallorganische Komplexe	
2.3 Beryllium-7 im Niederschlag und der Luft	
2.3.1 Staub in der Atmosphäre	
2.3.2 Berylliumanlagerung an Aerosole	
2.3.3 Konzentrationsschwankungen in einzelnen Regenfällen	
2.4 Beryllium-Gesamt in Gesteinen und Böden	
3 Die Untersuchungsgebiete	

3.1 Bodenentwicklung in den Einzugsgebieten	
3.2 Lage	
3.3 Vegetation	
3.4 Böden	
3.4.1 Profilbeschreibungen	
3.4.1.1 Rotenfels	
3.4.1.2 Huttenbach	
3.4.1.3 Conventwald	
3.5 Geologie	
3.5.1 Grundgebirge	
3.5.2 Deckgebirge	
3.6 Hydrometeorologie	
3.7 Verdunstung	
3.8 Abflussgerime	
3.9 Grundwasserneubildung	
3.10 Quellen	
Methodisches Vorgehen	
4.1 Beryllium-7-Konzentration im Niederschlag	
4.1.1 Niederschlagssammler	
4.2 Verbindungen von Beryllium im Niederschlag	
4.2.1 Bestimmung der Beryllium-7 Verbindungen im Niederschlag	
4.3 Säulenversuche	
4.3.1 Theorie	
4.3.2 Zubehör	
4.3.3 Bodenprobeentnahme	
4.3.3 Infiltrationsdurchführung	
4.3.4 Behandlung des Bodens nach der Infiltration	
4.4 Geländearbeit	
4.4.1 Routinemessungen	
4.4.2 Stichtagsbeprobung	
4.5 Berylliumanreicherung	
4.5.1 Verdampfung von Wasser zur gammaspektrometrischen Messung	
4.5.2 Serdolit®MB und die Versuche zur Kapazität des Ionentauschers.	
4.5.2.1 Test der Kapazität unter Zugabe von Ionen	
4.5.2.2 Durchlauf von Niederschlagswasser	
4.5.3 Veraschung des Ionentauschers und der Auflagehumusschicht	
4.6 Bodenbilanzmodell für Beryllium	
4.7 Fehlerberechnung	
5 Ergebnisse und Diskussion	
5.1 Berylliumkonzentration im Niederschlag	
5.1.1 Diskussion	
5.2 Bestimmung der Beryllium-7-Verbindungen im Niederschlag	
5.2.1 Diskussion	
5.3 Säulenversuche	

5.3.1 Diskussion	
5.3.2 Gesamt-Bervllium-Messungen der Säulenversuche	
5 3 4 Diskussion	57
5.4 Geländearbeit	
5.4.1 Routinemessungen	
5.4.1.1 Diskussion	59
5.4.2 Stichtagsbeprobung	
5.4.2.1 Diskussion	
5 5 Bervlliumanreicherung	63
5.5.1 Eindampfen von Niederschlagswasser zur Bervlliummessung	63
5.5.2 Test der Kapazität des Ionentauschers unter Zugabe von Ionen	63
5 5 2 1 Diskussion	
5.5.3 Durchlauf von Niederschlagswasser	
5 5 3 1 Diskussion	
5.5.4 Veraschung des Ionentauschers und der Humusauflage	
5.6 Bodenbilanzmodell für Bervllium-7	
5.6 1 Diskussion	
6 Synthese aus den erhaltenen Frachnissen	
7 Aushlielz	
/ Ausplick	
Anhong	
Annang	1

## Verzeichnis der Abbildungen im Text

Abbildung 2.1: Wahrscheinliche Zustandsform der Elemente in Abhängigkeit vom
Ionenpotential, aus VOIGT (1990)
Abbildung 2.2: Darstellung des Spallationsprozesses 1. Phase: schnelles Primärteilchen trifft
auf Target. 2. Phase: hochangeregter Kern ("Feuerball"). 3. Phase: Zersplitterung in
Trümmer und Neutronen, aus KELLER (1983)
Abbildung 2.3: Monatliche Sonnenflecken und invers beeinflusste Beryllium-7-Konzentration im Zeitraum 1969-1995, aus KELLER (1983)
Abbildung 2.4: Magnetischer Breiteneffekt, nach SCHPOLSKI (1978)
Abbildung 2.5: HPGe-Detektor am Bundesamt für Strahlenschutz (BfS) in Freiburg 10
Abbildung 2.6: Spektrum bei der Gammaspektormetrie gemessen beim Bundesamt für Strahlenschutz
Abbildung 2.7: Kationenaustausch von Ca <sup>2+</sup> und K <sup>+</sup> durch Al <sup>3+</sup> , nach SCHEFFER & SCHACHT-SCHABEL (2002)
Abbildung 2.8: Wertigkeitseffekt: einwertig rot, zweiwertig blau, dreiwertig grün, nach
http://robinie.forst.uni-freiburg.de/, 2005
Abbildung 2.9: Lyotrope Reihe, verändert nach SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL (2002)
Abbildung 2.10: Hydratationseffekt am Beispiel der einwertigen Ionen, nach
Abbildung 2 11: Der Sterische Effekt heht den Wertigkeitseffekt auf (grün $Ca^{++}$ blau Mg^{++}
rot Na <sup>+</sup> orange K <sup>+</sup> ) nach http://robinie forst uni-freiburg de/ 2005
Abbildung 2 12: Schema der Unterteilung von Huminstoffen nach SCHEFFER &
SCHACHTSCHABEL (2002)
Abbildung 2 13: Verlauf der Bervllium-7-Konzentration von 1994 bis 2004 in Luft gemessen
an der Station Schauinsland (oben) und die gemittelten Monatswerte der Jahre 1994-
2004 (unten), Daten des BfS (2005)
Abbildung 3.1: Lage der verschiedenen Einzugsgebiete in Baden-Württemberg
Abbildung 3.2: Abflussregime der Murg, der Kinzig und der Dreisam (aus WaBoA 2004)
Von oben nach unten ist in der Granhik dargestellt: Ose(dunkelblau) Ose(hellblau)
Modion (achyverza Linic) O (hallblau) und O (dunkciolad), Q/5(henolad),
Median (schwarze Linne), $Q_{25}$ (nendrau) und $Q_{10}$ (dunkerbrau) aus waBOA 2004
Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Vorgenensweise in der Dipiomarbeit
Abbildung 4.2: Systematische Darstellung von Beryllium-7 im hydrologischen System und
die Vorgehensweise der Messung an den Quellen
Abbildung 4.3: Niederschlagssammler
Abbildung 4.4: Aufbau der Infiltrationsanlage
Abbildung 4.5: Anbringung des Ionentauschers in den verschiedenen Gebieten. Links:
gefasster Brunnen Rotenfels, Mitte: Überlaufquelle Kleine Kinzig, Rechts: Quelle
Albildens 5.1. Konzentertionen zum Domilien 7. im Niedenschles und in den Luß in
Spätsommer und Herbst für das Jahr 2005 (Niederschlag) und 2000 (Luft)
Abbildung 5.2: Sorption von Beryllium an verschiedenen Partikelgrößen im Niederschlag
unter natürlichen Bedingungen (blau nH-Wert 5.5) und unter Zugabe von 5 ml 65%-iger
Salpetersäure (rot nH-Wert 0.1)
Abbildung 5.2: Vorgehongweige bei der Zugemmenfegung von Tiefengehichten der De 7
Abondung 5.5. vorgenensweise der der Zusammentassung von Tiefenschichten Zu den Be-/-
Messungen

Abbildung 5.4: Unterschiedliche Größen der Proben für die gammaspektometrische Messung	5
bei der Ammoniumchlorid-Spülung der Säulenversuche	1
Abbildung 5.5: Vergleich von Eintrag (links), gemessener Austrag und sorbierten Be-7-	
Gehalt (rechts) und mit Faktor 3.18 multipliziert, um die Probendicke mit einzurechnen	
(Mitte), aus den Säulenversuchen des Gebietes Rotenfels5	3
Abbildung 5.6: Vergleich von Eintrag (links), gemessenem Austrag und sorbierten Be-7-	
Gehalt (rechts) und mit Faktor 16 multipliziert, um die Probendicke mit einzurechnen	
(Mitte), aus den Säulenversuchen des Gebietes Huttenbach5	4
Abbildung 5.7: Vergleich von Eintrag (links), gemessenem Austrag und sorbierten Be-7-	
Gehalt (rechts) und mit Faktor 4.15 multipliziert, um die Probendicke mit einzurechnen	
(Mitte), aus den Säulenversuchen des Gebietes Conventwald5	5
Abbildung 5.8: Tiefenprofile für die Beryllium-Gesamt-Messungen der Säulenversuche	
Rotenfels, Huttenbach und Conventwald5	7
Abbildung 5.9: pH-Werte des Bodenwassers in verschiedenen Tiefen in den Gebieten	
Rotenfels (rot), Huttenbach (dunkelgrün oberer Hang, hellgrün unterer Hang) und	
Conventwald (blau)	9
Abbildung 5.10: pH-Wert Abhängigkeit der Berylliumkonzentration bei der	
Stichtagsbeprobung6	1
Abbildung 5.11: Beryllium-7-Bilanz und Bilanzänderung des Bodens im Gebiet Rotenfels,	
berechnet für keinen Austrag von Beryllium-7 und einen Austrag von 10% des Eintrags	
durch Niederschlag6	7
Abbildung 7.1: Bestimmung der Sorption und des Zerfalls von Beryllium-7 durch <sup>10</sup> Be/ <sup>7</sup> Be -	
Verhältnis7	3

## Verzeichnis der Tabellen im Text

Tabelle 2.1: Physikalische Daten des Elements Beryllium (nach COTTON).	.4
Tabelle 2.2: Löslichkeitsprodukte einiger Salze von Erdalkalimetallen (nach MORTIMER).	. 5
Tabelle 3.1: Übersicht über die Böden und das Gestein in den Einzugsgebieten Conventwald	1,
Huttenbach und Rotenfels.	23
Tabelle 3.2: Mittlere jährliche Niederschlagshöhen	27
Tabelle 3.3: Mittlere Niederschlagshöhen von Sommer- und Winterhalbjahr	27
Tabelle 3.4: Mittlere jährliche tatsächliche Verdunstungshöhe (aus WaBoA 2004)	28
Tabelle 3.5: Mittlere jährliche Grundwasserneubildung (nach WaBoA 2004)	30
Tabelle 4.1: Orte der Stichtagsbeprobung	40
Tabelle 5.1: Sorption von Beryllium-7 an den verschiedenen Größen der Aerosole im	
Niederschlag unter natürlichen Bedingungen.	47
Tabelle 5.2: Sorption von Beryllium-7 an den verschiedenen Größen der Aerosole im	
Niederschlag unter Zugabe von 5 ml 65 %-iger Salpetersäure	48
Tabelle 5.3: pH-Werte des Exfiltrationswassers aus den Säulenversuchen.	52
Tabelle 5.4: Auflistung der Beryllium-7 Messungen aus den Säulenversuchen Rotenfels mit	
Becquerel und Fehlern. Fehler der Messungen (oben), gemessene Konzentrationen	
(Mitte), Multiplizierter Faktor um die Probendicke zu berücksichtigen (unten)	52
Tabelle 5.5: Auflistung der Beryllium-7 Messungen aus den Säulenversuchen Huttenbach m	it
Becquerel und Fehlern. Fehler der Messungen (oben), gemessene Konzentrationen	
(Mitte), Multiplizierter Faktor um die Probendicke zu berücksichtigen (unten)	53
Tabelle 5.6: Auflistung der Beryllium-7 Messungen aus den Säulenversuchen Conventwald	
mit Becquerel und Fehlern. Fehler der Messungen (oben), gemessene Konzentrationen	
(Mitte), Multiplizierter Faktor um die Probendicke zu berücksichtigen (unten)	54
Tabelle 5.7: pH-Werte der einzelnen Bodenschichten in den Monaten Januar bis November	
2005. Keine Werte liegen vor wenn zu wenig Wasser für die Messung zur Verfügung	
stand.	58
Tabelle 5.8: Ergebnisse der Routinemessung und der Berylliumkonzentration des	
Auflagehorizontes der jeweiligen Gebiete.	59
Tabelle 5.9: Entnahmestellen der Stichtagsbeprobung, pH-Werte, Gesamten Beryllium	
Konzentration, Geologie und Böden der jeweiligen Stellen.	62
Tabelle 5.10: Konzentrationen der Hauptionen in den Quellwässern der Gebiete Rotenfels,	
Huttenbach und Conventwald in mg/l und Mol je zugegebener Menge	64
Tabelle 5.11: Konzentration der zum Ionentauscher gegebenen Hauptionen angegeben in ml	
bei Konzentrationen von 1000 g/l und Mol je zugegebener Menge.	64
Tabelle 5.12: Analysen des Infiltrations- und Exfiltrationswassers sowie des Ionentauschers	
bei dem Durchlauf bei 1.8 ml/min (Fehler %).	66

## Verzeichnis der Abbildungen im Anhang

Abbildung A1: Veraschung der Humusauflagen (links) und des Ionentauschers (rechts)	. i
Abbildung A2: Niederschlagssammler am Fahnenbergplatz, Institut für Hydrologie	.i
Abbildung A3: Schritte des Säulenversuches. Säulenaufbau bei der Infiltration (links),	
Teilung des Bodens in 2.5 cm Abschnitte (mitte) und sieben des getrockneten Bodens	
nach der Behandlung mit NH <sub>4</sub> Cl (rechts)vi	ii
Abbildung A4: Bodenprobeentnahme und Behandlung der Bodenzylinder im Gebiet	
Rotenfels	ĸi
Abbildung A5: Einzugsgebiete Rotenfels. Die Bodenprofile sind mit einem roten Kasten	
markiert, Quellen mit einem gelben Punkt, Einzugsgebiet mit violetter Farbe,	
Gebietsauslass mit Messpegel rosa Punkt und die Bodenwassermessstellen mit einem	
roten Punkt	ĸi
Abbildung A6: Einzugsgebiet Conventwald: Einzugsgebiete Rotenfels. Die Bodenprofile sin	d
mit einem roten Kasten markiert, Quellen mit einem gelben Punkt, Einzugsgebiet mit	
violetter Farbe, Gebietsauslass mit Messpegel rosa Punkt und die	
Bodenwassermessstellen mit einem roten Punktx	ii

## Verzeichnis der Tabellen im Anhang

Tabelle A1: Chemische Analyse des Niederschlags bezogen auf eine Niederschlagsmenge	
von 1000 ng/m <sup>3</sup> (aus HUEGLIN ET AL. 2005)	ii
Tabelle A2: Auflistung der Spezies aus dem thermodynamischen Modell Minteq, rot	
Beryllium und Berylliumkonzentrationeni	ii
Tabelle A3: Anorganische Verbindungen von Beryllium im Niederschlagswasseri	v
Tabelle A4: Auflistung der chemischen Analyse von Niederschlag	v
Tabelle A5: Aufteilung des Bodens nach Größenfraktionen der Säulen Rotenfels I, II und III.	v
Tabelle A6: Aufteilung des Bodens nach Größenfraktionen der Säulen Huttenbach I, II und	
III	/i
Tabelle A7: Aufteilung des Bodens nach Größenfraktionen der Säulen Conventwald I, II und	
IIIv	ii
Tabelle A8: Gesamtberyllium in den einzelnen Bodenschichten der jeweiligen Säulen des	
Gebietes Rotenfelsvi	ii
Tabelle A9: Gesamtberyllium in den einzelnen Bodenschichten der Jeweiligen Säulen des	
Gebietes Huttenbachi	х
Tabelle A10: Gesamtberyllium in den einzelnen Bodenschichten der jeweiligen Säulen des	
Gebietes Conventwald	x

## Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen

Å	Angström $[1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}]$
AAS	Atom-Adsorptions-Spektrum
А	Fläche [km <sup>2</sup> ]
$Al^{+++}$	Aluminium
Be <sup>++</sup>	Beryllium
Ca <sup>++</sup>	Calcium
Cl	Chlorid
dpm	Zerfälle pro Minute [decays per minute]
$H^+$	Wasserstoff
$K^+$	Kalium
KAK	Kationenaustauschkapazität
keV	Kilo-Elektronenvolt, [eV <sup>3</sup> ]
М	Erdalkalielemente allgemein
Bq	Becquerel, atomare Ereignisse [1 Bq $\approx 7.7*10^{-17}$ g/l]
$Mg^{++}$	Magnesium
mSv/a	Millisievert pro Jahr [Bestrahlungsdosis]
mval	Millival [Molekulargewicht/Ionenwertigkeit]
Na <sup>+</sup>	Natrium
NO <sub>3</sub>	Nitrat
PE	Poly-Ethylene
$SO_4^-$	Sulfat
Xges	errechneter Fehler
Xi	gemessener Fehler

## Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es, eine Machbarkeitsstudie durchzuführen, um die Eignung von Beryllium-7 zur Identifizierung schneller Abflusskomponenten zu prüfen. Zu diesem Zweck wurden Messungen im Gelände und Labor durchgeführt, sowie Inputkonzentrationen im Niederschlag gemessen. Die Arbeit fand in Zusammenarbeit mit dem Bundesamt für Strahlenschutz (BfS) in Freiburg statt.

Beryllium-7 gehört zu den Radionukliden, die in der Stratosphäre natürlich durch Spallation gebildet werden und anhand von Niederschlag und Trockendeposition an die Erdoberfläche gelangen. Das Radionuklid ist ein Gammastrahler von einer Halbwertszeit von 53 Tagen. Es ist ein Element der zweiten Hauptgruppe mit einem, im Verhältnis zu den anderen Elementen der Zweiten Hauptgruppe, kleinen Ionenradius und erweist sich somit als stark sorptiv. Es wird in den obersten Schichten des Bodens zu einem Grossteil absorbiert. Da aber viele Faktoren die Sorption eines Elements bestimmen, hat sich gezeigt, dass die Mobilität von Beryllium mit sinkendem pH-Wert wieder zunimmt. Dieser Einfluss des pH-Werts hat in vorangegangenen Studien gezeigt, dass Beryllium in sauren Gebieten nicht vollständig an den obersten Schichten der Bodenmatrix gebunden wird, sondern in Quellwässern und Flüssen nachgewiesen werden kann.

Für die Untersuchung wurden drei Gebiete mit unterschiedlichem Versauerungsgrad ausgesucht. Das 47 ha große Untersuchungsgebiet Rotenfels liegt südöstlich von Rastatt mit einem mittleren pH-Wert des Bodenwassers von 4.1, das 400 ha große Untersuchungsgebiet Huttenbach, mit einem mittleren pH-Wert von 4.3, liegt südwestlich von Freudenstadt, und das 9.3 ha große Einzugsgebiet Conventwald mit einem mittlere Bodenwasser-pH-Wert von 4.5 liegt östlich von Freiburg.

In der vorliegenden Arbeit wurde Beryllium vom Niederschlag über die Bodenpassage bis hin zu den Quellaustritten untersucht. Zuerst wurde das im Niederschlag eingetragene Beryllium-7 gemessen. Im Untersuchungszeitraum von August bis November (2005) wurde eine durchschnittliche Aktivität von 1.21 Bq/l gemessen. Die Berylliumkerne lagern sich unmittelbar nach dem Spallationsprozess an Aerosole und Staubpartikel an. Jedoch ist nicht bekannt, an welchen Aerosolgrößen Beryllium-7 im Niederschlag eingetragen wird und welcher Teil nicht gebunden ist. Zusätzlich hat sich die Frage gestellt, wie sich die Verbindungen unter Einfluss von Säure und damit einem sinkenden pH-Wert verhalten. Um diese Fragen zu lösen, wurden experimentelle Arbeiten im Labor durchgeführt, indem das Niederschlagswasser durch unterschiedlich große Filter geleitet wurde. Die Sorption von Beryllium-7 an verschiedenen Partikelgrößen konnte mit dieser Technik quantitativ bestimmt werden. Es hat sich gezeigt, dass unter natürlichen Bedingungen 89% des im Niederschlag vorhandenen Beryllium-7 an Partikel mit dem Durchmesser größer 10 µm sorbiert sind und 11% in Komplexen kleiner 0.45 µm vorliegen. Hingegen liegen bei der Zugabe von Säure 6.8% in Komplexen größer 10 µm vor und 93.2% in Komplexen kleiner 0.45 µm.

Anhand von Infiltrationsversuchen an Bodensäulen wurde die Mobilität von Beryllium für die unterschiedlichen Böden und pH-Werte der Untersuchungsgebiete untersucht. Dabei wurden die oberen 10 cm der jeweiligen Böden verwendet. Nach Literaturaussagen wird Beryllium-7 in den oberen Millimetern des Bodens unter neutralen und alkalischen Bedingungen vollständig sorbiert, aber unter sauren Bedingungen zu einem gewissen Teil gelöst. Somit war es nicht notwendig, die Versuche bis in tiefere Schichten vorzunehmen. Dabei hat sich gezeigt, dass bei pH-Werten von 4.36 10% des eingetragenen Berylliums mobil sind und die ungesättigte Zone passieren. Bei steigendem pH-Wert von 5.86 bis 6.29 können immer noch 3% des eingetragenen Beryllium-7 im Exfiltrationswasser nachgewiesen werden.

In den drei Gebieten wurde jeweils eine Quelle 4-mal auf Beryllium-7 beprobt. Die Untersuchung wurde zum einen mit Anreicherungsverfahren über einen Ionentauscher, zum anderen durch Eindampfen großer Quellwassermengen von 60 Litern durchgeführt. Dabei lagen alle Messungen unter der Nachweisgrenze. Anhand einer Stichtagsbeprobung in unterschiedlich stark versauerten Gebieten wurde untersucht. ob die Berylliumkonzentrationen in den Gewässern eine pH-Wert-Abhängigkeit aufweisen. Die Messung wurde anhand der Gesamt-Berylliumkonzentration (Be-7, Be-9, Be-10) durchgeführt. Hierbei hat sich gezeigt, dass die Beryllium-7-Konzentrationen bei sinkendem pH-Wert ansteigen.

Um Beryllium-7 in dem sich befindenden Medium zu messen, ist es notwendig eine feste, geeichte Form zu erhalten. Die gängigste Methode bei Wasser ist die Verdampfung. Feste, brennbare Medien werden verascht und gepresst. Die Verdampfung von großen Wassermengen erfordert einen hohen Energieaufwand. Um diesem Energieaufwand zu entgehen, wurden Versuche durchgeführt, die Verdampfung durch andere Vorgehensweisen zu ersetzten. Dies wurde mit dem Ionentauscher erreicht.

Um eine dauerhafte Be-7-Menge im Boden abzuschätzen und die regulierenden Faktoren dieser Konzentrationen zu erkennen, wurde ein Bodenbilanzmodell erstellt. Hierbei hat sich herausgestellt, dass sich die Beryllium-7-Konzentrationen nach ca. 16 Monaten einem Gleichgewicht nähern. Außerdem hat sich gezeigt, dass die regulierenden Faktoren, die die Schwankungen der Beryllium-7-Konzentration im Boden hervorrufen, der Input und der radioaktive Zerfall sind. Der Austrag hat nur eine geringe Auswirkung auf den Gesamtgehalt von Be-7 im Boden.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass Beryllium-7, auch in versauerten Gebieten, keinen idealen Tracer zur Untersuchung schneller Abflusskomponenten darstellt. Die Nachteile liegen in den geringen Konzentrationen nahe der Nachweisgrenze, der starken Sorptivität und dem hohen Aufwand, die konzentrierten Probenformen zu erhalten. Die Ergebnisse dieser Machbarkeitsstudie ermutigen jedoch zu weiteren Untersuchungen, Beryllium im Hinblick auf die Bestimmung von Abflusskonzentrationen und partikulärem Transport einzusetzen.

## Abstract

The objektive of this work, was to carry out a study of feasibility, to check the suitability of Beryllium-7 as a tracer, for the quantification of fast runoff components. In Order to do this, different measurements were done. Field measurements, laboratory measurements, as well as input concentration measurements in the rainfall. This work was done in cooperation of the Bundesamt für Strahlenschutz in Freiburg.

Beryllium-7 is one of the radionuclides that is produced in the stratosphere through spallation. After their formation, the radionuclids reach the earth-surface by wet and dry deposition. Be-7 has a half-life time of 53 days, and decays via gamma-ray emission. It is an element of the second group of the periodic table, and has a small ion radius. Therefore, the majority of the beryllium-7 is trapped in the upper layers of soil. However, there are many factors that influence the mobility of beryllium-7. As a result of acidification, the mobility of beryllium increases with decreasing pH-value. It has been shown in several studies, that the major part of beryllium-7 will be sorbed, while a small fraction of it will sink through the ground. Because of this process, beryllium could also be found in springs and rivers.

The catchments were chosen, having different acidification levels. The Rotenfels catchment has an area of 47 ha, and is located in the south-east of Rastatt, having a mean pH-value of 4.1. The second catchment, Huttenbach, has an area of 400 ha, and is located in the south-west of Freudenstadt, having a mean pH-value of 4.3. The third and last catchment, has an area of 9.3 ha, and is located in the east of Freiburg. The pH-value of this last catchment, Conventwald, is about 4.5.

In this study, beryllium-7 present in the rainfall was investigated from its passage through the soil, till its exit out of the spring. The first investigation was the detection of beryllium-7 in precipitation. During the period from August till November, the mean activity was about 1.21 Bq/l. After its formation via spallation, beryllium-7 gets sorbed to aerosols and dust particles. However, the aerosol size on which the beryllium-7 will be sorbed to and washed out in precipitation was not known. It could also be, that a part of beryllium-7 is not absorbed. The next point was to find out about the possible influence of the acidification level of water on the bond behaviour between beryllium and the aerosol. Based on experimental investigations, it was shown that 89% of the beryllium can be found in complexes smaller than  $0.45\mu$ m. Under acidified conditions, 6.8% of the entered beryllium is absorbed to aerosols bigger than 10 µm, and the majority can be found in complexes smaller than 0.45µm. The investigations were carried out with different sizes of sieves.

The mobility of beryllium in the upper soil zone was investigated using infiltration experiments. For this investigation, the upper 10 cm of each catchments soil were taken. As it is known from the literature, beryllium tends to be trapped in the upper soil layer under neutral and alkaline conditions. However, acidified conditions lead to an increasing mobility.

Because the sorption only appears in the upper centimetres, an investigation in the deeper zones of the soil was not necessary. It was shown, that 10% of the input-beryllium in to the soil with a pH-value of 4.36, was mobile. With an increasing pH-value from 5.86 to 6.29, only 3% of beryllium is mobile.

Beryllium-7 was analysed for each catchment, using one spring every time. The measurements were done with two different methods. The first method was to collect beryllium with an ion-exchanger. The second method consisted into vaporizing a spring water volume of 60 litres. All the measurement values were below the detection limit. In order to show dependence between the beryllium concentration and the pH-value, spot checks were taken at a fixed day. The analysis for this measurement was done with all the beryllium isotopes (Be-7, Be-9, and Be-10). These results showed that a greater amount of beryllium could be found in acidified waters.

In order to measure beryllium-7, it is necessary to bring it into a shape. The most common method with water is vaporization. Solid combustible materials will be incinerated and then pressed. A common method to accumulate beryllium-7 in water is vaporisation. Because of the high amount of energy that is needed during vaporisation, one of the aims of this work was to find other alternatives. Based on elaborate procedures with ion exchangers, a method was developed to avoid the vaporisation of water.

For a long term prediction of the concentration of beryllium-7 in the unsaturated zone on the one hand, and to recognize the regulating factors on the other hand, a soil-balance-model was developed. As a conclusion, it was shown, that beryllium reaches a balance after more or less 16 months. More than that, it has been shown, that the quantity of beryllium-7 is strongly influenced by the input via wet and dry deposition, and from the radioactive decay, whereas the output only plays a small role.

The research that was made in this study, showed that although the research areas were highly acidified, beryllium-7 is not an ideal tracer for the quantification of fast runoff components. The disadvantage are, that the measured concentrations are close to the detection limit, that the sorptivity is high, and because of the great efforts that have to be made in order to get the sample into a shape.

The results of this work are encouraging, in the sense that the research on beryllium should be continued, focusing on the prediction of runoff concentration and for the use of measuring the particular transport.

Keywords:

Beryllium-7 Beryllium-complexes in precipitation Soil-Acidification Infiltration experiments Ion-exchanger

## 1 Einleitung

Eines der wichtigsten Phänomene in der Hydrologie ist die Beziehung zwischen Niederschlag und Abfluss. Hierbei stehen insbesondere die Mechanismen der Hochwasserentstehung im Vordergrund, da Menschen immer wieder von Überschwemmungen bedroht werden. Von Seiten der angewandten Hydrologie werden immer genauere und verlässlichere Informationen über den Wasserhaushalt eines Gebietes verlangt, die sich auf Abflusskomponenten, Fließwege, Verweilzeiten sowie Herkunftsräume der Komponenten beziehen. Besonders die Techniken der Tracerhydrologie ergaben in den letzten Jahren neue Erkenntnisse in diesem Bereich. Die Grundlage für tracerhydrologische Untersuchungen stellt der Konvergenzansatz (LEIBUNDGUT, 1984) dar.

Die Kenntnis von Verweilzeiten ist in mikro- und mesoskaligen Einzugsgebieten für die Untersuchung des Wasserhaushaltes und des Stoffhaushaltes entscheidend und wurde in den letzten Jahren am IHF in einem Forschungsschwerpunkt gezielt bearbeitet. Dabei wurde insbesondere an der Integration experimentell nachgewiesener Verweilzeitparameter in die Modellierung gearbeitet. Die Zeitreihen von bisher gekannten und verwendeten Umwelttracern (Sauerstoff-18 und Deuterium), sowie von chemischen Markern für Speicher mit längeren Verweilzeiten (Tritium, Silizium) wurden in der Modellbildung berücksichtigt. Schnelle Abflusskomponenten sind schließlich ein entscheidender Faktor bei der Abschätzung des Schadstofftransportes, da Speicher- und biogeochemische Reaktionsräume des Bodens passiert werden.

Bisher fehlte es jedoch an Möglichkeiten, den Einfluss sehr schneller Fließ-Komponenten an Hand geeigneter Umwelttracer im Grundwasser und im Flusswasser direkt zu messen und zu quantifizieren. Diese Machbarkeitsstudie soll die Eignung des Isotopes <sup>7</sup>Be für die Verweilzeitbestimmung in der hydrologischen Forschung und für die angewandte Umweltwissenschaft prüfen.

## 1.1 Stand der Forschung

Das Zusammenwirken der Prozesse, die die Abflussbildung in einem Einzugsgebiet bestimmen, ist häufig unbekannt. Tracerhydrologische Ansätze leisten zusätzlich zu anderen Methoden einen wichtigen Beitrag zur Entschlüsselung der Abflussbildung in einem Einzugsgebiet. Sie liefern Informationen zu Fließwegen, Verweilzeiten und Mithilfe des Einsatzes von künstlichen Tracern kann die Abflusskomponenten. Wasserbewegung in einzelnen Herkunftsräumen direkt untersucht werden (z.B. MOSLEY, 1982; HORNBERGER ET AL., 1991). Mit natürlichen Tracern kann die Bedeutung von verschiedenen unterirdischen Komponenten bei der Abflussbildung bestimmt werden (HOOPER & SHOEMAKER, 1986; MCDONNEL, 1990). Nach MALOSZEWSKI (1994) können die Verweilzeiten mithilfe von flächenhaft natürlich eingetragenen Tracern mathematisch bestimmt werden. Hierzu zählen unter anderem O-18 und Deuterium. Danach ist es möglich, Verweilzeiten von mehreren Wochen bis Monaten zu bestimmen. Neben den stabilen Isotopen liefern natürlich eingetragene radioaktive Tracer, zu denen Tritium und Kohlenstoff-14 zählen, eine weitere Methode, Verweilzeiten von Wässern zu berechnen (MALOSZEWSKI & ZUBER, 1998).

Seit den 50er Jahren wird die Entstehung von Radionukliden untersucht, die in der Stratosphäre natürlich gebildet werden (ARNOLD & AL-SALIH, 1955; GOEL ET AL., 1955). Hierzu zählen unter anderem Beryllium-7 (Halbwertszeit 53 Tage), Natrium-22 (Halbwertszeit 2.6 Jahre), Schwefel-35 (Halbwertszeit 87 Tage) und Phosphor-32 (Halbwertszeit 14 Tage). Aus der Beobachtung der von der kosmischen Strahlung erzeugten Isotope sind Rückschlüsse auf die Geschichte einer Luftmasse möglich (MÜH ET AL., 1966; BHANDARI & RAMA, 1963). Nach dem Bildungsprozess in der Atmosphäre werden die Radionuklide an Staubpartikeln der Stratosphäre gebunden und durch Trockendeposition, der größte Teil anhand von Niederschlag, an der Erdoberfläche abgelagert. Messungen der Absolutkonzentration und der Isotopenverhältnisse an Regenwasserproben im Jahre 1965 zeigen, dass sich der Einschub stratosphärischer Luft in die Troposphäre im Einzelfall nachweisen lässt (MÜH ET AL., 1966). SILKER ET AL. (1968) gelang es anhand von Beryllium7, die Interaktionen zwischen Pazifischem und Atlantischem Ozean und die sich abspielenden Mischungsprozesse nachzuvollziehen.

Der Transport von Feinsedimenten in Flüssen, aber auch die Bodenerosion in landwirtschaftlich genutzten Gebieten wurde in den letzten Jahren vermehrt beobachtet. Die Folgen sind unter anderen Sedimentierungen von Staudämmen, Verminderung der Wasserqualität und Verschlämmung von Kanälen (KÖRNER, 2003; WALLING, 2004). Natürliche Radionuklide wie Beryllium-7, Cäsium-137 und Blei-210 liefern ein besonders brauchbares Werkzeug, um den Sedimenttransport zu verfolgen, da sie nach dem Ausregnen vom Sediment bei neutralen bis alkalischen Böden sorbiert werden. Hierzu wurden von WALLBRINK (1996) und WALLING (1999) Versuche durchgeführt, um Sedimenttransport in England und USA zu quantifizieren.

Da viele Faktoren die Sorption von Markierungsstoffen an Partikeln beeinflussen, ist es nicht unbedingt notwendig, dass Beryllium als Markierstoff für den Sedimenttransport geeignet ist. So haben VESELY ET AL. (1989) mit Messungen an tschechischen Gewässern nachgewiesen, dass die Konzentration von Beryllium im Abfluss mit abnehmendem pH-Wert im Bereich von 7 bis 4 exponentiell zunimmt. Bei der Untersuchung von Quellwasser mit einem pH-Wert von 4,4 wurde eine Berylliumkonzentration von 1 µg/l gemessen. Dabei handelt es sich um das gesamt verfügbare Beryllium, was Be-9 (stabil), Be-10 (Halbwertszeit 1.6 Mio. Jahre) Be-7 (Halbwertszeit 53 Tage) beinhaltet. VESELY ET AL. (1994) konnten nachweisen, dass die Konzentration von Beryllium in sauren Wässern die hundertfache Konzentration hat, als in Wässern mit pH-Werten zwischen 7 und 8. Eine Untersuchung zu den Verbindungen mit Beryllium ergab, dass eine Zunahme der Mobilität von Beryllium durch die Formation von BeF<sup>+</sup> (Flurkomplexen) und Fulvorsäuren-Komplexe hervorgerufen wird. Auf der anderen Seite wurde bei den Untersuchungen herausgefunden, dass die Mobilität durch Adsorption an natürlichen Feststoffen und durch das Fehlen von freien Fluorid-Ionen herabgesetzt wird.

Nach KEILEN (1977) und HEYN (1989) unterliegt Beryllium bei sinkendem pH-Wert nicht nur einer höheren Mobilität, sondern wird aufgrund der erhöhten Verwitterungsfreisetzung aus sauren Profilen 20mal mehr mit dem Abfluss ausgetragen, als in das Gebiet eingetragen. Dabei wurde auch festgestellt, dass die Sickerwässer im Ober- und Unterboden eine noch höhere Konzentration aufweisen, als die der Abflüsse. Grund dieser leicht sinkenden Mobilität mit zunehmender Tiefe ist die pH-Wert Zunahme in den unteren Bereichen der Böden an sauren Standorten. Die Untersuchungen von HEYN (1989) wurden im Südschwarzwald mit Stagnogley-, Podsol- und Braunerde-Böden durchgeführt.

## 2 Theoretische Grundlagen

## 2.1 Beryllium

Von Beryllium kommen in der Natur drei Isotope mit Halbwertszeiten größer 1 min vor. Zum einen das stabile Isotop Beryllium-9, der Betastrahler Beryllium-10 mit einer Halbwertszeit von 1.6 Millionen Jahren und der Gammastrahler Beryllium-7 mit einer Halbwertszeit von 53 Tagen. Im Folgenden wird zunächst auf die Chemie des Berylliums eingegangen, die für alle Berylliumisotope gilt, während sich die Bildung unterscheidet für die radioaktiven Isotope und das stabile Beryllium. Die Radionuklide werden in der Stratosphäre gebildet, wohingegen Beryllium-9 in Gesteinen vorkommt. Wird in der Arbeit von Gesamt-Beryllium gesprochen, so sind alle Isotope des Berylliums gemeint.

### 2.1.1 Eigenschaften

Beryllium ist mit seiner vorwiegend kovalenten Chemie ein Einzelfall in der 2. Hauptguppe. Magnesium ist dem Beryllium am ähnlichsten und besitzt ebenfalls eine leichte Tendenz zur Ausbildung von kovalenten Bindungen. Daher kann Magnesium, wie auch Beryllium als Hydroxid aus wässrigen Lösungen ausgefällt werden, während die restlichen Erdalkalielemente mäßig löslich sind. Hingegen bilden alle Erdalkalielemente, auch Beryllium, ein Kation  $M(H_2O)_4^{2+}$  aus. Be<sup>2+</sup> als kleinstes Ion weist den größten Radius des hydratisierten Ions auf. Allgemein besitzen die Elemente der 2. Hauptgruppe die kleineren Ionenradien aufgrund größerer Kernladungen als die Alkalimetalle. Die M<sup>2+</sup> Ionen sind generell härter als die isoelektrischen M<sup>+</sup> Ionen.

Be<sup>2+</sup> weist ein großes Ladungs-zu-Radius-Verhältnis auf (geschätzt, da Be<sup>2+</sup> kovalentes Bindungsverhalten besitzt), und ähnelt somit Al<sup>3+</sup>. Außerdem gleicht Beryllium Aluminium in den Normalpotentialen, dem amphoteren Verhalten, der Eigenschaft der Halogeniden als starke Lewissäuren und der hohen Schmelzpunkte der Oxide (MORTIMER, 2003). Auch mit Zink zeigt Beryllium in seinen binären Verbindungen und in der metallurgischen Chemie viele Ähnlichkeiten. Der Übergang von der festen zur flüssigen Phase findet bei Beryllium bei einer Temperatur von 1278 °C statt.

Tabelle 2.1: Physikalische Date	des Elements Beryllium	, nach COTTON ET AL.	(1990)
---------------------------------	------------------------	----------------------	--------

	Elektronen- fest-flüssig		Ionisierungs-	Ionenradius
	konfiguration [°C]		potentiale [eV]	[Å](Ladd-Radius)
Be	[He]2s <sup>2</sup>	1278	9.32	0.31



Abbildung 2.1: Wahrscheinliche Zustandsform der Elemente in Abhängigkeit vom Ionenpotential, aus VOIGT (1990)

 $Be^{2+}$  Ionen werden aufgrund des geringen Radius`, des hohen Ionisierungspotentials und der hohen Sublimationsenergie im Vergleich zur Gitter- und Hydratationsenergie nicht gebildet. Selbst in Verbindung mit stark elektronegativen Elementen wie Sauerstoff oder Fluor liegt ein kovalenter Anteil an den Bindungen vor. In BeX<sub>2</sub> Molekülen besetzen die Elektronen äquivalente Hybridorbitale. Zudem zeigt Beryllium die Tendenz, die maximale Koordination, d.h. die mindestens drei bis vierfache Koordination zu erreichen. Diese kann unter anderem auch als Lewissäure fungieren und es bilden sich Verbindungen wie BeF4<sup>2-</sup> und Be(H<sub>2</sub>O)4<sup>2+</sup> aus.

Be-Kristalle sind fast immer tetraedisch gepackt und erreichen durch diese Struktur die Koordinationszahl vier. Beispielsweise liegt BeO in der Wurzit Struktur vor, und BeS kristallisiert in der Zinkblendestruktur. Etliche Verbindungen der Erdalkalimetalle sind in Wasser nur schwer löslich (COOTON ET AL., 1990).

	OH-	<b>SO</b> <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$C_2 O_4^{2-}$	F-	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Be <sup>2+</sup>	1.6*10 <sup>-26</sup>	-	-	-	-	-
Mg <sup>2+</sup>	8.9*10 <sup>-12</sup>	-	10 <sup>-5</sup>	8.6*10 <sup>-5</sup>	8*10 <sup>-8</sup>	-
Ca <sup>2+</sup>	1.3*10 <sup>-6</sup>	2.4*10 <sup>-5</sup>	4.7*10 <sup>-9</sup>	1.3*10 <sup>-9</sup>	3.1*10 <sup>-11</sup>	7.1*10 <sup>-4</sup>

Tabelle 2.2: Löslichkeitsprodukte einiger Salze von Erdalkalimetallen, nach MORTIMER (2003)

#### 2.1.2 Verbindungen

#### 2.1.2.1 Mineral

Wichtigstes Mineral ist der Beryll, Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>. Beryllium kann durch Elektrolyse von BeCl<sub>2</sub>-Schmelze gewonnen werden. Be als Metall ist hart und spröde, wird als

Desoxidationsmittel und zur Bildung von härten Legierungen eingesetzt. Metallisches Be bildet an der Oberfläche eine Oxidschicht aus und ist daher im Vergleich zu Säuren ziemlich inert.

#### 2.1.2.2 Binäre Verbindungen

Beryllium betätigt in seinen Verbindungen mit elektronegativen Bindungspartnern praktisch ausschließlich die Oxidationsstufe +2. Man spricht auch von binären Verbindungen. Dazu gehören beispielsweise  $BeH_2$ ,  $BeF_4^{2-}$ , BeO,  $Be_3N_2$  und  $Be_2C$ .

Berylliumhydroxid entsteht durch Erhöhung des pH-Wertes in Be-Lösungen. Es hat amphotere Eigenschaften und weist bei hoher Hydroxid-Konzentration die Form  $Be[OH]_4^{2-}$ (Beryllate) auf, bei sauren Bedingungen entsteht  $Be^{2+}$  (Berylliumsalz). Berylliumhydroxid ist das einzige amphotere Hydroxid der Erdalkalimetalle (MORTIMER, 2003). Beryllium als glasige, hygroskopische Masse besitzt ungeordnete .....F<sub>2</sub>BeF<sub>2</sub>Be....-Ketten und ähnelt den restlichen Berylliumhalogeniden, die aber geordnete Ketten besitzten. BeF<sub>2</sub> ist in Wasser sehr gut löslich und weist einen Sublimationspunkt von 800°C auf. BeCl<sub>2</sub> löst sich exotherm in Wasser und schmilzt bei 405°C (HOLLEMAN ET AL., 1995)

### 2.1.3 Komplexchemie

Das Aquaion  $Be[H_2O]_4^{2+}$  tritt in stark sauren Lösungen auf weist folgenden ersten Dissoziationsschritt auf:

$$[Be(H_2O)_4]^{2+} \leftrightarrow [Be(H_2O)_3(OH)]^+ + H^+$$
Formel 1

Da die Wassermoleküle stark gebunden sind, können Be- Verbindungen nur schwer entwässert werden. Die Hydrolysegleichgewichte sind komplex und hängen von vielen Faktoren wie dem Anion, der Konzentration, der Temperatur und dem pH-Wert ab. Es können hauptsächlich vierfachkoordinierte Spezies nachgewiesen werden:  $Be_2(OH)_3^+$  und  $Be_3(OH)_3^{3+}$ . In stark alkalischen Lösungen liegt Beryllium als  $Be[OH]_4^{2-}$  vor. Weiter bildet Beryllium mit Halogenen und Sauerstoffliganden z.B. aus Ether und Ketonen Komplexe aus. Die einzigen Halogenkomplexe sind die Tetrafluoroberylliate, die sich in saueren Be-Lösungen mit hoher Fluoridkonzentration bilden (MORTIMER, 2003).

### 2.1.4 Bildung von Beryllium-7

Beryllium-7 zählt zu den kosmogenen Radionukliden. Es entsteht über den Prozess der Spallation in der Atmosphäre durch hochenergetische Protonen, die auf Stickstoff oder Sauerstoff treffen. Dabei ensteht neben Be-7 auch Be-10 oder H-3 (KELLER, 1993).

#### 2.1.4.1 Spallation

Bei der Spallation wird die kinetische Energie eines schnellen Primärteilchens auf ein Target übertragen. Durch den direkten Stoß werden ein bis zwei Nukleonen herausgeschlagen und durch die Kollision wird der Restkern stark angeregt und nuklear aufgeheizt. Dieser Übergangszustand wird, als Feuerball bezeichnet. Der überschüssigen Energie entledigt sich der Kern durch Abdampfen von weiteren, so genannten Spallationsneutronen, die Restenergie gibt er durch radioaktiven Zerfall ab (KELLER, 1983). Dieser Vorgang ist in Abbildung 2.2 zu sehen. Die Spallation darf nicht mit der Kernspaltung verwechselt werden.



Abbildung 2.2: Darstellung des Spallationsprozesses 1. Phase: schnelles Primärteilchen trifft auf Target. 2. Phase: hochangeregter Kern ("Feuerball"). 3. Phase: Zersplitterung in Trümmer und Neutronen, aus KELLER (1983)

#### 2.1.4.2 Beeinflussende Komponenten des Radionuklids

Die Produktion kosmogener Radionuklide hängt von verschiedenen Faktoren ab. Hierzu gehören zum einen die Zahl der Sonnenflecken, zum anderen das Erdmagnetfeld, das von den Sonnenwinden, ein ständig von der Sonne ausgehender Partikelstrom, beeinflusst wird.

Die Anzahl der Sonnenflecken bestimmt die Intensität des Sonnenwindes. Sie weist einen sinusförmigen Verlauf auf mit einer Periodenlänge von 11.07 Jahren. Die solare Partikelstrahlung hat normalerweise nicht genügend Energie, um an der Erdoberfläche nachgewiesen zu werden. Ihr Einfluss ist nur mittelbar, da der Strom von geladenen Partikeln ein Magnetfeld induziert, das das Magnetfeld der Erde abschwächt oder verstärkt und somit den Strom von Partikeln kosmischen Ursprungs muduliert. Eine Erhöhung des Erdmagnetfeldes führt zu einer Reduktion des kosmogenen Partikelstromes. Wie in Abbildung 2.3 zu sehen ist, verläuft die Berylliumkonzentration daher invers zum Sonnenfleckenzyklus (KELLER, 1983).



Abbildung 2.3: Monatliche Sonnenflecken und invers beeinflusste Beryllium-7-Konzentration im Zeitraum 1969-1995, aus KELLER (1983)

Das Magnetfeld der Erde lenkt die kosmischen Strahlung ab und bewirkt dadurch eine Abschirmung. Sie ist in Äquatornähe wirksamer als an den Polen und führt zum Breiteneffekt (Abbildung 2.4).

Die Kurve stellt den Mittelwert der Messungen aus Frühling, Sommer, Herbst und Winter dar. Es wird verdeutlicht, dass in Meereshöhe die Höhenstrahlungsintensität in 50 Grad nördlicher Breite etwa zehn Prozent größer ist, als am Äquator. Entsprechend erwartet man auch höhere Be.7-Konzentrationen in hohen geomagnetischen Breiten.

2.1.5 Nachweis von Be-7

Beryllium-7 hat die Eigenschaft, sich spontan, ohne äußere Einwirkung durch Elektroneneinfang, unter Abgabe von Gammastrahlung in Lithium umzuwandeln. Die charakteristische Energie, die dabei frei wird, liegt bei 477.61 keV. Die Halbwertszeit von Be-7 liegt bei 53.12 Tagen. Die bei diesem Prozess freiwerdende Energie wird in Form eines Gammaquants abgegeben.

<sup>4</sup><sup>7</sup>Be → <sup>3</sup><sup>7</sup>Li + Gammaquant

```
Formel 2
```



Abbildung 2.4: Magnetischer Breiteneffekt, nach SCHPOLSKI (1978)

#### 2.1.5.1 Germanium-Detektor

Das Bundesamt für Strahlenschutz (BfS) betreibt an seiner Dienststelle in Freiburg ein Labor für die Messung von Radioaktivität in Umweltproben. Hierzu werden insbesondere Low-Level-HPGe-Detektoren (<u>High-Purity-Germanium</u>) verwendet. Diese befinden sich in Bleikammer zur Abschirmung der äußeren Strahlung und damit zur Verbesserung der Nachweisgrenze.

Der HPGe-Detektor besteht im Wesentlichen aus einem hochreinen Ge-Einkristall. Wird an diesen eine Hochspannung angelegt, so entsteht durch den Abfluss der Ladungsträger zu den jeweiligen Elektroden ein Volumen, das frei von beweglichen Ladungsträgern ist ("intrinsic volume"). Zur Verminderung des thermischen Rauschens, das durch Elektronenanregung zu einem ständigen fließenden "Leckstrom" führen würde, muss der Detektor zur Messung auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff gekühlt werden (-195.79 °C).



Abbildung 2.5: HPGe-Detektor am Bundesamt für Strahlenschutz (BfS) in Freiburg

In einem so genannten  $\gamma$ -Spektrum wird die Energie (X-Achse) gegen die Impulse pro Kanal (Y-Achse) aufgetragen (Abbildung 2.6). Die Aktivität von Beryllium-7 wird über die Fläche des Photonenpeaks bei 577 keV bestimmt. Das Gammaspektrometer wird mit einem Standard kalibriert. Dieser hat eine bekannte Beryllium-7-Aktivität in einer definierten Geometrie. Mit Hilfe der bekannten Aktivität des Standards, lassen sich dann die spezifischen Aktivitäten der Proben berechnen. Die Nachweisgrenze für die Beryllium-7-Aktivitäten bei dem verwendeten Verfahren liegt bei 0.005 Bq/l.



Abbildung 2.6: Spektrum bei der Gammaspektormetrie gemessen beim Bundesamt für Strahlenschutz

### 2.1.5.2 Toxizität und Kanzerogenität von Beryllium

Zahlreiche Berylliumverbindungen haben bei Menschen und Tieren eine ausgeprägte toxische Wirkung. Nach ZORN (1998) kann angenommen werden, dass allen Berylliumverbindungen eine solche Wirkung zukommt. Beryllium und seine Verbindungen werden überwiegend in Form von Stäuben oder Dämpfen über die Atemwege aufgenommen. Die Lunge kann als primäres Zielorgan neben den Lymphknoten, den Knochen, der Leber und den Nieren angesehen werden. Je höher die Wasserlöslichkeit der Berylliumverbindung, umso schneller erfolgt eine relativ gleichmäßige Verteilung im Organismus. Bei weniger löslichen Berylliumverbindungen verbleibt ein besonders hoher Anteil (70-99%) in der Lunge. Erhöhte Todesraten durch Lungenkrebs wurden in verschiedenen Studien unter Arbeitern in Berylliumproduktionswerken ermittelt (MANCUSO, 1970).

### 2.1.6 Atomadsorptions-Spektrometrie

Die Gesamt-Berylliummessungen wurden mit einem Perkin-Elmer Atomabsorptions-Spektrometer Analyst 600 mit Graphitrohrtechnik gemessen. Die Standardisierung erfolgte über ein Meßbereich von 0-1,0  $\mu$ g/l. Als Modifierer wurde Mg(NO3)2 verwendet. (nach TRÜBI, mündliche Mitteilung, Nov. 2005).

## 2.2 Böden

Da die Böden in den vorgenommenen Versuchen eine nicht zu vernachlässigende Rolle hinsichtlich ihrer Funktion als Austauscher (chemisch) spielen, soll im Folgenden näher darauf eingegangen werden.

### 2.2.1 Kationensorption

Ein verbreiteter und seit langem bekannter Typ der Sorption in Böden ist die Adsorption von Kationen an negativ geladenen Bodenbestandteilen durch elektrostatische Bindung. Diese Sorption ist stets mit der Desorption einer äquivalenten Menge anderer Kationen verbunden, die in die Bodenlösung übertreten. Die Kationen sind also gegeneinander austauschbar. Man spricht daher von Kationenaustausch und Kationenaustauschern (SCHEFFER & SCHACHT-SCHABEL, 2002). Dieser ist in Abbildung 2.7 dargestellt.



Abbildung 2.7: Kationenaustausch von Ca<sup>2+</sup> und K<sup>+</sup> durch Al<sup>3+</sup>, nach SCHEFFER & SCHACHT-SCHABEL (2002)

In diesem Beispiel werden  $Ca^{2+}$  und K<sup>+</sup>-Ionen gegen Al<sup>3+</sup>-Ionen ausgetauscht (desorbiert) und gehen in die Bodenlösung über.  $Ca^{2+}$ , K<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup> und andere Kationen sind also austauschbare Kationen. Die austauschbaren Kationen bilden den Kationenbelag der Böden, ihre Summe die Kationenaustauschkapazität (KAK, ausgedrückt in mval kg<sup>-1</sup> oder cmol<sub>c</sub>\*

kg<sup>-1</sup>). Sie ist der Summe aus permanenter und variabler negativer Ladung äquivalent, weil die Kationen zum Ausgleich der Ladung sorbiert werden. Da die variable negative Ladung mit steigendem pH-Wert steigt, steigt auch die KAK, bzw. bei sinkendem pH-Wert sinkt, sinkt auch die KAK. (Dies ist bei der Bestimmung der KAK zu beachten; sie bezieht sich jeweils nur auf den pH-Wert und die Zusammensetzung der zu ihrer Bestimmung angewandten Lösung.)

(SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 2002).

#### 2.2.2 Kationenaustauschgleichgewichte

Im Zustand des Gleichgewichts ist die Zusammensetzung des Kationenbelags nach bestimmten Regeln mit der Gleichgewichtslösung verknüpft. Für ein einzelnes Kation gilt, dass sein Anteil am Kationenbelag mit dessen Konzentration in der Gleichgewichtslösung ansteigt. Der Gesamteintausch nähert sich asymptotisch einem Endwert, der gleich der KAK ist. In Böden konkurrieren die verschiedenen Kationen miteinander um die Austauscherplätze. Ihre Konkurrenzfähigkeit ist je nach ihren Eigenschaften und nach der Art der Austauscher sehr unterschiedlich (siehe Kapitel 2.2.3). Dies bewirkt, dass der Anteil eines Kations am Kationenbelag nicht nur von seinem Anteil in der Gleichgewichtslösung, sondern auch von der Konkurrenzfähigkeit gegenüber anderen Kationen bestimmt wird. Daher unterscheiden sich die Anteile der einzelnen Kationen im Kationenbelag von denen in der Gleichgewichtslösung (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 2002).

### 2.2.3 Wertigkeits-, Hydratations- und Sterischer Effekt

Die Bindungsstärke, mit denen die Ionen an die Austauscher gebunden werden, hängt von verschiedenen Faktoren ab. Man unterscheidet prinzipiell 3 Effekte, welche die Bindungsstärke austauschbarer Ionen beeinflussen. Zu den 3 Effekten kann man als vierten Effekt auch noch den Konzentrationseffekt dazuzählen:

- Wertigkeitseffekt
- Hydratationseffekt
- Sterischer Effekt
- Konzentrationseffekt

#### 2.2.3.1 Wertigkeitseffekt

Sind die Nährionen unterschiedlich geladen, bestehen Wertigkeitsunterschiede. Zu den einwertigen Ionen gehören unter anderem K<sup>+</sup> (Kalium), Na<sup>+</sup> (Natrium) und H<sup>+</sup> (Wasserstoff), sowie zweiwertige Ionen wie Mg<sup>++</sup> (Magnesium), Ca<sup>++</sup> (Calcium) und Be<sup>++</sup> (Beryllium), und auch dreiwertigen Ionen wie beispielsweise Al<sup>+++</sup> (Aluminium). In Abbildung 2.8 sind die Größenverhältnisse der Ionen untereinander dargestellt.





Die Bindungsstärke austauschbarer Ionen ist zur Ionenladung proportional. Das bedeutet, dass mehrwertige Ionen stärker gebunden werden, als einwertige Ionen. Ihre Bindung hängt neben der Ionenladung auch von der Größe der Ionen ab. Das bedeutet, dass die Atome des periodischen Systems nach ihrer Neigung mehr oder weniger sorptiv geordnet werden können. Diese Ordnung wurde erstmals von Hofmeister durchgeführt und nennt sich deshalb Hofmeistersche Ionenreihe oder auch Lyotrophe Reihe. Sie ist in Abbildung 2.9 für die wichtigsten Nährionen der Kationen und Beryllium im Boden aufgeführt.

# $Li^{+} < Na^{+} < K^{+} < NH_{4}^{+} < Rb^{+} < Cs^{+} < Be^{2+} < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+} < Ra^{2+}$

#### Abbildung 2.9: Lyotrope Reihe, verändert nach SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL (2002)

### 2.2.3.2 Hydratationseffekt

Aufgrund ihrer positiven Ladung an der Oberfläche ziehen die Ionen die polaren Wassermoleküle an, sie sind deshalb von einer Hydrathülle umgeben (= Hydratation). Die Größe dieser Hydrathülle bestimmt die effektive Größe eines Ions. Sie ist abhängig von der Ladungsdichte an der Oberfläche eines "nackten" Ions. Je geringer der Durchmesser eines Ions, desto geringer ist die Oberfläche, auf die sich die Ladung verteilen muss. Dies bewirkt eine starke Oberflächenladung kleiner Ionen, eine starke Anziehungskraft für Wassermoleküle, also die Bindung einer dicken Hydrathülle. In Abbildung 2.10 soll dies anhand der einwertigen Ionen (Alkalimetalle der ersten Hauptgruppe des Periodensystems) verdeutlicht werden.

Je geringer die Hydrathülle ist, desto kleiner ist der Gesamtdurchmesser gleichwertiger Ionen. Sie werden näher an den Austauscher herangezogen und somit wird die Bindung fester. Aus diesem Grund ist radioaktives Cäsium, das bei spektakulären Reaktorunfällen (z.B. Tschernobyl 1987) großflächig deponiert wurde, im Boden relativ fest gebunden, und geht daher nur langsam in die menschliche Nahrungskette über. Im Gegensatz dazu wird das nur schwach gebundene Natrium größtenteils ausgewaschen und reichert sich in den Meeren an (Meersalz).



Dicke der Hydrathülle

Abbildung 2.10: Hydratationseffekt am Beispiel der einwertigen Ionen, nach http://robinie.forst.uni-freiburg.de/, 2005

### 2.2.3.3 Sterischer Effekt

Unter sterischen Effekten versteht man, wenn Ionen aus räumlichen Gründen besonders gut in molekulare Strukturen der Austauscher hineinpassen und sich deshalb der negativen Ladung stark annähern können. Aus diesem Grund wird zum Beispiel K<sup>+</sup> (Kalium) von einigen Tonmineralen sehr stark gebunden. So kann es durchaus der Fall sein, dass der sterische Effekt stärker wirkt als der Wertigkeitseffekt, da zweiwertige durch einwertige Ionen verdrängt werden, wie in Abbildung 2.11 zu sehen ist.



Abbildung 2.11: Der Sterische Effekt hebt den Wertigkeitseffekt auf (grün Ca<sup>++</sup>, blau Mg<sup>++</sup>, rot Na<sup>+</sup>, orange K<sup>+</sup>), nach http://robinie.forst.uni-freiburg.de/, 2005

#### 2.2.3.4 Konzentrationseffekt

Je höher eine Konzentration eines Ions in einer Lösung ist, desto größer wird auch seine Eintauschstärke. Mit steigendem Angebot eines Ions in der Bodenlösung wird sein Anteil am Ionen-Belag unter Austausch äquivalenter Mengen bereits absorbierter Ionen erhöht. Das bedeutet, dass bei sehr hohen Angeboten eines Ions die eben erwähnten Effekte außer Kraft gesetzt werden können, und z.B. niederwertigere Ionen durchaus höherwertige ersetzen können (z. B.  $2K^+$   $1Ca^{++}$ ). Diese Eigenschaft wird bei Laborversuchen zur Bestimmung des Kationenbelags verwendet. Der Boden wird mit einer hochkonzentrierten Lösung mit Gegen-Ionen (z.B.  $NH_4^+$ ). Diese tauschen die adsorbierten Ionen an den Austauschern aus und geben sie frei.

### 2.2.4 Huminstoffe

Huminstoffe werden aus beim Abbau toter organischer Substanz synthetisiert (humifiziert). Es handelt sich um stark umgewandelte, zum Teil hochmolekulare Substanzen ohne makroskopisch erkennbare Gewebestrukturen. Huminstoffe können, wie in Abbildung 2.12 zu

sehen ist, in Fulvorsäuren, Huminsäuren und Humine untergliedert werden (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 2002).



Abbildung 2.12: Schema der Unterteilung von Huminstoffen, nach SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL (2002)

negative Ladung Huminstoffe verdanken ihre und damit ihre Fähigkeit zur Kationenadsorption der Dissoziation von Protonen an Carboxyl- (COOH  $\leftrightarrow$  -COO<sup>-</sup> + H<sup>+</sup>), penolischen OH<sup>-</sup>, Enol- und anderen alkoholischen Gruppen. Diese Ladung ist ausschließlich variabler Natur und stets negativ. Die Säurestärke der funktionellen Gruppen lässt sich aus Titrationskurven ableiten. Bei der Huminsäure treten stärker saure funktionelle Gruppen bei ca. pH 3-4 auf und schwach saure zwischen pH 5 und 6.5: beide werden COOH-Gruppen zugeschrieben. Phenolische OH- Gruppen sind dagegen sehr schwach sauer und werden erst oberhalb pH 7-8 neutralisiert. Im gängigen pH- Bereich der Böden sind daher die COOH-Gruppen am stärksten an der Landnutzungsentwicklung der organischen Substanz beteiligt. Bei pH-7 liegt die negative Ladung von Huminsäuren meist in einem Bereich von 1.8-3 mmol/g und ist damit deutlich höher, als die der Tonminerale. Noch höher ist sie bei isolierten Huminstofffraktionen; sie liegt bei Fulvorsäuren (7-14 mmol<sub>c</sub>/kg) meist höher als bei Huminsäuren (5-8 mmol<sub>c</sub>/g). Die Anzahl funktioneller Gruppen, die bei gegebenem pH-Wert Bindungsplätze bereitstellen, hängt vom Kation ab, mit dem sie gemessen wird. Sie ist höher bei solchen Kationen, mit denen die Huminstoffe Komplexe bilden. (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 2002).

#### 2.2.4.1 Kationensorption an Huminstoffen

Die negative Ladung, die durch Abdissoziation von  $H^+$  an Huminstoffen mit steigendem pH-Wert zunehmend entsteht, wird durch austauschbare Kationen aus der Bodenlösung abgesättigt. Unter ihnen werden Na<sup>+</sup> und K<sup>+</sup> nur sehr schwach gebunden, deutlich stärker Ca<sup>2+</sup> und Mg<sup>2+</sup> (Be<sup>2+</sup>) und extrem stark Al<sup>3+</sup> und Fe<sup>3+</sup>. Diese Unterschiede sind ausgeprägter als bei den Tonmineralen mit permanenter Ladung. So sorbiert z.B. eine Huminsäure bei pH-7 aus einer 0.01 M Ca<sup>2+</sup>-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>- Mischlösung mit einem Ca/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>- Verhältnis von 0.1 die 20-fache Menge an Ca<sup>2+</sup> gegenüber NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Diese starke Bevorzugung kommt nach SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL (2002) vermutlich dadurch zustande, dass die höherwertigen Kationen, zusätzlich zur elektrostatischen Bindung, kovalente Bindungen mit benachbarten OH Gruppen eingehen, d.h. metallorganische Komplexe bilden.

### 2.2.5 Gelöste Metallorganische Komplexe

Die Bindung der Metalle an die organischen Komplexbildner findet durch funktionelle Gruppen statt, die stark pH-abhängig sind. Hierbei handelt es sich vor allem um Carboxyl- (-COOH), Carbonyl- (=CO), phenolische Hydroxyl- (Aromat-OH), Methoxyl- (-OCH<sub>3</sub>), Amino- (-NH<sub>2</sub>), Amino- (=NH) und Sulfhydryl- (-SH)-Gruppen. Die Bindung zwischen Metallen und organischen Liganden kann dabei durch elektrostatische Kräfte zwischen positiv geladenen Metallionen und negativ geladenen funktionellen Gruppen und auch durch kovalente Bindungen mit gemeinsamen Elektronenpaaren zwischen Metall und O- oder N-Atomen der funktionellen Gruppen und auch durch beide Bindungsarten gleichzeitig erfolgen. Die Bindung der Metalle an die Organischen Liganden erfolgt bei COOH-Gruppen und z.T. auch bei phenolischen OH-Gruppen unter Abgabe von Protonen. Wird das Metall durch zwei oder mehrere funktionelle Gruppen der Komplexbildner unter Bildung von 5- oder 6gliedrigen Ringen eingeschlossen, dann entstehen Komplexe sehr hoher Stabilität, die als Chelate bezeichnet werden. In wasserlöslicher Form werden diese Chelate mit dem Sickerwasser im Boden abwärts transportiert (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 2002).

## 2.3 Beryllium-7 im Niederschlag und der Luft

Das Be-7 wird überwiegend in der Stratosphäre gebildet und gelangt über Nass- und Trockendeposition auf die Erdoberfläche. Dabei liegt das Verhältnis von Beryllium im Niederschlag zur Trockendeposition bei 100:10 (20).

Die Beryllium-7-Aktivitätskonzentration in der bodennahen Luft wird vom Bundesamt für Strahlenschutz in Freiburg kontinuierlich an Filterproben von der Messstation auf dem Schauinsland gemessen. Bei diesem Verfahren wird Luft mit einem Durchsatz von 500 m<sup>3</sup>/h über ein Großflächenfilter gesaugt und dabei die Staubpartikel auf dem Filter abgeschieden. Anschließend wird der Luftfilter gammaspektrometrisch gemessen.

Der Verlauf der Monatsmittelwerte von Beryllium-7 in den Jahren 1994-2004, ist in Abbildung 2.13 dargestellt. Die erhöhte Berylliumkonzentration im Spätsommer lässt sich durch konvektive Zirkulationen erklären. Hierdurch findet vermehrt ein Austausch zwischen Stratosphäre und Troposphäre statt.



Abbildung 2.13: Verlauf der Beryllium-7-Konzentration von 1994 bis 2004 in Luft gemessen an der Station Schauinsland (oben) und die gemittelten Monatswerte der Jahre 1994-2004 (unten), Daten des BfS (2005)

#### 2.3.1 Staub in der Atmosphäre

Unter Staub versteht man die in der Atmosphäre verteilten festen Teilchen. Die in der Luft vorhandenen Staubpartikel weisen eine sehr breit gefächerte Korngrößenverteilung auf. Die Bandbreite der Teilchengröße reicht von kleinsten Teilchen, die nur aus wenigen Molekülen bestehen, bis hin zu Teilchen von über 100 µm Durchmesser. Die Korngrößenverteilung der Staubpartikel in der Atmosphäre ist als Gleichgewichtsprozess zu verstehen.

Die Staubpartikel haben generell keine einheitliche chemische Zusammensetzung. Aufgrund unterschiedlichen Aerosolbildungsprozesse ist diese außerdem abhängig vom der Partikelgrößenbereich. In der gröberen Staubfraktion haben mineralische Bestandteile (Erdkrustenmaterial) einen wesentlichen Anteil, während im Feinstaub Sulfat, Nitrat und Ammonium dominieren (VDI-Richtlinie, 1999). Teilchen größer als 30 µm sind als gröbere Niederschlagspartikel anzusehen, die etwa 5-10% der Gesamtmasse aller in der Außenluft vorhandenen Partikel ausmachen (VDI-Richtlinie, 1999). Kleine Teilchen bis 1 µm schweben ohne erkennbare Sedimentationsgeschwindigkeit in der Atmosphäre. Die Verweilzeit für diese kleinen Staubpartikel wird mit 4 bis 10 Tagen angegeben (Immissionsbericht Hessen, 1996). Kondensationsprozesse bei der Wolkenbildung, Auswaschen durch Regen und die Bildung größerer Partikel durch Koagulation begrenzen die Verweilzeit dieser kleinen Partikel. Wegen der Verweilzeit von bis zu 10 Tagen in der Atmosphäre ist bei Feinstaub Ferntransport möglich. Staubpartikel unter 10 µm Durchmesser haben eine vernachlässigbare Sedimentationsgeschwindigkeit und verhalten sich daher in der Atmosphäre weitgehend wie Gase. Mit wachsendem Teilchendurchmesser steigt die Sedimentationsgeschwindigkeit an und im Gegenzug sinkt die Verweilzeit in der Luft; die trockene Deposition ist für das Entfernen dieser größeren Teilchen aus der Atmosphäre wichtig.

Die Teilchen stammen aus natürlichen und anthropogenen Quellen, die man in sekundäre und primäre Quellen unterteilt. Zu den primären natürlichen Quellen zählen Seesalzaerosole, Bodenerosion, Vulkanismus, Biomassenverbrennung (Waldbrände und biogene Quellen wie Viren, Bakterien und Pilze). Unter sekundären natürlichen Quellen versteht man chemische und physikalische Vorgänge in der Atmosphäre, die zur Entstehung von Partikeln führen. Für die Beurteilung regionaler und lokaler Staubbelastungen spielen anthropogene primäre Quellen eine entscheidende Rolle. Hierzu gehören Industrieprozesse, unvollständige Verbrennung im Straßenverkehr, Reifenabrieb, Aufwirbelungen, Flugaschepartikel aus Kraftwerken. Sekundär anthropogen gebildete Partikel anstehen durch chemische und physikalische Reaktionen anthropogener Vorläufersubstanzen wie SO<sub>2</sub>, NO<sub>X</sub>, VOC und NH<sub>3</sub>, deren Quellen hauptsächlich in Industrie, Verkehr und Landwirtschaft zu suchen sind (Bundesumweltamt, 1999).

#### 2.3.2 Berylliumanlagerung an Aerosole

Die Berylliumkerne lagern sich unmittelbar nach dem Spallationsprozess an Aerosole und Staubpartikel in der Luft an. Zusammen mit den Aerosolen gelangen die Be-Kerne durch großräumige Luftmassenbewegungen in die untere Troposphäre. In der Wetterzone (bis 12 km) werden sie durch Wolkentropfen ausgewaschen oder durch Regentropfen (Schnee-, Eiskristalle) ausgeregnet und kommen als Teil des Niederschlags auf die Erdoberfläche. Die Trockendeposition, das direkte Ausfällen der Aerosole aus der Atmosphäre, spielt nur eine geringe Rolle, und liegt zwischen 10-20% (LUDER, 2001). Da in jeder Höhe ein Überangebot an Aerosolen herrscht, an die sich die Berylliumisotope anlagern können, spielt die Aerosolkonzentration für die Be-7-Konzentration in der Luft eine unwesentliche Rolle. Effektiv nimmt die Be-7-Konzentration in der Luft mit zunehmender Höhe nach LUDER (2001) zu. Unter Annahme von Austauschmechanismen der Atmosphärenluft wurden von

Luder mithilfe von Modellrechnungen die Verweilzeiten von Beryllium in der Stratosphäre und Troposphäre berechnet. Er erhielt eine Verweilzeit in der Stratosphäre von 1.4 Jahren. Die Verweilzeit in der Troposphäre hängt nach LUDER (2001) stark vom Wettergeschehen ab und ist wesentlich kürzer. Sie schwankt zwischen 10 und 30 Tagen.

## 2.3.3 Konzentrationsschwankungen in einzelnen Regenfällen

Die Be-7 Konzentrationen innerhalb eines Gewitters schwanken sehr stark. Die Schwankungen der Einzelniederschläge sind aber nicht wesentlich größer als die der Monatsproben. Die Konzentrationen während eines Gewitters können deutlich höher, als der mittlere Monatswert sein, <sup>7</sup>Be: 200-500% und <sup>10</sup>Be 400-500%. Tendenziell nehmen die Konzentrationen im Verlauf einer Niederschlagsperiode ab. Dies deutet auf einen Auswascheffekt hin: nach einer gewissen Zeit ist die Atmosphäre "sauber gewaschen", es sind praktisch keine Be-7 Atome mehr in der Luft. Dies ist natürlich nur bei sehr stabilen Wetterverhältnissen der Fall. Normalerweise ziehen aber Nordwestfronten mit relativ großer Geschwindigkeit über Süddeutschland und führen immer neue und damit noch nicht ausgewaschene Luft nach (LUDER, 2001).

## 2.4 Beryllium-Gesamt in Gesteinen und Böden

In Mineralen steigen die Be-Gehalte von 0.2 bis auf 20-50 ppm in der Folge: Quarz < Olivin < Augit < Orthoglas < Hornblende < Biotit < Plagioglas < Muskovit. In Gesteinen steigen die Gehalte von den basischen (Peridolite 0.2 ppm) zu den sauren an (Granit 2-4 ppm). Alkaligesteine haben im Allgemeinen höhere Be-Konzentrationen als Ca- reiche Gesteine.

In Sedimenten bzw. Böden findet man die höchsten Be-Konzentrationen in Bauxiten (bis 180 ppm) sowie in Fe- und Mn- Konkretionen. Tone, Tonschiefer und Sandsteine liegen bei 1-2 ppm. Da die Minerale Beryll, Chrysoberyll und Phenacit sehr verwitterungsresistent sind, müssen Muskovit und Plagioglas Hauptlieferanten von Be in den Verwitterungslösungen sein (KEILEN ET AL., 1977).
## 3 Die Untersuchungsgebiete

Die Einzugsgebiete Rotenfels, Kleine Kinzig und Conventwald, sind Forschungsteile der Forstlichen Versuchs- und Forschungsanstalt Baden-Württemberg (FVA). Aufgrund der starken Versauerungsgrades eignen sie sich für Untersuchungen bezüglich Beryllium-7. Die Einzugsgebiete sind in den Abbildungen A5-A7 dargestellt.

#### 3.1 Bodenentwicklung in den Einzugsgebieten

In der Umgebung Freiburgs sind häufigsten Silikatgesteine, auf denen sich die Böden der Silikatserie entwickeln: Granit, Gneis und Bundsandstein. Alle diese Gesteine enthalten Silikate, die man als Salze der Ortho-Kieselsäure auffassen kann. Da die Si-O-Si Bindung seht stabil ist, sind Silikate äußerst schwer löslich. Die Lösungsverwitterung der Silikate läuft daher um Größenordnungen langsamer ab, als die der Carbonate, so dass im gemäßigt humiden Bereich keine Lösungsgleichgewichte erreicht werden, d.h. die Reaktionsprodukte sind mit dem Sickerwasser längst abgeführt, bevor die Reaktion der Silikatlösung ihr Gleichgewicht erreicht.

#### **3.2** Lage



Abbildung 3.1: Lage der drei Einzugsgebiete in Baden-Württemberg, verändert nach WaBoA (2004)

Das Untersuchungsgebiet Rotenfels befindet sich 13 km südöstlich von Rastatt (TK 7116) im Vorgebirge des Nördlichen Schwarzwaldes zwischen Murg und Elz. Auf einer Fläche von 47 ha umfasst es den Höhenbereich von 520 bis 760 m ü. NN und ist im submontanen Höhenbereich anzuordnen. Der Hang der Untersuchungsfläche ist nord- bis nordostexponiert mit einer konkaven Neigung von ca. 35%. Das Gebiet drainiert über ein einzelnes Fließgewässer, den Michelbach, nach Nordwesten und mündet nach ca. 8 km in die Murg.

Das Untersuchungsgebiet Huttenbach befindet sich 4 km südwestlich von Freudenstadt (TK 7516) im Mittleren Schwarzwald auf montaner Höhenstufe. Auf einer Fläche von 400 ha umfasst es den Höhenbereich von 630 bis 840 m ü. NN. Der Hang der Untersuchungsfläche ist west- bis südwestexponiert und sehr steil bei einer mittleren Steigung von 35%. Das Gebiet drainiert über ein einzelnes Fließgewässer, den Huttenbach, nach Süden und mündet dort in den Stausee der Kleinen Kinzig.

Das Untersuchungsgebiet Conventwald befindet sich 18 km östlich von Freiburg i. Br. (TK 7913) am Westabfall des Mittleren Schwarzwaldes zwischen submontaner und montaner Höhenstufe. Auf einer Fläche von 9.3 ha umfasst es den Höhenbereich von 710 bis 860 m ü. NN. Die Hänge des Einzugsgebietes sind südost- bis südexponiert und weisen eine mittlere Hangneigung von ca. 27% auf. Das Gebiet drainiert über ein einzelnes Fließgewässer nach Südosten zum Eschbach.

## **3.3 Vegetation**

Das Einzugsgebiet Conventwald umfasst den östlichen Teil eines 17 ha großen Bannwaldgebietes. Wie das Gebiet Huttenbach ist es fast vollständig mit einem Mischbestand aus Buchen (5%), Tannen (5%) und Fichten (90%) bedeckt. Im Gegensatz dazu findet sich im Gebiet Rotenfels ein Mischwald mit Buchen, Tannen und Eichen. In den Einzugsgebieten Huttenbach und Rotenfels wachsen unter den Bäumen in dichten Beständen Heidelbeersträucher. Ein sehr kleiner, von Bäumen unbewachsener Teil, wurde durch den Sturm "Lothar" im Winter 1999/2000 verursacht, wobei in diesem Teil des Gebietes Rotenfels vermehrt Gräser und Heidelbeeren wachsen.

Die Bestimmung erfolgte photooptisch mittels 1:5000 IR-Luftbildern. (Daten der Forstlichen Versuchsanstalt Baden-Württemberg, 1969).

# 3.4 Böden

Tabelle 3.1: Übersicht über die Böden und das	Gestein in den	Einzugsgebieten	Conventwald,	Huttenbach
und Rotenfels				

	Böden	Durchschnittl. Tiefe bis	Gestein
		anstehend. Gestein [m]	
Conventwald	Braunerde	100-180	Grundgebirge
Huttenbach	Pseudogley, Brauerde	80-140	Bundsandstein,
	(Stauwasserpseudogley)		Grundgebirge
Rotenfels	Podsol	20-80	Bundsandstein
			Grundgebierge

# 3.4.1 Profilbeschreibungen

# 3.4.1.1 Rotenfels

+12-8 cm L	Nadelstreu, Blattstreu, lagig, unten kompakt
+8-4 cm Of	Wurzelfilz, Nadelstreu, lagig, verpilzt, Übergang zum nächsten Horizont gerade
+4-0 cm Oh	schwärzlich grau (2.5YR2.5.0), sehr stark durchwurzelt, Kohärentgefüge, schwach verfestigt, Übergang zum nächsten Horizont gerade, sehr deutlich
0-30 cm Ahe	dunkel rötlichgrau (2.5YR4.2); Schwach lehmiger Sand, stark steinig; Skelettgehalt 35%; Kohärentgefüge, schwach verfestigt; mittlerer Anteil sichtbarer Poren; geschätzte Trockenraumdichte: 1.20 g/cm <sup>3</sup> ; (mittel) humos; mittel durchwurzelt; Übergang zum nächsten Horizont gerade, mittel deutlich
30-48 cm Bhs	sehr dunkel rotgrau (2.5YR3.4); Schwach lehmiger Sand, sehr stark steinig; Skelettgehalt 70%; Kohärentgefüge, mittel verfestigt; geringer Anteil sichtbarer Poren; geschätzte Trockenraumdichte: 1.40 g/cm <sup>3</sup> ; sehr schwach humos; sehr schwach durchwurzelt; Übergang zum nächsten Horizont gerade, sehr deutlich
48-50 cm Bbh	schwärzlich rötlichgrau (2.5YR2.5.2); Schwach lehmiger Sand, stark steinig; Skelettgehalt 30%; Kohärentgefüge, schwach verfestigt; geringer Anteil sichtbarer Poren; geschätzte Trockenraumdichte: 1.30 g/cm <sup>3</sup> ; stark humos; sehr stark durchwurzelt; schmales Band, eventuell die Abgrenzung zweier Fließerden, oder eine Vorstufe zum Bändchen (Stau) Podsol; Übergang zum nächsten Horizont gerade, sehr deutlich.
50-92 cm Bs	dunkel graubraun (5YR4.4); Schwach lehmiger Sand, sehr stark steinig; Skelettgehalt 60%; Kohärentgefüge, mittel verfestigt; geringer Anteil

sichtbarer Poren; geschätzte Trockenraumdichte: 1.50 g/cm<sup>3</sup>; nur stellenweise humos; keine Wurzeln; stark verfestigte Bereiche mit weniger verfestigten Bereichen durchmischt.

#### 3.4.1.2 Huttenbach

+8-7 cm L Nadelstreu, locker, sperrig

- +7-3 cm Of Nadelstreu, mürbe, schichtig, nach unten zunehmend plattig und kompakt, Übergang zum nächsten Horizont gerade
- +3-0 cm Oh sehr stark durchwurzelt, Übergang zum nächsten Horizont gerade, deutlich
- 0-30 cm Ah schwärzlich bräunlichgrau (5YR2.5.1); stark sandiger Lehm, sehr schwach steinig; Skelettgehalt 4%; Kohärent- bis Krümelgefüge, mittel (5-20 mm), Lagerungsart offen bis sperrig, undeutlich ausgeprägt; geringer Anteil sichtbarer Poren; geschätzte Trockenraumdichte: 0.90 g/cm<sup>3</sup>; stark humos; stark durchwurzelt; Übergang zum nächsten Horizont zungenförmig, sehr deutlich.
- 30-35 cm Bv sehr dunkel rotbraun (2.5YR3.6); stark sandiger Lehm, mittel steinig; Skelettgehalt. 25%; Kohärent- bis Subpolyedergefüge, fein (2-5 mm, undeutlich ausgeprägt; mittlerer Anteil sichtbarer Poren; geschätzte Trockenraumdichte: 1.10 g/cm<sup>3</sup>; nur stellenweise humos; schwach durchwurzelt; Übergang zum nächsten Horizont gerade, mittel deutlich
- 30-60 cm SwBv sehr dunkel rotgrau (2.5YR3.4); ockerfarbene Eisenverbindungen, Flächenanteil < 5%, Flecken, sehr klein und dunkelbraune bis schwarze Eisen-/Manganverbindungen, Flächenanteil < 5%, weiche Konkretionen, sehr klein; stark lehmiger Sand, mittel steinig; Skelettgehalt 25%; Kohärentgefüge, schwach verfestigt; geringer Anteil sichtbarer Poren; geschätzte Trockenraumdichte: 1.30 g/cm<sup>3</sup>; sehr schwach durchwurzelt; Übergang zum nächsten Horizont gerade, mittel deutlich
- 60-80 cm IISd hell-rostfarbene Eisenverbindungen, Flächenanteil 10-30%, Flecken, mittelgroß und weiche Konkretionen; lehmiger Ton, stark steinig; Skelettgehalt 35%; Kohärentgefüge, mittel verfestigt; geschätzte Trockenraumdichte: 1.50 g/cm<sup>3</sup>; keine Wurzeln; Steine mit Fe- und Mn Krusten überzogen.

#### 3.4.1.3 Conventwald

+4-2 cm Of	Nadelstreu, Übergang zum nächsten Horizont wellig, sehr deutlich
+2-1 cm L	Nadelstreu, mit einzelnen Buchenblättern, sperrig, locker
+1-0 cm Oh	Übergang zum nächsten Horizont wellig, sehr deutlich
0-10 cm OhAh	schwärzlich grau (10YR2.1); schluffig-sandiger Lehm, mittel grusig,
	schwach steinig; Skelettgehalt 30%; Krümelgefüge, sehr fein (< 2 mm),

Lagerungsart offen bis sperrig, deutlich ausgeprägt; hoher Anteil sichtbarer Poren; geschätzte Trockenraumdichte: 0.60 g/cm<sup>3</sup>; sehr stark humos; sehr stark durchwurzelt; äußerst stark humos, in Deckfolge eingemischtes Oh-Material; Übergang zum nächsten Horizont gerade, deutlich

- 10-30 cm Ah schwärzlich grau (10YR2.1); schwach sandiger Lehm, stark grusig, schwach steinig; Skelettgehalt 40%; Krümelgefüge, sehr fein (< 2 mm), Lagerungsart offen bis sperrig, deutlich ausgeprägt; hoher Anteil sichtbarer Poren; geschätzte Trockenraumdichte: 0.70 g/cm<sup>3</sup>; sehr stark humos; sehr stark durchwurzelt; Übergang zum nächsten Horizont wellig, sehr deutlich
- 20-50 cm AhBv schwärzlich braungrau (10YR2.2); mittel sandiger Lehm, stark steinig, mittel grusig; Skelettgehalt 50%; Krümelgefüge, fein (2-5 mm), Lagerungart offen bis sperrig, deutlich ausgeprägt; geringer Anteil sichtbarer Poren; geschätzte Trockenraumdichte: 0.90 g/cm<sup>3</sup>; stark humos; sehr stark durchwurzelt; Übergang zum nächsten Horizont wellig, deutlich
- 50-80 cm Bv gelblichbraun (10YR5.8); schwach sandiger Lehm, stark steinig, mittel grusig; Skelettgehalt 50%; Subpolyedergefüge, mittel (5-20 mm) zerlegbar in Krümelgefüge, fein (2-5 mm), Lagerungsart offen bis sperrig; geringer Anteil sichtbarer Poren; geschätzte Trockenraumdichte: 1.30 g/cm<sup>3</sup>; sehr schwach humos; stark durchwurzelt; Übergang zum nächsten Horizont wellig, mittel deutlich
- 80-120 cm IIBv graubraun (10YR5.3); stark sandiger Lehm, sehr stark steinig, mittel grusig; Skelettgehalt 70%; Subpolyedergefüge, mittel (5-20 mm); geringer Anteil sichtbarer Poren; geschätzte Trockenraumdichte: 1.40 g/cm<sup>3</sup>; sehr schwach durchwurzelt; Übergang zum nächsten Horizont gerade, mittel deutlich
- 120-140 cm Cn Steine; Skelettgehalt 100%; keine Wurzeln

(Daten der Forstlichen Versuchanstalt, 1996)

## **3.5 Geologie**

## 3.5.1 Grundgebirge

Die Unterlage der permischen und mesozoischen Gesteine des Deckgebirges wird in Baden-Württemberg weiterhin von "kristallinem" Grundgebirge gebildet, d.h. von älteren, durch Kristallisationsprozesse (Metamorphose bzw. Erstarrung von Schmelzen) geprägten Gesteinen. Das Grundgebirge besteht, soweit es über Tage der Beobachtung zugänglich ist, zu fast zwei Dritteln aus metamophosen Gesteinen, die durch z.T. mehrmalige Umwandlungen aus Sediment und magmatischen Erstarrungsgesteinen entstanden sind. Daneben finden sich jüngere Körper von Erstarrungsgesteinen, die in dem älteren Gneisgebirge durch dessen Aufschmelzung oder durch das Eindringen von Schmelzen entstanden sind und keiner nennenswerten metamorphen Umprägungen mehr unterworfen waren.

Im Norden tritt die Nordschwarzwälder Granitmasse in Erscheinung. Sie nimmt das Gebiet zwischen dem unteren Kinzigtal, dem Renchtal und dem Murgtal ein. Im Gebiet zwischen Kinzig, Rench und der Hornisgrinde sind Biotitgranite, im Murgtal und weiter östlich Zweiglimmergranite vertreten. Die Triberger Granitmasse liegt im Gebiet des Oberlaufs von Gutach und Schiltach, sie taucht nach Nord-Osten unter den Bundsandstein des oberen Kinzigtals ab. Im Kinzigtal schaltet sich oberhalb Schiltach ein nord-östlich gegen Alpirsbach streichender Gneiszug ein. Ein lang gestreckter Granitkörper tritt östlich des Wolfachtals aus seiner Gneishülle hervor. Die beiden erwähnten Granitmassen des Nordschwarzwaldes und von Triberg sind offenbar nur in ihren obersten Regionen angeschnitten. Die Grenze der Granite gegen den Gneis ist scharf und meist tektonisch verruschelt. Anders verhält es sich bei der Südschwarzwälder Granitmasse, die bis in tiefere Stockwerke entblößt ist, mehr Einzelheiten eines komplexen Baues erkennen lässt und deshalb wohl auch eingehender erforscht wurde.

### 3.5.2 Deckgebirge

Die Auflagerungsfläche des Bundsandsteins auf dem kristallinen Grundgebirge und dem Rotliegenden ist im Schwarzwald zwar fast eben, aber nicht gleichaltrig. Während nämlich im nördlichen Schwarzwald älterer Bundsandstein unmittelbar aufliegt, greift im südlichen Schwarzwald erst jüngerer Bundsandstein zunehmend über. Aufragungen von Grundgebirge ins Deckgebirge sind in Teilen des Nordschwarzwaldes bekannt. Gegen Süden nimmt die Erhebung und Breite der Bundsandstein-Schichtstufe zusehends ab. Er ist dort nur durch geringmächtigen jüngeren Bundsandstein vertreten. Zudem fallen die Schichten steiler nach Osten und Südosten ein. Durch die Abtragung des Bundsandsteins ist seine Auflagerungsfläche weithin wieder freigelegt worden und kann, wenigstens in der Nähe des Schichtstufenrandes, in der Gipfelflur der Grundgebirgslandschaft verfolgt werden (GEYER & GWINNER, 1986).

### 3.6 Hydrometeorologie

Die Hydrometeorologie wurde für alle drei Gebiete aus dem WaBoA (Wasser- und Bodenatlas Baden-Württemberg, 2004) entnommen. Grundlage sind Karten, die die Niederschlagshöhe (mittlerer jährlicher Niederschlag, sowie Anteil des Sommerniederschlags am Gesamtniederschag) für den Bezugszeitraum 1961 bis 1990 als Isolinien mit einer Äquidistanz von 100 mm darstellen. Die Verteilung der mittleren Jährlichen Niederschlagshöhen in Baden-Württemberg spiegeln das Zusammenwirken von großräumigen atmosphärischer Zirkulation und Relief wieder. Niederschlagsauslösend sind vor allem die mit Tiefdruckgebieten herangeführten feuchten Meeresluftmassen aus südwestlichen bis nordwestlichen Richtungen. In Tabelle 3.2 sind die mittleren jährlichen Niederschlagshöhen für die drei Untersuchungsgebiete aufgeführt, ebenso wie die zugehörigen Temperaturen, die Höhenbereiche und die genaue Lage.

	Jahres-	Jahresmittel-	Höhenbereich	Lage
	Niederschlag [mm]	Temperatur [° C]	[m ü. NN]	[RW/ HW]
Conventwald	1400	6.6	710-860	RW 3422879
				/ HW 5320729
Huttenbach	1650	6.6	630-840	RW 3454303
				/ HW 5364376
Rotenfels	1300	7.8	520-760	RW 3455897
				/ HW 5408452

Tabelle 3.2: Mittlere	e jährliche	Niederschlagshöhen
-----------------------	-------------	--------------------

Für Wasserhaushaltsuntersuchungen, wasserwirtschaftliche Planungen und, wie in diesem die Fall. zur Charakterisierung von Einzugsgebieten ist Kenntnis der Halbjahresniederschlagshöhen von besonderer Bedeutung. Der Auffüllung der Speicher (Oberflächengewässer, Boden, Untergrund) im Winterhalbjahr steht in der Regel der Aufbrauch der Vorräte im Sommerhalbjahr gegenüber. Das "hydrologische Jahr" ("Abflussjahr") ist in Deutschland auf die Zeitspanne vom 1. November des Vorjahres bis 31. Oktober des laufenden Jahres festgelegt. Die folgende Tabelle 3.3 stellt die Niederschlagshöhen für das Sommerhalbjahr (Mai bis Oktober) und für das Winterhalbjahr (November bis April) des Bezugzeitraumes 1961 bis 1990 dar.

Tabelle 3.3: Mittlere	Niederschlagshöhen	von Sommer-	und Winterhalbjahr,	nach WaBoA (2004)

	Sommerhalbjahr	Winterhalbjahr	Gesamtniederschlag
Conventwald	750	650	1400
Huttenbach	700	950	1650
Rotenfels	750	550	1300

Die in den Herbst- und Wintermonaten einströmenden feuchten Meeresluftmassen verursachen insbesondere im Dezember und Januar ausgeprägte Luv- und Lee-Erscheinungen an den Mittelgebirgen. Selbst geringe Erhebungen machen sich wegen des niedrigen Kondensationsniveaus in den kalten Monaten deutlich bemerkbar. Diese Prozesse führen zu einer engen Höhenabhängigkeit und damit zu einer stark von der Orographie geprägten räumlichen Niederschlagsverteilung.

Im Mai, dem ersten Monat des hydrologischen Sommerhalbjahres, ändert sich in der Regel das großräumige Wettergeschehen aufgrund der wachsenden Temperaturendifferenzen zwischen Festland und Meer. Kühle Meeresluftmassen strömen auf das schon deutlich erwärmte Festland und führen zur Entstehung konvektiver Bewölkung mit schauerartigen Niederschlägen. Diese sind vor allem in den tiefer gelegenen Beckenlandschaften Baden-Württembergs und dort wiederum besonders an den östlichen Rändern sehr ausgeprägt. An den nach Westen orientierten Hängen, sind die Aufheizung der Böden und damit die Verteilung des vertikalen Temperaturgradienten in den Nachmittagsstunden am stärksten. Zudem bedingt die häufige südwestliche Strömung eine orographische Hebung der Luftmassen in diesen Bereichen. Dieser Effekt nimmt im Sommer weiter zu und kehrt sich erst im September wieder um, wenn die Lufttemperaturen wieder zurückgehen (aus BaBoA, 2004).

## 3.7 Verdunstung

Die Verdunstung ist ein räumlich und zeitlich stark variabler Prozess, der neben zahlreichen physikalischen auch von pflanzenphysiologischen Bedingungen abhängt. Die klimatischen Verhältnisse und der Wasserbedarf der Pflanzen sind für einen charakteristischen Jahresgang der Verdunstung verantwortlich. Die variablen Standorteigenschaften wie Topographie, Meereshöhe, Landnutzung, Boden- und Grundwasserverhältnisse bedingen ausgeprägte kleinräumige Unterschiede. Um die verschiedenen Einflussgrößen angemessen zu berücksichtigen, ist zur Simulation der Verdunstung ein komplexes, räumlich und zeitlich hoch aufgelöstes Verdunstungsmodelle erforderlich. Die Verdunstungsdaten wurden aus dem WaBoA (2004) entnommen, die auf dem Verdunstungsmodell GWN-BW beruhen. Dieses Modell ist ein detailliertes, räumlich differenziertes, deterministisches Verdunstungsmodell und verwendet sowohl physikalisch basierte, als auch konzeptionelle Modellansätze (ARMBRUSRER, 2002). Es hat eine eindimensionale Struktur und arbeitet in Tagesschritten auf einer Rasterbasis von 500 m Auflösung. Die meteorologischen Eingangsdaten stammen aus dem Klimanetz des Deutschen Wetterdienstes (DWD). Ausgegeben wird die mittlere jährliche tatsächliche Verdunstung. In Tabelle 3.4 ist die durchschnittliche Verdunstungshöhe der drei Untersuchungsgebiete dargestellt. Der Schwarzwald ist durch Nadel- und Mischwälder mit hoher Verdunstung geprägt.

	Conventwald	Huttenbach	Rotenfels
Mittlere jährliche	> 700 mm	580 mm	650 mm
Verdunstung			

Tabelle 3.4: Mittlere	iährliche tatsächliche	Verdunstungshöhe.	nach WaBoA	(2004)
1 abene 5.4. Mitthere	jani nene tatsaennene	veruunstungsnone,	nach wabory	(2004)

## 3.8 Abflussgerime

Das Abflussregime spiegelt den Gebietswasserhaushalt in seinen zeitlichen Änderungen wieder und ist das Ergebnis des Zusammenwirkens aller Faktoren, die den Abfluss eines Einzugsgebietes bestimmen. Abflussregime betrachten den Jahresgang der Wasserführung mit dem Auftreten und der Dauer der Hoch- und Niedrigwasser im Laufe einer längeren Beobachtungsperiode und die Häufigkeitsverteilung der charakteristischen hydrologischen Werte. Das Abflussregime kann neben den natürlichen Randbedingungen auch durch menschliche Einflüsse im Einzugsgebiet geprägt sein. Da die Regime vor allem für größere Flussläufe vorhanden sind, ist es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, die Regime der

Bäche anzugeben. Betrachtet man die Regime der Umgebung, so kann man wie in Abbildungen 3.2 zu sehen ist, ein nivo-pluviales Regime erkennen. Dabei handelt es sich um die Regime der Murg am Pegel Rotenfels, der Kinzig am Pegel Schwainbach und der Dreisam am Pegel Ebnet. Die X-Achse wird in  $Q_{Tag}/Q_{Med}$  angegeben, an der Y-Achse sind die Monate abgetragen.



Abbildung 3.2: Abflussregime der Murg, der Kinzig und der Dreisam (aus WaBoA 2004). Von oben nach unten ist in der Graphik dargestellt: Q<sub>90</sub>(dunkelblau), Q<sub>75</sub>(hellblau), Median (schwarze Linie), Q<sub>25</sub>(hellblau) und Q<sub>10</sub>(dunkelblau), aus WaBoA (2004)

## 3.9 Grundwasserneubildung

Die Faktoren Niederschlag, Verdunstung und schnelle laterale Abflusskomponenten prägen die räumliche Verteilung der Grundwasserneubildung in Baden- Württemberg. Dabei ist der Einfluss des Niederschlags und der anteiligen Abflusskomponenten für die großräumige, die Verdunstung und ihre Einflussfaktoren für die kleinräumige Variabilität verantwortlich (aus WaBoA, 2004). Die hohen Niederschläge des Schwarzwalds und des Alpenvorlands begünstigen sehr hohe Grundwasserneubildungsraten. Im Nordschwarzwald werden bei gleichzeitigen hohen Basisabflussanteilen von 45% bis 75% und hohen Niederschlägen Maximalwerte erreicht. Der mindernde Einfluss der schnellen lateralen Abflusskomponenten ist beispielsweise im Alpenvorland deutlich zu sehen, wo geringe Basisabflussanteile, verbunden mit mäßigen Niederschlägen, für sehr geringe Grundwasserneubildungsraten verantwortlich sind.

	Conventwald	Huttenbach	Rotenfels
Mittlere jährliche GW-	150-200 mm	400-500 mm	200 mm
Neubildung			

Tabelle 3.5: Mittlere jährliche Grundwasserneubildung, nach WaBoA (2004)

Grundwasserneubildung findet in Baden Württemberg zu 75% im hydrologischen Winterhalbjahr, zu 25% im hydrologischen Sommerhalbjahr statt. Dabei kann im Schwarzwald der Sommeranteil, bedingt durch hohe Niederschläge, größer als 30% sein, in höheren Lagen größer als 40%.

## 3.10 Quellen

Die Art des Grundwasseraustrittes unterscheidet sich in den drei Untersuchungsgebieten. In Rotenfels tritt das Grundwasser aus einer gefassten Quelle aus, wohingegen im Gebiet der Kleinen Kinzig das Grundwasser aus einer Überlaufquelle zutage tritt. Im Conventwald wird der Bach von einer Hangschuttquelle gespeist, die je nach Wasserverfügbarkeit an unterschiedlichen Stellen vorzufinden ist.

# 4 Methodisches Vorgehen

Beryllium stellt als natürlich eingetragener Tracer mit einer Halbwertszeit von 53 Tagen einen potentiell geeigneten Markierstoff für kurze Abflusskomponenten dar.

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, in welcher Menge Beryllium-7 durch den Niederschlag eingetragen wird. Ebenso wurden Versuche vorgenommen, die Berylliumverbindungen im Niederschlag quantitativ zu bestimmen. Ein weiteres Interesse lag darin, die Sorptionseigenschaft von Beryllium unter geringen pH-Wert zu untersuchen. Durch den Niederschlag und die Trockendeposition gelangt Beryllium in die ungesättigte Zone. Um das Verhalten im System besser verstehen zu können, wurden Bodenproben der einzelnen Untersuchungsgebiete entnommen und Infiltrationsversuche durchgeführt. Auf diese Weise war es möglich, die Mobilität von Beryllium in geeigneten Gebieten zu untersuchen.



Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Vorgehensweise in der Diplomarbeit

Wie in Abbildung 4.2 zu sehen ist, wurde davon ausgegangen, dass Beryllium zum einen als Ion vorliegen kann, zum anderen in Komplexen mit Feinstaub oder Fulvorsäuren des Bodens vorkommt. Dabei wurden zwei verschiedene Methoden entwickelt, Beryllium an den Quellaustritten zu messen. Ob eine Abhängigkeit zwischen den pH-Werten und den Berylliumkonzentrationen in Quellen und Flüssen nachzuweisen ist, wurde mit einer Stichtagsbeprobung überprüft. Schließlich wurde ein Be-7-Bilanz-Modell erstellt, um die dauerhaften Be-7-Konzentrationen abzuschätzen und die beeinflussenden Faktoren zu ermitteln.

Die vorliegende Arbeit kann somit in zwei Teile unterteilt werden, einen experimentellen und einen konzeptbildenden, theoretisch Teil. In Abbildung 4.1 ist die Vorgehensweise der Arbeit dargestellt.



Verdampfung von Quellwasser

Abbildung 4.2: Systematische Darstellung von Beryllium-7 im hydrologischen System und die Vorgehensweise der Messung an den Quellen

### 4.1 Beryllium-7-Konzentration im Niederschlag

Die Konzentrationen für Beryllium-7 im Niederschlag sind aus der Literatur für verschiedene Standorte bekannt. Da aber die Beryllium-7-Konzentrationen, wie in Kapitel 2.1.4.2 beschrieben, aufgrund des Breiteneffekts und der Sonnenflecken räumlich und zeitlich variieren, war es nötig, in Freiburg während der vorliegenden Arbeit die Konzentrationen an Beryllium-7 zu messen. Es wurden fünf Liter nach einem Ereignis eingedampft und auf Beryllium-7 mit dem Gammaspektrometer hin untersucht.

## 4.1.1 Niederschlagssammler

Zur Messung der Beryllium-7-Konzentrationen im Niederschlag war es nötig einen Niederschlagssammler zu verwenden, dessen Material nicht sorptiv ist und die Berylliumverbindungen im Niederschlag nicht beeinflusst.

Des weiteren war es von Interesse, größere Mengen an Niederschlag während eines Ereignisses zu sammeln, um sicherzustellen, dass für die Wiederholung von Messungen oder Versuchen Niederschlagswasser mit gleichen Konzentrationen ausreichend vorhanden war. Der Niederschlag wurde aus diesen Gründen auf einem Wellblechdach gesammelt und in der Edelstahltonne gesammelt. Das Wellblechdach hatte eine Größe von 43.44 m<sup>2</sup>, die Sammeltonne fasste ein Volumen von 0.11 m<sup>3</sup>.

Dieser Niederschlagssammler ist in Abbildung 4.3 und A2 zu sehen. Dieser wurde mit zwei Hähnen versehen (rot markiert) von denen der obere Hahn für den Auslass des Niederschlagswassers zur Messung der Beryllium-7 Konzentration und für Infiltrationsversuche an Bodensäulen (Kapitel 4.3) vorgesehen war. Dieses oben ausgelassene Wasser hatte dabei die ursprünglichen Konzentrationen. Dem unteren Hahn wurde ein Ionentauscher (Serdolit®MB) vorgeschalten. Auf diese Weise wurde das Beryllium vor dem Auslass abgefangen.



Abbildung 4.3: Niederschlagssammler

## 4.2 Verbindungen von Beryllium im Niederschlag

Im Niederschlag ist, wie in den Kapiteln 2.3.1 und 2.3.2 bereits beschrieben, Feinstaub in verschiedenen Größen vorhanden, der Verbindungen mit Beryllium eingeht. Zum einen wurden Filterversuche durchgeführt, um festzustellen, an welchen Größen des Feinstaubes Beryllium bevorzugt sorbiert wird. Eine zweite Methode, um mehr über die Verbindungen des Beryllium-7-Isotopes im Niederschlag zu erfahren, war es, das thermodynamische Modell Minteq anzuwenden. Hierfür war es notwendig, die chemische Zusammensetzung des Niederschlags und den sich in ihm befindenden Feinstaub in das Modell einzugeben. Die Chemische Analyse des Niederschlags wurde HUEGLIN ET AL (2004) entnommen (Tabelle A1).

## 4.2.1 Bestimmung der Beryllium-7 Verbindungen im Niederschlag

Die in der Atmosphäre vorkommenden Aerosole haben je nach Zusammensetzung verschiedene Größen. Nach LUDER (2001) werden die Berylliumatome nach ihrer Entstehung vermehrt an bestimmten Partikelgrößen sorbiert. Hierzu wurde ein Versuch durchgeführt, um nachzuprüfen, ob die Aussage nach LUDER (2001) im gesammelten Niederschlag in Freiburg auch zutrifft.

Hierzu wurden 3 verschiedene Filtergrößen ausgewählt, durch die 5 Liter Niederschlag filtriert wurden. Der Reihe nach wurde die Wassermenge erst durch ein Sieb mit der Maschenweite von  $0.5 \times 0.8$  mm gegeben. Danach wurde ein Sieb mit einer Porengröße von 10 µm verwendet und zuletzt eines mit 0.45 µm. Das Sieb wurde ausgespült und die Lösung anschließend eingedampft. Der zweite Filter wurde verascht, der dritte getrocknet. Das dreimal gefilterte Niederschlagswasser wurde eingedampft. Die vier Proben sind in 4.5 zu sehen. Die Petrischalen wurden alle mit dem Gammaspektrometer gemessen. Durch diesen Versuch ist es möglich, quantitative Aussagen über das Sorptionsverhalten von organischen Berylliumverbindungen zu machen, nicht jedoch qualitative.



Abbildung 4.4: Filterversuch mit den 4 verschiedenen Proben je Durchgang. Vorne: Proben ohne Säurezugabe, Mitte: Proben mit 5 ml HNO<sub>3</sub>, hinten: verwendeter Filter.

Um die anorganischen Verbindungen zu erhalten, wurde das thermodynamische Modell angewendet. So kann eine qualitative Aussage über die Verbindungen im Niederschlag gemacht werden. Hierzu ist es notwendig, die chemische Zusammensetzung in das Modell einzulesen. Die Ausgabe liefert die vorliegenden Verbindungen und macht Aussagen darüber, ob das Medium gesättigt ist, welche Anteile flüssig, fest oder gasförmig vorliegen. Das Modell bezieht sich dabei nur auf die thermodynamischen Prozesse und nicht auf die Kinetik. Das Modell wurde nur zur Identifizierung der anorganischen Verbindungen angewendet, da die Datenbanken zur Modellierung der organischen Verbindungen nicht zur Verfügung standen.

## 4.3 Säulenversuche

Anhand von Infiltrationsversuchen an Bodensäulen wurde die Mobilität von Beryllium für die unterschiedlichen Böden und pH-Werte der Untersuchungsgebiete untersucht. Dabei wurden die oberen 10 cm der jeweiligen Böden verwendet. Nach Literaturaussagen wird Beryllium-7 in den oberen cm des Bodens sorbiert oder aber unter sauren Bedingungen zu einem gewissen teil löslich. Somit war es nicht notwendig, die Versuche bis in tiefere Schichten durchzuführen. Die Infiltrierte Menge von 6 Litern je Gebiet entspricht einem Niederschlag der Gebiete von ca. 2.5 Monaten. Die drei Zylinder jeden Gebietes entsprechen zusammen einer Fläche von 78.5 cm<sup>2</sup>.

### 4.3.1 Theorie

Säulenversuche bieten die Möglichkeit, die dreidimensionale Struktur einer Horizontabfolge des Bodens im Labormaßstab durch ein eindimensionales physikalisches Modell nachzubilden. Dabei ist darauf zu achten, dass das verwendete Säulenmaterial möglichst naturnahen Verhältnissen entspricht. Die Vorteile von Säulenversuchen gegenüber Feldversuchen sind darin zu sehen, dass mit wesentlich geringerem finanziellem Aufwand eine Vielzahl an Versuchen mit unterschiedlichen Parametern, die Einfluss auf den Stofftransport besitzen, durchgeführt werden können. Hierzu gehören die Parameter Durchfluss, Konstellation der Bodenhorizonte sowie Säulenlänge und Säulenquerschnitt. Diese Parameter können in Feldversuchen oftmals nur abgeschätzt werden und bilden somit bei der Versuchsauswertung einen Unsicherheitsfaktor. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass die im Labor erzielten Ergebnisse nicht unmittelbar auf die Natur übertragen werden können. Sie sind daher stets als Näherungswerte zu betrachten.

## 4.3.2 Zubehör

Zum Einsatz kommen Säulen, die von Prof. Dr. Hildebrand vom bodenkundlichen Institut der Universität Freiburg entwickelt wurden. Die Stechzylinder, mit denen im Gelände die Bodenproben entnommen werden, können direkt in die Infiltrationsanlage eingesetzt werden. So ist es nicht nötig, den Boden für die Versuche umzusetzen, was zu einer starken Veränderung der natürlichen Struktur führen kann. Der Aufbau der Infiltrationsanlage ist in Abbildung A3 zu sehen, der schematische Aufbau in Abbildung 4.4. Die Zuflussflasche steht auf einem Magnetrührgerät, auf dem die ständige Bewegung ein Absetzen des Feinstaubes, der im Niederschlag vorhanden ist, verhindert und eine gleichmäßige Zugabe der Wasserinhaltsstoffe und dem Beryllium-7 gewährleistet. Das Niederschlagswasser wird mithilfe einer Peristaltikpumpe durch die Säulen gepumpt.

Bei der Infiltration werden zwei verschiedene Filter benutzt:

- 1. Ederolfilter, je Zylinder, 2 Stück, sie werden im Boden zur Stabilisierung, zum Schutz und zur gleichmäßigen Verteilung eingesetzt und betten hier die Cellulose Acetat-Filter ein.
- 2. Cellulose Acetat-Filter mit einer Porengröße von 0,45 μm werden im Bodenbereich jedes Zylinders eingesetzt, um einen Unterdruck zu erzeugen der groß genug ist um einen durchgängigen Wasserfaden zu gewährleisten.

Die Stechzylinder bestehen aus Stahl mit einem Innendurchmesser von 7.2 cm, einer Höhe von 10 cm und einem Volumen von 400 cm<sup>3</sup>. Die einzelnen Säulen sind auf Plexiglasdeckeln und Plexiglasböden gesetzt, so dass sie mithilfe der oben genannten Filter luftdicht abgeschlossen sind.

## 4.3.3 Bodenprobeentnahme

Bei der Entnahme der Bodenproben für die Infiltrationsversuche wurden in allen Gebieten Stechzylinder mit einem Durchmesser von 7.14 cm, einer Höhe von 10 cm und einem Volumen von 400 cm<sup>3</sup> verwendet.

Die Entnahme der Bodenproben erfolgte mit einem Einschlaggerät. So wurde sichergestellt, dass die Entnahme der Proben mit dem Stechzylinder gerade erfolgte. Mit einer Glocke, die sich zwischen Einschlaggerät und Zylinder befindet, verhindert eine Verdichtung des Bodens. Durch diese Glocke wird ein Hohlraum gewährleistet. War der Boden in der gewünschten Tiefe in dem Zylinder enthalten, wurden herausstehende Wurzeln oben und unten bündig abgeschnitten.

Danach wurden Plastikdeckel oben und unten aufgesteckt. Die Deckel verhinderten zum einen, dass Boden verloren ging und sich somit die Struktur ändern konnte, zum anderen, dass der Boden austrocknete.

Im Einzugsgebiet Rotenfels wurden drei Bodenprofile bis in eine Tiefe von 30 cm entnommen. Hiermit wurden Infiltrationsversuche mit den oberen 10 cm durchgeführt. Die organische Auflage wurde einmalig entnommen, wie in Kapitel 4.5.3 beschrieben, verascht und auf Berylliumkonzentration untersucht.

In den Einzugsgebieten Kleine Kinzig und Conventwald wurden je 3 Bodenproben der obersten 10 cm entnommen und Infiltrationsversuche im Labor der Bodenkunde durchgeführt.

Wie im Gebiet Rotenfels wurden auch hier die organischen Auflagehorizonte einmalig verascht und auf Beryllium-7 Konzentrationen untersucht.

## 4.3.3 Infiltrationsdurchführung

Der Säulenaufbau befindet sich in einer schließbaren Kammer, die es ermöglicht, während der Versuchsdurchführung natürliche Temperaturen von 12°C konstant zu halten. Der Wasserfluss durch die Bodensäule betrug 2.08 ml/min bzw. 0.125 l/h. Pro Säule wurden 2 Liter Niederschlagswasser infiltriert. Alle Filter wurden vor dem Einsetzen in die Anlage in Niederschlagswasser eingelegt und konditioniert. Damit wurde ein Gleichgewicht der Ionen zwischen Filter und Niederschlagswasser hergestellt. Auf diese Weise sollte die Sorption von Beryllium und anderer Ionen an das Filtermaterial im späteren Durchlauf herabgesetzt werden.

Aus dem Gebiet Rotenfels wurden, wie in den anderen Gebieten auch, erst einmal die Bodenproben der oberen 10 cm für die Infiltrationsversuche verwendet. Im Falle, dass im Exfiltrationswasser Beryllium vorhanden sein würde, sollte die Filtration mit 30 cm Bodensäule durchgeführt werden. Grund für diese Vorgehensweise war, dass die Infiltration durch 10 cm Boden mit deutlich weniger Zeitaufwand verbunden ist.

Das Exfiltrationswasser wurde für jede Bodensäule auf pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Magnesium, Calcium, Natrium, Kalium, Sulfat, Nitrat, Chlorid und Gesamt-Beryllium gemessen, danach eingedampft und auf Beryllium-7 untersucht. Die Ederol- und Cellulose-Acetatfilter wurden verascht und auf Beryllium-7 gemessen.



Abbildung 4.4: Aufbau der Infiltrationsanlage

### 4.3.4 Behandlung des Bodens nach der Infiltration

Nach der Infiltration wurde der Boden (0-10 cm Tiefe) in 4 Schichten zu je 2.5 cm unterteilt und getrennt mit 0.5 molarer NH<sub>4</sub>Cl-Lösung behandelt. Hierbei wurde der geteilte Boden zuerst luftgetrocknet und gewogen, danach in eine 1 Liter PE Weithalsflasche gegeben und mit 600 ml 0.5 molarer NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gemischt. Diese Suspension wurde kräftig geschüttelt und über Nacht stehen gelassen, am nächsten Morgen dann nochmals geschüttelt und wiederum absetzen lassen, danach die überstehende Lösung über einen Blaubandfilter abdekantiert. Aufgrund des Konzentrationseffekts, wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben ist, kommt es somit zur Auswaschung der gesamten Ionen, die im Boden vorhanden sind.

Von der pro Schicht exfiltrierte Lösung wurden 500 ml eingedampft und auf Beryllium-7, 100 ml auf Gesamtberyllium untersucht. Die Aufteilung des Bodens ist nötig, um nachvollziehen zu können, in welcher Tiefe das Beryllium sorbiert wird. Die Methode zur Aufteilung ist in Abbildung A3 zu sehen. Der Filterrückstand wurde getrocknet und gesiebt. Die Siebgrößen mit den jeweiligen Gewichtsanteilen des Bodens sind in den Tabellen A5 bis A7 zu sehen. Die Größenanteile der verschiedenen Bodenschichten ist nötig, um zu sehen, ob ein Zusammenhang besteht zwischen den Ergebnissen der Infiltrationsversuche und der Größenanteile der Böden.

### 4.4 Geländearbeit

#### 4.4.1 Routinemessungen

In den Gebieten wurde von August bis November alle zwei Wochen 40 g des Ionentauschers Serdolit®MB an der jeweiligen Quelle der drei Untersuchungsgebiete ausgelegt, sowie der pH-Wert und die Temperatur gemessen. Der Ionentauscher befand sich in einem Teebeutel aus Cellulosepapier und dieser in einem Tee-Ei. Der Cellulosefilter war nötig, da sonst die kleinsten Teile des Granulats weggeschwemmt worden werden. Das Tee-Ei diente der Stabilität, da der Cellulosefilter beim Durchströmen von Wasser in kürzester Zeit zerrissen war. Die Tee-Eier wurden in jeder Quelle so angebracht, dass das Quellwasser möglichst durch den Ionentauscher strömte. Wie in den Abbildungen 4.5 zu sehen ist, wurde im Gebiet Rotenfels der Tauscher im Zulaufrohr der Quelle angebracht, im Gebiet Kleine Kinzig hing das Tee-Ei an einem Ast in der austretenden Quelle und im Conventwald wurde das Granulat unter einem Stein unterhalb des Quellaustritts befestigt, an den sichergestellt war, dass auch bei geringem Wasserangebot eine Schüttung vorhanden sein würde.



Abbildung 4.5: Anbringung des Ionentauschers in den verschiedenen Gebieten. Links: gefasster Brunnen Rotenfels, Mitte: Überlaufquelle Kleine Kinzig, Rechts: Quelle Conventwald

Ebenfalls zweiwöchentlich wurde das Bodenwasser aus Saugkerzen der Forstlichen Versuchsanstalt (FVA) Freiburg auf pH-Wert untersucht. Diese Messungen wurden für diese Arbeit zur Verfügung gestellt. Die Tiefe der Saugkerzen der einzelnen Gebiete ist in Tabelle 5.8 aufgelistet. Der Verlauf der pH-Werte mit den Tiefen in den drei Einzugsgebieten ist in Abbildung 5.9 zu sehen.

Innerhalb der Routinemessung wurde einmalig der Humusauflagehorizont mit einer Größe von 30 cm<sup>2</sup> und einer Tiefe von 5 cm entnommen, getrocknet und anschließend verascht. Diese Messung war nötig, um zu erfahren, wie hoch die Sorption von Beryllium am Auflagehorizont ist, bevor der Rest dann in die Bodenpassage gelangt.

## 4.4.2 Stichtagsbeprobung

Die Stichtagsbeprobungen wurde vom 27.10.05 bis 01.11.05 in allen drei Gebieten, sowie an zusätzlichen Standorten durchgeführt (Tabelle 4.1). Dabei wurden 250 ml pro Quelle entnommen und auf den Gesamt-Berylliumgehalt (Be-7, Be-9, Be-10) und den pH-Wert untersucht.

	Ort der Stichtagsbeprobung	Bemerkung
1	Karl-Schwarzbrunnen (Rotenfels)	Gefasste Quelle
2	Zufluss Michelbach (Rotenfels)	
3	Michelbach (Rotenfels)	Dorfplatz Michelbach
4	Sulzbach (Rotenfels)	benachbartes EZG
5	Fidelesbrunnen (Kleine Kinzig)	
6	Huttenbach (Kleine Kinzig)	teilweise gekalktes Gebiet
7	Teufelsbach (Kleine Kinzig)	teilweise gekalktes Gebiet
8	Quelle (Conventwald)	
9	Löchernbach Quelle	Ost-Kaiserstuhl
10	Löchernbach Längsprofil mit 3 Proben	"
11	Rippach Quelle	"
12	Rippach Längsprofil mit 3 Proben	"
13	Dreisam Eichstetten	Dreisam EZG
14	Dreisam Pegel Ebnet	"
15	Brugga Pegel Oberried	"
16	Zastlerbach Pegel am Schulhaus	"
17	Zastlerbach Brunnen am Schulhaus	"
18	Zastlerbach Schweizerhof	"
19	Zipfeldobel Quelle	"
20	Zipfeldobel Bach	"
21	Katzensteigbach	"
22	St. Wilhelm Quelle Zängerlehof	"
23	Steinbach Kreis Ludwigsburg, Längspr. 4 Proben	EZG Steinbach

 Tabelle 4.1: Orte der Stichtagsbeprobung

## 4.5 Berylliumanreicherung

Die Berylliumanreicherung erfolgte im Rahmen dieser Arbeit auf drei verschiedene Arten. einen wurde Niederschlagswasser vollständig Zum eingedampft, um so die Berylliumkonzentration in geeichter Form zu messen. Eine zweite Möglichkeit, Beryllium anzureichern, liegt in der Verwendung der Ionentauscher, wobei diese Möglichkeit an die folgende dritte gebunden ist: diese dritte Möglichkeit beinhaltet, das berylliumhaltige Medium zu veraschen. So wurde mit den in den Gebieten ausgelegten Ionentauscher vorgegangen, mit den Ionentauschern der Durchlaufversuche und auch mit der organischen Auflage der Gebiete (Abbildung A1). Bei letzterer Vorgehensweise werden Blätter, Zweige, Nadeln und Wurzeln, die die organische Auflage bilden, in einer festgelegten Form entnommen, getrocknet und schließlich verascht.

## 4.5.1 Verdampfung von Wasser zur gammaspektrometrischen Messung

Die Anreicherung von Beryllium-7 erfolgte durch vollständiges Eindampfen der Probewässer. Dies ist nötig, da eine feste Form für die gammaspektrometrische Messung vorliegen muss und die Messung nur auf eine Form geeicht ist. Ist dies nicht der Fall, können die Ergebnisse der Messungen nicht verglichen werden. Alle Wässer wurden auf Edelstahlblechen eingedampft wie in Abbildung 4.5 (links) zu sehen ist. Nach vollständiger Trocknung wurden die Überreste auf dem Blechboden mit 16%-iger Salpetersäure aufgenommen, in eine Petrischale mit dem Durchmesser von 5,8 cm gegeben und nochmals bis zur vollständigen Trockenheit eingedampft. Die Petrischalen haben die Größe, für die der Gammaspektrometer geeicht ist. In Abbildung 4.5 (rechts) ist eine Petrischale mit dem Rückstand von 5 Litern verdampftem Niederschlag zu sehen.



Abbildung 4.5: Vorgehensweise zur Verdampfung von großen Wassermengen (links), Rest des verdampften Niederschlagswassers zur Messung (rechts)

## 4.5.2 Serdolit®MB und die Versuche zur Kapazität des Ionentauschers

Der Ionentauscher wurde zum einen verwendet um an den Quellaustritten ionisiert vorliegendes Beryllium-7 zu messen, zum anderen, um eine Vorgehensweise zu entwickeln, um das Eindampfen größerer Wassermengen zu vermeiden.

Der Ionentauscher der Firma MERCK besteht zu 2/3 aus OH<sup>-</sup> und zu 1/3 aus H<sup>+</sup>-Ionen. Diese Ionenkomplexe haben einen Durchmesser von ca. 0.5 mm. Die OH<sup>-</sup>-Anteile haben die Farbe blau, die H<sup>+</sup>- Anteile sind hellgelb.

Da der Ionentauscher in den Gebieten ausgelegt und zweiwöchentlich ausgetauscht wurde, war es erforderlich, Versuche durchzuführen, die Informationen darüber gaben, wie schnell die Sättigung Ionentauschers eintritt und wie viele Ionen während des Durchlaufs sorbiert wurden. Hierfür wurden im Labor verschiedene Versuche durchgeführt. Hierbei ist anzumerken, dass die Versuche nur Auskunft darüber geben, welche Kapazität der Ionentauscher besitzt. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass die Ergebnisse nicht unmittelbar auf die natürlichen Verhältnisse übertragen werden können. In den Laborversuchen wird die nötige Kontaktzeit zur Verfügung gestellt, bis die entsprechenden Ionen sich an den Ionentauscher geheftet haben. Unter natürlichen Bedingungen an den Quellaustritten ist die Kontaktzeit der Ionen mit dem Absorber um ein Vielfaches kürzer. Versuche mit natürlichen Durchlaufraten waren aus Zeitgründen nicht möglich.

Die Kapazität des Absorbers wurde auf zwei verschiedene Arten getestet. Zum einen wurde eine bekannte Menge an Ionen zugegeben, zum anderen wurden Durchlaufversuche mit Niederschlagswasser gemacht, um zu testen, wie hoch der Anteil an sorbierten Ionen ist und ob es möglich ist, den Prozess des Eindampfens zu vermeiden.

#### 4.5.2.1 Test der Kapazität unter Zugabe von Ionen

1. Versuch

Quellwasser vom Gebiet Rotenfels wurde auf dessen Hauptionen hin untersucht. Danach wurde im Labor destilliertes Wasser mit den gemessenen Konzentrationen und mit abgewandelten Konzentrationen, die aber untereinander immer im gleichen Verhältnis standen, zugegeben und die Reaktion des Ionentauschers beobachtet. Das mit den Hauptionen angereicherte Wasser wurde in 100 ml Schritten auf 2 g Ionentauscher gegeben und mit dem Magnetrührer je 20 Minuten bis zur weiteren Zugabe von 100 ml gerührt. Die zugegebene Menge wurde nach der Sättigung des Ionentauschers, die durch Farbwechsel erkennbar ist, notiert.

#### 2. Versuch

Die Haupt-Kationen Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium wurden getrennt in 2 ml Schritten auf 2 g Serdolit®MB gegeben. Zwischen jeder weiteren Zugabe wurde die Lösung jeweils 20 Minuten geschüttelt. Die Menge des zugefügten Ions wurde bei Sättigung des Ionentauschers notiert. Die Konzentration der Hauptionen betrug 1000 mg/l. Dieser Versuche wurde durchgeführt, um zu sehen, ob die Größe des Ionenradius' Einfluss auf die Sättigung des Absorbers hat. Ein weiteres Interesse bestand darin, zu prüfen, ob der Ionentauscher bei höherwertigen Ionen aufgrund der erhöhten Sorptivität dieser Ionen schneller gesättigt ist.

#### 4.5.2.2 Durchlauf von Niederschlagswasser

Zur gammaspektrometrischen Messung wird das Niederschlagswasser, wie in Kapitel 4.5.1 beschrieben ist, eingedampft. Auf diese Weise ist es möglich, eine feste, kalibrierbare Form zu messen. Der Nachteil beim Verdampfen von großen Niederschlagsmengen oder, wie in dieser Arbeit nötig war, von großen Wassermengen des Abflusses ist der immense Energieaufwand. Aus diesem Grund war es Teil dieser Arbeit, eine Alternative zum Verdampfen zu finden, die es trotzdem ermöglicht, dass sich im Wasser befindliche

Beryllium-7 in eine feste, messbare Form zu bringen. Hierzu wurde der Ionentauscher Serdolit®MB der Firma MECK verwendet.

Für diese Versuche wurde das entsprechende Niederschlagswasser durch den Ionentauscher in zwei verschiedenen Durchlaufraten geleitet, ein Durchfluss von 66.7 ml/min und einer mit 2 ml/min.

Der Versuch mit einer schnellen Durchlaufrate wurde am Niederschlagssammler durchgeführt. Der Hahn wurde so eingestellt, dass die Durchlaufrate 66.7 ml/min (4 l/h) betrug. Das Niederschlagswasser wurde vor dem Versuch nochmals umgerührt, um eine möglichst homogene Konzentration zu erzeugen und zu vermeiden, dass sich der Feinstaubanteil am Boden des Sammlers absetzt. Danach wurde der untere Hahn mit 40 g Serdolit®MB geöffnet. Während der Messung wurde der Durchlauf alle 30 Minuten gemessen. Da der Druck mit abnehmendem Wasserspiegel im Sammler sinkt, war diese Vorgehensweise notwendig. Wenn nötig sollte der Durchlauf bei sinkendem Druck korrigiert werden.

Der Versuch mit einer Durchlaufrate von 2 ml/min konnte nicht am Niederschlagssammler durchgeführt werden, da es aus logistischen Gründen nicht möglich war, das Wasser 48 Stunden lang umzurühren. Hierfür wurde stattdessen eine 5 Liter PE-Flasche mit Niederschlagswasser gefüllt. Die Flasche wurde an der Seite in Bodennähe mit einer Öffnung versehen. In der Öffnung wurde ein Plastikschlauch befestigt und 5 g des Ionentauschers wurden eingefüllt. An der Unterseite des 20 cm langen Schlauches befand sich ein Sieb, das den Austritt des Tauschers verhinderte, für das Sickerwasser jedoch durchlässig war. Das zu infiltrierende Niederschlagswasser stand auf einem Magnetrührgerät, so konnte eine homogene Lösung zur Infiltration erzeugt werden. Das Niederschlagswasser wurde tropfenweise durch den Ionentauscher geleitet.

Die Ionentauscher beider Versuche, ebenso wie die Exfiltrationswässer, wurden nach Beendigung der Versuche auf Be-7 untersucht. Die Ionentauscher wurden hierzu bei 100°C 24 Stunden getrocknet und anschließend verascht. Die Exfiltrationswässer wurden auf ein Edelstahlblech gegeben und eingedampft. Das Niederschlagswasser des langsamen Durchlaufs wurde vor und nach dem Versuch auf die Hauptionen untersucht.



Abbildung 4.3: Aufbau des Versuchs zur Sorption von Beryllium während Durchlaufversuchen von Niederschlagswasser

## 4.5.3 Veraschung des Ionentauschers und der Auflagehumusschicht

Neben dem Eindampfen von Niederschlagswasser, wurde die Berylliumanreicherung mit dem Veraschen der Materialien erreicht (Abbildung A1). Zum einen wurde die organische Auflage verascht. Dabei handelte es sich vor allem um Laub, Zweige und Moos. Die definierte Fläche wurde zuerst im Ofen 24 Stunden bei 100°C getrocknet und danach verbrannt. Aus einem Volumen von 30\*30\*5 cm 4500 (cm<sup>3</sup>) konnte daraus ein Volumen von 20.4 (cm<sup>3</sup>) erreicht werden. Dieses Volumen entspricht zwei vollen Petrischalen, also einer Form wie sie in Abbildung 5.4 (rechts) zu sehen ist. Der Ionentauscher wurde nach dem Durchlauf von Niederschlagswasser oder auch nach dem Einsatz in den Quellen der Einzugsgebiete ebenfalls verascht. Hierdurch war es möglich, das Volumen zu halbieren und die geeichte Form für den Gammaspektrometer zu erreichen.

### 4.6 Bodenbilanzmodell für Beryllium

Durch ein Bodenbilanzmodell wurde die aktuelle Konzentration von Beryllium im Boden näherungsweise berechnet. Hierfür wurden zum einen zur Verfügung stehenden Daten wie Jahresniederschlag, und Halbwertszeit verwendet. Zum anderen wurden die durch die Arbeit erhaltenen Informationen wie Konzentration von Beryllium im Niederschlag, Abfluss und den gemessenen Austrag durch den Abfluss von Beryllium-7 herangezogen. Die Berechnung von Beryllium im Boden wurde hierbei für die das Untersuchungsgebiet Rotenfels durchgeführt. Hierbei war es von Interesse welche der verwendeten Komponenten wie Eintrag, Halbwertszeit oder Austrag an der Konzentrationsänderung im Boden maßgeblich beteiligt sind, wie sich die Konzentration im Boden zeitlich verändert.

## 4.7 Fehlerberechnung

Die Fehler bei der Messung von Beryllium-7 wurden für jede Messung vom Programm des Gammaspektrometers ausgegeben. Diese sind in den jeweiligen Tabellen bei den Ergebnissen angegeben. Wurden die Ergebnisse aufgrund der Abweichung von den geeichten Probenformen verändert, so war eine Berechnung des Fehlers nötig.

Es wurde davon ausgegangen, dass die Messfehler im Vergleich zu den Messwerten klein waren, somit konnte die Funktion über eine Taylorreihe entwickelt und die Reihe nach dem linearen Glied abgebrochen werden. Da die Fehler in Größe und Vorzeichen bekannt waren, ergab sich aus der Taylorreihe die allgemeine Fehlerfortpflanzungsgleichung (verändert nach SCHÖNWIESE, 1992).

Anhand der allgemeinen Formel der Taylorreihe lässt sich eine spezielle Formel berechnen, die verwendet wurde:

$$x_{ges} = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} x_i^2}$$

Formel 3

 $X_{ges} =$  errechneter, gesamter Fehler  $x_i =$  gemessene Fehler

## **5** Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Berylliumkonzentration im Niederschlag

Die Messungen von Beryllium-7 im Niederschlag im Untersuchungszeitraum August bis November 2005 ergaben eine durchschnittliche Konzentration von 1.21 Bq/l mit einem errechneten Fehler von 0.47 Bq/l. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Hierbei ist zu sehen, dass die Konzentration im Niederschlag innerhalb des gemessenen Zeitraums parallel zur Konzentration in der Luft verläuft.



Abbildung 5.1: Konzentrationen von Beryllium-7 im Niederschlag und in der Luft im Spätsommer und Herbst für das Jahr 2005 (Niederschlag) und 2000 (Luft)

#### 5.1.1 Diskussion

Wie in Abbildung 5.1 zu sehen ist, haben die Konzentrationen von Beryllium-7 im Spätsommer und Herbst nahezu einen parallelen Verlauf, wenn man die Messwerte der Niederschläge 2005 und der Luft 2000 ansieht. Vergleicht man die Luftmessungen von Beryllium-7 aus mehreren Jahren, so können die Werte durchaus auch leicht von den dargestellten Werten abweichen. Die Vergleiche wurden angestellt, um einen Einblick zu bekommen, wie die Konzentrationen im Niederschlag sind, und ob Parallelen in den Jahresverläufen sichtbar werden. Um jedoch eine Aussage über den längerfristigen Verlauf zu machen, ist es notwendig, beide Messungen in denselben Zeiträumen über mehrere Jahre hinweg zu vergleichen. Nach LUDER (2001) ist das Verhältnis von Beryllium-7 im Niederschlag zur Trockendeposition relativ stabil. Weiter ist bekannt, dass mehr Beryllium durch den Niederschlag eingetragen wird als durch die Trockendeposition. Wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben werden 10-20% des durch den Niederschlag eingetragenen Berylliums durch Trockendeposition an die Bodenoberfläche transportiert. Die in Abbildung 5.1 dargestellte Konzentration von Beryllium in der Luft liegt jedoch um mehr als das Doppelte über der des Niederschlages. Die Erklärung hierfür ist, dass die Beryllium-7-haltige Luft vom Bundesamt für Strahlenschutz aktiv eingesaugt wird, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, und somit ein Berylliumkonzentration wird. tatsächlich Vielfaches der gemessen als durch Trockendeposition in der Bodenoberfläche gemessen werden würde. Allgemein ist zu sagen, dass die Ergebnisse der Berylium-7-Messungen mit den Werten der Literatur übereinstimmen.

## 5.2 Bestimmung der Beryllium-7-Verbindungen im Niederschlag

Die Bestimmung der organischen Verbindungen mit Beryllium im Niederschlag wurde quantitativ durchgeführt und ergab folgende Ergebnisse. Unter natürlichen Bedingungen ist die Verteilung von sorbiertem Beryllium an verschiedenen Partikelgrößen wie sie in Tabelle 5.1 zu sehen ist. Natürliche Bedingungen bedeutet, dass keine Säure zugegeben wird und die Verbindungen unverändert vorliegen. Dabei beziehen sich die Messwerte auf den Filterrückstände von  $\geq$  500 µm, 10 µm, 0.45 µm und < 0.45 µm, das Filtrat. Der pH-Wert lag bei 5.45.

Porengröße	≥ 500 μm	10-500 μm	0.45-10 μm	< 0.45 μm
<b>Bq/Probe</b>	0.52 (8.3)	5.08 (80.7)	-	0.69 (11)
(% des Ges. Be-7)				
Fehler Bq (%)	0.12 (23.2)	0.48 (9.5)	-	0.1 (14.5)

Tabelle 5.1: Sorption von Beryllium-7 an den verschiedenen Größen der Aerosole im Niederschlag unter natürlichen Bedingungen

Es sind 8.3% des im Niederschlag vorhandenen Beryllium-7 an Partikelgrößen  $\geq 500$  gebunden, 80.7% an Partikelgrößen zwischen 10 und 500 µm, im Bereich von 0.45 bis 10 µm wird kein Beryllium sorbiert oder die Messungen liegen unterhalb der Nachweisgrenze und kleiner 0.45 µm können 11% des Berylliums werden. Die Nachweisgrenze, liegt bei 0.2 Bq/Probe. Anhand der Ergebnisse kann auch die Aussage gemacht werden, dass ca. 11% des im Niederschlag vorhandenen Berylliums nicht an Partikel bzw. Aerosole, wie sie in Kapitel 2.3.1 beschrieben sind, gebunden werden, sondern in den in Kapitel 2.1.2 beschriebenen Verbindungen vorliegt.

Porengröße	≥ 500 µm	10-500 μm	0.45-10 μm	< 0.45 μm	
Bq/Probe	-	0.42 (6.8)	-	5.78 (93.2)	
(% des Ges. Be-7)					
Fehler Bq (%)	_	0.09 (21.7)	_	0.42 (7.2)	

Tabelle 5.2: Sorption von Beryllium-7 an den verschiedenen Größen der Aerosole im Niederschlag unter Zugabe von 5 ml 65%-iger Salpetersäure

Ganz anders sind die Ergebnisse der Versuche, die unter Zugabe von 5 ml 65%-iger HNO<sub>3</sub> mit gleicher Niederschlagsmenge desselben Niederschlagereignisses durchgeführt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 aufgeführt. Der pH-Wert lag bei 0.1. Es ist zu sehen, dass an Partikelgrößen > 500  $\mu$ m kein Beryllium sorbiert wird, 6.8% des im Niederschlag vorhandenen Berylliums mit Partikeln von 10- 500  $\mu$ m Verbindungen eingeht und der größte Teil von 93.2% nach der Zugabe von 65%-iger Salpetersäure nicht mehr an Aerosolen gebunden ist. Beryllium liegt, wie nach MORTIMER (2003) bekannt ist in diesem sauren Milieu als Berylliumsatz vor und kann somit nahezu vollständig im filtrierten Wasser nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der beiden Filterversuche sind in Abbildung 5.3 zu sehen.



Abbildung 5.2: Sorption von Beryllium an verschiedenen Partikelgrößen im Niederschlag unter natürlichen Bedingungen (blau, pH-Wert 5.5) und unter Zugabe von 5 ml 65%-iger Salpetersäure (rot, pH-Wert 0.1)

Die Ergebnisse der anorganischen Bestimmung der Verbindungen von Beryllium im Niederschlag unter natürlichen Bedingungen sind in den Tabellen A2 bis A4 zu sehen. Dabei sind die anorganischen Verbindungen, im Gegensatz zu den organischen Verbindungen, sowohl quantitativ als auch qualitativ bekannt. Die Ausgabe des thermodynamischen Modells Minteq bezieht sich auf die Spezies der verschiedenen Komplexe (Tabelle A2), die Bindungsstellen des jeweiligen Atoms (Tabelle A3) und den Zustand der Komponenten (Tabelle A4).

## 5.2.1 Diskussion

Die im Niederschlag eingetragenen Beryllium-7-Konzentrationen liegen unter natürlichen Bedingungen in organischen und anorganischen Verbindungen vor. Die anorganischen Verbindungen von Beryllium kommen ca. zur Hälfte als Berylliumsalze, vor und zur anderen Hälfte als Beryllium-Sauerstoffhydroxid-Komplexe. Ein sehr kleiner Teil bildet mit Chlorid und Nitrat Komplexe aus.

Betrachtet man die organischen Verbindungen, stellt man fest, dass 81% des eingetragenen Berylliums an Aerosolen sorbiert wird, die in Größenordnungen von 10 bis 500 µm liegen. Diese Partikel lassen sich nicht zu rein organischen Komplexen zuordnen, sondern geben nur Auskunft über die Partikelgröße des Komplexes, an dem Beryllium angelagert wird. Allgemein lässt sich sagen, dass die 11% des Berylliums, das im Filterwasser nachgewiesen werden kann, in größtenteils anorganischen Komplexen vorliegt, wie sie durch das thermodynamische Modell Minteq bestimmt worden sind. Somit lässt sich aussagen, dass Beryllium im Niederschlag zu ca. 90% als Komplex mit Aerosolen vorliegt.

Der Einfluss auf die Verbindungen unter starker Senkung des pH-Wertes ist im zweiten Teil des Versuchs untersucht worden. Dabei zeigt sich, dass die Zugabe von 5 ml HNO<sub>3</sub> auf 5 Liter Niederschlagswasser das Verhältnis der Sorption an den unterschiedlichen Größenordnungen der Aerosole deutlich verschiebt. 80% des zuvor an Partikeln > 10 $\mu$ m liegen nun als Berylliumsalze vor oder möglicherweise auch in Sauerstoff-Hydroxid-Verbindungen. Während zuvor das Maximum der Berylliumkonzentration bei einem Filterrückstand von 10 bis 500  $\mu$ m war, liegt der Großteil unter Zugabe von Salpetersäure bei einer Größenordnung < 0.45  $\mu$ m.

Da in der vorliegenden Arbeit nur mit den natürlichen Konzentrationen im Niederschlag gearbeitet wurde, war es notwendig, einen Einblick in die chemischen Verbindungen und den Einfluss von Aerosolpartikeln auf die Berylliumverbindungen zu bekommen. Aufgrund dieser Ergebnisse hat sich gezeigt, dass bei Experimenten wie den Säulenversuchen sichergestellt werden muss, dass das zu infiltrierende Wasser eine natürliche Konzentration an Feinstaub enthält ist. Da der Feinstaub nur unter ständiger Durchmischung des Niederschlagwassers in gleichmäßigen Konzentrationen pro Volumen vorliegen kann, sind die Versuche so konzipiert worden, dass ein homogener Input möglich war.

Durch diesen Versuch wurde gezeigt, dass der pH-Wert maßgeblich für die Verbindungen von Beryllium und die somit vorliegenden Komplexe in organischer und anorganischer Form verantwortlich ist. Ob sich diese Verteilungen langsam bei sinkendem pH-Wert ändern, oder ob es einen Schwellenwert gibt, bei dem die Verbindungen gelöst werden, ist nicht bekannt. Möglicherweise ist es nicht notwendig, den pH-Wert bis auf 0.1 zu senken, um das erhaltene

Resultat zu erzielen. Die möglichen Folgerungen, die aus diesem Resultat geschlossen werden können, werden in Kapitel 5.3.1 diskutiert.

#### 5.3 Säulenversuche

Die Säulenversuche wurden zum einen isotopisch auf Beryllium-7 gemessen, zum anderen auf Gesamt-Beryllium. Im Folgenden werden erst die Ergebnisse der Beryllium-7 Messungen aufgeführt, anschließend die Resultate der Gesamt-Beryllium-Messung.

Zur Messung von Beryllium-7 in den Bodensäulenversuchen war es nicht möglich die drei Säulen der jeweiligen Gebiete Rotenfels, Huttenbach und Conventwald einzeln zu messen. Der Grund dafür lag darin, dass sich die Messungen nahe der Nachweisgrenze befanden. Hätte man die jeweiligen Säulen einzeln ausgewertet, so wären die Messwerte Größtenteils unterhalb der Nachweisgrenze gelegen. Aus diesem Grund wurden die vier Tiefenprofile der drei Säulen, sowie das Exfiltrationswasser eines Gebietes zusammengefasst und gemeinsam gemessen. Auf diese Weise entstanden, wie in Abbildung 5.3 ersichtlich, je Säulenversuch pro Region 4 Tiefenmesspunkte und eine Messung des gesamten Exfiltrationswassers. Die Gesamt-Berylliummessungen sind einzeln durchgeführt worden, also je Säule 5 Proben, vier aus den Tiefenprofilen und eine Exfiltrationsprobe. Das Infiltrationswasser für alle Versuchsdurchläufe wurde während des Niederschlagereignisses vom 04.10.2005 in der in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Edelstahltonne gesammelt.



Abbildung 5.3: Vorgehensweise bei der Zusammenfassung von Tiefenschichten zu den Be-7-Messungen

Die Aktivität des gesammelten Niederschlagwassers lag bei 1.25 Bq/l. Je Säule wurden 2 Liter Wasser infiltriert, insgesamt pro Gebiet also 6 Liter mit einer Aktivität von  $7.5 \pm 0.54$ Bq. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 5.5 bis 5.7 dargestellt. Die gemessene Aktivität des im Boden sorbierten und ausgetragenen Berylliums ergibt den Rückerhalt. Dieser sollte der eingetragenen Menge an Beryllium entsprechen. Wie in Abbildung 5.4 zu sehen ist, sind die Proben, die mit Ammoniumchlorid gespült wurden, nicht in einer für das Gammaspektrometer geeichten Form vor. Da für diese neue Probengröße keine Eichung vorhanden ist, wurde der Rückerhalt auf 100% gesetzt und die einzelnen Anteile mit einem entsprechenden Faktor multipliziert. Der prozentuale Anteil jedes Tiefenprofils bleibt jedoch gleich. In den Abbildungen 5.5 bis 5.7 ist der Eintrag, der Rückerhalt multipliziert mit dem entsprechenden Faktor, sowie der gemessene Rückerhalt dargestellt. Bei der rechten Säule wird ausschließlich die Menge dargestellt, die gemessen wurde. Bei dem Rückerhalt, der 100% des Eintrags betragen soll, wurden die gemessenen Mengen mit dem jeweils angegebenen Faktor multipliziert und zusätzlich die Nachweisgrenze jener Tiefen angegeben, deren Messung unter der detektierbaren Menge lagen. Auf diese Weise ist es möglich, dieselbe Größenordnung von Eintrag in die Säulen im Austrag bzw. in den Säulen wieder zu finden.





Der entsprechende Faktor ist bei den unterschiedlichen Untersuchungsgebieten nicht gleich. In der Diskussion in Kapitel 5.3.1 wird auf die Problematik und die Interpretation näher eingegangen. In den Tabellen 5.4 bis 5.6 sind die Ergebnisse der Messungen von Be-7 mit den jeweiligen Fehlern in den einzelnen Gebieten und dem verwendeten Faktor dargestellt. Der Rückerhalt ist in der letzten Spalte aufgeführt. Der pH-Wert der Exfiltrationswässer der einzelnen Bodensäulen ist in Tabelle 5.3 zu sehen. An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass nur die Proben, die durch die Spülung mit Ammoniumchlorid entstanden sind, eine größere Probenform haben. Die Proben des Exfiltrationswassers entsprechen der genormten Form, da sie nur exfiltriertes Niederschlagswasser enthalten und kein Ammoniumchlorid wie die Bodenproben. Die Gewichtsanteile der verschiedenen Steingrößen in den unterschiedlichen Tiefenstufen der einzelnen Bodensäulen sind in Tabelle A5 bis A7 zu sehen.

	Säule I	Säule II	Säule III	durchschnittl. Wert	Trockenraumdichte [g/cm <sup>3</sup> ]
Rotenfels	4.39	4.48	4.21	4.36	1.20
Huttenbach	6.68	6.11	6.09	6.29	0.9
Conventwald	5.85	6.25	5.47	5.86	0.6

Tabelle 5.3: pH-Werte des Exfiltrationswassers aus den Säulenversuchen und Trockenraumdichte der einzelnen Bodensäulen

#### Rotenfels

Allgemein kann die Aussage getroffen werden, dass im Mittel 9.33% des eingegebenen Berylliums wieder ausgetragen wurden und somit von der Bodenmatrix nicht sorbiert worden sind. Allgemein kann mit dem Säulenversuch des Gebietes Rotenfels die Aussage gemacht werden, dass ca. 90% von der Bodenmatrix der oberen Säulenhälfte sorbiert werden und ca. 10% die Matrix passieren.

Tabelle 5.4: Auflistung der Beryllium-7-Messungen aus den Säulenversuchen Rotenfels mit Becquerel und Fehlern. Fehler der Messungen (oben), gemessene Konzentrationen (Mitte), Multiplizierter Faktor um die Probendicke zu berücksichtigen (unten)

	Eintrag	0-2.5 cm	2.5-5 cm	5-7.5 cm	7.5-10 cm	Austrag	Rückerhalt
Gemessen Bq	7.5	1.85	0.28	< 0.2	< 0.36	0.7	2.83
(% von Ges.)	(100)	(24.67)	(3.73)	NWG	NWG	(9.33)	(37.73)
Fehler	0.54	0.97	0.24	0.2	0.36	0.13	
Bq (%)	(7.2)	(26.9)	(43.6)	(100)	(100)	(18.6)	
Faktor 3.18	7.5	5.42	0.82	0.2	0.36	0.7	7.5
(% von Ges.)	(100)	(72.27)	(10.93)	(2.67)	(4.8)	(9.33)	(100)

Von dem infiltrierten Wasser werden somit, wenn man die gemessenen Konzentrationen betrachtet und nicht den Faktor 3.18 für die Probendicke berücksichtigt, 1.85 Bq in den obersten Schichten (0-2.5 cm) sorbiert, 0.28 Bq können in der zweiten Schicht (2.5-5 cm) wieder gefunden werden, wobei in der dritten und vierten Schicht (5-10 cm) die Konzentration innerhalb der Nachweisgrenze liegen. Das Exfiltrationswasser weist eine Aktivität von 0.7 Bq auf.



Abbildung 5.5: Vergleich von Eintrag (links), gemessener Austrag und sorbierten Be-7-Gehalt (rechts) und mit Faktor 3.18 multipliziert, um die Probendicke mit einzurechnen (Mitte), aus den Säulenversuchen des Gebietes Rotenfels.

#### Huttenbach

Im Mittel werden im Gebiet Huttenbach 2.67% des eingegebenen Berylliums wieder ausgetragen und somit von der Bodenmatrix nicht sorbiert. Allgemein kann mit dem Säulenversuch die Aussage gemacht werden, dass ca. 97% von der Bodenmatrix der oberen Säulenhälfte sorbiert werden und ca. 3% die Matrix passieren.

Tabelle 5.5: Auflistung der Beryllium-7-Messungen aus den Säulenversuchen Huttenbach mit Becquerel und Fehlern. Fehler der Messungen (oben), gemessene Konzentrationen (Mitte), Multiplizierter Faktor um die Probendicke zu berücksichtigen (unten).

	Eintrag	0-2.5 cm	2.5-5 cm	5-7.5 cm	7.5-10 cm	Austrag	Rückerhalt
Gemessen	7.5	0.39	< 0.22	< 0.33	< 0.27	0.2	0.59
Bq (% von Ges.)	(100)	(5.2)	NWG	NWG	NWG	(2.67)	(7.87)
Fehler	0.54	0.114	0.22	0.33	0.27	0.014	
Bq (%)	(7.2)	(28.9)	(100)	(100)	(100)	(46.5)	
Faktor 16	7.5	6.48	0.22	0.33	0.27	0.2	7.5
(% von Ges.)	(100)	(86.4)	(2.93)	(4.4)	(3.6)	(2.67)	(100)

Von dem infiltrierten Wasser werden somit, wenn man die gemessenen Konzentrationen betrachtet, und nicht den Faktor 16 für die Probendicke berücksichtigt, 0.39 Bq in den obersten Schichten (0-2.5 cm) sorbiert, wobei in der zweiten, dritten und vierten Schicht (2.5-10 cm) die Konzentration innerhalb der Nachweisgrenze liegen. Das Exfiltrationswasser weist eine Aktivität von 0.2 Bq auf.



Abbildung 5.6: Vergleich von Eintrag (links), gemessenem Austrag und sorbierten Be-7-Gehalt (rechts) und mit Faktor 16 multipliziert, um die Probendicke mit einzurechnen (Mitte), aus den Säulenversuchen des Gebietes Huttenbach.

#### Conventwald

Tabelle 5.6: Auflistung der Beryllium-7-Messungen aus den Säulenversuchen Conventwald mit Becquerel und Fehlern. Fehler der Messungen (oben), gemessene Konzentrationen (Mitte), Multiplizierter Faktor um die Probendicke zu berücksichtigen (unten)

	Eintrag	0-2.5 cm	2.5-5 cm	5-7.5 cm	7.5-10 cm	Austrag	Rückerhalt
Gemessen Bq	7.5	1.525	< 0.285	< 0.25	< 0.44	0.2	1.725
(% von Ges.)	(100)	(20)	NWG	NWG	NWG	(2.67)	(23)
Fehler	0.54	0.19	0.285	0.25	0.44	0.085	
Bq (%)	(7.2)	(12.4)	(100)	(100)	(100)	(44.8)	
Faktor 4.15	7.5	6.325	0.285	0.25	0.44	0.2	7.5
(% von Ges.)	(100)	(84.33)	(3.8)	(3.33)	(5.87)	(2.67)	(100)

Im Mittel werden im Gebiet Conventwald 2.67% des eingegebenen Berylliums wieder ausgetragen und somit von der Bodenmatrix nicht sorbiert. Allgemein kann mit dem Säulenversuch die Aussage gemacht werden, dass ca. 97% von der Bodenmatrix der oberen Säulenhälfte sorbiert werden und ca. 3% die Matrix passieren.



Abbildung 5.7: Vergleich von Eintrag (links), gemessenem Austrag und sorbierten Be-7-Gehalt (rechts) und mit Faktor 4.15 multipliziert, um die Probendicke mit einzurechnen (Mitte), aus den Säulenversuchen des Gebietes Conventwald

#### 5.3.1 Diskussion

Die Infiltrationsversuche wurden durchgeführt, um zu überprüfen, ob die Untersuchungen nach VESELY (1989) in den vorliegenden versauerten Einzugsgebieten ebenfalls zutreffen. Nach VESELY (1998) wird Beryllium in versauerten Gebieten mobil und kann an den Quellaustritten gemessen werden. In den vorliegenden Versuchen konnte nachgewiesen werden, dass Beryllium bei der Infiltration in Böden mit einem pH-Wert von 4.36 (Exfiltrationswasser Rotenfels) zu 9.33% wieder ausgetragen wird und somit mobil im Boden ist. Erhöht sich der pH-Wert auf 5.86 bis 6.29 (Böden Conventwald, Huttenbach), so sind nur noch ca. 3% des eingegebenen Berylliums mobil. Es bestätigt sich damit die Annahme, dass Beryllium bei sich verringernden pH-Werten mobil wird und anhand von Komplexen unter anderem mit Fulvorsäuren nicht in den ersten Millimetern des Bodens sorbiert wird, sondern in tiefere Schichten des Bodens im Zuge des infiltrierenden Wasser vordringen kann. Diese Komplexe wurden jedoch nicht chemisch nachgewiesen und untersucht und können somit nur aufgrund von anderen Berichten angenommen werden. Die Aussage nach VESELY (1989) kann also in der vorliegenden Arbeit nur quantitativ nachgewiesen werden. Dass Beryllium mobil ist aufgrund welcher Komplexe, ist nicht bestimmt worden. Es zeigt sich dass bei einer

durchschnittlichen pH-Wert Zunahme von 1.7 die Mobilität von Beryllium durch die obersten 10 cm des Bodens um 2/3 gesenkt wird. Dies entspricht einer Abnahme um 31%. Aus den Ergebnissen von Kapitel 5.2 ist bekannt, dass bei pH-Werten von 0.1 keine Beryllium-Aerosolkomplexe mehr vorliegen. Möglicherweise lösen sich diese Komplexe schon bei saurem Bodenmilieu auf und gehen, wie nach VESELY (1989), Verbindungen mit Huminsäuren ein, die dann mobil sind. Unter dieser Annahme könnten in den durchgeführten Versuchen bei den vorliegenden pH-Werten 10% der Aerosol-Beryllium-Verbindungen gelöst worden sein, und wurden dann anhand von Beryllium-Huminsäuren nachgewiesen.

Da für die Beryllium-7-Messungen die jeweiligen Tiefenprofile der drei Bodensäulen jeden Gebietes zusammengefasst wurden, kann keine Aussage darüber gemacht werden, ob die gemessene Konzentration im Exfiltrationswasser und die damit nachgewiesene Mobilität von Beryllium einer Regelmäßigkeit unterliegt, oder ob sie nur zufällig gemessen worden sind. Mit den vorliegenden Ergebnissen ist nicht ausgeschlossen, dass bei einer Säule die gesamte Berylliumkonzentration im Exfiltrationswasser gemessen wurde und in den anderen zwei Säulen keine Mobilität vorhanden war. Ebenso kann es der Fall sein, dass die vorliegenden Konzentrationen repräsentativ für die Mobilität von Beryllium im zu untersuchten Boden und für dessen pH-Wert sind.

Eine weitere Erklärung für die Mobilität von Beryllium-7 in dem Säulenversuch ist das Vorhandensein von Makroporen im Boden. Hierdurch wäre es möglich, dass das infiltrierte Wasser und mit ihm Beryllium-7 sehr schnell durch die Bodenpassage gelangt und es dadurch zu keiner Sorption von Beryllium mit dem Boden kommt.

Durch Makroporen ist die Möglichkeit gegeben, dass das Niederschlagswasser die Bodenpassagen schnell passieren kann und die Sorption von Beryllium an die Bodenmatrix nicht zustande kommt. Im Rahmen dieser Arbeit war es jedoch nicht möglich diese Problematik näher zu bearbeiten.

Anhand der gegebenen Trockentraumdichten des jeweiligen Bodenzylinders kann jedoch ausgeschlossen werden, dass bei der Säule Rotenfels durch eine geringe Dichte des Bodens, 10% des eingetragenen Berylliums, ausgetragen werden. Somit ist auch auszuschließen, dass wegen einer höheren Dichte der Böden in den Gebieten Huttenbach und Conventwald eine geringere Mobilität vorliegt. Die jeweilige Trockenraumdichte ist in Tabelle 5.3 aufgeführt. Somit kann die Aussage getroffen werden, dass anhand der Ergebnisse die Annahme getroffen werden kann, der pH-Wert in den Säulenversuchen für die vorliegende Mobilität gewährleistet hat.

Die Faktoren, die verwendet wurden um den Berylliumgehalt in den Bodensäulen und im Austrag gleich dem Eintrag zu setzen unterscheiden sich in ihrer Größe wesentlich voneinander. Im Gebiet Rotenfels liegt der Faktor bei 3.18, im Gebiet Huttenbach bei 16 und im Conventwald bei 4.15. Da die Werte Rotenfels und Conventwald nahe aneinander liegen, kann möglicherweise davon ausgegangen werden, dass die Messungen des Gebietes Huttenbach einem Fehler unterliegen. Betrachtet man nun die anderen Faktoren, kann davon ausgegangen werden, dass bei den Messungen der großen Proben ein durchschnittlicher
Faktor von 3.67 (Mittelwert der Faktoren Rotenfels und Huttenbach) die Messungen den tatsächlichen Konzentrationen an Beryllium-7 entsprechen. Diese Aussage sollte jedoch nicht als allgemein gültig angenommen werden, sondern trifft nur für die vorliegenden Proben zu.

#### 5.3.2 Gesamt-Beryllium-Messungen der Säulenversuche

Die Ergebnisse der Gesamtberyllium-Messungen aus den Säulenversuchen sind in Abbildung 5.8 zu sehen. Die detaillierten Auflistungen der Ergebnisse sind in Tabellen A8 bis A10 aufgeführt.



Abbildung 5.8: Tiefenprofile für die Beryllium-Gesamt-Messungen der Säulenversuche Rotenfels, Huttenbach und Conventwald.

#### 5.3.4 Diskussion

In den Ergebnissen der Berylliumkonzentration der Tiefenprofile in Abbildung 5.4 ist zu sehen, dass sie mit den Gewichtsanteilen der Steine in der jeweiligen Schicht übereinstimmen. Bei viel Gesamtberyllium in den Tiefenprofilen ist auch der Anteil von Steinen in der jeweiligen Schicht hoch. Dies ist sehr gut am Beispiel der Bodenprofile I und II des Gebietes Huttenbach zu sehen. In der Säule I und bei einer Tiefe von 7.5 bis 10 cm beträgt der Gewichtsanteil der Steine zwischen 2 und 20 mm Durchmesser, 1.1% des Gesamtgewichts. Die Berylliumkonzentration liegt bei 0.019  $\mu$ g/l. In der Säule III und derselben Tiefe beträgt der Gewichtsanteil der Steine 18.4% des Gesamtgewichts und die Berylliumkonzentration liegt bei 0.14  $\mu$ g/l. Der Anteil sowohl an der Berylliumkonzentration als auch am Gewicht der Steine ist in der Säule I in einer Tiefe von 7.5-10 cm um ein Zehnfaches höher als in derselben Tiefe der Säule III.

## 5.4 Geländearbeit

#### 5.4.1 Routinemessungen

Die zweiwöchentliche Beprobung des Quellwassers auf Beryllium-7 mithilfe des Ionentauschers ergab bei den Messungen in allen drei Gebieten Ergebnisse unter der Nachweisgrenze. Diese Ergebnisse der Ionentauschermessungen und die Berylliumkonzentration der Auflagehumusschicht sind in Tabelle 5.8 zu sehen. Die Quellschüttung sowie die pH-Werte verhielten sich während der Messperiode von August bis Oktober in allen drei Gebieten nahezu konstant. Die Mittelwerte der pH-Wert sowie die Quellschüttung sind in Tabelle 5.8 aufgeführt. Die pH-Werte wurden während der Arbeit beim Wechsel der Ionentauscher gemessen.

Die pH-Werte des Bodenwassers aus den verschiedenen Tiefen wurden von der FVA für das gesamte Jahr 2005 bis einschließlich November zur Verfügung gestellt. Diese Werte wurden zweiwöchentlich erhoben und sind nun über jeweils einen Monat gemittelt dargestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.7 dargestellt. Die pH-Werte wurden für jede Tiefenschicht über den Zeitraum Januar bis November gemittelt und graphisch dargestellt (Abbildung 5.9).

		Rotenfels			Hutter	ibach ob	en/unter	n Hang		Conve	ntwald	
Tiefe	0	15	30	60	20 o.	80 o.	20 u.	80 u.	0	10	60	120
Januar	-	4.13	4.27	4.1	4.09	4.99	4.07	4.27	4.14	4.10	4.50	-
Februar	-	4.48	4.29	-	-	-	4.23	4.36	4.07	4.18	4.44	-
März	-	4.41	-	3.86	5.71	-	4.17	4.27	4.28	4.13	-	4.6
April	4.29	4.36	-	3.87	4.31	4.96	4.13	4.31	4.43	4.05	4.50	-
Mai	5.21	3.87	4.61	-	4.17	5.06	4.13	4.34	4.29	4.12	4.55	-
Juni	4.47	3.9	4.46	-	4.11	-	4.29	4.37	4.97	-	-	4.72
Juli	-	3.76	4.92	-	4.13	-	4.8	4.38	4.77	-	4.6	-
August	4.05	3.73	4.59	-	-	-	4.13	4.33	5.07	-	4.58	4.79
Sept.	4.88	4.01	5.21	-	4.09	-	4.26	4.27	4.46	4.43	4.77	-
Okt.	4.43	4.07	4.98	-	4.12	-	4.25	4.39	-	-	4.72	-
Nov.	4.88	4.18	5.74	-	4.28	-	-	4.44	-	-	4.9	-

Tabelle 5.7: pH-Werte der einzelnen Bodenschichten in den Monaten Januar bis November 2005. Keine Werte liegen vor wenn zu wenig Wasser für die Messung zur Verfügung stand, von FVA (2005)

	Auflagehorizont 30 cm <sup>2</sup> 5 cm Tiefe [Probengewicht]	Ionentauscher in Quelle [Bq]	60 Liter Quellwasser [Bq]	pH-Wert	Quell- schüttung [l/s]
Rotenfels	3.08 Bq/Probe	< 0.114	< 0.25	4.35	1.62
	[21.3 g]	NWG	NWG		
Huttenbach	5.48 Bq/Probe	< 0.23	< 0.13	5.61	3.2
	[17.5 g]	NWG	NWG		
Conventwald	6.7 Bq/Probe	< 0.44	< 0.19	6.32	0.9
	[25.5 g]	NWG	NWG		

Tabelle 5.8: Ergebnisse der Routinemessung und der Berylliumkonzentration des Auflagehorizontes der jeweiligen Gebiete



Abbildung 5.9: pH-Werte des Bodenwassers in verschiedenen Tiefen in den Gebieten Rotenfels (rot), Huttenbach (dunkelgrün oberer Hang, hellgrün unterer Hang) und Conventwald (blau).

#### 5.4.1.1 Diskussion

Anhand der pH-Werte des Bodenwassers aus den in Tabelle 5.7 aufgeführten Schichten sind die für die vorliegende Fragestellung ausgesuchten Gebiete geeignet. Im Gebiet Rotenfels liegt der geringste pH-Wert bei 3.73 (August, 15 cm Tiefe), der höchste bei 5.74 (November, 30 cm Tiefe), im Gebiet Huttenbach der niedrigste bei 4.07 (Januar, 20 cm Tiefe, oberer Hang), der höchste bei 5.71 (März, 20 cm Tiefe, unterer Hang) und im Conventwald der niedrigste bei 4.05 (April, 10 cm Tiefe), der höchste bei 5.07 (August, Humusauflage). Trotz des sauren Milieus der Böden gelang es jedoch nicht, an den Quellen der Gebiete Beryllium-7 nachzuweisen, weder mit Eindampfen, noch mit Ionentauschern. Die Ionentauscher wurden in jedem Gebiet 3 Mal ausgelegt und anschließend auf Beryllium-7 untersucht. Da nicht bekannt war, wie lange sich die Ionentauscher bis zu deren Sättigung in den Quellen befanden, wurde darauf geachtet, dass das Einsetzen neuer Absorber zu verschiedenen Zeiten stattfand. Auf

diese Weise wurden die Quellen einmal in Niederschlagsfreien Perioden anhand dieser Methode auf Beryllium-7 untersucht, einmal jeweils einige Stunden nach einem Niederschlagsereignis und einmal während eines Niederschlagsereignisses. Auf diese Weise sollte sichergestellt werden, dass die Quellen zu unterschiedlichen Niederschlagszeiten beprobt wurden.

Trotz dieser Versuche konnte kein Beryllium anhand der Ionentauscher nachgewiesen werden. Aufgrund dieses Ergebnisses können verschiedene Annahmen getroffen werden. Aufgrund der starken Neigung von Beryllium zur Sorption kann davon ausgegangen werden, dass Beryllium nicht ionisiert vorliegt. Wahrscheinlicher ist es, dass Beryllium entweder an der Bodenmatrix gebunden ist und falls eine Mobilität erreicht wird, nur Beryllium-Komplexe auftreten, die nicht an den Ionentauscher gebunden werden können. Diese Komplexe sind nach VESELY (1989) Beryllium-Huminsäure-Komplexe oder möglicherweise auch Beryllium-Aerosol-Komplexe. Nicht ausgeschlossen werden kann die zweite Möglichkeit, nämlich dass trotz stark fortgeschrittener Versauerung der Böden das Beryllium nicht mobil ist und somit kein Nachweis in den Quellen stattfinden kann.

Ebenso lag die Messung von 60 Litern eingedampfter Quellwassermenge unter der Nachweisgrenze. Nimmt man, wie oben erwähnt an, dass Beryllium aufgrund der Bildung von Komplexen nicht mit Ionentauschern detektiert werden kann, ist es nun verwunderlich, warum dann in größeren Quellwassermengen kein Beryllium gemessen werden konnte. Der Grund dafür kann sein, wie zuvor bereits vermutet, dass trotz Versauerung der Böden eine zu geringe Mobilität vorhanden ist. Gegen diese Vermutung spricht jedoch das Ergebnis der Säulenversuche, in denen festgestellt wurde, dass 10% des eingetragenen Berylliums mobil ist und im Exfiltrationswasser nachgewiesen werden kann.

Sinnvoll ist es nun an dieser Stelle, andere mögliche Gründe für die fehlenden Berylliumkonzentrationen an den Quellen zu suchen. Da an allen Gebieten dieselben Ergebnisse festgestellt wurden, liegt es nahe, die Ähnlichkeiten der Gebiete zu ermitteln und so eine weitere Erklärung zu finden. Die Untersuchungsgebiete sind alle zu nahezu 100% bewaldet und weisen somit auch eine große organische Auflage auf. Aus diesem Grund wurde eine Fläche der organischen Auflage von 30 cm<sup>2</sup> und eine Tiefe von 5 cm den Standorten entnommen, verascht und auf Beryllium-7 untersucht. Die Konzentrationen liegen zwischen 3.08 und 6.7 Bq je Probe. Die Proben haben eine nicht geeichte Form, da sie ebenso wie die Proben der Säulenversuche, höher sind (Abbildung 5.4). So können die Werte nicht mit anderen Messergebnissen verglichen werden. Da die Dichteverhältnisse anders als bei den Bodenproben des Säulenversuches sind, kann der erhobene Faktor von 3.67 nicht verwendet werden. Trotz der fehlenden Vergleiche der Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass ein erheblicher Anteil des Beryllium-Input werden aufgrund der Vegetation sorbiert werden und nicht in den Boden gelangen.

### 5.4.2 Stichtagsbeprobung

Bei der Stichtagsbeprobung wurden die Quelle sowie der Bachlauf der Untersuchungsgebiete auf Gesamt-Beryllium beprobt und zusätzlich weitere Bäche in diesen Gebieten untersucht. Des weiteren wurden Proben aus dem Gebiet Ostkaiserstuhl, Dreisam und Steinbach entnommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.9 zu sehen. Die graphische Darstellung der Stichtagsbeprobung ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Dabei werden die gesamten Berylliumkonzentrationen (Be-7, Be-9 und Be-10) in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt.



Abbildung 5.10: pH-Wert Abhängigkeit der Berylliumkonzentration bei der Stichtagsbeprobung

#### 5.4.2.1 Diskussion

Aufgrund der Tatsache, dass sich die Isotope Be-7, Be-9 und Be-10 chemisch gleich verhalten, war es möglich, die pH-Wert abhängige Mobilität von Beryllium durch die Gesamt-Beryllium Messung zu untersuchen. Der Vorteil dieser Messung gegenüber den Beryllium-7 Messungen ist, dass in kurzer Zeit eine Vielzahl von Proben gemessen werden können. Dabei ging es in dieser Untersuchung nicht darum, welchem Ursprung die entsprechende Berylliumkonzentration entspringt, sondern viel mehr, wie viel Beryllium aufgrund der fortgeschrittenen Versauerung der Böden mobil wird und längs der Fluss- und Bachläufe detektiert werden kann. Anhand der Grafik ist zu sehen, dass bei pH-Werten größer 6.8 die Berylliumkonzentration nicht größer 0.1 ist. Trotz der Untersuchungen in teilweise versauerten Gebieten hat sich gezeigt, dass die pH-Werte nicht gering genug waren, den Schwellenwert 5.2, bei dem nach VESELY (1989) Beryllium mobil ist, mehrere Male zu unterschreiten, um ein aussagekräftiges Ergebnis zu erhalten. So ist nicht geklärt ob die Freisetzung von Beryllium mit sinkendem pH-Wert exponentiell steigt, oder dieser Wert einen Ausreißer darstellt. Auf diese Weise ist es nicht möglich, eine begründbare Trendlinie

	Station	pН	Beryllium-	Fehler	Geologie	Boden
-		<b>5</b> 01	Gesamt [µg/l]	[µg/l]		TO
1	Löchernbach Ll	7.91	0.019	0.0153	Junge	Lößsyroseme,
	Ostkaiser stunn				Mergel Kalkstein	Pelosole
2	Löchernbach L2	7.87	0.001	0.0043	"	"
-	Löchernbach L3	8 1 1	0.001	0.004	"	"
4	Löchernbach L4	8.02	0	0.0039	"	"
5	Quelle Rinnach	7 78	0.001	0.0011	"	"
5	Ostkaiserstuhl	1.10	0.001	0.0011		
6	Rippach R1	8.01	0.053	0.0015	"	"
7	Rippach R2	7.92	0.012	0.0042	"	"
8	Rippach R3	7.77	0.006	0.0025	"	"
9	Karl-Schwarz-Brunnen	4.41	1.52	0.17	Bundsandstein	Podsol
	Rotenfels				Gundgebirge	
10	Zufluß Michelbach	7.56	0.077	0.0076	"	"
11	Sulzbach	7.55	0.087	0.0004	"	"
12	Michelbach Dorfplatz	7.78	0.076	0.0009	"	"
13	Quelle 4 Huttenbach	5.74	0.142	0.0055	Bundsandstein	Pseudogley, Braunerde
14	Messwehr Huttenbach	6.6	0.071	0.0059	"	"
15	Teufelsbach	7.4	0.069	0.0083	"	teilw. gekalktes Gebiet
16	Quelle Conventwald	6.11	0.026	0.002	Grundgebirge	Braunerde
17	Eschbach Hintereschbach	7.6	0.018	0.0042	"	"
18	Zastlerbach	6.95	0.023	0.012	"	Sauerbraunerde,
	Schweizerhof					Ranker,
10	7 4 1 1	= ^ ^	0.004	0.0040		Syroseme
19	Zastlerbach	7.02	0.024	0.0048		
20	Zinfeldobel Quelle	6.81	0.016	0.0045	Kristallines	Braunerde
20	Zipiciuobei Queile	0.01	0.010	0.0015	Grundgebirge	Diudierue
21	Zipfeldobelbach	7.96	0.014	0.0014	"	"
22	Brugga Pegel Oberried	8.23	0.023	0.0025	"	Braunerde, Syroseme
23	Katzensteigbach	7.29	0.012	0.0015	"	"
24	St. Wilhelm Quelle Zängerlehof	7.24	0.009	0.0015	"	Braunerde
25	Zastlerbach Schulhaus Quelle	8.13	0.002	0.0021	"	Pseydogley
26	Dreisam Pegel Ebnet	6.95	0.02	0.0051	"	"
27	Dreisam Eichstetten	8.35	0.006	0.0053	Grundgebirge, Schotter	Aueboden
28	Steinbach Quellnähe	8.05	0.002	0.0012	Muschelkalk, Bundsandstein	Braunerde, Lössyroseme
29	Steinbach Freudental	7.87	0.011	0	"	"
30	Steinbach- Enzmündung	8.26	0.008	0.0063	"	"
31	Enz-Neckarmündung	7 96	0.008	0.0068	"	"

Tabelle 5.9: Entnahmestellen der Stichtagsbeprobung, pH-Werte, Gesamten Beryllium Konzentration, Geologie und Böden der jeweiligen Stellen

anzupassen, sei sie linear oder exponentiell. Um eine klare Aussage machen zu können, bedarf es noch mehreren Messungen in versauerten Gebieten, deren pH-Werte zwischen 4 und 5.5 liegen.

# 5.5 Berylliumanreicherung

## 5.5.1 Eindampfen von Niederschlagswasser zur Berylliummessung

Die Ergebnisse des Eindampfens von Niederschlagswasser sind in Kapitel 5.1 aufgeführt. Die Beryllium-7-Messungen wurden in der vorliegenden Arbeit alle mit dem Eindampfverfahren aufkonzentriert und gemessen. Dass es ebenso möglich ist, dieses Verfahren durch den Einsatz des Ionentauschers zu ersetzten, hat sich gegen Ende der Arbeit herausgestellt.

# 5.5.2 Test der Kapazität des Ionentauschers unter Zugabe von Ionen

1. Versuch

Es wurden zwei verschiedene Konzentrationen zugegeben, um die Kapazität des Ionentauschers zu testen. Beim ersten Durchlauf wurde auf ein Liter destilliertes Wasser die doppelte Menge an Hauptionen zugegeben, als im Quellwasser des Gebietes Rotenfels gemessen wurde. Die Mengen der Hauptionen sind in Tabelle 5.9 aufgelistet. Die Zugabe der Ionen auf einen Liter betrugen dabei 1.72 mg/l Natrium, 2.86 mg/l Kalium, 2.86 mg/l Magnesium, 13.0 mg/l Calcium, 4 mg/l Chlorid, 23.44 mg/l Nitrat und 22.04 mg/l Sulfat. Bei diesem Versuch wurde das Wasser in Schritten zu je 2 ml auf 2 g des Ionentauschers gegeben. Nach 10 ml war ein deutlicher Farbwechsel zu erkennen.

Im zweiten Versuch wurde einem Liter destillierten Wassers die gleiche Konzentration an Hauptionen zugegeben, wie im Quellwasser des Gebietes Rotenfels gemessen wurde. Die Konzentrationen sind in Tabelle 5.10 zu sehen. Die Menge des Ionentauschers betrug in diesem Versuch ebenfalls 2g. Der Farbwechsel war nach der Zugabe von 1400 ml zu erkennen, wobei das Wasser in 20 ml Schritten zugegeben wurde.

	Na <sup>+</sup> [mg/l]	K <sup>+</sup> [mg/l]	Mg <sup>++</sup> [mg/l]	Ca <sup>++</sup> [mg/l]	Cl <sup>-</sup> [mg/l]	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> [mg/l]
	(Mol)	(Mol)	(Mol)	(Mol)	(Mol)	(Mol)	(Mol)
Rotenfels	0.86	1.93	1.27	6.5	2	11.72	11.02
	$(3.7*10^{-5})$	$(4.9*10^{-5})$	$(5.2*10^{-5})$	$(1.6*10^{-4})$	$(5.6*10^{-5})$	$(1.9*10^{-4})$	$(1.2*10^{-4})$
Huttenbach	0.28	0.99	1.29	3.88	0.98	2.79	2.37
	(8.8*10 <sup>-4</sup> )	$(2.5*10^{-5})$	(5.3*10 <sup>-5</sup> )	(9.7*10 <sup>-5</sup> )	$(2.8*10^{-5})$	$(4.5*10^{-5})$	$(2.5*10^{-5})$
Conventwald	2.45	0.34	1.88	6.91	1.1	7.99	8.67
	$(1.1*10^{-4})$	$(8.7*10^{-6})$	$(7.7*10^{-5})$	$(1.7*10^{-4})$	$(3.1*10^{-5})$	$(1.3*10^{-4})$	(9.03*10 <sup>-5</sup> )
Fehler [%]	2.69	2.10	1.89	4.13	2.33	2.17	2.51

Tabelle 5.10: Konzentrationen der Hauptionen in den Quellwässern der Gebiete Rotenfels, Huttenbach und Conventwald in mg/l und Mol je zugegebener Menge

### 2. Versuch

Die Haupkationen wurden wie in Kapitel 4.5.2.1 erklärt, getrennt auf 2 g Serdolit®MB in 2 ml Schritte gegeben und zwischen den einzelnen Zugaben je 20 Minuten geschüttelt. Der Versuch wurde so lange durchgeführt, bis ein klarer Farbwechsel erkennbar war. Wenn ein Farbwechsel zu sehen war, aber noch nicht vollständig die Farbe umgeschlagen ist, so wurden die entsprechenden Ionen in 0.1 ml Schritten zugegeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.11 zu sehen.

 Tabelle 5.11: Konzentration der zum Ionentauscher gegebenen Hauptkationen, angegeben in ml bei

 Konzentrationen von 1000 g/l und in Mol je zugegebener Menge

	Na <sup>+</sup>	$\mathbf{K}^{+}$	Mg <sup>++</sup>	Ca <sup>++</sup>
zugegebene	33	45.2	8.2	8.9
Ionen [ml]				
Mol	3.7*10 <sup>-5</sup>	4.9*10 <sup>-5</sup>	5.2*10 <sup>-5</sup>	$1.6*10^{-4}$

#### 5.5.2.1 Diskussion

Bei der Zugabe der beiden unterschiedlichen Konzentrationen der Hauptionen, die in der Quelle Rotenfels gemessen wurden, hat sich gezeigt, dass der Ionentauscher nicht proportional zur zugegebenen Menge ein Farbwechsel erfährt. Bei einer Zugabe der doppelten Menge an Hauptionen findet der Farbwechsel bereits nach 10 ml statt, während bei der natürlichen Menge der Ionen eine Veränderung nach 1400 ml stattfindet. Das bedeutet, dass bei einer Halbierung der Konzentration an Hauptionen die siebzigfache Menge zugegeben werden muss, um dasselbe Resultat zu erreichen, wenn man davon ausgeht, dass unter proportionalen Bedingungen bereits 20 ml der normalen Konzentration zu einer Sättigung geführt hätten. Für die Verwendung des Ionentauschers in der Quelle lässt dieses Resultat darauf schließen, dass bei natürlichen Konzentrationen und einer relativ kurzen Kontaktzeit

der Ionen durch das rasche Durchfließen durch den Absorber nur sehr wenige Ionen gebunden werden können.

Bei der Zugabe von Kationen ist sehr deutlich zu sehen, dass der Ionentauscher bei Ionen mit kleinem Radius schneller gesättigt ist, als bei der Zugabe größerer Ionen derselben Wertigkeit. Dies ist am Beispiel von Natrium und Kalium, sowie Magnesium und Calcium zu sehen. Bei einer Zugabe an Natrium von 3.7\*10<sup>-5</sup> Mol ist der Absorber bereits gesättigt, während die Sättigung bei der Zugabe von Kalium eine Menge an 4.9\*10<sup>-5</sup> Mol fordert. Ebenso verhält sich die Sättigung des Ionentauschers bei zweiwertigen Ionen. Während die Sättigung bei der Zugabe von 5.2\*10<sup>-5</sup> Mol Magnesium eintritt, bedarf es einer Menge von 1.6\*10<sup>-4</sup> Mol Calcium, um denselben Effekt zu erhalten. Durch den Versuch ist auch zu sehen, dass einwertige Ionen bei gleicher Zugabe an Mol schneller zu einer Sättigung des Absorbers führen, als zweiwertige Ionen.

Beryllium liegt aufgrund seiner Zweiwertigkeit und des kleinen Ionenradius` im Bezug auf die Reaktion des Ionentauschers zwischen Kalium und Magnesium. Dies könnte bedeuten, dass bei der Zugabe von Beryllium mit einer Konzentration von 1000 g/l die Sättigung des Ionentauschers nach einer Menge von ca. 5.0\*10<sup>-5</sup> Mol eintritt. Dieser Versuch war nicht möglich, da Beryllium in größeren Konzentrationen, als sie natürlich in der Atmosphäre auftreten, hoch toxisch ist und es Sicherheitsvorkehrungen bedarf, die im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich waren.

# 5.5.3. Durchlauf von Niederschlagswasser

Die Ergebnisse der Durchlaufversuche sind in Tabelle 5.12 (Durchlauf von 1.8 ml/min und Durchlauf von 67 ml/min) zu sehen. Dabei wurden im ersteren Durchlauf Beryllium-7 und die Hauptionen untersucht, im zweiten Durchlauf nur Beryllium-7.

Es ist zu sehen, dass der Absorber bereits bei einem Durchlauf von 67 ml/min oder auch 4 Liter pro Stunde nur noch eine Effizienz von 75% aufweist. Wird das Wasser dagegen langsam mit einem Durchlauf von 1.74 ml/min oder 2.5 Liter pro Tag durch den Ionentauscher geleitet, so können 100% sorbiert werden.

## 5.5.3.1 Diskussion

Die Ergebnisse des Durchlaufversuches mit Niederschlagswasser zeigen dass eine ausreichende Kontaktzeit mit dem Absorber sicher gestellt sein muss, damit 100% der Ionen absorbiert werden können. Beim Versuch mit einem Durchlauf von 67 ml/min hat sich gezeigt, dass die Kontaktzeit zu gering ist, als dass die gesamten Ionen absorbiert werden können. Im Gegensatz dazu war die Kontaktzeit im zweiten Versuch mit einem Durchlauf von 1.8 ml/min lange genug, um keine Ionen im Exfiltrationswasser zu messen.

	Be-7 [Bq/l]	$Na^+$	$\mathbf{K}^{+}$	Mg <sup>++</sup>	Ca <sup>++</sup>	Cl	NO <sub>3</sub> -	SO4
		[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
Infiltrationswasser	0.84	0.01	0.01	0	0	0	2.22	1.82
bei (1.8 ml/min)	(13.9)	(2.69)	(2.10)	(1.89)	(4.13)	(2.33)	(2.17)	(2.51)
Exfiltrationswasser	0	0	0	0	0	0	0	0
bei (1.8 ml/min)	(-)	(2.69)	(2.10)	(1.89)	(4.13)	(2.33)	(2.17)	(2.51)
Ionentauscher	0.84	-	-	-	-	-	-	-
bei (1.8 ml/min)	(13.9)							
Infiltrationswasser	0.84	0.01	0.01	0	0	0	2.22	1.82
bei (67 ml/min)	(13.9)	(2.69)	(2.10)	(1.89)	(4.13)	(2.33)	(2.17)	(2.51)
Exfiltrationswasser	0.63	-	-	-	-	-	-	-
bei (67 ml/min)	(21.8)							
Ionentauscher	0.21	-	-	-	-	-	-	-
bei (67 ml/min)	(21.8)							

Tabelle 5.12: Analysen des Infiltrations- und Exfiltrationswassers sowie des Ionentauschers bei dem Durchlauf bei 1.8 ml/min (Fehler %)

Es ist durch diesen Versuch gezeigt worden, dass es durchaus möglich ist, 100% des Berylliums aus einer Wassermenge mithilfe des Ionentauschers zu konzentrieren und somit die Konzentration von mehreren Litern Niederschlag zu bestimmen, ohne das Wasser einzudampfen. Aus dem Versuch ist jedoch nicht ersichtlich, wie kurz die Kontaktzeit gerade noch sein kann, um trotzdem noch 100% des Berylliums zu sorbieren. Ziel des Ionentauschers soll es auch sein, nicht nur das Eindampfen großer Wassermengen zu vermeiden, sondern auch die Anreicherung und damit die Messung möglichst schnell zu erreichen.

In Kapitel 5.2 hat sich gezeigt, dass 89% des im Niederschlag enthaltenen Berylliums unter natürlichen Bedingungen, was bedeutet dass der pH-Wert bei ca. 5.8 liegt, an Partikeln > 10  $\mu$ m sorbiert wird. Betrachtet man die Ergebnisse dieses Versuches unter diesem Aspekt, so muss es für den 100%-Rückhalt von Beryllium noch einen weiteren Grund geben. Möglich wäre es, dass der Ionentauscher nicht nur chemisch reagiert und die Berylliumatome sorbiert, sondern dass auch ein physikalischer Rückhalt beim Durchströmen der Berylliumkomplexe zum Tragen kommt. So fungiert der Ionentauscher nicht nur chemisch, sondern auch als Sieb, der die Komplexe durch die dichte Anlagerung der OH und H<sup>+</sup> Strukturen zustande kommen lässt.

Durch diesen Versuch hat sich gezeigt, dass es möglich ist, das Eindampfen großer Wassermengen mit dem Einsatz von Ionentauschern zu ersetzen, wenn auch nicht ganz geklärt ist, wie viel des zurückgehaltenen Berylliums wirklich durch Sorption zurückgehalten wurde oder durch die Filterwirkung des Absorbers als Filterrückstand zurückbleibt. Um die Anreicherung zu gewährleisten, muss eine ausreichend lange Kontaktzeit gegeben sein, die bei einem Durchlauf von 1.8 ml/min gegeben ist.

## 5.5.4 Veraschung des Ionentauschers und der Humusauflage

Die Ergebnisse der Veraschung des Ionentauschers sind in den Kapiteln 5.5.3 und 5.5.3 und der Tabelle 5.8 zu sehen. Nach der Verwendung des Absorbers wurde dieser zur Messung immer verascht. Somit war es möglich, die Hälfte des Volumens zu erreichen. Mit dem erhaltenen reduzierten Volumen wurde die Geometrie für die geeichte Probenform eingehalten und die Ergebnisse der Messungen konnten verglichen werden. Die Vorgehensweise der Veraschung von Ionentauschern ist in Abbildung A1 zu sehen.

Die Resultate der Veraschung von den Humusauflagen werden in Kapitel 4.5.1 dargestellt und diskutiert. Die Veraschung wurde ebenfalls durchgeführt, um eine Einengung zu erhalten und damit bei der Messung der gammaspektrometrischen Messung eine bessere Eichung zu erhalten und so die einzelnen Proben besser vergleichen zu können. Die Diskussion ist in Kapitel 5.6.1 zu finden.

## 5.6 Bodenbilanzmodell für Beryllium-7

Die Resultate des Bodenbilanzmodells für Beryllium-7 sind in Abbildung 5.11 zu sehen. Dabei wurde die Bilanz zweimal berechnet. Einmal für die gemessenen Konzentration an der Quelle, welche unter der Nachweisgrenze lag (grün dargestellt) und einmal mit der, in den Säulenversuchen erhaltenen Ergebnissen, in denen festegestellt wurde, dass 10% des eingetragenen Berylliums mobil sind und wieder ausgetragen werden (blau dargestellt).



Abbildung 5.11: Beryllium-7-Bilanz und Bilanzänderung des Bodens im Gebiet Rotenfels, berechnet für keinen Austrag von Beryllium-7 und einen Austrag von 10% des Eintrags durch Niederschlag

Die Beryllium-7 Bilanz des Bodens im Gebiet Rotenfels wurde mit folgenden Werten angestellt: Der atmosphärische Eintrag beträgt wie in der vorliegenden Arbeit ermittelt wurde, 1.21 Bq/l durch den Niederschlag, was einer Konzentration von  $9.317*10^{-17}$  g/l entspricht und  $9.3*10^{-18}$  g/l durch Trockendeposition (nach LUDER, 2001). Diese Konzentrationen ergeben multipliziert mit dem Jahresniederschlag von 1300 ml/m<sup>2</sup> den Input des Modells. Dabei beträgt ein Rechenschritt 53 Tage und bezieht sich wie auch die ganze Bilanz auf einen Quadratmeter. Der Austrag beträgt bei einer Rechnung 0 Bq/l bei der zweiten Rechnung  $1.76*10^{-15}$  g/l Be-7.

Der Zerfall richtet sich auf die Bilanzrechnung des vorherigen Schrittes und führt zur Halbierung der Menge. Die Bilanz je Zeitschritt errechnet sich Eintrag minus Austrag und Zerfall. Die Bilanzänderung ergibt sich aus der der Differenz zwischen Zeitritt x minus Zeitschritt x-1.

## 5.6.1 Diskussion

Die Methode der Beryllium-7-Bilanz für Böden im Gebiet Rotenfels, erlaubt einen Einblick in den dauerhaften Beryllium-7 Gehalt der ungesättigten Zone zu erhalten. Wie in Abbildung 5.11 zu sehen ist, unterscheiden sich die durch zwei verschieden angenommene Austräge durch eine Differenz des langfristigen Beryllium-7 Gehaltes von  $3.52*10^{-15}$  g/m<sup>2</sup>. Nach Beginn der Rechnung ist zu sehen, dass sich ein Konzentrationsgleichgewicht nach ca. 16 Monaten einstellt und auch keiner Änderung mehr unterliegt. Dieses erhaltene Gleichgewicht entsteht, durch das Zusammenwirken von Eintrag und Zerfall von Be-7. Der Austrag hat keinen Einfluss auf die zeitliche Gleichgewichtseinstellung. Dieser spielt eine Rolle bei der dauerhaften Konzentration. Es ist zu sehen dass sich die Bilanz, bei welcher ein Austrag stattfindet, ebenfalls um 10% verringert. Wie in den Säulenversuche festgestellt wurde sind 10% des eingetragenen Berylliums mobil, wohingegen die restlichen 90% in den obersten 5 cm des Bodens sorbiert werden.

Die Sorption von Beryllium-7 in der organischen Auflage wurde in der Bilanzrechnung nicht miteinbezogen. Die Be-7-Konzentration wurde für eine definierte Fläche, wie in Kapitel 4.5.4 beschrieben, gemessen. Jedoch kann keine Aussage darüber gemacht werden, ob die Berylliumkonzentration aufgrund des Eintrages eines vor kurzem sich ereigneten Niederschlagsereignis relativ hoch war, oder aufgrund von lang anhaltendem Konzentrationsinput der Niederschläge aus den letzten 1.5 Jahren. Diese Frage konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht beantwortet werden. Durch die Eichung des Gammaspektrometers können nur angaben zur Berylliumkonzentration gemacht werden, wenn das Datum des Inputs bekannt ist. Die Trockendeposition, welche nach LUDER (2001) 10-20% der Konzentration des Niederschlages entspricht wurde mit 10% in das Modell mit eingerechnet.

Die mit dem Bodenbilanzmodell errechnete Konzentration von Beryllium läst die Aussage zu, dass in einem Volumen des Bodens im Gebiet Rotenfels mit einer Fläche von 1 m<sup>2</sup> dauerhaft

 $3.0*10^{-14}$  bis  $3.5*10^{-14}$  vorhanden. Diese Konzentration wird dabei in den obersten 5 cm des Bodens erwartet.

# 6 Synthese aus den erhaltenen Ergebnissen

In diesem Kapitel werden die wesentlichen Ergebnisse aus den durchgeführten Versuchen zusammenfassend dargestellt und die daraus resultierenden Schlussfolgerungen für die Einsetzbarkeit von Beryllium-7 als hydrologischern Tracer zur Ermittlung von schnellen Abflusskomponenten aufgezeigt.

Mit den Untersuchungen des Niederschlags konnte gezeigt werden, dass die in Freiburg untersuchten Konzentrationen von durchschnittlich 1.21 Bq/l (7\*10<sup>-17</sup> g/l) mit den nach KNIES ET AL. (1994) erhaltenen Konzentrationen von 1.6\*10<sup>-16</sup> g/l übereinstimmt. Der geringe Unterschied kann dadurch erklärt werden, dass die von KNIES ET AL. (1994) erhaltene Konzentration einem Mittelwert aus Messungen von 1.5 Jahren entsprechen und die Freiburger Werte lediglich über vier Monate gemessen wurden. Weiter ist zu sagen, dass die Berylliumkonzentrationen unter natürlichen Bedingungen was einem pH-Wert von 5.45 entspricht zu 89% an Aerosolpartikel gebunden sind. Die restlichen 11% liegen in der Form von Berylliumsalzen und anorganischen Verbindungen vor. Ebenfalls hat sich herausgestellt, dass sich unter Einfluss von Säure und einem pH-Wert von 0.1, 93.2% des Beryllium-7 nicht mehr an Aerosolen gebunden ist. Somit ist es möglich, unter Verwendung von Salpetersäure, die Neigung von Beryllium zur Sorption zu unterbinden und bei den Messungen keinen Verlust an Gefäßen bei der Niederschlagssammlung zu erhalten.

Aus den Säulenversuchen geht hervor, dass im Untersuchungsgebiet Rotenfels bei einem pH-Wert von 4.36, 9.33% des eingegebenen Berylliums im Exfiltrationswasser gemessen werden können. In den Gebieten Huttenbach und Conventwald, mit pH-Werten von 5.86 bis 6.29 werden noch 3% des eingegebenen Berylliums im Exfiltrationswasser gemessen. Nach VESELY (1994) bestätigt sich die Annahme, dass bei sinkendem pH-Wert die Mobilität von Beryllium steigt. In den vorliegenden Ergebnissen erhöht sich die Mobilität um das Dreifache bei einer pH-Wert-Senkung von 1.7. Dass bei den Säulenversuchen aufgrund einer erhöhten Porosität des Bodens Rotenfels mehr Beryllium gemessen wurde, ist auszuschließen. Die Porosität des Bodens Rotenfels betrug die Hälfe verglichen mit dem Boden des Conventwaldes und ein viertel weniger als im Boden Huttenbach.

Aus den Ergebnissen der Gesamt-Beryllium-Messung geht hervor dass es nicht möglich ist diese Ergebnisse mit denen der Be-7-Messung zu vergleichen. Grund dafür sind die Beryllium-9-Konzentrationen der Gesteine. Rückschlüsse auf das Sorprionsverhalten von Beryllium lassen sich somit anhand dieser Messungen nicht erkennen.

Mit den Routinemessungen konnte kein Beryllium-7 an den Quellen nachgewiesen werden. Grund dafür könnte der hohe Anteil der Quellen an "altem" Wasser sein und der geringe Anteil an Ereigniswasser. Ebenso hat sich herausgestellt, dass Beryllium-7-Konzentrationen in organischen Auflagen zu finden sind. Die große Sorption, an den teilweise mächtigen organischen Auflagen, kann ausschlaggebend sein. Aufgrund ihrer geringen pH-Werte haben sich die Gebiete zwar als geeignet herausgestellt, wobei unter Berücksichtigung der Sorption an der organischen Auflage, der Waldstandort ungeeignet scheint.

Anhand der Stichtagsbeprobung wurde eine pH-Wert-Abhängigkeit der Berylliumkonzentration nachgewiesen. Eine eindeutige Aussage über die Art der Zunahme kann jedoch nicht gemacht werden. Zu wenige Messungen an sauren Standorten lassen keine eindeutige Anpassung einer Trendgeraden zu.

Anhand verschiedener Versuche des Ionentauschers Serdolit®MB konnte gezeigt werden, dass es möglich ist die Verdampfung von großen Niederschlagsmengen durch einen langsamen Durchlauf des Wassers durch den Absorber zu ersetzen.

Aus der Anwendung des Bodenbilanzmodells ging hervor, dass Beryllium-7 im Gebiet Rotenfels eine Konzentration von 3\*10<sup>-14</sup> bis 3.5\*10<sup>-14</sup> nach etwa einem Jahr aufweist. Diese Menge wird nach dem Input zum Zeitpunkt "0" (bezieht sich auf den Anfang der Modellrechnung) nach ca. einem Jahr erreicht. Eine Konzentrationsschwankung hängt von Input und Zerfall ab. Eine unwesentliche Rolle hinsichtlich der Schwankungen spielt der Austrag.

Durch die vorliegende Arbeit konnte gezeigt werden, dass Beryllium trotz geringen Ionenradius' und der zweifach positiven Ladung eine Mobilität von 10% der eingetragenen Menge aufweist, bei einem durchschnittlichen pH-Wert von 4.4. Dies entspricht einer Konzentration von  $7.7*10^{-17}$  g/l. Die Messgenauigkeit reicht bis zu einer Größe von ca.  $2.6*10^{-19}$  g/l. Zum eine hat sich gezeigt, dass durch die Säulenversuche die Mobilität von Beryllium vorhanden ist. Zum anderen muss darauf hingewiesen werden, dass trotz der nachgewiesenen Mobilität mindestens 90% des eingetragenen Beryllium-7 sorbiert werden. Des weiteren wurde durch die Arbeit gezeigt, dass durch den hohen Messaufwand und die Anreicherung eine kontinuierliche Messung noch nicht zulässt. Um also in Zukunft schnelle Abflusskomponenten bestimmen zu können, sind spezifische Anreicherungsverfahren notwendig.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit konnten zu einem besseren Verständnis, zur Vorkommensweise und Reaktionen von Beryllium im hydrologischen Kreislauf beitragen. Dennoch wurden neue Fragestellungen aufgeworfen, die in Kapitel 7 behandelt werden.

# 7 Ausblick

In diesem Ausblick können aufgrund der durchgeführten Untersuchungen folgende Fragestellungen für weitergehende Studien aufgezeigt werden:

Durch die Berylliummessungen im Niederschlag konnte gezeigt werden, dass die erhaltenen Werte mit den Literaturwerten übereinstimmen. Des weiteren verlaufen die Konzentrationen von Niederschlag zu Lufteinzug nahezu parallel. Um Beryllium zur Bestimmung von schnellen Abflusskomponenten anzuwenden, ist es nötig die Inputfunktion zu bestimmen.

Die in der vorliegenden Arbeit anorganischen Verbindungen von Beryllium im Niederschlag wurden qualitativ durch das thermodynamische Modell Minteq ermittelt. Die organischen Verbindungen liegen durch Filterversuche in bestimmten Größenordnungen quantitativ vor. Es stellt sich für weitergehende Arbeiten die Frage, wie die organischen Verbindungen im Niederschlag qualitativ vorliegen. Welche Verbindungen in der ungesättigten Zone gelöst werden, bzw. welche neuen Verbindungen mit organischen Molekülen des Bodens entstehen, ist bisher nicht bekannt. Mit dem Wissen über die vorliegenden Komplexe können dann Anreicherungsverfahren gezielter angewendet werden.

In den Laborversuchen dieser Arbeit wurde gezeigt, dass Beryllium bei pH-Werten zwischen 4.38 und 6.05 nicht vollständig in den obersten Millimeter absorbiert wird, sondern zu 3-10% im Exfiltrationswasser wieder nachgewiesen werden kann. Interessant für weitere Untersuchungen ist, ob sich Beryllium bei Infiltrationsversuchen von Bodensäulen der gesamten Mächtigkeit weiterhin nachweisen lässt. Versuche mit der gesamten Mächtigkeit der ungesättigten Zone sind durchaus möglich, da gerade im Gebiert Rotenfels an bestimmten Stellen nicht mehr als 40-50 cm Tiefe erreicht wird. Des weiteren stellt sich die Frage, ob organischen Beryllium-Komplexe bei bestimmten Temperaturen vermehrt entstehen. Hierzu wäre es möglich Infiltrationsversuche an Bodensäulen unter natürlichen Temperaturen der entsprechenden Jahreszeit durchzuführen. Auf diese Weise lässt sich überprüfen, ob die Beryllium-Huminsäuren-Komplexe beispielsweise im Winter mehr gebildet werden und somit ein größerer Anteil an Beryllium mobil ist und den Boden passiert. Nach SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL (2003) entstehen Fulvorsäuren vermehrt bei einer unvollständigen Zersetzung von organischem Material. Dieser Prozess wird begünstigt durch viel organisches Material und geringe Temperaturen. Die entsprechenden Bakterien setzen unter diesen Bedingungen organisches Material nur unvollständig um. Hierbei entstehen vermehrt organische Säuren.

Die Beprobung der Quellen hat wie in Kapitel 5.4.1 gezeigt, dass trotz vorgeschrittener Versauerung der Böden kein Beryllium gefunden wurde. Somit besteht die Notwendigkeit, vor weiteren Untersuchungen, Ganglinienseparationen durchzuführen. Auf diese Weise kann vermieden werden, Beryllium bei einem großen Anteil an Vorereigniswasser zu messen. Nur im Falle eines großen Anteils an Ereigniswasser ist es sinnvoll, Beryllium-7 zu messen.



Abbildung 7.1: Bestimmung der Sorption und des Zerfalls von Beryllium-7 durch <sup>10</sup>Be/<sup>7</sup>Be - Verhältnis.

Anhand derzeitiger Messmethoden ist es nicht möglich, durch Beryllium-Messungen das Alter der vorliegenden Probe zu bestimmen.

Eine Möglichkeit hierfür ist es, mit Verhältnissen von Beryllium-7 zu Beryllium-10 zu arbeiten. Die Vorrausetzung für diese Methode ist der gleiche Bildungsort der Isotope, sowie ein gleichmäßiges Verhältnis. Diese Vorrausetzungen sind bei den vorliegenden Isotopen gegeben. Beryllium-10 unterliegt zwar einem Zerfall, dieser kann jedoch mit einer Halbwertszeit von 1.6 Mio. Jahren für die vorliegende Fragestellung vernachlässigt werden. Es bleibt zu prüfen, ob die Möglichkeit gegeben ist anhand von den Berylliumverhältnissen eine Altersbestimmung durchzuführen. In Abbildung 7.1 ist dieser Ansatz skizziert.

Ein großer Nachteil von Beryllium-7 stellt ist die hohe Sorptivität. Aufgrund dessen, stellt es keinen optimalen Tracer dar, um schnelle Abflusskomponenten zu identifizieren. Die Ergebnisse ermutigen jedoch zu weiteren Untersuchungen, Beryllium im Hinblick auf die Bestimmung von Abflusskonzentrationen und partikulärem Transport einzusetzen. Wie aus Literaturangaben und in der vorliegenden Arbeit bekannt ist, wird Beryllium-7 zum größten Teil an Partikeln gebunden. Diese Tatsache ermöglicht es, den oberflächennahen Abfluss zu verfolgen. Anhand von Untersuchungen der oberen Bodenschichten kann anhand von Beryllium-7 nachvollzogen werden, an welchen Stellen der oberflächliche Abfluss versickert. Dabei bleiben die partikulären Teile mit dem gebundenen Beryllium in den oberen Millimetern haften. Ähnlich den Messungen nach WALLING (2004) kann eine flächenhafte Beprobung eines Gebietes vorgenommen werden. Somit zeigt sich an welchen Stellen vermehrt Versickerung stattfindet. WALLING (2004) hat sich bei seinen Messungen auf den Sedimenttransport bezogen. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass Stellen mit hohen Be-7-Konzentrationen neben der Erosion auch Abflusskonzentration markieren.

# Literaturverzeichnis

- ARMBRUSTER, V., (2002): Grundwasserneubildung in Baden- Württemberg. Freiburger Schriften zur Hydrologie, Band 17. Institut für Hydrologie Freiburg.
- ARNOLD, J. R., AL-SALIH, H.A., (1955): Beryllium-7 Produced by Cosmic Rays. Science, 121; p. 451-453.
- BARAK, P., CHEN, Y.N., (1992): Equivalent radii of humic macromolecules from acid- base titration. Soil Science 154, p. 184-195.
- BHANDARI, N., RAMA, (1963): Atmospheric Circulation from Observations from Sodium-22 and other Short- Lived Natural Radioactivities. Journal of Geophysical Research, 68 (7), p. 1959-1966.
- BHANDARI, N., BHAT, S.G., KHARKAR, D.P., KRISHNA SWAMY, S., LAL, D., (1965): Cosmic Ray Produced Mg<sup>28</sup>, Si<sup>31</sup>, S<sup>38</sup>, Cl<sup>38</sup>, Cl<sup>34m</sup> and other short-lived Radioisotopes in wet Precipitation. Tellus, 18 (2), p. 504-515.
- BUBERL, H.G., WILPERT, K.v., TREFZ-MALCHER, G., HILDEBRAND, E.E., (1994): Der chemische Zustand von Waldböden in Baden-Württemberg, Ergebnisse der Bodenzustandserhebung im Wald 1989-1992 (BZE).
- BUNDESUMWELTAMT (1999): Jahresbericht. Herausgeber: Kirsten Lehmkuhl, Thomas Hagenbeck. Komag GmbH, Berlin.
- COOPER, L.W., OLSEN, C.R., SOLOMON, D.K., LARSEN, I.L., COOK, R.B., GREBMEIER, J.M., (1991): Stabel Isotopes of Oxygen and Natural and Fallout Radionuclides Used for Tracing Runoff during Snowmelt in an Arctic Watershed. Water Resources Research, 27 (9), p. 2171-2179.
- COTTON, F.A., WILKINSON, G., GEOFFREY,G., Paul, L., (1990): Grundlagen der anorganischen Chemie. 5. Auflage, Verlag Chemie, Interscience Publishers.
- DOMINIK, J., BURRUS, D., VERNET, J.-P., (1987): Transport of the Environmental Radionuclides in an Alpine Watershed. Earth and Planetary Science Letters, 84, p. 165-180.
- FAIRHALL, A.W., (1974): Radiochemistry of Beryllium. In: Marsh, K.V. (Hrsg.) (1974): Recent Radiochemical Separation Procedure for As, At, Be, Mg, Ni, Ru and Se. Technical Information Center, Office of Information Services, United Stars Atomic Energy Commision, USA, p. 20-26.

- GASSMANN, A., HILDEBRAND, E.E., TRÜBI, P., BAUHUS, J., (2004): Extensives Monitoring von Stoffflüssen in Waldökosystemen. Inaugural- Dissertation der Fakultät für Forst- und Umweltwissenschaften der Albert-Ludwig-Universität Freiburg im Breisgau.
- GEYER, O.F., GWINNER, M.P., (1986): Geologie von Baden-Württemberg. 3. Auflage. Schweizerbart`sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- GOEL, P.S., JHA, S. LAL, D., RADHARKRISHNA, P., RAMA, (1955): Cosmic Ray Produced Beryllium Isotopes in Rain Water. Nuclear Physics, 1, p. 196-201.
- HASEBE, N., DOKE, T. KIKUCHI, J., TAKEUCHI, Y., (1981): Observation of Fallout Rates of Atmospheric <sup>7</sup>Be and <sup>22</sup>Na Produced by Cosmic Rays Concerning Estimation of the Fallout Rate of Atmospheric <sup>26</sup>Al. Journal of Geophysical Research, 86 (A2), p. 520-524.
- HAWLEY, N., ROBBINS, J. A., EADIE, B. J., (1986): The Partitioning of <sup>7</sup>Beryllium in Freshwater. Geochemica et Cosmochimica Acta, 50; p. 1127-1131.
- HERVIG, R.L., (2002): Beryllium Analyses by Secondary Ion Mass Spectrometry. In: The Mineralogical Society of Americe (Hrsg.). Reviews in Mineralogy – Beryllium: Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Washington DC, USA, p. 319-332.
- HEYN, B., (1989): Elementflüsse und Elementbilanzen in Waldökosystemen der Bärhalde-Südschwarzwald. Freiburger Bodenkundliche Abhandlungen, Heft 23.
- HILDEBRAND, E.E., WILPERT, K.v., KOHLER, M., (2000): Ionenspeicher- und Mobilisierungspotentiale im Skelett und Feinboden des Standortes Conventwald bei unterschiedlichen Depositionsszenarien. Institut für Bodenkunde, Freiburg i. Br.
- HILDEBRAND, E.E., TRÜBI, P., SCHACK-KIRCHNER, H., (2004): Bodenkundliche Exkursion in den Süd- und Mittelschwarzwald. Institut für Bodenkunde, Freiburg i. Br.
- HOLLEMAN, A.F., WIBERG, E., WIBERG, N., (1995): Lehrbuch der anorganischen Chemie. 101. Auflage, Walter de Gruyter- Verlag, Berlin.
- HORNBERGER, G.M., GERMANN, P.F., BEVEN, K.J., (1991): Throughflow and solute transport in an isolated sloping block in a forested catchment. Journal of Hydrology, 124, p. 81-99.
- HOOPER, R.P. & SHOOMAKER, C.A., (1986): A Comparison of Chemical and Isotopic Hydrograph Separation. Water Resources Research, 22, (10), p. 1444-1454.

- HUH, C.-A., (1999): Dependence of the decay rate of <sup>7</sup>Be on chemical forms. Earth and Planetary Science Letters, 171; p. 325-328.
- HUEGLIN, C., GEHRING, R., BALTENSPERGER, U., GYSEL, M., MONN, CH., VONMONT, H., (2004): Chemical characterisation of PM 2.5, PM 10 and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. Atmosperic Environment 39, p. 637-651.
- IMMISIONSBERICHT HESSEN (1996): Schriftenreihe der Hessischen Landesanstalt für Umwelt. Heft Nr. 210, Wiesbaden.
- JAEGER, M., WILMES, S., KÖLLE, V., STAUD, G., MOHR, P., (1996): Precision Measurement of the Half-Life of <sup>7</sup>Be. Physical Review C, 54 (1), p. 423ff.
- KEILEN, K., STAHR, H.v.d., GLOTZ & ZÖTTL, H.W., (1977): Zur Pedochemie des Berylliums- Untersuchungen einer Bodengesellschaft im Gebiet des Bärhaldegranits (Südschwarzwald). Geoderma, 17, S. 315-329.
- KELLER, C., (1983): Grundlagen der Radiochemie (3.Auflage). Otto Salle Verlag, Frankfurt am Main.
- KASTE, J.M., NORTON, S.A., HESS, C.T., (2002): Environmental Chemistry of Beryllium-7. In: The Mineralogical Society of America (Hrsg.) (2002) Reviews in Mineralogy – Beryllium: Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Washington DC, USA, p. 271-289.
- KNIES, D.L., ELMORE, D., SHARMA, P., VOGT, S., LI, R., LIPSCHUTZ, M.E., PETTY, G., FARRELL, J., MONAGHAN, M.C., FRITZ, S., AGEE, E., (1994): <sup>7</sup>Be, <sup>10</sup>Be and <sup>36</sup>Cl in precipitation. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, p.340-344.
- KÖRNER, CH, (2003): Funktional plant ecology of high mountain ecosystems. Springerverlag 1999. Berlin-Heidelberg.
- KOSTADINOV, K.N., YANEV, Y.L., MAVRODIEV, V.M., (1988): A Method for Preconcentration and Measurement of Cosmogenic Beryllium-7 in Natural Waters. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 121 (2), p. 509-513.
- KRISHNASWAMI, S., BENNINGER, L.K., ALLER, R.C., DAMM, K.L., (1980): Atmospherically- derived Radionuclides as Tracers of Sediment Mixing and Accumulation in Near- Shore Marine and Lake Sediments: Evidence from <sup>7</sup>Be, <sup>210</sup>Pb, and <sup>239,240</sup>Pu. Earth and Planetary Science Letters, 47, p. 307-318.

- KLOTZ, D., (1991): Erfahrung mit Säulenversuchen zur Bestimmung der Schadstoffmigration. GSF-Bericht 7/91. GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, GmbH, Neuherberg, p. 118.
- LAL, D., (2001): Some Comments on Applications of Cosmogenic Radionuclides for Determining Groundwater Flow, with Special Reference to <sup>32</sup>Si and <sup>10</sup>Be. SAHRA-Research Workshop New Mexico Tech, Socorro, New Mexico, USA.
- LARSEN, I.L., CRUTSHALL, N.H., (1981): Direct Determination of <sup>7</sup>Be in Sediments. Earth and Planetary Science Letters, 54; p. 379-384.
- LEIBUNDGUT, CH., (1981): Zum Adsorptionsverhalten von Fluoreszenztracern. Sonderdruck aus Festschrift J.Zötl, Graz. S. 111-129.
- LUDER, R., (2001): <sup>10</sup>Be und <sup>7</sup>Be in Niederschlägen und Luftfiltern. Physikalisches Institut der Universität Bern. Abteilung für nukleare Geophysik.
- MALOSZEWSKI, P., (1994): Mathematical modelling of trace experiments in fissured aquifers. Freiburger Schriften zur Hydrologie, Band 2.
- MALOSZEWSKI, P. & ZUBER, A., (1998): A general lumped parameter model for the interpretation of tracer data and transit time calculation in hydrologic systems Comments. Journal of Hydrology, 204, p. 297-300.
- MANCUSO, T.F., (1970): Relation of duration of employment and prior respiratory illness to respiratory cancer among beryllium workers. Environ Research. Edition 3, p. 251-275.
- MATISOFF, G., BONNIWELL, E.C., WHITING, P.J., (2002): Soil Erosion and Sediment Sources in an Ohio Watershed using Beryllium-7, Celsium-137 and Lead-210. Journal of Environmental Quality, 31; p. 54-61.
- MCDONNEL, J.J., (1990): A Rationale for old water discharge through macropores in a steep, humid catchment. Water Ressources research, 26, p. 2821-2832.
- MISHRA, U.C., NEGI, B.S., SETHI, S.K., (1980): Stratospheric Residence Time from Plateout Measurements. Health Physics, 39; p. 815-819.
- MORTIMER, Ch.E., (2003): Das Basiswissen der Chemie. 8. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart.
- MOSLEY, M.P., (1982): Subsurface flow velocities through selected forested soils, South Island, New Zealand. Journal of Hydrology 55, p. 65-92.

- MÜH, H., SITTKUS, A., ALBRECHT, G., HARTWIG, S., (1966): Radioaktive Isotope als Luftmassenindikatoren (I). Zeitschrift für Naturforschung, 21 (7), S. 1123-1127.
- MÜNCH, D., (1995): Bestandesdynamik von Naturwaldreservaten Eine Dauerbeobachtung in Luftbildzeitreihen. Inaug. Dissertation, Freiburg i. Br.
- SCHEFFER, F., SACHTSCHABEL, P., BLUME, H.P., (2002): Lehrbuch der Bodenkunde. Spektrum-Akademischer Verlag Berlin, Heidelberg, S. 593.
- SCHÖNWIESE, CH.-D. (1992): Praktische Statistik für Meteorologen und Geowissenschaftler. Gebrüder Bornträger, Berlin.
- SCHPOLSKI, E.W., (1978): Hochschultaschenbücher für Physik. Band 9 Atomphysik Teil II. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaft, Berlin.
- SCHWED, G., (1995): Analytische Chemie, Grundlagen, Methoden und Praxis. Thieme-Verlag.
- SILKER, W.B., ROBERTSON, D.E., RIECK, H.G.JR., PERKINS, R.W., PROSPERO, J.M., (1968): Beryllium-7 in Ocean Water. Science, 161, p. 879ff.
- VDI-RIHCTLINIEN 2463 (1999): Messen von Partikeln. Blatt 1, Ausgabe 11.99. Gravimetrische Bestimmung der Massenkonzentration von Partikeln in der Außenluft.
- VESELY, J., BENES, P., SEVCIK, K., (1989): Occurrence and Specification of Beryllium in Acidified Freshwaters. Water Research, 23 (6), p. 711-717.
- VESELY, J., MAJER, V., (1994): The Effect of pH and Atmospheric Deposition on Concentrations of Trace Elements in Acidified Freshwaters: A statistical Approach. Water, Air and Soil Pollution, 88; p. 227-246.
- VESESY, J., NORTON, S.A., SKRIVAN, P., MAJER, V., KRAM, P., NAVARATIL, T., KASTE, J.M., (2002): Environmental Chemistry of Beryllium. In: The Mineralogical Society of America (Hrsg.) (2002): Reviews in Mineralogy, Petrology, and Geochemistry. Washington DC, USA, p. 291-317.
- VOIGT, H.J., (1990): Hydro-Geo-Chemie: Eine Einführung in die Beschaffenheitsentwicklung des Grundwassers. Springer-Lehrbuchverlag, Berlin.
- WALLBRINK, P.J., MURRAY, A.S., (1996): Distribution and Variability of <sup>7</sup>Be in Soil under Different Surface Cover Conditions and Its Potential for Describing Soil Redistribution processes. Water Resources Research, 32 (2), p. 467-476.

- WALLING, D.E., HE, Q., BLAKE, W.H., (1999): Use of <sup>7</sup>Be and <sup>137</sup>Cs measurements to document short- and medium- term rates of water- induced soil erosion on agricultural land. Water Resources Research, 35, p. 3865-3874.
- WALLING, D.E., (2004): Using Environmental Radionuclides to trace sediment mobilisation and delivery in river basins as an aid to catchment management. Proceedings of the Ninth International Symposium on River Sedimentation. October 18-21, 2004, Yichang, China. Department of Geography, University of Exter, UK.
- YOU, C.-F., LEE, T., LI, Y.-H., (1989): The Partition of Be between Soil and Water. Chemical Geology, 77, p. 105-118.
- YOUNG, J.A., THOMAS, C.W., WOGMAN, N.A., PERKINS, R.W., (1970): Cosmogenic Radionuclide Production Rates in the Atmosphere. Journal of Geophysical Research, 75 (12), p. 2385-2390.

# Sonstige Quellen:

- TRÜBI, P., (2005): Mündliche Mitteilungen zur Messung mit Atomadsorptionsspektrometern.
- WILPERT, K.v., (2005): Mündliche Mitteilungen und Daten der Forstlichen Versuchsanstalt von 1996 bis 2005.
- URL: http://robinie.forst.uni-freiburg.de/, 20.August 2005.

# Anhang

# Tabellen und Abbildungen für die Laborversuche



Abbildung A1: Veraschung der Humusauflagen (links) und des Ionentauschers (rechts)



Abbildung A2: Niederschlagssammler am Fahnenbergplatz, Institut für Hydrologie

Menge [ng/m<sup>3</sup>] **Spezies** Na 86 K 69 7.9 Mg Ca 103  $NH_4^+$ 3 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 18 **SO**<sub>4</sub><sup>2-</sup> 19 32 Cl EC 180 **O**C 460 Al 32 V 0.38 0.26 Mn Fe 26 Ni 1.9 Cu 9 0.01 Ga 0.05 As Se 0.15 0.02 Rb Y 0.01 Мо 0.18 < 0.01 Rh 0.07 Cd Sb 0.18 4.2 Ba La 0.03 Ce 0.14 Nd 0.02 Tl < 0.01 Pb 0.78

Tabelle A1: Chemische Analyse des Niederschlags bezogen auf eine Niederschlagsmenge von 1000 ng/m<sup>3</sup>, aus HUEGLIN ET AL. (2005)

Spezies	Konzentration	Spezies	Konzentration	Spezies	Konzentration
/FA-	2.9132E-06	BaNO3+	4.3129E-14	Fe(NH3)3+2	1.3471E-36
/FA2Al+	4.9696E-07	BaOH+	2.5545E-16	Fe(NH3)4+2	2.8527E-47
/FA2AlOH	2.9857E-07	Be(OH)2	1.676E-17	Fe(OH)2 (aq)	5.5138E-17
		(aq)			
/FA2Ca	1.8673E-13	Be+2	6.0912E-17	Fe(OH)3-	3.4422E-22
/FA2Cd	1.208E-14	Be2OH+3	4.8395E-31	Fe+2	4.5907E-07
/FA2Pb	3.8156E-11	Be3(OH)3+3	2.1334E-42	Fe(NH3)2+2	2.7137E-26
/FA-Al+3G	1.2204E-07	Be5(OH)6+4	7.2306E-69	Fe(NH3)3+2	1.3471E-36
/FA-AlOH+2G	1.4565E-09	Be5(OH)7+3	2.8617E-70	Fe(NH3)4+2	2.8527E-47
/FA-Ba+2G	4.2371E-10	Be6(OH)8+4	6.8778E-83	Fe(OH)2 (aq)	5.5138E-17
/FACa+	2.9536E-09	BeCl+	7.4585E-23	Fe(OH)3-	3.4422E-22
/FA-Ca+2G	3.5566E-08	BeNO3+	5.6244E-24	Fe+2	4.5907E-07
/FACd+	7.436E-12	Ca(NH3)2+2	6.684E-28	FeCl+	2.5694E-13
/FA-Cd+2G	8.5248E-12	Ca(NO3)2	6.574E-24	FeNH3+2	2.1268E-16
/FA-Ce+3G	6.9298E-10	Ca+2	2.5313E-06	FeOH+	3.5465E-11
/FA-CeOH+2G	9.0899E-28	CaCl+	5.6402E-12	Ga(OH)2+	2.4321E-11
/FA-Fe+2G	6.45E-09	CaMoO4(aq)	9.3513E-13	Ga(OH)4-	1.1831E-10
/FA-H+1G	5.9267E-10	CaNH3+2	7.3993E-17	Ga+3	3.265E-15
/FA-K+1G	2.0327E-10	CaNO3+	2.2841E-12	GaCl+2	1.6523E-20
/FA-La+3G	1.4981E-10	CaOH+	9.8009E-14	GaOH+2	7.908E-13
/FA-LaOH+2G	1.2398E-28	CaSeO4 (aq)	2.5649E-13	H+1	5.1446E-06
/FAMg+	3.3289E-10	Cd(NH3)2+2	7.323E-27	H2AsO4-	3.5243E-10
/FA-Mg+2G	4.4976E-09	Cd(NH3)3+2	2.9548E-36	H2M06O21-4	8.0479E-46
/FAMn+	6.8457E-12	Cd(NH3)4+2	3.5186E-46	H3AsO4	3.5866E-13
/FA-Mn+2G	6.5477E-11	Cd(NO3)2	7.8974E-23	H3Mo8O28-5	4.2749E-61
		(aq)			
/FA-Na+1G	4.309E-10	Cd(OH)2 (aq)	1.155E-19	HAsO4-2	7.1317E-12
/FA-Nd+3G	9.6138E-11	Cd(OH)3-	2.2334E-27	HM07O24-5	1.1142E-52
/FA-NdOH+2G	2.5162E-28	Cd(OH)4-2	4.5403E-36	HMoO4-	9.0436E-11
/FA-NH4+1G	1.8996E-11	Cd+2	6.0674E-10	HSbO2	5.1458E-10
/FANi+	1.1913E-09	Cd2OH+3	2.8933E-23	HSeO4-1	2.6579E-13
/FA-Ni+2G	4.3188E-10	CdCl+	5.1399E-14	K+1	1.7644E-06
/FAPb+	8.6974E-10	CdCl2 (aq)	1.917E-19	KCl (aq)	7.9119E-13
/FA-Pb+2G	3.9391E-11	CdNH3+2	3.9705E-18	KNO3 (aq)	3.2787E-13
/FA-Y+3G	7.7938E-11	CdNO3+	5.4749E-16	KOH (aq)	6.0014E-15
/FA-YOH+2G	4.0699E-28	CdOH+	9.3524E-15	La+3	6.6141E-11
/HFA	1.7803E-06	CdSeO4 (aq)	1.1448E-16	LaCl+2	1.971E-16
Al(OH)2+	1.0082E-07	Ce+3	3.0596E-10	LaNO3+2	9.5964E-17

Tabelle A2: Auflistung der Spezies aus dem thermodynamischen Modell Minteq, rot Beryllium und Berylliumkonzentrationen

Al(OH)3 (aq)	7.8558E-09	CeCl+2	9.9971E-16	LaOH+2	4.0239E-14
Al(OH)4-	7.561E-10	CeNO3+2	5.5885E-16	Mg(NH3)2+2	1.6865E-28
Al+3	5.3882E-08	CeOH+2	2.9501E-13	Mg+2	3.2011E-07
Al2(OH)2+4	2.2192E-12	Cl-1	9.0244E-07	MgCl+	1.1304E-12
Al3(OH)4+5	2.9152E-15	Cu(NH3)2+	6.9218E-10	MgMoO4(aq)	3.4105E-13
AlCl+2	1.9304E-14	Cu+1	1.4078E-07	MgOH+	2.3617E-13
AlMo6O21-3	1.0252E-38	CuCl (aq)	1.5857E-10	Mn(NH3)2+2	2.7548E-29
AlOH+2	1.0366E-07	CuCl2-	2.9898E-14	Mn(NH3)3+2	6.8539E-40
AsO4-3	2.2545E-18	CuCl3-2	5.8182E-21	Mn(NH3)4+2	8.9491E-51
Ba+2	3.0157E-08	DOC (SHM)	0.000053333	Mn(NO3)2 (aq)	1.5237E-21
BaNH3+2	4.4181E-19	Fe(NH3)2+2	2.7137E-26	BaCl+	2.4965E-14
Mn+2	4.6603E-09	Ni(NH3)4+2	1.5887E-43	PbCl2 (aq)	1.7674E-19
Mn2(OH)3+	2.0151E-25	Ni(NH3)5+2	1.3394E-53	PbCl3-	1.267E-25
Mn2OH+3	1.077E-22	FA-dum	1.2675E-06	PbCl4-2	4.3844E-32
MnCl+	4.1339E-15	Ni(NH3)2+2	7.7512E-25	PbNO3+	1.1833E-14
MnCl2 (aq)	6.5771E-21	Ni(NH3)3+2	6.5345E-34	PbOH+	1.3666E-11
MnCl3-	1.6348E-27	Ni(NH3)4+2	1.5887E-43	Mn(OH)4-2	3.4873E-36
MnNH3+2	5.9464E-19	Ni(NH3)5+2	1.3394E-53	Rb+1	2.34E-10
MnNO3+	2.1076E-15	Ni(NH3)6+2	2.2529E-64	RbCl (aq)	1.0493E-16
MnOH+	2.2716E-14	Ni(OH)2 (aq)	1.1675E-16	RbNO3 (aq)	5.6017E-17
MnSeO4 (aq)	1.2709E-15	Ni(OH)3-	2.3048E-22	Sb(OH)2+	6.5857E-14
Mo7O24-6	4.3454E-53	Ni+2	3.0739E-08	Sb(OH)3	5.2717E-10
Mo8O26-4	9.1959E-62	NiCl+	1.013E-14	Sb(OH)4-1	9.3635E-17
MoO3(H2O)3(aq	4.6127E-12	NiCl2 (aq)	3.1427E-22	SbO+	2.2704E-14
MoO4-2	1.0291E-09	NiNH3+2	2.9753E-16	SbO2-	1.634E-16
Na+1	3.7404E-06	NiNO3+	2.2032E-14	SeO4-2	1.0487E-09
NaCl (aq)	1.6772E-12	NiOH+	7.5093E-13	Tl+1	4.8931E-11
NaNO3 (aq)	3.034E-13	NiSeO4 (aq)	1.4568E-14	TlCl (aq)	1.6265E-16
NaOH (aq)	9.2164E-15	NO3-1	2.903E-07	TlNO3 (aq)	3.0108E-17
Nd(OH)4-	2.4377E-27	OH-	1.9742E-09	TlOH (aq)	5.9052E-19
Nd+3	4.2446E-11	Pb(NO3)2	5.7836E-21	V+2	7.0285E-09
		(aq)			
Nd2(OH)2+4	8.6892E-25	Pb(OH)2 (aq)	8.4583E-16	VOH+	4.313E-10
NdNO3+2	9.7606E-17	Pb(OH)3-	1.6698E-21	Y+3	3.441E-11
NdOH+2	8.1662E-14	Pb+2	2.8036E-09	Y2(OH)2+4	2.8621E-25
NH3 (aq)	1.8274E-11	Pb2OH+3	6.1776E-19	YCl+2	1.1505E-16

### Tabelle A3: Anorganische Verbindungen von Beryllium im Niederschlagswasser

Be(OH)2 (alpha)	Be(OH)2 (am)	Be(OH)2 (beta)	BeMoO4	BeSeO4:4H2O

Komponente	gelöst	Komponente	gelöst	Komponente	gelöst
/HFA	6.2899E-06	DOC (SHM)	5.3333E-05	NH4+1	1.6631E-07
Al+3	1.186E-06	Fe+2	4.6556E-07	Ni+2	3.2362E-08
AsO4-3	3.5992E-10	Ga+3	1.4342E-10	NO3-1	2.903E-07
Ba+2	3.0581E-08	H+1	1.1333E-12	Pb+2	3.7647E-09
Be+2	7.7672E-17	K+1	1.7646E-06	Rb+1	2.34E-10
Ca+2	2.5699E-06	La+3	2.1599E-10	Sb(OH)3	1.0418E-09
Cd+2	6.2278E-10	Mg+2	3.2494E-07	SeO4-2	1.0492E-09
Ce+3	9.9923E-10	Mn+2	4.7326E-09	Tl+1	4.8931E-11
Cl-1	9.026E-07	MoO4-2	1.1254E-09	V+2	7.4598E-09
Cu+1	1.4163E-07	Na+1	3.7408E-06	Y+3	1.1248E-10
				Nd+3	1.3867E-10

Tabelle A4: Auflistung der chemischen Analyse von Niederschlag

Tabelle A5: Aufteilung des Bodens nach Größenfraktionen der Säulen Rotenfels I, II und III

	Gesamtgewicht	< 2 cm	2-6.3 cm	6.3-12.5 cm	12.5-20 cm	> 20 cm
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
Rotenfels I	124.5	107.14	1.54	1.45	14.37	0
0-2.5 cm						
Rotenfels I	97.4	82.41	0.65	2.01	0	12.33
2.5-5 cm						
<b>Rotenfels I</b>	104.3	90.56	2.15	5.04	6.55	0
5-7.5 cm						
<b>Rotenfels I</b>	126.3	94.9	2.02	2.78	7.93	18.67
7.5-10 cm						
<b>Rotenfels II</b>	63.5	55.35	0.58	1.90	5.67	0
0-2.5 cm						
<b>Rotenfels II</b>	152.3	65.74	0.33	1.35	17.33	67.55
2.5-5 cm						
<b>Rotenfels II</b>	102	63.57	0.15	2.30	0	35.98
5-7.5 cm						
<b>Rotenfels II</b>	129.5	87.7	0.82	0	0	40.98
7.5-10 cm						
<b>Rotenfels III</b>	43.1	40.32	0.71	2.07	0	0
0-2.5 cm						
<b>Rotenfels III</b>	115.5	111.54	0.58	3.38	0	0
2.5-5 cm						
Rotenfels III	108.8	84.14	1.46	2.58	10.96	9.66
5-7.5 cm						
Rotenfels III	128.5	105.04	2.57	5.38	15.51	0
7.5-10 cm						

	Gesamt-	< 2 cm	2-6.3	6.3-12.5	12.5-20	> 20 cm
	gewicht [g]	[g]	cm [g]	cm [g]	cm [g]	[g]
Huttenbach I	121.7	118.19	2.75	0.76	0	0
0-2.5 cm						
Huttenbach I	79.2	77.5	0.72	0.98	0	0
2.5-5 cm						
Huttenbach I	73.1	67.26	0.32	0.86	4.66	0
5-7.5 cm						
Huttenbach I	68.9	68.14	0.42	0.34	0	0
7.5-10 cm						
Huttenbach II	87.2	77.67	3.32	1.83	4.38	0
0-2.5 cm						
Huttenbach II	78.4	73.13	1.87	3.4	0	0
2.5-5 cm						
Huttenbach II	75	68.99	2.46	3.55	0	0
5-7.5 cm						
Huttenbach II	97.5	70.18	1.67	4.88	0	20.77
7.5-10 cm						
Huttenbach III	99.3	88.43	1.53	9.34	0	0
0-2.5 cm						
Huttenbach III	85.9	72.43	2.45	1.60	9.42	0
2.5-5 cm						
Huttenbach III	81.7	68.13	3.7	5.45	4.42	0
5-7.5 cm						
Huttenbach III	86.8	70.84	2.28	3.67	10.01	0
7.5-10 cm						

Tabelle A6: Aufteilung des Bodens nach Größenfraktionen der Säulen Huttenbach I, II und III

	Gesamt-	< 2 cm	2-6.3	6.3-12.5	12.5-20	> 20 cm
	gewicht [g]		cm	cm	cm	
Conventw. I	106.3	50.37	16.94	21.97	17.02	0
0-2.5 cm						
Conventw. I	91.3	51.51	13.14	13.17	13.48	0
2.5-5 cm						
Conventw.I	160.4	62.52	12.68	15.76	15.73	53.71
5-7.5 cm						
Conventw. I	113.8	64.03	9.4	10.93	15.94	13.5
7.5-10 cm						
Conventw. II	58.8	28.82	7.99	15.88	6.11	0
0-2.5 cm						
Conventw. II	115.7	52.06	14.32	22.33	26.99	0
2.5-5 cm						
Conventw. II	114.1	61.18	19.45	13.48	19.99	0
5-7.5 cm						
Conventw. II	135.3	62.37	17.26	23.21	32.46	0
7.5-10 cm						
Conventw. III	123.2	75.61	21.31	18.04	8.24	0
0-2.5 cm						
Conventw. III	102.2	49.03	11.1	19.66	22.41	0
2.5-5 cm						
Conventw. III	142.9	57.83	23.82	15.43	29.2	16.62
5-7.5 cm						
Conventw. III	101.6	48.16	12.51	29.35	11.58	0
7.5-10 cm						

Tabelle A7: Aufteilung des Bodens nach Größenfraktionen der Säulen Conventwald I, II und III



Abbildung A3: Schritte des Säulenversuches. Säulenaufbau bei der Infiltration (links), Teilung des Bodens in 2.5 cm Abschnitte (mitte) und sieben des getrockneten Bodens nach der Behandlung mit NH4Cl (rechts)

Tabelle A8: Gesamtberyllium in den einzelnen Bodenschichten der jeweiligen Säulen des Gebietes	
Rotenfels.	

	Station	pН	Be-Gesamt µg/l	Fehler µg/l	Fehler %
Input	Niederschlag Hydro	5.45	0.009	0.0053	59.1
0-2.5	R I 1		0.0581	0.0209	3.6
2.5-5	R I 2		0.202	0.0347	17.2
5-7.5	R I 3		0.26	0.0061	2.3
7.5-10	R I 4		0.281	0.0025	0.9
Output	RI	4.39	0.013	0.0031	24.3
Input	Niederschlag Hydro	5.45	0.009	0.0053	59.1
0-2.5	R II 1		0.485	0.0007	0.1
2.5-5	R II 2		0.233	0.001	0.4
5-7.5	R II 3		0.176	0.0152	8.7
7.5-10	R II 4		0.25	0.0133	5.3
Output	R II	4.48	0.001	0.0063	118.8
Input	Niederschlag Hydro	5.45	0.009	0.0053	59.1
0-2.5	R III 1		0.578	0.0034	0.6
2.5-5	R III 2		0.494	0.0096	1.9
5-7.5	R III 3		0.449	0.0194	4.3
7.5-10	R III 4		0.442	0.0128	2.9
Output	R III	4.21	0.001	0.0061	325.9

Huttenbach	Station	pН	Be-Gesamt µg/l	Fehler µg/l	Fehler %
Input	Niederschlag Hydro	5.45	0.009	0.0053	59.1
0-2.5	H I 1		0.137	0.0221	16.2
2.5-5	H I 2		0.049	0.021	42.6
5-7.5	H I 3		0.044	0.0004	0.9
7.5-10	H I 4		0.019	0.0207	108.7
Output	ΗI	6.79	0.027	0.0006	2
Input	Niederschlag Hydro	5.45	0.009	0.0053	59.1
0-2.5	H II 1		0.098	0.0176	17.9
2.5-5	H II 2		0.165	0.0048	2.9
5-7.5	H II 3		0.225	0.0042	1.9
7.5-10	H II 4		0.249	0.0156	6.3
Output	ΗII	6.17	0.019	0.0006	3.2
Input	Niederschlag Hydro	5.45	0.009	0.0053	59.1
0-2.5	H III 1		0.126	0.0121	9.7
2.5-5	H III 2		0.148	0.0039	2.6
5-7.5	H III 3		0.094	0.0096	10.2
7.5-10	H III 4		0.14	0.0186	13.3
Output	H III	6.13	0.004	0.0017	48.2

Tabelle A9: Gesamtberyllium in den einzelnen Bodenschichten der Jeweiligen Säulen des Gebietes Huttenbach

Conventwald	Station	pН	Be-Gesamt µg/l	Fehler µg/l	Fehler %
Input	Niederschlag Hydro	5.45	0.009	0.0053	59.1
0-2.5	C I 1		5.437	0.0658	1.2
2.5-5	C I 2		4.895	0.0286	0.6
5-7.5	C I 3		6.657	0.0623	0.9
7.5-10	C I 4		7.051	0.1363	1.9
Output	CI	5.85	0.135	0.0038	2.9
Input	Niederschlag Hydro	5.45	0.009	0.0053	59.1
0-2.5	C II 1		2.836	0.041	1.4
2.5-5	C II 2		6.198	0.1702	2.7
5-7.5	C II 3		5.919	0.1803	3
7.5-10	C II 4		6.901	0.159	2.3
Output	C II	6.2	0.192	0.0054	2.8
Input	Niederschlag Hydro	5.45	0.009	0.0053	59.1
0-2.5	C III 1		7.106	0.071	1
2.5-5	C III 2		5.111	0.0023	0.045
5-7.5	C III 3		6.589	0.1104	1.7
7.5-10	C III 4		6.01	0.0369	0.6
Output	C III	5.47	0.121	0.0084	6.9

Tabelle A10: Gesamtberyllium in den einzelnen Bodenschichten der jeweiligen Säulen des Gebietes Conventwald



Abbildung A4: Bodenprobeentnahme und Behandlung der Bodenzylinder im Gebiet Rotenfels



Abbildung A5: Einzugsgebiete Rotenfels. Die Bodenprofile sind mit einem roten Kasten markiert, Quellen mit einem gelben Punkt, Einzugsgebiet mit violetter Farbe, Gebietsauslass mit Messpegel rosa Punkt und die Bodenwassermessstellen mit einem roten Punkt



Abbildung A6: Einzugsgebiet Conventwald: Einzugsgebiete Rotenfels. Die Bodenprofile sind mit einem roten Kasten markiert, Quellen mit einem gelben Punkt, Einzugsgebiet mit violetter Farbe, Gebietsauslass mit Messpegel rosa Punkt und die Bodenwassermessstellen mit einem roten Punkt



Abbildung A7: Einzugsgebiet Conventwald: Einzugsgebiete Rotenfels. Die Bodenprofile sind mit einem roten Kasten markiert, Quellen mit einem gelben Punkt, Einzugsgebiet mit violetter Farbe, Gebietsauslass mit Messpegel rosa Punkt und die Bodenwassermessstellen mit einem roten Punkt
## Ehrenwörtliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt wurde.

Freiburg, den 20. Januar 2005

Nadine Hohwieler