



## Untersuchung der Austauschvorgänge von Spurenelementen an Schwebstoffen mit Hilfe der Radionuklidtechnik

W. Calmano und K. H. Lieser\*

Fachbereich Anorganische Chemie und Kernchemie der Techn. Hochschule Darmstadt, D-6100 Darmstadt

### Investigation of the Exchange Processes of Trace Elements on Suspended Matter by Means of the Radionuclide Technique

**Summary.** The behaviour of the trace elements As, Ba, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Fe, Na and Zn was investigated by means of radionuclides. While shaking sorption of the nuclides on suspended matter was measured as a function of time until equilibrium was reached, and the distribution coefficients between suspended matter and solution were determined. Furthermore, the remobilisation of the trace elements under the influence of high sodium chloride concentration was measured.

**Zusammenfassung.** Das Verhalten der Elemente As, Ba, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Fe, Na und Zn wurde mit Hilfe von Radionukliden untersucht. In Schüttelexperimenten wurde die Sorption der Nuklide an den Schwebstoffen als Funktion der Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung verfolgt, und die Verteilungskoeffizienten zwischen Schwebstoff und Lösung wurden bestimmt. Außerdem wurde die Remobilisierung der Spurenelemente unter dem Einfluß einer erhöhten Natriumchloridkonzentration gemessen.

**Key words:** Austausch von Elementspuren an Schwebstoffen; Untersuchung mit Radionukliden

### 1. Einführung

Viele wichtige Reaktionen in natürlichen Gewässern finden in den Bereichen statt, in denen sich die Phasen berühren, z. B. an den Grenzflächen Luft/Wasser oder Wasser/Feststoff. Besonders interessant sind die Vor-

gänge zwischen Feststoffen (Schwebstoffen, Sedimenten) und Wasser. Auf die Schwebstoffe entfällt ein wesentlicher Teil des Gesamtspurenelementgehalts. Die Änderung der chemischen Bedingungen kann die Verteilungsgleichgewichte der Spurenelemente und damit auch ihre biologische Verfügbarkeit beeinflussen. Von besonderer Bedeutung ist die Kenntnis der Austauschvorgänge von Schwermetallen, da diese schon in sehr geringen Konzentrationen toxische Wirkungen ausüben können.

Die Radionuklidtechnik erlaubt es, Transport- und Austauschvorgänge zu beobachten, ohne störend in das natürliche System einzugreifen. Voraussetzung ist, daß das Radionuklid in derselben chemischen Form vorliegt, wie das entsprechende inaktive Nuklid.

Ziel der Untersuchung war es, das Verhalten verschiedener Spurenelemente in Flußwasser unter möglichst natürlichen Bedingungen an Rhein- und Mainwasser zu untersuchen. Zuerst wurde die Konzentration der Spurenelemente im Wasser und in den Schwebstoffen mit Hilfe der Neutronenaktivierungsanalyse bestimmt. Dann wurden die Adsorptions- und Austauschvorgänge der betreffenden Radionuklide zwischen Lösung und Schwebstoffen bis zur Gleichgewichtseinstellung verfolgt. Weitere Experimente wurden unter gleichen Bedingungen durchgeführt, jedoch mit Schwebstoff-freiem Flußwasser, dem eine entsprechende Menge Ton (Kaolin) zugesetzt wurde. Damit sollte festgestellt werden, inwieweit das Verhalten der Spurenelemente von dem Ton als dem Hauptbestandteil der Schwebstoffe bestimmt wird. Schließlich wurde der Einfluß erhöhter Salzkonzentration auf die Mobilität der Spurenelemente untersucht, indem die Lösung im Anschluß an die Markierung und die Gleichgewichtseinstellung mit einer Natriumchloridlösung versetzt wurde.

Die Remobilisierung von Schwermetallen, die unter diesen Bedingungen, z. B. in Ästuargebieten oder bei erhöhten Salzfrachten eines Flusses stattfinden kann,

\* Korrespondenz-Anschrift

spielt im Hinblick auf die Verfügbarkeit dieser Metalle (Anreicherung in der Nahrungskette, Trinkwasserversorgung) eine wichtige Rolle.

## 2. Material und Methoden

### 2.1. Neutronenaktivierungsanalyse

Die Bestimmung von Spurenelementen in Wasser und in Schwebstoffen mit Hilfe der instrumentellen Neutronenaktivierungsanalyse ist in einer vorausgehenden Arbeit beschrieben [1].

### 2.2. Auswahl der Radionuklide

Bei der Auswahl der Radionuklide waren folgende Gesichtspunkte wichtig:

a) Es sollten Radionuklide von solchen Elementen verwendet werden, deren Bestimmung in Flußwasser und Schwebstoffen mit Hilfe der Neutronenaktivierungsanalyse möglich war.

b) Die Aktivitäten der verwendeten Radionuklide sollten simultan gemessen werden. Deshalb kamen nur  $\gamma$ -Strahler in Betracht, die mit Hilfe der  $\gamma$ -Spektrometrie nebeneinander bestimmt werden konnten. Dabei sollten sich die  $\gamma$ -Linien der Radionuklide nicht überlagern.

c) Die Radionuklide sollten möglichst trägerfrei sein, d.h. hohe spezifische Aktivitäten besitzen, damit die Konzentration der Spurenelemente nicht merklich erhöht würde.

d) Die Halbwertszeiten der Radionuklide sollten mehr als 10 Tage betragen.

e) Schließlich sollten die Radionuklide möglichst umweltrelevante Elemente repräsentieren.

Unter Berücksichtigung dieser Kriterien wurden folgende Radionuklide eingesetzt: As-74, Ba-140, Cd-109, Ce-139, Co-58, Cr-51, Cs-137, Fe-59, Na-22 und Zn-65. In Tabelle 1 sind die verwendeten Radionuklide mit ihren wichtigsten  $\gamma$ -Linien [2] wiedergegeben. Zum Vergleich sind die Konzentrationsbereiche der betreffenden stabilen Elemente in Flußwasser (Rhein, Main) angeführt. Die unterstrichenen  $\gamma$ -Linien wurden zur Auswertung herangezogen. Ein Vergleich mit der Konzentration der stabilen Elemente zeigt, daß die Menge der zugegebenen Radionuklide etwa 1 bis 3 Größenordnungen niedriger war als die Menge der stabilen Elemente. Damit war gewährleistet, daß das System durch die Zugabe der Radionuklide nicht merklich gestört wurde.

### 2.3. Vorbereitung der Proben

Die Schüttelexperimente wurden mit jeweils 1 l Flußwasser in Polyethylenflaschen durchgeführt. Letztere wurden vorher mit konz.

**Tabelle 1.** Zusammenstellung der für die Untersuchungen verwendeten Radionuklide

Radionuklid [HWZ]	Wichtigste $\gamma$ -Linien [keV] (Häufigkeit)	Chemische Form der Radionuklide	Spezifische Aktivität [ $\mu$ Ci/ $\mu$ g]	Konzentration des Spurenelements in Flußwasser [ $\mu$ g/l]
As-74 (17,7 d)	511,0; <u>595,7</u> (59,5%) 634,8; 1204,3	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> in 0,04 M HCl	135	0,2 – 1
Ba-140 (12,8 d)	162,9; 304,8; 423,7; 437,6; <u>537,4</u> (23,8%)	BaCl <sub>2</sub> in 1 M HCl	100	50
Cd-109 (453 d)	<u>88,03</u> (4,0%)	CdCl <sub>2</sub> in 0,1 M HCl	500	0,2
Ce-139 (137,6 d)	<u>165,9</u> (81,0%)	CeCl <sub>3</sub> in 0,1 M HCl	100	0,1 – 0,8
Co-58 (71 d)	511,0; <u>810,6</u> (99,4%)	CoCl <sub>2</sub> in 0,1 M HCl	2000	0,2 – 0,6
Cr-51 (27,8 d)	<u>320,1</u> (9,8%)	CrCl <sub>3</sub> in 0,1 M HCl	190	0,3 – 2,7
Cs-137 (30 a)	<u>661,6</u> (84,6%)	CsCl in 0,1 M HCl	trägerfrei	0,1 – 0,4
Fe-59 (45 d)	192,2; <u>1099,3</u> (56,0%)	FeCl <sub>3</sub> in 0,1 M HCl	16	10 – 600
Na-22 (2,62 a)	511,0; <u>1274,5</u> (90%)	NaCl in H <sub>2</sub> O	trägerfrei	10000 – 100000
Zn-65 (245 d)	511,0; <u>1115,2</u> (49,8%)	ZnCl <sub>2</sub> in 0,1 M HCl	320	5 – 100

Salpetersäure (suprapur) behandelt, anschließend mit tridest. Wasser gereinigt und dann mit dem betreffenden Flußwasser 3 h konditioniert. Zweck dieser Vorbehandlung war es, Konzentrationsänderungen durch Adsorption an der Gefäßwand zu vermeiden. Dies wird um so wichtiger, je länger man das Wasser in den Gefäßen aufbewahren muß [3, 4].

Das Flußwasser wurde am Ufer 10 cm unter der Wasseroberfläche entnommen. Die Probenahme für Rheinwasser erfolgte bei Gernsheim am rechten Ufer (Stromkilometer 463); der pH-Wert betrug 6,0. Das Mainwasser wurde in Frankfurt/Main am linken Ufer (Obermeißenbrücke) entnommen (pH-Wert 6,4).

Für die Versuche wurden jeweils eingesetzt:

- 1 l Flußwasser mit Schwebstoffen,
- 1 l zentrifugiertes Flußwasser, zu dem an Stelle der Schwebstoffe Ton (Kaolin) gegeben wurde.

Die Zentrifugation des Flußwassers erfolgte in einer Durchflußzentrifuge (Heraeus-Christ, Junior 15000). Da in Vorversuchen bereits nach wenigen Tagen starker Grünalgenwuchs zu beobachten war, wurden die Polyethylengefäße mit Aluminiumfolie umwickelt, um den Wuchs der Algen während des Schüttelns zu verhindern.

#### 2.4. Durchführung der Versuche

Nach der Probenahme wurden die Radionuklide gleichzeitig zugegeben und die Polyethylenflaschen mit dem Flußwasser fortwährend geschüttelt. In regelmäßigen Abständen wurde der pH-Wert gemessen. Direkt nach Zugabe der Radionuklide, die meistens in Form der Chloride in 0,1 M Salzsäure eingesetzt wurden, konnte keine pH-Änderung im Flußwasser festgestellt werden. Im Laufe der Zeit stieg der pH-Wert leicht an. In Abb. 1 ist der Verlauf des pH-Wertes bei Rhein- und Mainwasser während der Versuchszeit dargestellt.

In bestimmten Zeitabständen wurden 2 ml-Proben entnommen, die Schwebstoffe durch Filtration abgetrennt (Membranfilter, Porengröße 0,45 µm) und die Aktivität der filtrierten Lösung mit einem  $\gamma$ -Spektrometer gemessen. Nachdem sich ein Austauschgleichgewicht zwischen Schwebstoffen und Lösung eingestellt hatte, wurden die Schwebstoffe bzw. der Ton durch Filtration (0,45 µm Membranfilter) vom Flußwasser abgetrennt und gemessen. Weitere Flußwasserproben wurden nach der Einstellung des Austauschgleichgewichtes zwischen Schwebstoffen und Lösung mit 30 g Kochsalz versetzt und weiter geschüttelt, bis sich erneut ein Gleichgewicht eingestellt hatte. Danach wurden die Schwebstoffe und der Ton ebenfalls abgetrennt und gemessen. Für die Aufnahme der  $\gamma$ -Spektren wurde ein Meßplatz (Plurimat) der Fa. Intertechnique verwendet. Für die Auswertung der Spektren stand außerdem das Kleincomputersystem TDC-Multi 8 zur Verfügung. Die während der Schüttelversuche entnommenen filtrierten 2 ml-Proben wurden mit Hilfe eines Probenwechslers an einem "low level"-Meßplatz direkt vor einem Ge/Li-Detektor gemessen.

### 3. Ergebnisse

In den Abb. 2–5 sind am Beispiel von 4 Elementen die relativen Aktivitäten der Radionuklide in der filtrierten Lösung als Funktion der Schüttelzeit für Mainwasser sowie für zentrifugiertes Mainwasser mit Ton aufgetragen. In diesen Abbildungen ist auch das Verhalten der Radionuklide nach Zugabe von 30 g Kochsalz aufgezeichnet. Die Aktivität zum Zeitpunkt  $t = 0$  wurde aus der Summe der Aktivitäten in den Schwebstoffen und in den Lösungen im Gleichgewicht errechnet. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse für alle Nuklide zusammengefaßt.

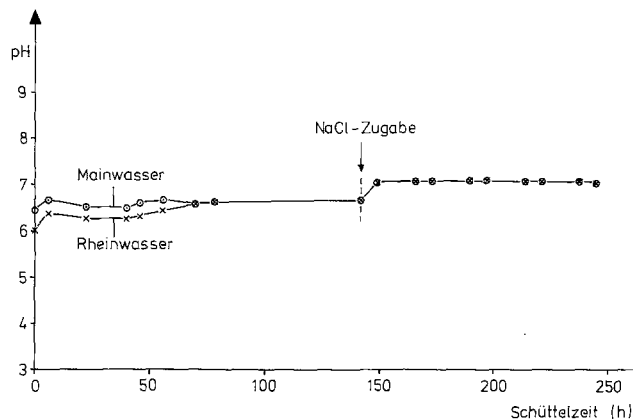


Abb. 1. pH-Wert als Funktion der Schüttelzeit

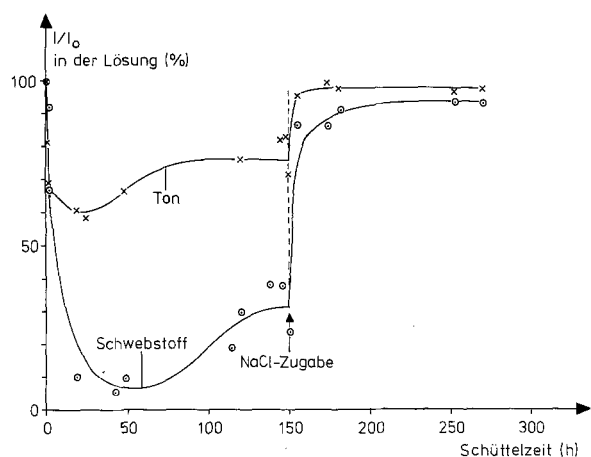


Abb. 2. Impulsrate in der Lösung als Funktion der Schüttelzeit. Mainwasser, Markierung mit Cd-109

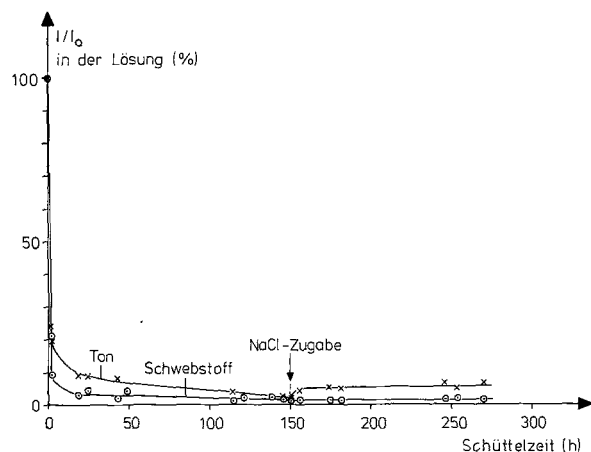


Abb. 3. Impulsrate in der Lösung als Funktion der Schüttelzeit. Mainwasser, Markierung mit Ce-139

Wie bereits erwähnt, wurde die Verteilung der Elemente zwischen Lösung und Schwebstoffen mit Hilfe der Neutronenaktivierungsanalyse bestimmt. Aus der Konzentration eines Elements  $i$  im Schwebstoff

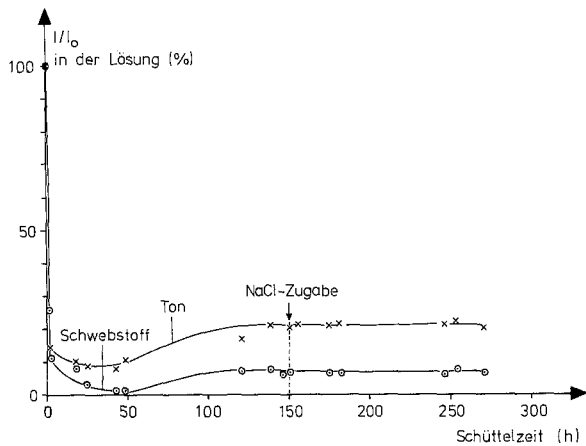


Abb. 4. Impulsrate in der Lösung als Funktion der Schüttelzeit. Mainwasser, Markierung mit Cr-51

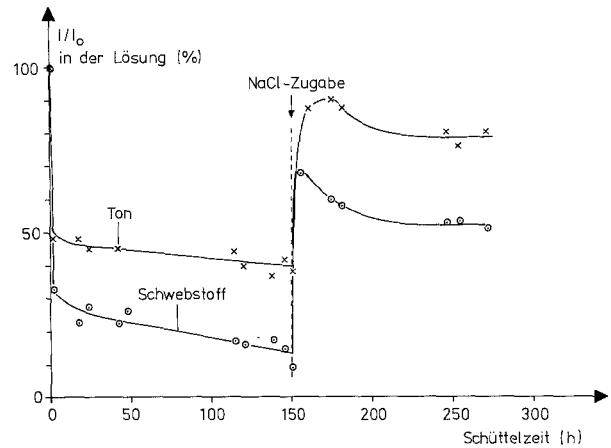


Abb. 5. Impulsrate in der Lösung als Funktion der Schüttelzeit. Mainwasser, Markierung mit Cs-137

Tabelle 2. Sorption und Remobilisierung der Radionuklide

Element	Sorption der Radionuklide an den natürlichen Schwebstoffen nach				Sorption der Radionuklide am Ton nach				Remobilisierung der Radionuklide nach NaCl-Zugabe	
	1 h	10 h	100 h	im Gleichgewicht	1 h	10 h	100 h	im Gleichgewicht	Natürliche Schwebstoffe	Ton
	(%)				(%)				(%)	
Rheinwasser										
As	5	5	5	5	3	3	3	3	0	0
Ce	63	91	98	98	63	82	91	93	0	2
Co	7	33	96	96	2	7	91	91	0	11
Cs	44	55	75	76	29	30	41	45	53	78
Na	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn	52	60	66	66	48	48	49	49	10	24
Mainwasser										
As	10	12	19	19	2	4	8	8	0	0
Ba	23	23	23	23	7	7	7	7	100	100
Cd	8	52	80	68	19	35	23	23	88	78
Ce	79	93	97	99	76	84	96	98	0	2
Co	55	66	98	99	87	90	98	99	2	9
Cr	74	90	92	92	85	86	81	79	0	0
Cs	68	70	82	86	50	52	57	60	45	63
Fe	51	80	94	96	52	72	89	90	0	0
Na	0	0	0	0	0	0	0	0	—	—
Zn	52	64	64	60	36	37	40	42	40	52

(S) und in der Lösung (L) läßt sich der Verteilungskoeffizient für dieses Element berechnen.

$$K_i = \frac{c_i(S)}{c_i(L)} \text{ [ml/g]}. \quad (1)$$

Aus den Versuchen mit den Radionukliden ergibt sich die Verteilung der Radionuklide im Gleichgewicht

zwischen Schwebstoff und Lösung mit den Verteilungskoeffizienten

$$*K_i = \frac{A_i(S)/m}{A_i(L)/V}, \quad (2)$$

$A_i$  ist die Aktivität im Schwebstoff (S) bzw. in der Lösung (L),  $m$  die Menge des Schwebstoffs in g und  $V$

**Tabelle 3.** Berechnete Austauschbarkeiten für Spurenelemente in Rhein- und Mainschwebstoffen

Element	*K	K		Austauschbarkeit	
		Trennung der Phasen durch		Trennung der Phasen durch	
		Zentrifugieren	Filtern	Zentrifugieren	Filtern
<b>Rheinschwebstoffe</b>					
As	$1,06 \cdot 10^3 \pm 13,5$	$2,10 \cdot 10^4 \pm 3,53 \cdot 10^3$	$3,29 \cdot 10^4 \pm 3,70 \cdot 10^3$	$0,05 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,04$
Ce	$4,50 \cdot 10^5 \pm 2,51 \cdot 10^4$	$1,69 \cdot 10^5 \pm 1,18 \cdot 10^5$	$3,67 \cdot 10^5 \pm 1,48 \cdot 10^5$	$2,66 \pm 1,87$	$1,23 \pm 0,50$
Co	$2,91 \cdot 10^5 \pm 1,13 \cdot 10^4$	$3,75 \cdot 10^4 \pm 1,67 \cdot 10^3$	$7,40 \cdot 10^4 \pm 9,85 \cdot 10^3$	$7,76 \pm 0,46$	$3,93 \pm 0,55$
Cs	$3,14 \cdot 10^4 \pm 1,21 \cdot 10^3$	$7,15 \cdot 10^4 \pm 5,03 \cdot 10^3$	$1,85 \cdot 10^5 \pm 1,74 \cdot 10^4$	$0,44 \pm 0,04$	$0,17 \pm 0,02$
Na	$4,60 \pm 0,74$	$62,4 \pm 10,8$	$66,6 \pm 4,2$	$0,07 \pm 0,02$	$0,07 \pm 0,01$
Zn	$1,91 \cdot 10^4 \pm 6,1 \cdot 10^2$	$5,10 \cdot 10^4 \pm 6,68 \cdot 10^3$	$1,30 \cdot 10^5 \pm 3,48 \cdot 10^4$	$0,37 \pm 0,05$	$0,15 \pm 0,09$
<b>Mainschwebstoffe</b>					
As	$1,35 \cdot 10^3 \pm 28$	$3,16 \cdot 10^4 \pm 1,88 \cdot 10^4$	$7,61 \cdot 10^4 \pm 3,66 \cdot 10^4$	$0,04 \pm 0,03$	$0,02 \pm 0,01$
Ba	$1,84 \cdot 10^3 \pm 64$	$7,51 \cdot 10^3 \pm 7,40 \cdot 10^2$	$1,05 \cdot 10^4 \pm 1,05 \cdot 10^3$	$0,25 \pm 0,03$	$0,18 \pm 0,02$
Ce	$3,54 \cdot 10^5 \pm 3,89 \cdot 10^4$	$6,62 \cdot 10^4 \pm 7,14 \cdot 10^3$	$3,27 \cdot 10^5 \pm 9,56 \cdot 10^4$	$5,34 \pm 0,82$	$1,08 \pm 0,34$
Co	$2,76 \cdot 10^5 \pm 1,35 \cdot 10^4$	$2,74 \cdot 10^4 \pm 1,92 \cdot 10^3$	$4,87 \cdot 10^4 \pm 6,54 \cdot 10^3$	$10,00 \pm 0,86$	$5,66 \pm 0,81$
Cr	$8,56 \cdot 10^4 \pm 1,41 \cdot 10^4$	$4,65 \cdot 10^4 \pm 5,28 \cdot 10^3$	$5,14 \cdot 10^5 \pm 4,79 \cdot 10^4$	$1,83 \pm 0,38$	$0,17 \pm 0,03$
Cs	$2,80 \cdot 10^4 \pm 1,43 \cdot 10^3$	$4,86 \cdot 10^4 \pm 4,78 \cdot 10^3$	$5,10 \cdot 10^5 \pm 5,91 \cdot 10^4$	$0,58 \pm 0,06$	$0,05 \pm 0,01$
Fe	$9,66 \cdot 10^4 \pm 2,98 \cdot 10^3$	$4,63 \cdot 10^4 \pm 3,70 \cdot 10^3$	$1,90 \cdot 10^6 \pm 3,58 \cdot 10^5$	$2,09 \pm 0,18$	$0,05 \pm 0,01$
Na	$16,3 \pm 10,6$	$2,67 \cdot 10^2 \pm 43,7$	$5,45 \cdot 10^2 \pm 1,65 \cdot 10^2$	$0,06 \pm 0,04$	$0,03 \pm 0,02$
Zn	$7,75 \cdot 10^3 \pm 1,65 \cdot 10^2$	$3,86 \cdot 10^4 \pm 3,59 \cdot 10^3$	$8,05 \cdot 10^4 \pm 1,52 \cdot 10^4$	$0,20 \pm 0,02$	$0,10 \pm 0,02$

das Volumen der Lösung in ml. Das Verhältnis dieser beiden Austauschkoeffizienten ist ein Maß für die Austauschbarkeit der Elemente [5]

$$\text{Austauschbarkeit} = \frac{*K_i}{K_i} \quad (3)$$

Auf die praktische Bedeutung der so berechneten Austauschbarkeit der Spurenelemente wird in der Diskussion noch näher eingegangen. In Tabelle 3 sind die Verteilungskoeffizienten  $K_i$  und  $*K_i$  sowie die nach Gl. (3) erhaltenen Austauschbarkeiten einiger Spurenelemente in Rhein- bzw. Mainschwebstoffen wiedergegeben. Da die Verteilung der Elemente in Flußwasser durch Abtrennung der Schwebstoffe durch Zentrifugieren oder durch Filtern ermittelt werden kann, ergeben sich zwei unterschiedliche Verteilungskoeffizienten und zwei unterschiedliche Austauschbarkeiten. Beide Werte sind in den Tabellen gesondert angegeben.

#### 4. Diskussion

Den besten Einblick in das Verhalten der Spurenelemente geben die Diagramme, wie sie für die Elemente Cd, Ce, Cr, Cs in den Abb. 2–5 aufgezeichnet sind. Die Elemente Ce, Co, Cr und Fe werden zu über 90% von den Schwebstoffen aufgenommen (Tabelle 2). Dies dürfte auf die relativ feste Bindung der teilweise oder vollständig hydrolysierten Elemente an den Schwebstoffpartikeln zurückzuführen sein. Die Bindung ist so stark, daß auch bei hoher Salzkonzentration keine

Remobilisierung stattfindet. Im Gegensatz dazu werden die Elemente Ba, Cd und Cs durch Zugabe von Natriumchlorid beinahe vollständig remobilisiert, was darauf hindeutet, daß sie sich bevorzugt in austauschfähigen Positionen auf den Schwebstoffen bzw. dem Ton befinden.

Die Experimente, deren Ergebnisse in Tabelle 2 zusammengefaßt sind, zeigen somit, daß das Verhalten der Spurenelemente in natürlichen Gewässern mit Hilfe der Radionuklidtechnik aufgeklärt und quantitativ beschrieben werden kann.

Ein Vergleich der Ergebnisse für Rhein- und Mainwasser (Tabelle 2) läßt für die einzelnen Nuklide keine signifikanten Unterschiede erkennen. Im allgemeinen werden die Radionuklide an den Mainschwebstoffen in einem etwas höheren Umfang gebunden. Bemerkenswert ist auch der Vergleich der Systeme Flußwasser/Schwebstoffe und Flußwasser/Ton (Tabelle 2). In beiden Fällen ist das Verhalten der Spurenelemente sehr ähnlich. Die Geschwindigkeit der Sorption ist gleich, mit Ausnahme des Kobalts, das in Mainwasser schneller von Ton sorbiert wird als in Rheinwasser. Der Umfang der Sorption an den Schwebstoffen ist im allgemeinen etwas höher. Diese Ergebnisse zeigen, daß das Verhalten der Spurenelemente zu einem großen Teil von der Anwesenheit der Tonminerale bestimmt wird.

Die Diskussion der durch Gl. (3) definierten Austauschbarkeit [5] ist etwas problematisch. Wie diese Gleichung erkennen läßt, ist die Austauschbarkeit durch das Verhältnis der spezifischen Aktivitäten des

betreffenden Spurenelements im Schwebstoff und in der Lösung gegeben (Aktivität/Menge). Wenn ein vollständiger Austausch des betreffenden Radionuklids mit dem im Schwebstoff vorhandenen stabilen Isotopen stattfindet, ist die Austauschbarkeit = 1. Dies gilt jedoch, wie bei allen Austauschexperimenten, nur dann, wenn man davon ausgehen kann, daß die zugesetzten Radionuklide sich sehr rasch gleichmäßig auf alle in der Lösung vorhandenen Species verteilen. Das betreffende Spurenelement kann in der Lösung in Form freier Ionen oder in Form von Komplexen vorliegen. Im ersten Fall stellt sich das Isotopenaustauschgleichgewicht in der Lösung momentan ein, im zweiten Fall muß man damit rechnen, daß es sich nur langsam einstellt, wenn ein substituierender Komplex vorliegt. Dann ist es möglich, daß das zugegebene Radionuklid rascher am Schwebstoff gebunden wird, als die Einstellung des Isotopenaustauschgleichgewichts in der Lösung erfolgt, so daß man für die Austauschbarkeit Werte  $> 1$  erhält. Der gleiche Effekt tritt ein, wenn bestimmte Elemente (z. B. Fe, Ce) nicht echt gelöst sind, sondern in kolloidaler Form als Hydroxide vorliegen und bei der Abtrennung der Schwebstoffe vom Filter oder der Zentrifuge nicht zurückgehalten werden. Der kolloidale Anteil erscheint dann in der Bilanz als gelöster Anteil. Da man nicht damit rechnen kann, daß sich das Isotopenaustauschgleichgewicht zwischen dem zugegebenen Radionuklid und den kolloidal gelösten Bestandteilen rasch einstellt, erhält man wiederum Werte  $> 1$  für die Austauschbarkeit.

Kolloidale Bestandteile in der Lösung können auch in anderer Weise die Ergebnisse beeinflussen, indem sie zum Beispiel die zugesetzten Radionuklide adsorbieren.

Deshalb ist es sehr schwierig, die für die Austauschbarkeit erhaltenen Werte für die einzelnen Elemente richtig zu interpretieren.

Bei allen Spurenelementen, die praktisch ausschließlich als freie Ionen in der Lösung vorliegen (z. B. Na, Cs, Ba und ggf. auch Zn) beruht die Sorption der Radionuklide in erster Linie auf Isotopenaustausch. Dementsprechend wird auch die Geschwindigkeit der Sorption mit der Geschwindigkeit des Ionenaustauschs in diesen Systemen vergleichbar sein [5]. Elemente wie As, Co und Cr liegen in Lösung teilweise als Komplexe vor und tauschen dann nur langsam oder in begrenztem Umfang mit den zugesetzten Radionukliden aus. Über die chemische Form, in der die Spurenelemente in Flußwasser vorliegen, gibt es jedoch bisher nur wenige Untersuchungen. Bei Ce, Fe und Cr spielen Hydroxokomplexe und Hydroxide, die zum Teil als Kolloide vorliegen, eine wichtige Rolle.

Dem Bundesministerium für Forschung und Technologie danken wir für finanzielle Unterstützung.

## Literatur

1. Lieser, K. H., Calmano, W., Heuss, E., Neitzert, V.: J. Radioanal. Chem. **37**, 717 (1977)
2. Erdtmann, G., Soyka, W.: The Gamma Rays of the Radionuclides. Weinheim, New York: Verlag Chemie GmbH 1979
3. Guinn, V. P.: Adv. Activation Anal. **1**, 37 (1969)
4. Rosain, R. M., Wai, C. M.: Anal. Chim. Acta **65**, 279 (1973)
5. Duursma, E. K.: Proc. Symp. Radioactive Contamination of the Marine Environment, Seattle, 10. – 14. 6. 1972, p. 57, IAEA, Wien

Eingegangen am 31. Januar 1981