

Inhalt

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | EINLEITUNG..... | 3 |
| 2 | MATERIAL UND METHODEN..... | 7 |
| 2.1 | PARTIKELFREIES SEEWASSER | 7 |
| 2.1.1 | GEWINNUNG | 7 |
| 2.1.2 | ERSTE AUFBEREITUNG UND LAGERUNG | 7 |
| 2.1.3 | ZWEITE AUFBEREITUNG..... | 8 |
| 2.2 | VERWENDETE PARTIKEL..... | 9 |
| 2.2.1 | MERGEL | 9 |
| 2.2.2 | MICROCYSTIS AERUGINOSA | 12 |
| 2.2.3 | NITZSCHIA PUSILLA..... | 13 |
| 2.3 | URANSTANDARD | 14 |
| 2.4 | ROLLTANKVERSUCHE | 15 |
| 2.4.1 | EXPERIMENTELLES DESIGN DER ROLLTANKVERSUCHE..... | 17 |
| 2.4.2 | BEFÜLLUNG DER ROLLTANKS..... | 19 |
| 2.4.2.1 | Erhöhung der ²³⁴ Th-Aktivität | 19 |
| 2.4.2.2 | Zugabe des Mergels | 20 |
| 2.4.2.3 | Zugabe der Algen..... | 20 |
| 2.4.3 | BEPROBUNG DES ROLLTANKINHALTES | 21 |
| 2.4.3.1 | Filtration und Behandlung der Filter..... | 21 |
| 2.4.3.2 | Extraktion des gelösten ²³⁴ Th..... | 25 |
| 2.5 | BESTIMMUNG DER PARTIKELOBERFLÄCHEN | 25 |
| 2.5.1 | MERGEL | 26 |
| 2.5.2 | ALGEN..... | 28 |
| 2.6 | ANALYSEN UND MESSUNGEN | 29 |
| 2.6.1 | BESTIMMUNG DER ²³⁴ TH-AKTIVITÄTEN IM BETACOUNTER | 29 |
| 2.6.1.1 | Standardfilter..... | 31 |
| 2.6.1.2 | Korrekturen | 37 |
| 2.6.2 | NÄHRSTOFFMESSUNGEN | 39 |
| 2.6.3 | C/N-ANALYSEN..... | 40 |
| 2.7 | SPEZIELLE REINIGUNGSVERFAHREN | 40 |
| 2.7.1 | REINIGUNG NACH KONTAKT MIT BRAUNSTEIN | 40 |
| 2.7.2 | ENTFERNUNG VON ORGANISCHEN ABLAGERUNGEN..... | 41 |
| 2.7.3 | REINIGUNG DER ROLLTANKS..... | 41 |
| 2.7.4 | REINIGUNG DER FILTRATIONSANLAGEN | 41 |
| 3 | ERGEBNISSE..... | 43 |
| 3.1 | GENERELLES ZU DEN ROLLTANKVERSUCHEN | 43 |
| 3.2 | BESTIMMUNG DER ²³⁴TH-AKTIVITÄTEN | 44 |
| 3.2.1 | ZÄHLEFFIZIENZEN..... | 44 |
| 3.2.1.1 | Ergebnisse mit herkömmlich erzeugten Standardfiltern | 44 |
| 3.2.1.2 | Ergebnisse mit Standardfiltern nach abgewandelter Methode | 45 |
| 3.2.1.3 | Ergebnisse mit der Attenuationsmethode | 46 |
| 3.2.2 | ²³⁴ TH-AKTIVITÄTEN | 49 |
| 3.2.2.1 | ²³⁴ Th-Aufteilung zwischen partikulärer und gelöster Phase..... | 51 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 3.2.2.2 | Wiederfundraten..... | 53 |
| 3.3 | POC/PON ANALYSEN | 54 |
| 3.3.1 | KALIBRIERUNG DES ANALYZERS..... | 54 |
| 3.3.2 | ERGEBNISSE DER POC/PON-ANALYSEN | 55 |
| 3.4 | ZUSATZDATEN..... | 58 |
| 3.4.1 | MERGELEIGENSCHAFTEN..... | 58 |
| 3.4.2 | ENTWICKLUNG DER PH-WERTE..... | 59 |
| 3.4.3 | NÄHRSTOFFGEHALTE | 61 |
| 4 | DISKUSSION | 63 |
| 4.1 | EINLEITUNG | 63 |
| 4.2 | ZUVERLÄSSIGKEIT DER DATEN..... | 64 |
| 4.3 | PARTIKELQUALITÄT UND ²³⁴ Th-ADSORPTION..... | 65 |
| 4.3.1 | ABHÄNGIGKEIT DES ASR VON DER PARTIKELQUALITÄT | 65 |
| 4.3.2 | LAUFZEITABHÄNGIGE VERÄNDERUNG DES ASR..... | 66 |
| 4.3.3 | MATERIALGEMISCHE..... | 71 |
| 4.3.4 | BOXMODELL..... | 72 |
| 4.4 | BEDEUTUNG DER ERKENNTNISSE..... | 75 |
| 4.5 | ZUKÜNFTIGE FORSCHUNG | 76 |
| 5 | REFERENZEN | 78 |
| 6 | ANHANG..... | 81 |

1 Einleitung

Der Ozean ist eines der großen, übergeordneten Kohlenstoffreservoirs im System Erde. Kohlenstoffflüsse, die in den Ozean hinein- und aus ihm herausführen, kontrollieren, neben anderen Prozessen, den CO₂-Gehalt der Atmosphäre (PRENTICE et al., 2001) und damit den Strahlungshaushalt (RAMASWAMY et al., 2001) und das Klima (BAEDE et al., 2001). Photoautotrophes Phytoplankton überführt im Zuge seiner Biomasseproduktion CO₂ in partikulären organischen Kohlenstoff (POC), der zum Teil aus dem Oberflächenozean exportiert wird. Ein Teil des in den tiefen Ozean abgesunkenen POC wird in der tiefen Wassersäule wieder zu CO₂ remineralisiert, ein Teil gelangt bis ins Sediment und wird dort in den oberen Schichten remineralisiert, und ein Teil wird für geologische Zeitskalen im Sediment deponiert. Zurzeit ist der Ozean eine Netto-Senke für atmosphärischen Kohlenstoff (PRENTICE et al., 2001). In jedem Fall bewirkt diese so genannte biologische Pumpe, dass Kohlenstoff für im Vergleich zu einer Menschengeneration lange Zeitskalen aus der Atmosphäre entfernt wird. Die biologische Pumpe stellt damit eine wichtige Komponente im Funktionieren des Systems Erde und in der Klimadebatte dar. Ihre genaue Funktionsweise und die Mengen an Material, die sie transportiert, sind vor diesem Hintergrund ein wichtiges Forschungsobjekt.

Der Transport von POC vom Oberflächenozean in die Tiefsee und bis ins Sediment ist an partikuläres Material (PM) gebunden. Es gibt eine Reihe an Methoden, um das Verhalten und den Verbleib des PM im Meer zu verfolgen. Ein Ansatz macht sich die drei natürlichen radioaktiven Zerfallsreihen zunutze. Zwischen den langlebigen Elternnukliden ²³⁸U, ²³²Th und ²³⁵U und den drei stabilen radiogenen Pb-Isotopen (²⁰⁶Pb, ²⁰⁸Pb und ²⁰⁷Pb) finden sich 43 Isotope von 12 verschiedenen chemischen Elementen. Für die vorliegende Arbeit im Grenzbereich von Meeresbiologie und Meereschemie ist der Anfang der ²³⁸U-Zerfallsreihe von besonderer Bedeutung (s. Abb. 1.1).

An der natürlichen Zerfallsreihe des ²³⁸U sind insgesamt 17 verschiedene Radionuklide unterschiedlichster Halbwertszeiten beteiligt, bis nach zahlreichen Alpha- und Beta-Zerfällen das stabile Isotop ²⁰⁶Pb entstanden ist. Die Nuklide ²³⁸U und ²³⁴Th unterscheiden sich hinsichtlich ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften. Beispielsweise beträgt die Halbwertszeit von ²³⁸U etwa 4,5 Mrd. Jahre, während ²³⁴Th eine Halbwertszeit von lediglich 24,1 Tagen aufweist. In einem solchen Fall stehen Eltern- und Tochternuklid in einem radioaktiven Gleichgewicht, wenn die Zerfallsreihe nicht durch äußere Einflüsse gestört wird,

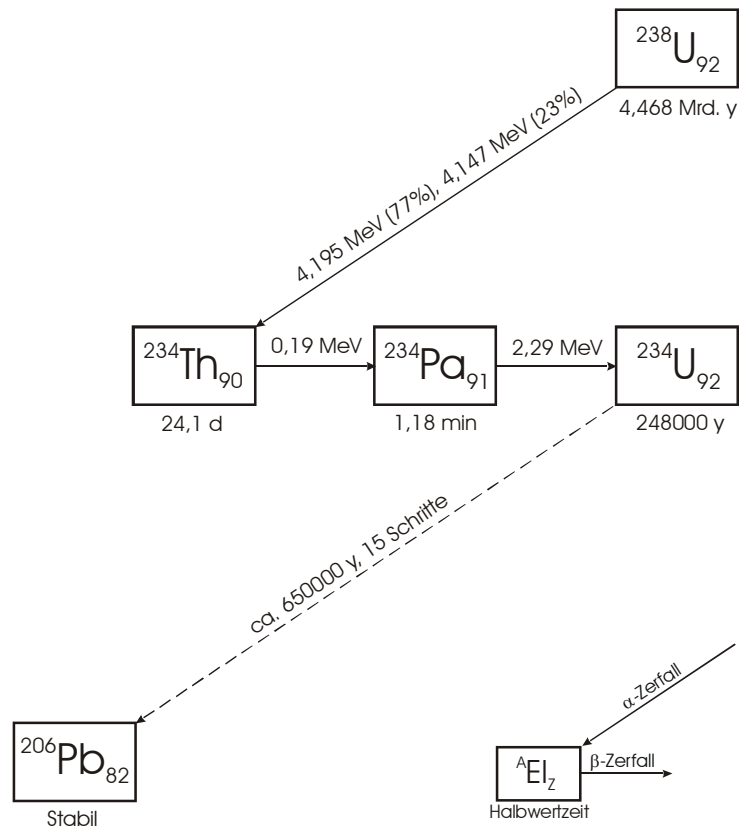


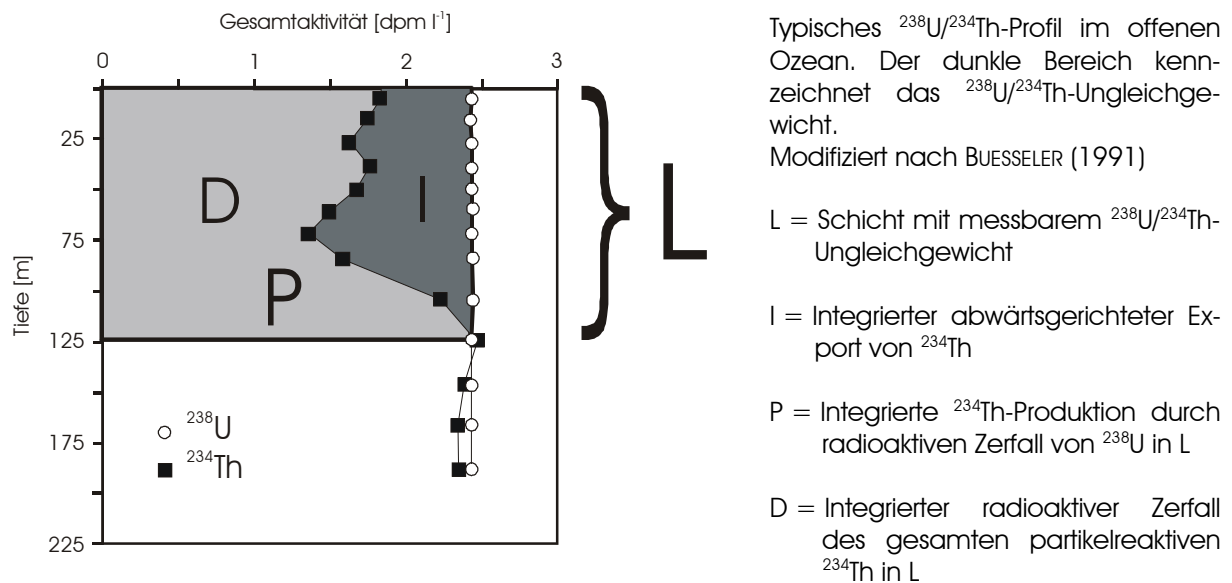
Abb. 1.1 – Der Beginn der ^{238}U -Zerfallsreihe

da der Zerfall und damit auch die Aktivität des Tochternuklids direkt vom Zerfall des Elternnuklids abhängen.

Im Oberflächenozean wird dieses radioaktive Gleichgewicht jedoch gestört. Während ^{238}U sich eher konservativ und reaktionsträge verhält, weist ^{234}Th eine starke Tendenz auf, an PM zu adsorbieren. Somit verändert sich die Konzentration von ^{238}U mit der Tiefe nur unwesentlich, sie kann direkt mit dem Salzgehalt in Zusammenhang gebracht werden: $^{238}\text{U} [\text{dpm}] = 0,069 * \text{Salinität} [\text{PSU}]$ (CHEN et al., 1986). Der Gehalt von ^{234}Th hingegen wird sowohl durch den Zerfall des Elternnuklids als auch durch Export mit absinkendem PM kontrolliert. Die Hauptrolle spielen hier Partikel in der Größe von 3-5 μm (LAL, 1980). Diese unterschiedlichen Verhaltensweisen führen oberhalb von 50-200 m dazu, dass sich weniger ^{234}Th im Wasser befindet, als durch den Zerfall von ^{238}U möglich wäre. Es liegt ein radioaktives Ungleichgewicht vor. Dessen Nutzung zur Bestimmung von Partikelflüssen beschreibt u. a. BUESSELER (1991):

In verschiedenen Wassertiefen wird der ^{234}Th -Gehalt bestimmt. Den Gehalt an ^{238}U errechnet man anhand der Salinität (s. o.). Über eine bestimmte Wassersäule wird man zwischen diesen

Werten eine Differenz finden, die man über die Tiefe integrieren kann und somit einen Gesamtexport an ^{234}Th aus der Oberfläche erhält. Bringt man nun eine Sinkstofffalle unterhalb der exportierenden Wasserschicht in Position, kann man Proben des absinkenden PM gewinnen. Durch Messung des POC-Gehaltes und Bestimmung der ^{234}Th -Aktivität dieses Materials kann man nun den ^{234}Th -Export aus der oberen Wassersäule in den POC-Export umrechnen (s. Abb. 1.2) und so die Leistungsfähigkeit der biologischen Pumpe bestimmen.



Für steady-state-Bedingungen gilt: $I = P - D$

$$\text{POC-Export aus L [mmol POC m}^{-2} \text{ d}^{-1}] = I * (\text{POC} / ^{234}\text{Th})_{\text{sink}}$$

Bestimmung von $(\text{POC} / ^{234}\text{Th})$ mit Sinkstofffallen unterhalb von L

Abb. 1.2 – Schematische Darstellung der Bestimmung des POC-Exportes mit Hilfe von ^{234}Th und dem $\text{POC}/^{234}\text{Th}$ -Verhältnis, nach BUESSELER (1991)

Bislang wurde bei der Anwendung dieser Methode davon ausgegangen, dass die Thoriumdynamik vor allem von der Konzentration und vom Größenspektrum des PM abhängt (z. B. HONEYMAN et al., 1988; HONEYMAN & SANTACHI, 1989; MURNANE et al., 1990). Neuerdings gibt es jedoch Hinweise darauf, dass diese Annahme so nicht stimmt und auch die Zusammensetzung des Materials Auswirkungen auf die ^{234}Th -Adsorption hat (CHASE et al., 2002; GUO et al., 2002; QUIGLEY et al., 2002; CHASE et al., 2003).

Angesichts dieser Entwicklung und der Tatsache, dass die Schnittstelle zwischen ^{234}Th und dem PM die zur Adsorption zur Verfügung stehende Oberfläche ist, entstanden die Ziele dieser Arbeit, die pro Flächeneinheit adsorbierende ^{234}Th -Menge an organischem und

anorganischem Material, sowie an einem Stoffgemisch zu bestimmen. Dieser Prozess sollte über einen Zeitraum von vier Wochen verfolgt werden.

Durch Laborversuche mit Mergel, *Microcystis aeruginosa* und *Nitzschia pusilla*, die einzeln oder als Gemisch in Rolltanks mit künstlich erhöhten $^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$ -Gehalten in Kontakt gebracht wurden, konnte nachgewiesen werden, dass deutliche Unterschiede hinsichtlich der pro Flächeneinheit adsorbierten ^{234}Th -Menge bestehen. In diesem Zusammenhang wurde der Begriff „Aktivitäts-Oberflächen-Verhältnis“ (ASR) eingeführt. So konnte festgestellt werden, dass an *Microcystis aeruginosa* durchschnittlich 1,7 Mal so viel ^{234}Th pro Flächeneinheit adsorbiert wie an Mergel, an *Nitzschia pusilla* sogar über 20 Mal so viel. Mischt man die Partikelqualitäten miteinander, so entsteht offenbar ein nichtlineares System, da sich die adsorbierte ^{234}Th -Menge nicht einfach durch Addition der Werte aus den Einzelansätzen errechnen lässt. Mit Hilfe eines einfachen Boxmodells wurde geprüft, ob zusätzlich zum ASR auch Unterschiede in der Sorptionskinetik existieren.

2 Material und Methoden

2.1 Partikelfreies Seewasser

2.1.1 Gewinnung

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Seewasser wurde am 10.09.2002 während einer Ausfahrt mit dem FK „Gadus“ vor der Küste von Warnemünde aus der Ostsee entnommen. Die Entnahmestelle wurde so gewählt, dass sie außerhalb des Einflussbereiches der Strömungsfahne der Warnow lag. Der Abstand zur Küste betrug ca. 2,5 sm, die Wassertiefe vor Ort 11 m. Die Oberflächentemperatur lag zum Entnahmezeitpunkt bei 20,3 °C, die Salinität bei 10,7 PSU (gemessen mit wtw „MultiLine P4“, Sonde „TetraCon 325“).

Die Entnahme erfolgte mit der Bordpumpe der „Gadus“ aus etwa 1,5 m Tiefe. Das Wasser wurde in PE-Kanister (10 und 20 l) gefüllt, die unmittelbar zuvor einmal mit Seewasser gespült wurden. Insgesamt wurden so etwa 400 Liter Wasser entnommen.

2.1.2 Erste Aufbereitung und Lagerung

Das Wasser wurde in den Tagen nach der Entnahme mit einer Thielmann-Druckfiltrationsanlage vorgereinigt. Dazu wurden 142 mm Whatman NucleporeTM Polycarbonat Membranfilter mit einer durchschnittlichen Porengröße von 0,4 µm verwendet. Der Filtrationsdruck betrug, je nach Belegungsgrad des Filters, zwischen 2 und 4 bar. Das so behandelte Wasser wurde in ausgesäuerte PE-Kanister gefüllt. Die Aussäuerung erfolgte, indem die Kanister zunächst mit 8 M HNO₃ ausgeschwenkt wurden. Anschließend wurden die Kanister entleert und randvoll mit destilliertem Wasser gefüllt, um Säuredämpfe aus dem Innenraum zu verdrängen. Danach wurden die Kanister dreimal mit destilliertem, deionisiertem Wasser gespült.

Die verschlossenen Kanister wurden in einem Kellerraum aufbewahrt. Die Temperatur in diesem Raum variierte zwischen 20 und 24 °C. In der Regel war der Raum unbeleuchtet, bei eingeschalteter Beleuchtung erhielten die Kanister Lichtmengen zwischen 0,1 und 2,0 µE (gemessen mit Li-Cor „Li 1400“). Je nachdem, wann das Wasser aus den Kanistern für Versuchszwecke verwendet wurde, ergaben sich Lagerzeiten von vier Wochen bis zu sieben Monaten.

2.1.3 Zweite Aufbereitung

Da eine erneute Partikelbildung während der Lagerung, z. B. durch mikrobielles Wachstum oder Aggregation von filtergängigen Partikeln, nicht auszuschließen war, wurde das Wasser unmittelbar vor der Verwendung erneut filtriert. Da pro Versuchstag maximal 20 Liter partikelfreies Seewasser benötigt wurden, konnte dies durch Saugfiltration erfolgen, wobei kleinere Filter zum Einsatz kamen.

Zunächst wurde es durch Schleicher & Schuell GF6 Glasfaserfilter mit 50 mm Durchmesser filtriert. Eine Porengröße wird für diesen Filtertyp nicht angegeben, liegt aber im Bereich von 1,0-1,2 μm (pers. Mittlg. Dr. W. LAUFER, Schleicher & Schuell Microscience GmbH). Das so vorfiltrierte Wasser wurde in einem als Pufferkanister bezeichneten PE-Kanister gesammelt.

Anschließend wurde das Wasser aus dem Pufferkanister durch Sartorius Celluloseacetatfilter mit 50 mm Durchmesser und 0,45 μm mittlerer Porenweite saugfiltriert und in einen gereinigten Kanister (s. u.) gegeben. Der Inhalt dieses Kanisters stellte quasi den Tagesbedarf an partikelfreiem Seewasser dar. Eine schematische Gesamtübersicht der Wasseraufbereitung zeigt Abbildung 2.1.

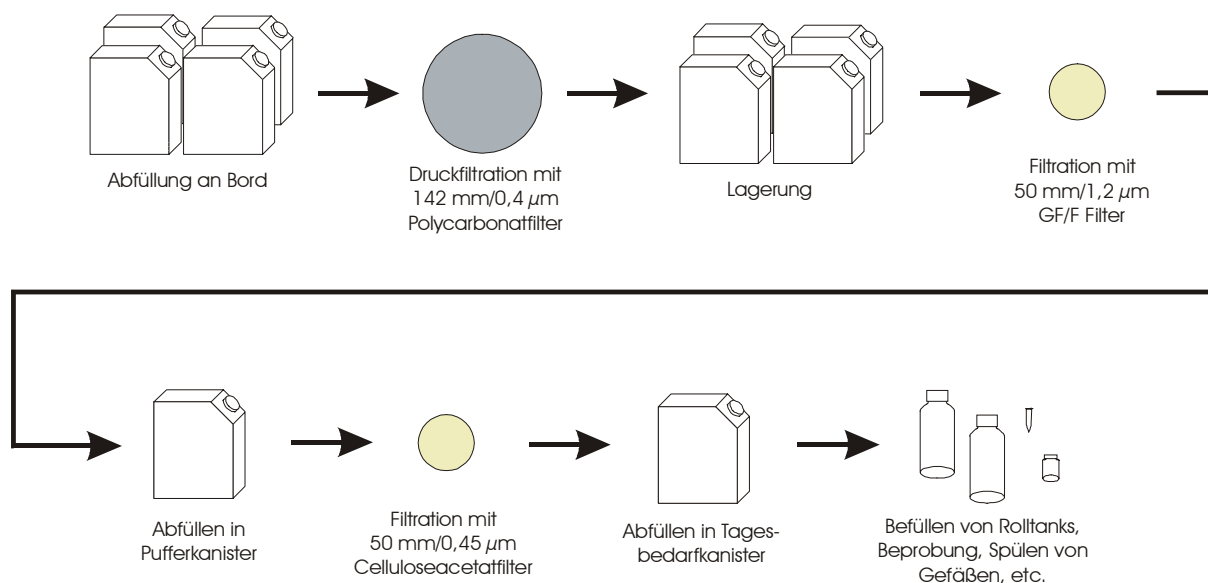


Abb. 2.1 – Aufbereitung des Seewassers von der Entnahme bis zum Versuch. Lagerung 1-7 Monate.

Der Pufferkanister wurde am Ende des Versuchstages mit dem verbleibenden partikelfreien Seewasser ausgespült. In unregelmäßigen Abständen von 5-7 Tagen wurde der Kanister mit 8 M Salpetersäure ausgesäuert, wie unter Abs. 2.1.2. beschrieben.

Der Tagesbedarfkanister wurde nach dem Entleeren mehrfach mit destilliertem Wasser gespült und danach verschlossen. Vor erneuter Befüllung wurde er einmal mit etwa 1 Liter partikelfreiem Seewasser vorgespült. Auch dieser Kanister wurde etwa alle zwei Wochen mit 8 M HNO₃ ausgesäuert.

2.2 Verwendete Partikel

2.2.1 Mergel

Im Rahmen des DYNAS-Projektes (Dynamik natürlicher und anthropogener Sedimentation) wurden im Juni 2001 Verklappungsversuche mit Mergel durchgeführt. Dieser ist einige hundert Meter vor der Warnemünder Mole gebaggert worden, um neben der Fahrrinne eine so genannte Sandfalle anzulegen. Diese hat die Aufgabe, die strömungsbedingt hauptsächlich von Westen herangetragenen Sedimente aufzunehmen, um ein vorzeitiges Versanden der Fahrrinne zu verhindern. Die Baggerstelle lag im Bereich der Grundmoräne, die vermutlich dem jüngsten Mecklenburger Gletschervorstoß zugerechnet werden kann (pers. Mittlg. Dr. W. LEMKE, IOW), womit es sich bei dem entnommenen Sediment um Geschiebemergel handelt. Der ausgebagerte Mergel wurde mit einer Schute zur Klappstelle transportiert. Auf der Schute wurden größere Mengen davon für Versuchszwecke in PE-Fässer abgefüllt, mit Seewasser überschichtet und im Institut gelagert.

Bevor der Mergel bei den Versuchen zum Einsatz kam, wurde er zunächst aufbereitet. Eine Unterprobe von etwa 500 cm³ wurde auf ein Sieb gegeben. Nachdem der Mergel einige Stunden abtropfen konnte, wurde er etwa drei Tage lang bei 60 °C getrocknet. Später wurde die in einem Mörser zerstoßene Probe in einer Achat-Pulvermühle (Planetary Mill Pulverisette 5) für 60 Minuten zermahlen. Das so gewonnene Mergelpulver wurde in einem PE-Schraubdeckelbecher aufbewahrt. Durch rasterelektronenmikroskopische Übersichtsaufnahmen (s. Abb. 2.2) konnte festgestellt werden, dass das so erzeugte Pulver eine mittlere Korngröße von 2-3 µm hatte.

In Vorversuchen wurde festgestellt, dass das Pulver einen hohen Anteil an Partikeln aufwies, die kleiner als 1,0 µm waren. Um den Anteil dieser filtergängigen Mergelpartikel zu senken, wurde das Material mit einer Fritsch Vibrations-Siebmaschine fraktioniert und nur die

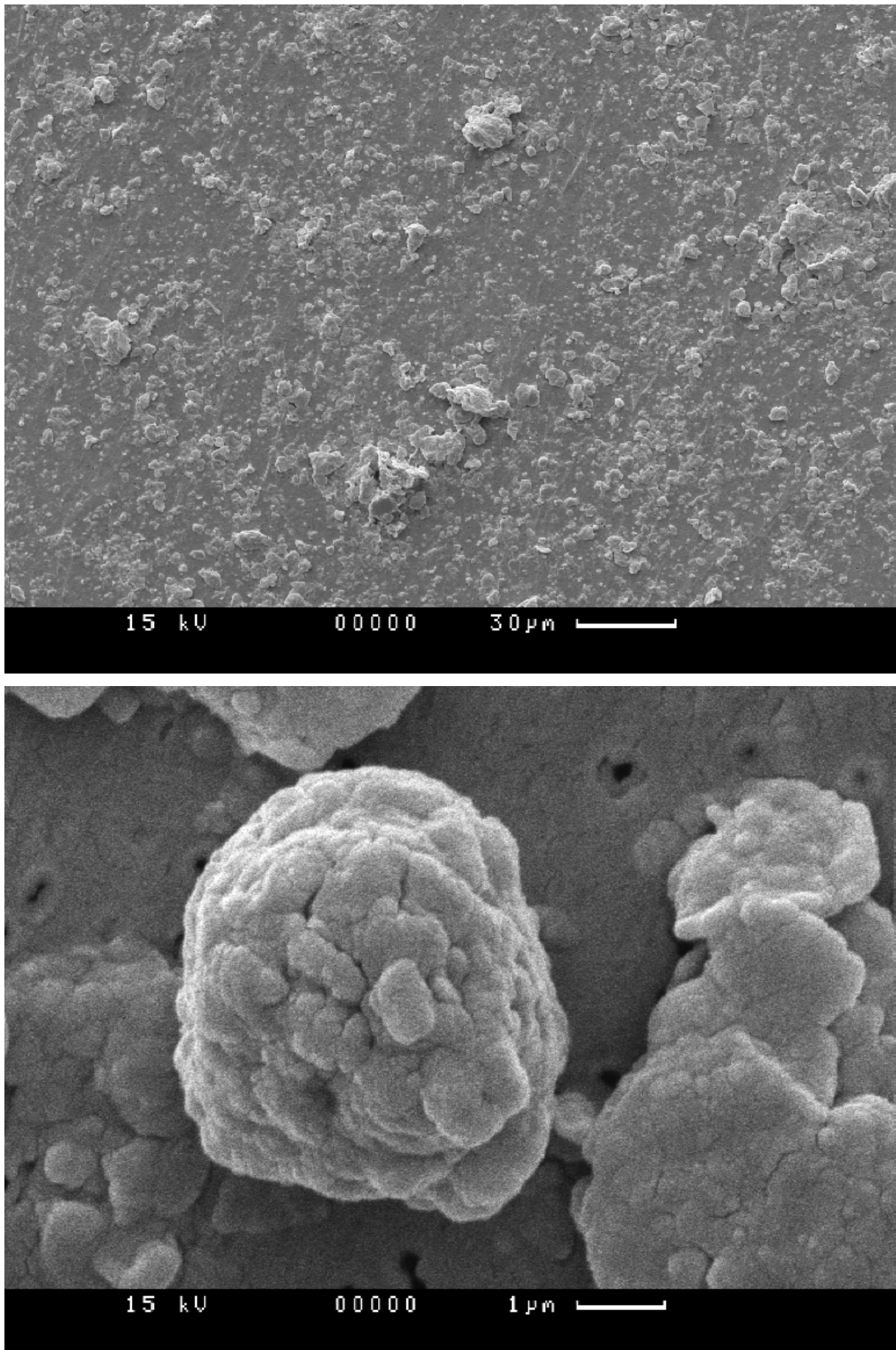


Abb. 2.2 – REM-Aufnahmen des ungesiebten Mergelpulvers. Oben: Übersichtsaufnahme. Unten: Einzelkorn.

Fraktion zwischen 45 und 90 µm weiterverwendet. Sie wurde nach der Abtrennung durch die Trockensiebung in einem PE-Gefäß aufbewahrt.

Bereits vier bis sechs Wochen vor dem Einbringen in die Rolltanks wurde der Mergel mit Seewasser in Kontakt gebracht, um Artefakten vorzubeugen. Wird trockener Mergel mit Wasser in Kontakt gebracht, quillt er durch den Gehalt an Schichtsilikaten auf und verändert seine Gefügestruktur und somit die Rahmenbedingungen für Adsorptionsprozesse. Durch die Vorbehandlung konnte sichergestellt werden, dass beim Versuch selbst keine weitere Quellung mehr erfolgte.

Dazu wurden mit einer Sartorius M2P Analysenwaage zwischen 1,8 und 2,5 mg Mergel in Plastibrand PCR-Reaktionsgefäßen von 1,5 ml Nennvolumen eingewogen und mit 1000 µl partikelfreiem Seewasser versetzt. Mit einem Vortex wurde der Inhalt gründlich vermischt. Bis zur Verwendung wurden die Gefäße in aufrechter Position unter Lichtabschluss bei 4 °C gelagert.

Um zusätzliche Informationen über den Mergel zu erhalten, wurde er einigen sedimentologischen Untersuchungen unterzogen.

Zunächst wurde das Feuchtgewicht (FG) bestimmt, indem mit Hilfe abgeschnittener Plastikspritzen Unterproben von je 5 cm³ feuchtem Mergel in vorgewogene Aluminiumschälchen gegeben wurden. Auf einer Laborwaage wurde dann das Nettogewicht der Sedimentprobe bestimmt.

Im Anschluss wurden die Proben über Nacht bei 60 °C im Trockenschrank getrocknet und am nächsten Tag erneut gewogen. Aus Feucht- und Trockengewicht (TG) konnte nach Gleichung 2.1 der Wassergehalt (WG) des Mergels in Gewichtsprozent, bezogen auf das Feuchtgewicht, berechnet werden.

$$WG_{Gew\%} = \frac{(FG - TG) * 100}{FG} \quad \text{Gleichung 2.1}$$

$$\begin{aligned} WG_{Gew\%} &= \text{Wassergehalt [Gewichts\%]} \\ FG &= \text{Feuchtgewicht [mg]} \\ TG &= \text{Trockengewicht [mg]} \end{aligned}$$

Zusätzlich wurde der Wassergehalt des Sediments in Volumenprozent nach Gleichung 2.2 errechnet.

$$WG_{Vol\%} = \frac{\frac{FG - TG}{1,011} * 100}{\frac{FG - TG}{1,011} + \frac{TG}{2,65}} \quad \text{Gleichung 2.2}$$

$$\begin{aligned} WG_{Vol\%} &= \text{Wassergehalt [Volumen\%]} \\ FG &= \text{Feuchtgewicht [mg]} \\ TG &= \text{Trockengewicht [mg]} \end{aligned}$$

Die Konstanten geben dabei die Dichten des Seewassers (hier für 16 PSU und 20 °C) und der Festphase (Quarz) wieder.

Die Porosität ϕ lässt sich aus dem Wassergehalt in Volumenprozent gemäß Gleichung 2.3 errechnen.

$$\phi = \frac{WG_{Vol\%}}{100} \quad \text{Gleichung 2.3}$$

$$\begin{aligned} \phi &= \text{Porosität} \\ WG_{Vol\%} &= \text{Wassergehalt [Volumen\%]} \end{aligned}$$

Die Proben wurden nach der Bestimmung des Trockengewichtes bei 500 °C über Nacht im Muffelofen ausgeglüht. Die Gewichts­differenz zum Trockengewicht entspricht dem Gehalt an organischem Material. Ungefähr 50 % dieses Wertes entsprechen dem organischen Kohlenstoffgehalt. Diese Annahme ist für die Ostsee auf empirischem Wege bestimmt und bestätigt worden.

2.2.2 *Microcystis aeruginosa*

Die den Cyanophyceen zugehörige *Microcystis aeruginosa* wurde unter sterilen Bedingungen in Erlenmeyerkolben mit autoklaviertem BG11-Medium angesetzt. Die Kolben wurden mit sterilen Wattestopfen verschlossen und zusätzlich mit Aluminiumfolie und Parafilm™ versiegelt. Die Kulturen wurden belüftet, indem mit einer Membranpumpe, der zwei Sterilluftfilter nachgeschaltet waren, Raumluft durch eine Pipettenspitze in die Algensuspension geleitet wurde. Die Kolben standen auf einer Lichtbank, wo sie konstant mit etwa 50 μE beleuchtet wurden (gemessen mit Li-Cor „Li 1400“). Die Raumtemperatur betrug um 23 °C.

Die Entnahme von Algensuspension aus einem Kulturgefäß erfolgte wahlweise unter sterilen oder nicht sterilen Bedingungen. Dies war davon abhängig, ob der Kolbeninhalt nach der Entnahme weiter kultiviert werden sollte, oder ob die gesamte Algensuspension verbraucht wurde. Generell wurde die Kultur vor und während der Entnahme gründlich geschüttelt, um eine gleichmäßige Zellkonzentration in den Unterproben zu gewährleisten.

Die sterilen Entnahmen erfolgten in einer Laminar-Flow-Box. In dieser wird die Luft zunächst sterilfiltriert und anschließend mit intensivem UV-Licht behandelt. Die Luftführung verhindert, dass Raumluft in den Arbeitsbereich gelangt. Die Box wurde jeweils 30 Minuten vorher in Betrieb genommen, um eine ausreichende Keimfreiheit zu gewährleisten. Der Erlenmeyerkolben mit der Algenkultur wurde dann im Reinluftstrom mit sterilen Einweg-Latexhandschuhen geöffnet und die benötigte Menge an Algensuspension in ein anderes Gefäß gegossen. Anschließend wurde der Kolbenhals über einem Gasbrenner abgeflammt und der Stopfen wieder aufgesetzt. Dieser wurde dann mit der abgeflamten Alufolie und neuem Parafilm™ versiegelt.

2.2.3 *Nitzschia pusilla*

Die zu den Bacillariophyceen gehörende *Nitzschia pusilla* wurde unbelüftet und steril verschlossen in Erlenmeyerkolben auf der Lichtbank kultiviert. Die Beleuchtungsintensität lag bei konstanten 9 μE , die Raumtemperatur wurde durch eine Klimaanlage auf 15 °C gehalten. Da die Kolben weder bewegt, noch belüftet wurden, lagerten sich die Algen am Boden und an den Gefäßwänden an und bildeten zum Teil größere Aggregate.

Um die Algen zählen und quantitativ in die Rolltanks überführen zu können, wurde der Inhalt der Kolben nach intensivem Schütteln durch eine 100 μm Gaze in ein größeres Becherglas gegossen. Auf der Gaze verbliebene Aggregate wurden unter leichtem Reiben mit dem Finger zerkleinert. Dabei wurden puderfreie Einweg-Gummihandschuhe verwendet. Die Algensuspension wurde danach in den Erlenmeyerkolben zurückgegeben, erneut geschüttelt und wiederum durch die Gaze gegossen. Dieser Vorgang wurde 3-4 Mal wiederholt. Durch Sichtkontrolle unter dem Mikroskop im Zusammenhang mit der Auszählung konnte festgestellt werden, dass durch diese Vorbehandlung selten Aggregate mit mehr als 10 Zellen übrig blieben. Meist hafteten höchstens 2-3 Zellen aneinander.

Von den *Nitzschia*-Kulturen wurde aufgrund der geringen Zellkonzentrationen stets der Gesamthalt eines Kolbens verbraucht, so dass hier keine Öffnung unter sterilen Bedingungen erfolgte.

2.3 Uranstandard

Die natürliche ^{234}Th -Aktivität im Seewasser liegt für 35 PSU bei ca. 2,5 dpm/kg (CHEN et al., 1986). Die Einheit dpm steht für „disintegrations per minute“ (Zerfallereignisse pro Minute). Im Ostseewasser ist sie geringer, da der Gehalt an ^{238}U von der Salinität abhängt und bei 10,7 PSU etwa 0,8 dpm/kg beträgt (ANDERSSON et al., 1995). Die ^{234}Th -Aktivität im Ostseewasser erreicht im Fall des radioaktiven Gleichgewichts ebenfalls etwa 0,8 dpm/kg. Bei einem Rolltankvolumen von 1111 cm³ hätte die partikuläre Phase also maximal 0,89 dpm aufnehmen können und damit zu langen Messzeiten und Werten knapp oberhalb der messtechnischen Grenze geführt.

Mit dem Ziel, verlässlichere Messwerte zu erlangen, wurde die ^{234}Th -Aktivität in den Rolltanks erhöht. Dazu wurde eine Uranstandardlösung verwendet. Diese wurde unter der Handelsbezeichnung „Specpure Uranium Plasma Standard Solution“ von der Firma Alfa Aesar, Karlsruhe, bezogen. Es handelt sich dabei um 5 %-ige Salpetersäure, in welcher Uranoxid (U_3O_8) gelöst ist. Der Nettogehalt des Standards an Uran, bezogen auf eine Temperatur von 20 °C, beträgt $1000 \pm 2 \mu\text{g/ml}$.

Die Zusammensetzung des enthaltenen Urans, bezogen auf das Isotopenverhältnis, entspricht natürlichen Verhältnissen und somit 99,284 at% ^{238}U , 0,710 at% ^{235}U und 0,0057 at% ^{234}U (TSOULFANIDIS, 1995). Bei einer spezifischen Aktivität von 0,747 dpm/ μg ^{238}U (TSOULFANIDIS, 1995) besitzt der Standard eine ^{238}U -Aktivität von 741,6514 dpm/ml, bzw. 727,1093 dpm/g. Da vorausgesetzt werden kann, dass sich ^{238}U und ^{234}Th in der Lösung im radioaktiven Gleichgewicht befinden, gelten für die ^{234}Th -Aktivität des Standards die gleichen Werte. Eine unabhängige Überprüfung der Standardaktivität konnte nicht durchgeführt werden.

Um zu verhindern, dass der Standard durch Verdunstung seine spezifische Aktivität verändert, wurde der Verschluss der PE-Flasche mit einem Klebefilm versiegelt. Die so verschlossene Flasche wurde in einer verschraubten Weithalsdose im Kühlschrank bei 4 °C aufbewahrt. In die Weithalsdose wurde ein angefeuchtetes Papiertuch eingelegt, um die

Luftfeuchtigkeit zu erhöhen und die Verdunstungswahrscheinlichkeit zusätzlich zu verringern.

2.4 Rolltankversuche

Die Versuche, also die Kontaktierung der verschiedenen Partikelqualitäten mit dem erhöhten ^{234}Th -Gehalt, wurden in Rolltanks durchgeführt, um zu gewährleisten, dass die Partikel während der Versuchslaufzeit in Suspension verbleiben. Dieser Zustand findet sich auch im offenen Ozean. Bei abgesunkenen Partikeln ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass nicht die gesamte Partikeloberfläche zur Adsorption zur Verfügung steht. Unbewegte Versuchsgefäße konnten also nicht benutzt werden. Als Tanks wurden insgesamt 20 klare Borosilikatglasflaschen mit PP-Schraubverschluss von 1 Liter Nennvolumen verwendet (s. Abb. 2.3).



Abb. 2.3 – Borosilikatglasflaschen als Rolltanks, hier mit frisch eingefüllter *Microcystis*-Suspension.

Das Gesamtvolumen dieser Flaschen lag bei 1111 ± 3 ml und wurde für jede Flasche einzeln aus der Differenz zwischen dem Leergewicht und dem Gesamtgewicht nach Füllung mit destilliertem Wasser errechnet. Die Dichte des Wassers wurde bestimmt, indem mit Hilfe eines Eichkolbens das Gewicht von einem Liter destilliertem Wasser ermittelt wurde.

Die Tanks wurden für die Dauer des jeweiligen Versuchs auf ein Rolltankgestell gelegt (s. Abb. 2.4). Hierbei handelt es sich im Wesentlichen um parallel verlaufende Metallwellen, von denen eine mit einem Motor in Rotation versetzt wird und ihrerseits die Drehbewegung auf die aufgelegten Flaschen überträgt. Die Rotationsgeschwindigkeit lässt sich durch Variation der Motordrehzahl stufenlos regeln und wurde auf 25 Umdrehungen pro Minute eingestellt, was ausreichte, um ein Absinken der Partikel zu verhindern. Diese Drehzahl konnte während der gesamten Versuchsreihe beibehalten werden.

Das Rolltankgestell wurde in einem klimatisierten Aquarienraum aufgestellt. Die Temperatur lag hier bei annähernd konstanten 16 °C . Im Raum wurden auch nachts permanent Lampen betrieben, die eine Mindestbeleuchtung von $0,3\ \mu\text{E}$ erzeugten. Wurden sämtliche Lampen im Aquarienraum eingeschaltet, so lag die Beleuchtungsintensität im Bereich der Rolltanks bei $7,1\ \mu\text{E}$. Dies erfolgte jedoch nur bei Arbeiten an den Aquarien und höchstens für wenige Stunden am Tag.



Abb. 2.4 – Gestell mit 18 aufgelegten Rolltanks. Diese Maximalbeladung wurde nur für kurze Zeit angewandt, da auftretende Scherkräfte zu einem schnellen Verschleiß der auf den Wellen befindlichen Gummiringe führten. In der Regel wurden 12 Tanks gleichzeitig verwendet.

2.4.1 Experimentelles Design der Rolltankversuche

Die Grundidee der Arbeit war, die in Abhängigkeit von der Zeit und der Partikelqualität pro Oberflächeneinheit adsorbierende ^{234}Th -Menge zu bestimmen und eventuell vorhandene Unterschiede nachzuweisen. Dazu wurden Mergel und Algen in Reinform oder als Gemisch für Zeitspannen von weniger als 1 Minute bis zu vier Wochen mit erhöhten ^{234}Th -Konzentrationen in Berührung gebracht.

Zu jedem Versuch gehörten drei Tanks, die bis zum Versuchsende mit den gleichen Prozeduren behandelt wurden (s. Abb. 2.5). Der einzige Unterschied bestand darin, dass lediglich in zwei der Tanks mit Uranlösung eine erhöhte Uran- und Thoriumaktivität erzeugt wurde. Der dritte Tank diente nach dem Versuch zur Gewinnung von Proben für die Nährstoff- und C/N-Analysen und wurde nicht mit Standard versetzt, um die Analysengeräte nicht zu kontaminieren. Die Bestimmung der Nährstoffgehalte sollte darüber Aufschluss geben, ob die Algen in einer Versuchsphase nährstofflimitiert waren. Die Konzentrationen von POC und PON sollten einerseits als Indikator für den physiologischen Zustand der Algen dienen und andererseits Hinweise auf mikrobielle Aktivitäten während der Versuchsdurchführung geben.

Vom partikelfreien Seewasser wurden vor Versuchsbeginn Proben zur Nährstoffanalyse abgefüllt und bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingefroren. Dazu wurden saubere und mit partikelfreiem Seewasser vorgespülte 1 l PE-Flaschen verwendet und etwa 500 ml abgefüllt.

Weiterhin wurde in einem 1-Liter-Eichkolben eine Braunsteinfällung angesetzt (s. Abs. 2.4.3.2) und anschließend filtriert. Die Aktivität des Filters wurde im Betacounter gemessen (s. Abs. 2.6.1) und so der Ausgangsgehalt an ^{234}Th errechnet. Dies war notwendig, da durch die Abtrennung von Partikeln während der Wasseraufbereitung das radioaktive Gleichgewicht, das sich während der Lagerung des Wassers zwischen ^{238}U und ^{234}Th mit hoher Wahrscheinlichkeit eingestellt hatte, gestört worden war und die Thoriumaktivität nicht einfach über den Salzgehalt berechnet werden konnte.

Gelegentlich wurde der pH-Wert des Ausgangswassers gemessen, welcher für $20,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ konstant bei 7,91 lag.

Nach dem Versuchsdurchlauf wurden die beiden mit Uranstandard versehenen Tanks zeitgleich über 142 mm Nuclepore™ Polycarbonatfilter mit $1,0\text{ }\mu\text{m}$ Porendurchmesser abfiltriert. Aus dem Filtrat wurde anschließend durch Braunsteinfällung das gelöste ^{234}Th extrahiert.

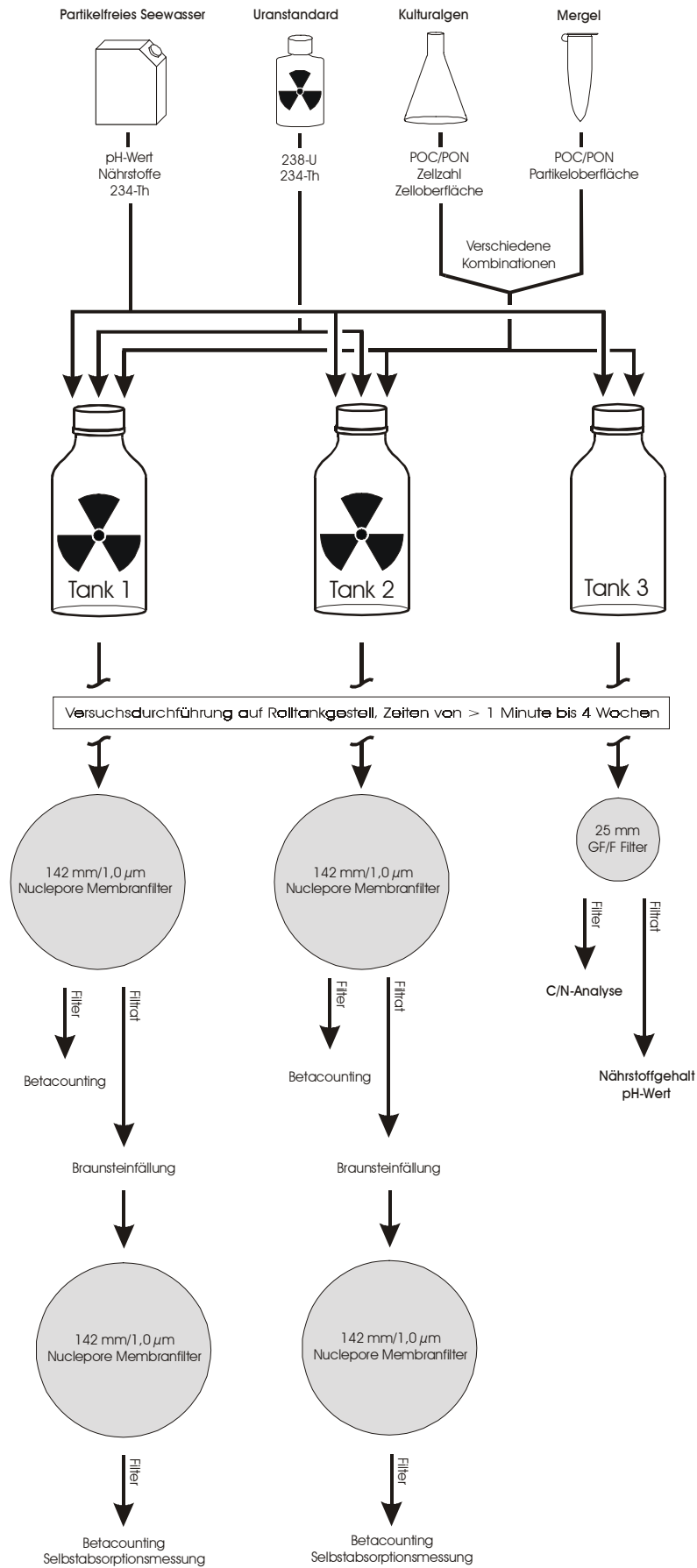


Abb. 2.5 - Flussschema eines Versuchsablaufes.

Der dritte Tank wurde zunächst über gegläute und vorgewogene 25 mm Whatman GF/F Filter mit 0,7 µm Porengröße filtriert. Mit diesen Filtern wurden im C/N-Analyser der POC- und PON-Gehalt der partikulären Phase bestimmt (s. Abs. 2.6.3). Vom Filtrat wurden etwa 500 ml in mit dem Filtrat vorgespülte PE-Flaschen gegeben und bei -30 °C eingefroren, um die Nährstoffgehalte zu ermitteln. Der Rest des Filtrats wurde dazu verwendet, den pH-Wert zu messen. Dafür wurde ein wtw pH 597 Messgerät mit Sentix 41-3 pH-Elektrode benutzt.

2.4.2 Befüllung der Rolltanks

Um einen Versuch anzusetzen, wurden die jeweils drei gereinigten Tanks (s. 2.7.3) zunächst zweimal mit partikelfreiem Seewasser vorgespült und anschließend mit ca. 1 Liter partikelfreiem Seewasser befüllt. Nach dem Zusatz von Uranstandard und Partikeln wurden die Flaschen möglichst komplett mit partikelfreiem Seewasser aufgefüllt. Es ließ sich zwar nicht vermeiden, dass eine Luftblase in den Rolltanks verblieb, jedoch lag deren Volumen stets unter 1 ml. Nach jedem Zugabeschritt wurden die Tanks verschlossen und intensiv geschüttelt.

Die Befüllung der Tanks wurde so organisiert, dass die wesentlichen Schritte, wie Standard- oder Partikelzugabe, zeitgleich erfolgten. Die Zugabezeitpunkte wurden protokolliert.

2.4.2.1 Erhöhung der ^{234}Th -Aktivität

Die ^{234}Th -Aktivität in den Rolltanks sollte auf etwa 15 dpm/l erhöht werden. Dies entspricht etwa dem sechsfachen ^{234}Th -Gehalt des offenen Ozeans und ist erfahrungsgemäß notwendig aber auch ausreichend, um nach der Durchführung derartiger Versuche die Messzeiten bei der Bestimmung der ^{234}Th -Aktivität in akzeptablen Bereichen zu halten.

Dazu wurden 20 µl Uranstandard in kleine, vorgewogene Teflonbecher pipettiert. Die Gewichts Differenz der verschlossenen Becher wurde mit einer Laborwaage (Sartorius CP324S) auf 0,1 mg genau bestimmt. Der eingewogene Standard wurde dann aus den Teflonbechern in den Rolltank gegossen.

Da sich bei Vorversuchen herausstellte, dass trotz der glatten Oberfläche der Teflonbecher ein Tropfen von 20 µl nicht in jedem Fall rückstandslos ausgegossen werden konnte, wurden

nach dem Einwiegen noch 80 µl 5 %-ige Salpetersäure dazu pipettiert. Die insgesamt 100 µl konnten in jedem Fall ohne Verluste umgefüllt werden.

Um herauszufinden, wie sich die Säurezugabe auf den pH-Wert des Seewassers auswirkt, wurden 100 µl 5 %-ige HNO₃ in ein mit 1,1 l partikelfreiem Seewasser gefülltes Becherglas pipettiert und die pH-Wert-Änderung mit der Zeit verfolgt. Der Inhalt des Becherglases wurde dabei mit einem Magnetrührer in Bewegung gehalten. Bereits 10 Sekunden nach der Zugabe war der pH-Wert von 7,91 auf 7,69 gesunken. Nach 60-90 Sekunden stabilisierte sich der Wert bei 7,50 (s. Tab. 2-1).

Tab. 2.1 - Veränderung des pH-Wertes im Rolltank nach Zugabe des Uranstandards

| Zeit nach Standardzugabe [s] | 0 | 10 | 20 | 30 | 60 | 90 | 120 | 480 |
|------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| pH-Wert | 7,91 | 7,69 | 7,61 | 7,55 | 7,53 | 7,50 | 7,49 | 7,50 |

2.4.2.2 Zugabe des Mergels

Vor dem Öffnen der PCR-Reaktionsgefäße, in denen der Mergel unter Seewasserzusatz gelagert worden war, wurden zunächst Kondenswassertropfen, die sich an der Deckelunterseite abgelagert hatten, durch leichtes Klopfen dazu gebracht, in die restliche Flüssigkeit zurückzulaufen. Anschließend wurde der Mergel, der sich während der langen Lagerung vollständig am Boden der Gefäße abgesetzt hatte, durch wiederholtes Aufziehen und Zurückgeben mit der Pipette resuspendiert. Die Entnahme der Mergelsuspension erfolgte dann in zwei Schritten, wobei zunächst 800 µl der Gesamtmenge in den entsprechenden Rolltank pipettiert wurden. Die restlichen 200 µl wurden ebenfalls mit der auf 800 µl eingestellten Pipette aufgezogen, was eine praktisch rückstandlose Entnahme der Mergelsuspension aus den Gefäßen gewährleistete.

2.4.2.3 Zugabe der Algen

Um beim Versuchsansatz eine gewisse Kontrolle über die Zahl der zugesetzten Algenzellen zu haben, wurde zunächst eine Stichprobe der dem Kulturgefäß entnommenen Algensuspension grob ausgezählt. Ursprünglich sollte die Oberfläche der zugesetzten Algen

im Bereich von 650 cm² liegen, was der Oberfläche von 2 mg Mergel entsprochen hätte. Im Falle von *Microcystis aeruginosa* bedeutete dies die Zugabe von etwa 2 Billionen Zellen, was zunächst auch so gehandhabt wurde. Es stellte sich jedoch bald heraus, dass das Filtrieren des Rolltankinhaltes dadurch problematisch wurde, da diese Algenmenge die Filter sehr schnell zusetzte. Deshalb wurde die Zahl der zugegebenen Zellen auf ca. 600 Milliarden reduziert, was einer Oberfläche von etwa 200 cm² entsprach.

Die mit Hilfe der groben Auszählung ermittelte Menge an Algensuspension wurde per Pipette in die Rolltanks überführt. Dabei wurde darauf geachtet, das Gefäß, aus welchem die Entnahme erfolgte, stets intensiv zu schwenken, um eine homogene Verteilung der Algen im Medium zu erreichen.

Weitere 1000 µl der Kultur wurden in ein separates Gefäß gegeben, nach Bedarf verdünnt und anschließend unter dem Lichtmikroskop ausgezählt (s. Abs. 2.5.2)

2.4.3 Beprobung des Rolltankinhaltes

2.4.3.1 Filtration und Behandlung der Filter

Zum Versuchsende wurde zunächst der Inhalt der beiden Rolltanks, denen der Uranstandard zugesetzt worden war, über 142 mm Nuclepore™ Membranfilter mit 1,0 µm Porenweite saugfiltriert. Dazu wurde eine Filtrationsanlage aufgebaut, die das gleichzeitige Abfiltrieren beider Tanks ermöglichte. An einer Saugpumpe wurden zwei Saugflaschen angeschlossen und in die Zuleitungen Hähne eingesetzt, um die Flaschen der Pumpe unabhängig voneinander zuschalten zu können. Die Saugflaschen waren mit PTFE-Filterhaltern verbunden, die zur Aufnahme der Membranfilter dienten. Durch Silikonschläuche wurden speziell gebogene Glasrohre mit den Filterhaltern verbunden, die das vollständige Absaugen der Flüssigkeit aus den Rolltanks ermöglichten.

Während der Filtration wurden die Tanks geschwenkt, um die Partikel am Absinken zu hindern. Der Unterdruck wurde im Bereich zwischen 400 und 600 mbar gehalten.

Das in den Saugflaschen aufgefangene Filtrat wurde anschließend in Stehkolben von 5 l Nennvolumen umgefüllt und das gelöste Thorium durch Braunsteinfällung extrahiert. (s. Abs. 2.4.3.2). Die Filtration des Inhalts beider Kolben erfolgte ebenfalls zeitgleich mit Hilfe der Filtrationsanlage über 142 mm Nuclepore™ Membranfilter mit 1,0 µm Porenweite.

Um die Filtrationsanlage und die zur Thoriumextraktion verwendeten Stehkolben zu reinigen, kamen spezielle Verfahren zur Anwendung, die unter Abs. 2.7.4 beschrieben sind.

Die verwendeten Membranfilter wurden nach einer von Dr. M. RUTGERS VAN DER LOEFF (AWI, Bremerhaven) übernommenen Methode zu 18 x 18 mm messenden, 60-lagigen Päckchen gefaltet und in Mylarfolie (spezielle Kunststofffolie mit definierter Dicke und homogener Struktur) verpackt. Dazu wurden die Filterhalter bei einem anliegenden Unterdruck von etwa 150 mbar geöffnet, um zu gewährleisten, dass die Filter beim Abnehmen des Oberteils plan auf der Fritte liegen bleiben. Zeigten die Filter keine sichtbaren Flüssigkeitsrückstände mehr, wurden sie mit Deckglaspinzetten aus rostfreiem Edelstahl, die im Kontaktbereich an der Spitze mit einigen Lagen Teflonband umwickelt wurden, zweimal zur Hälfte gefaltet (s. Abb. 2.6). Es wurde darauf geachtet, dass die Filterränder exakt übereinander zu liegen kamen. Dabei konnte auf dem Filterhalter die Lage in gewissen Grenzen noch korrigiert werden. Im getrockneten Zustand ist dies nicht möglich, da dabei der Filterkuchen von der Membran abgelöst wird und somit keine homogene Verteilung des Materials mehr gewährleistet ist.

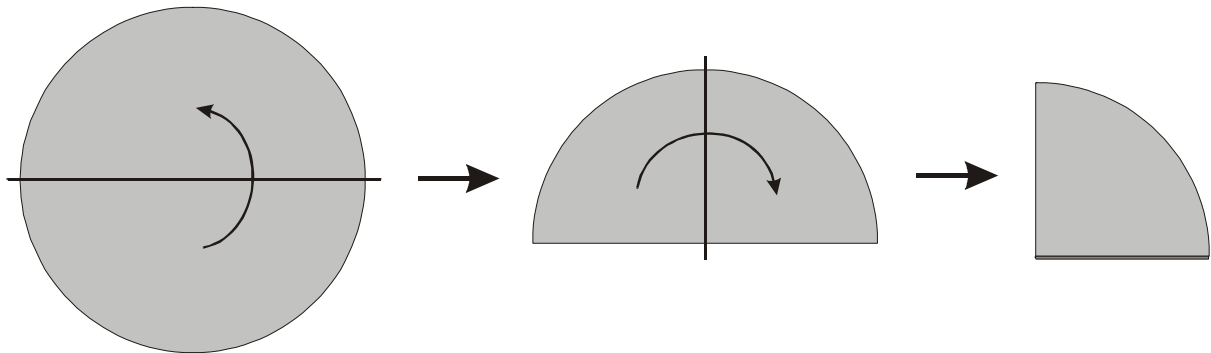


Abb. 2.6 - Vor dem Abnehmen vom Filterhalter wird das Filter zweimal zur Hälfte gefaltet

Die Filter wurden im Anschluss von der Fritte abgehoben und in Plastikpetrischalen gelegt. Bei leicht geöffnetem Deckel konnten sie dann über Nacht an der Luft trocknen.

Am Folgetag wurden die restlichen Faltschritte durchgeführt (s. Abb. 2.7). Dabei wurde immer senkrecht zur geschlossenen Kante gefaltet, um stets den gleichen Aufbau des Filterpäckchens zu erreichen. Die Faltgeometrie entscheidet über die Selbstabsorption des Filters und beeinflusst damit den späteren Messwert.

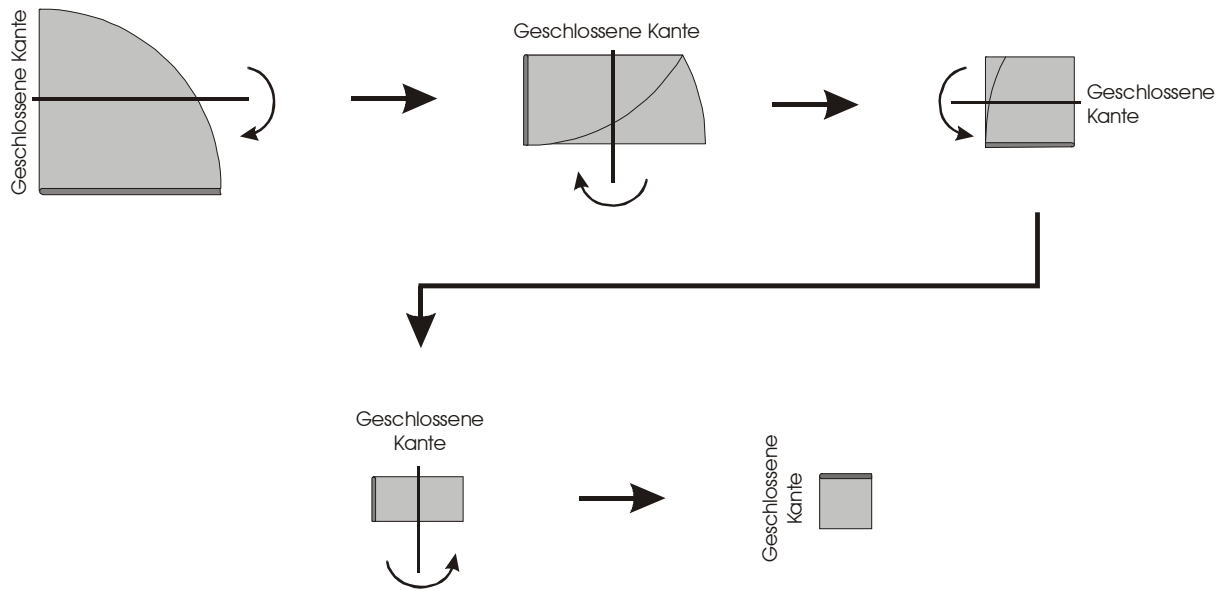


Abb. 2.7 - Zusammenfalten des trockenen Filters auf ein 18 x 18 mm großes Päckchen. Wichtig hierbei ist die Beibehaltung einer festgelegten Faltgeometrie. Zur Orientierung dienen die geschlossene Kante, sowie die unterschiedliche Beschaffenheit der beiden Hälften.

Die gefalteten Filter wurden anschließend so in Mylar-Folie eingepackt, dass die Oberseite des Päckchens lediglich von einer Folienlage bedeckt war (s. Abb. 2.8). Auf der Unterseite wurde ein beschrifteter Aufkleber angebracht, um die Folie zu fixieren und die Probe zu kennzeichnen.

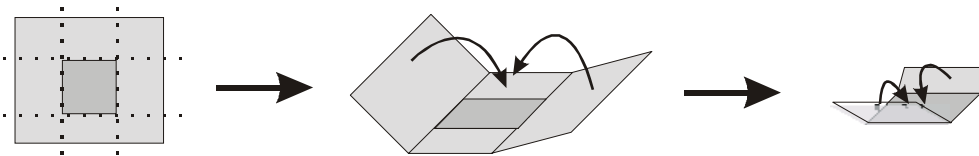


Abb. 2.8 – Verpacken des gefalteten Membranfilters in Mylarfolie

Von besonderer Bedeutung ist die gleich bleibende Ausrichtung des gefalteten Filters vor dem Verpacken, da sich ab dem dritten Faltungsschritt die Lagen voneinander unterscheiden. Im 60-lagigen Päckchen gibt es vier unterschiedliche Arten von Filterlagen: (1) quadratische Lagen mit vollständiger Bedeckung durch Partikel, (2) quadratische Lagen mit unvollständiger Bedeckung, (3) unvollständige Lagen mit teilweiser Bedeckung und (4) unvollständige Lagen ohne Bedeckung. Wie diese Lagen entstehen, zeigt Abbildung 2.9.

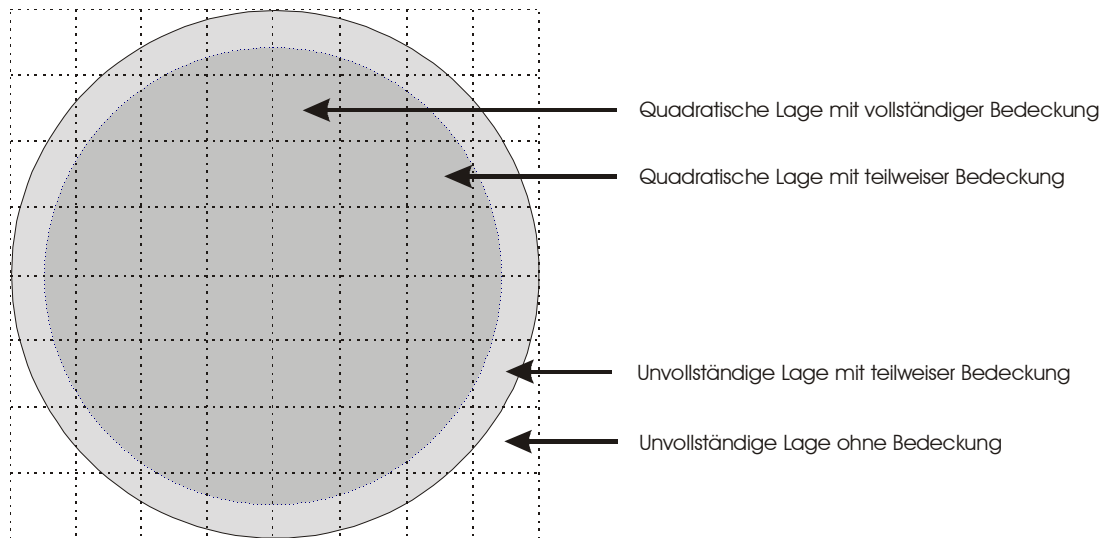


Abb. 2.9 - Unterschiedliche Lagen im Filterpäckchen. Die gestrichelten Linien zeigen die Faltstellen, die einzelnen Quadrate die im Päckchen übereinander liegenden Filterabschnitte. Eine veränderte Faltgeometrie führt zu einer Veränderung der vertikalen Abfolge dieser Lagen und damit zur Veränderung der Selbstabsorption der Probe.

Da durch den Filterstapel keine horizontale Symmetrieachse gelegt werden kann, ist es vor dem Verpacken des Filters in Mylarfolie notwendig, die Ober- und Unterseite des Päckchens festzulegen und beizubehalten.

Eigene Testmessungen haben gezeigt, dass sich die gemessene Aktivität eines Filters in Abhängigkeit von dessen Orientierung um bis zu 5,2 % verändert (z. B. von $11,63 \pm 0,16$ cpm auf $11,03 \pm 0,10$ cpm).

Zur Unterscheidung kann die der geschlossenen Kante des Filterpäckchens gegenüberliegende Seite herangezogen werden, da hier die Unterschiede am deutlichsten sind. Die eine Hälfte zeigt lediglich eine durchgehende, U-förmige Kante, während die andere Hälfte deutlich mehr Lagen zeigt (s. Abb. 2.10). Die Stapelseite, welche die U-förmigen Kanten besitzt, wurde stets als Oberseite festgelegt.

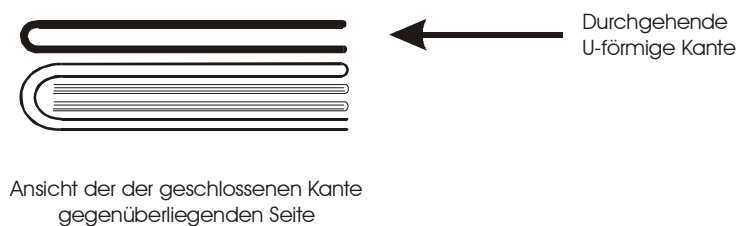


Abb. 2.10 - Orientierungshilfe am zusammengefalteten Filter ist die der geschlossenen Kante gegenüberliegende Seite.

2.4.3.2 Extraktion des gelösten ^{234}Th

Zur Bestimmung des nicht partikulär gebundenen ^{234}Th wurde die von RUTGERS VAN DER LOEFF & MOORE (1999) beschriebene 20-Liter-Methode abgewandelt, da die Volumina hier nur 1,1 Liter betragen. Dies erforderte die Zugabe von 10 μl 25 %-iger Ammoniaklösung und 12,5 μl gesättigter KMnO_4 -Lösung. Die MnCl_2 -Lösung (40 g auf 100 ml) wurde um den Faktor 2 verdünnt, da keine Möglichkeit bestand, die erforderlichen 5 μl reproduzierbar zu pipettieren. Also wurden 10 μl der verdünnten Lösung zugegeben. Um Wandverluste zu vermeiden, wurde die Ansatzdauer auf 1 Stunde begrenzt. Nach BUESSELER et al. (2001) erreicht die Effizienz dabei über 99 %. Trotzdem wurde die Extraktionseffizienz überprüft.

Dazu wurden in einem PE-Kanister 10 Liter Seewasser mit 3 Tropfen 25 %-iger Ammoniaklösung, 125 μl gesättigter KMnO_4 -Lösung und 50 μl unverdünnter MnCl_2 -Lösung versetzt. Die Suspension wurde 5 Tage stehen gelassen, um sicherzustellen, dass das gesamte Thorium an Partikel adsorbierte und anschließend abfiltriert werden konnte. Diese Vorbehandlung ersparte die separate Bestimmung des tatsächlichen ^{234}Th -Gehaltes des Seewassers.

Der Inhalt des Kanisters wurde nach der 5-tägigen Standzeit durch Saugfiltration über ein 142 mm Nuclepore™ Filter mit 0,4 μm Porendurchmesser von den Partikeln befreit und auf acht gereinigte Rolltanks verteilt. Alle Tanks wurden zunächst mit 20 μl eingewogenem Uranstandard versetzt und anschließend mit den zur Braunsteinfällung nötigen Chemikalienmengen (s. o.). Vier Tanks wurden nach 60 Minuten abfiltriert, zwei nach 90 und zwei nach 120 Minuten. Der Ansatz der Fällungsreaktion wurde bei zwei Tanks mit 60 Minuten Extraktionsdauer zeitverzögert durchgeführt, da nur zwei Filterhalter zur Verfügung standen.

Die Braunsteinfilter wurden wie unter 2.4.3.1 beschrieben gefaltet, in Mylarfolie verpackt und im Betacounter gemessen.

2.5 Bestimmung der Partikeloberflächen

Eine essentielle Information im Rahmen dieser Arbeit ist die zur Adsorption von ^{234}Th zur Verfügung stehende Oberfläche der zugesetzten Partikel. Während für anorganische Partikel zahlreiche Methoden aus der Bodenkunde oder dem Bauwesen zur Verfügung stehen, gibt es für organische Partikel bislang leider keine zuverlässigen Messverfahren.

2.5.1 Mergel

Die Bestimmung der Oberfläche der Mergelpartikel wurde freundlicherweise von Herrn R. M. KLATT am Institut für Bodenkunde der Universität Hannover durchgeführt. Dazu wurde das BET-Verfahren verwendet, welches im Folgenden kurz erläutert werden soll.

Es gibt zahlreiche Verfahren zur Oberflächenbestimmung. Prinzipiell basieren sie darauf, dass man die Menge eines Adsorptivs bestimmt, die notwendig ist, um die äußere Oberfläche und die zugängliche innere Porenoberfläche einer Substanz mit einer vollständigen monomolekularen Schicht zu bedecken. Man kann dazu Wasser benutzen, Polyvinylalkohole, andere polare Flüssigkeiten, aber auch Gase, wie z. B. Stickstoff oder Krypton. Je größer die Moleküle des Adsorptivs sind, umso geringer wird die an der gleichen Probe gemessene Oberfläche, da größere Moleküle in die Kapillargänge nicht so weit eindringen können (s. Abb. 2.11). Die Molekülgröße des Adsorptivs sollte also in etwa dem Molekül entsprechen, für welches die zur Adsorption verfügbare Oberfläche bestimmt werden soll. Daher fiel die Wahl auf das BET-Verfahren (Stickstoffsorptometrie nach BRUNAUER, EMMETT & TELLER), welches zudem den Vorteil besitzt, als statisches Multipoint-Verfahren mittlerweile standardisiert und unter DIN 66131 dokumentiert zu sein, so dass mit dem BET-Verfahren gewonnene Daten untereinander gut verglichen werden können.

Hierbei wird die Probe zunächst über 24 Stunden bei 105 °C im Vakuum (Größenordnung 10^{-4} mbar) ausgeheizt und entgast. Anschließend wird das Pulver für 1 Stunde bei 100 °C einer Heliumatmosphäre ausgesetzt. Durch diese Vorbehandlung werden in den Poren der Partikel definierte Bedingungen geschaffen.

Unterhalb einer kritischen Temperatur besitzen alle Gase die Eigenschaft, an Festkörper zu adsorbieren, weshalb der Probenbehälter während der Messung in flüssigem Stickstoff temperiert wird (77,3 K). Im Anschluss werden der Heliumatmosphäre definierte Mengen Stickstoff zugegeben. Dieser adsorbiert an der Oberfläche der Partikel (Adsorbens) und setzt dabei, da es sich bei Adsorptionsvorgängen in der Regel um exotherme Prozesse handelt, bestimmte Energiemengen frei. Abhängig davon, ob ein Stickstoffmolekül direkt am Partikel oder an einem bereits adsorbierten Stickstoffmolekül adsorbiert, werden unterschiedliche Energiemengen freigesetzt. Die Wahrscheinlichkeit, direkt an der Partikeloberfläche zu adsorbieren, sinkt mit zunehmendem Stickstoffpartialdruck und damit auch die pro Zugabevorgang freigesetzte Energiemenge. Aus dem Energiebetrag kann der Bedeckungsgrad θ berechnet werden.

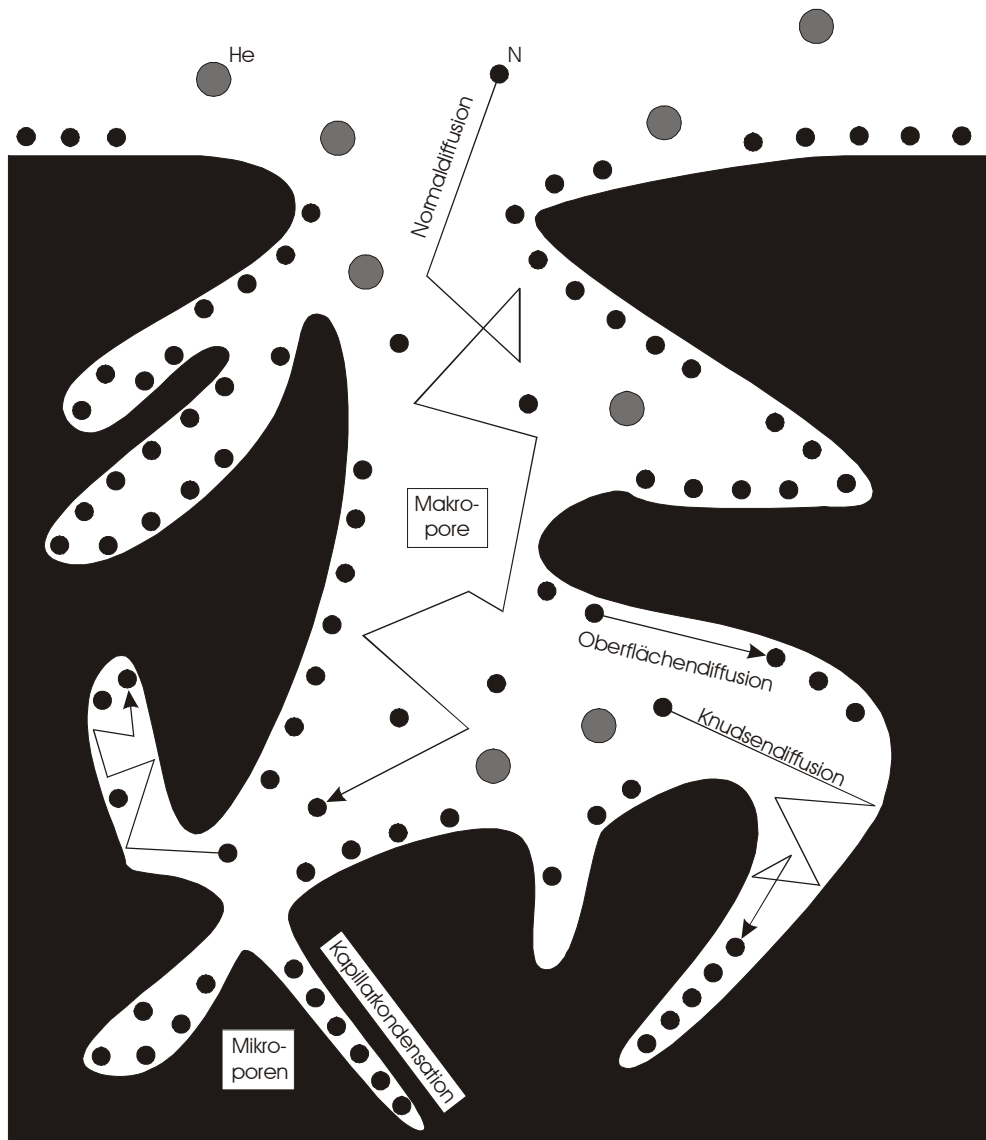


Abb. 2.11 - Physikalische Vorgänge während der Adsorption eines Gases an der Oberfläche einer porösen Struktur. Die Eindringtiefe des Adsorptivs wird dabei durch dessen Grösse limitiert.

Trägt man diesen gegen den Partialdruck des Stickstoffs auf, erhält man eine Kurve, die so genannte Adsorptionsisotherme (s. Abb. 2.12).

Aus den Partialdrücken und den Energiebeträgen lässt sich daran anschließend mit einem Regressionsverfahren die so genannte Monoschichtkapazität n_m (mol/g) errechnen. Die spezifische Oberfläche (S_m) errechnet sich unter Einbeziehung des Platzbedarfs eines Adsorptivmoleküls (a_m) gemäß Gleichung 2.4, wobei N_A die AVOGADRO-Konstante ist und gemäß DIN 66131 für Stickstoff $a_m = 0,162 \text{ nm}^2$ gilt.

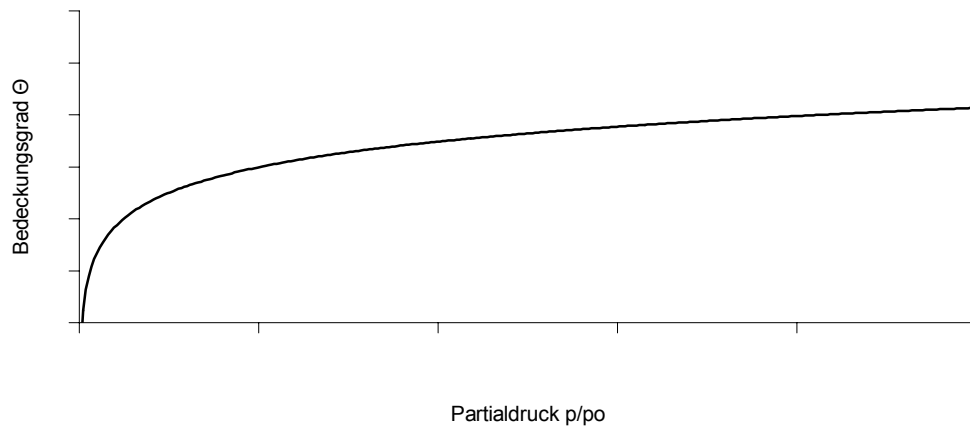


Abb. 2.12 - Adsorptionsisotherme

$$S_m = n_m * a_m * N_A$$

Gleichung 2.4

S_m = Spezifische Oberfläche des Substrates [nm^2/g]

n_m = Monoschichtkapazität [mol/g]

a_m = Flächenbedarf des Adsorptivmoleküls [nm^2]

N_A = AVOGADRO-Konstante [$6,022 * 10^{23} \text{ mol}^{-1}$]

Von der Mergelprobe wurden 55,0 mg eingewogen und insgesamt sechs Messzyklen mit jeweils drei Teilmessungen unterzogen. In deren Verlauf wurde sowohl die Adsorption als auch die Desorption von Stickstoff bestimmt. Die Adsorptionsgeschwindigkeit und somit auch der freigesetzte Energiebetrag je Zeiteinheit, hängen vom Dampfdruck und von der Zahl der freien Adsorptionsstellen ab. Die Desorptionsgeschwindigkeit hingegen nur von der Menge der adsorbierten Moleküle. Die Kombination der Aussagen erhöht die Messgenauigkeit. Die bestimmte Partikeloberfläche betrug für den Mergel $32 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$ (angegebener Fehler: Standardabweichung).

2.5.2 Algen

Wie bereits erwähnt, existiert für organische Substanzen kein Messverfahren zur Oberflächenbestimmung. Aus diesem Grund musste die Oberfläche aus der Zellzahl und der Oberfläche der Einzelzellen näherungsweise bestimmt werden. Angenommen wurde dafür, dass die Oberfläche, die gallertigen Charakter besitzt, geschlossen und unstrukturiert ist, so

dass sich die jeweilige Alge als geometrische Figur modellieren lässt. *Microcystis aeruginosa* wurde als Kugel angenommen, *Nitzschia pusilla* als Zylinder.

Die Zellzahlbestimmung sowie die Zellvermessung erfolgten unter dem Lichtmikroskop. Dazu wurden die Algen mit der Pipette in eine Fuchs-Rosenthal-Zählkammer (Fa. Feinoptik Bad Blankenburg) eingebracht. Solche Zählkammern wurden ursprünglich in der Medizin zur Erythrozytenzählung verwendet.

Die Zählkammer wurde zweimal befüllt und je sechzehn Kästchen ausgezählt. Bei *Microcystis aeruginosa* wurden damit Zellzahlen zwischen 800 und 1200 gezählt, bei *Nitzschia pusilla* zwischen 300 und 500 Zellen. Da *Nitzschia pusilla* Aggregate gebildet hatte, die sich durch die unter Abs. 2.2.3 beschriebene Methode zwar verkleinern, aber nicht komplett trennen ließen, wurde hier die Verteilung der Aggregatgröße mitbestimmt, also die Zahl der Einzelzellen, der Zweier-, Dreier-, Vierergruppen, etc. Aus der Anzahl der Aggregate und den enthaltenen Zellen wurde ebenfalls die Zellzahl bestimmt und mit der durch reine Zellzählung gewonnenen Zahl verglichen.

Die Zellvermessung wurde durchgeführt, indem die Algen auf einen Objektträger pipettiert und bei wenigstens 400-facher Vergrößerung mit einem am Raster der Fuchs-Rosenthal-Zählkammer kalibrierten Okularmikrometer vermessen wurden.

Bei der ersten Vermessung wurden je Art etwa 100 Zellen herangezogen. Da sich herausstellte, dass sich die Zellgröße nicht wesentlich veränderte, wurde bei späteren Vermessungen lediglich stichprobenhaft geprüft, ob der aus der ersten Vermessung ermittelte Wert für die Zelloberfläche noch zutrifft oder nicht. Meist wurden dabei nicht mehr als 20 Zellen vermessen.

2.6 Analysen und Messungen

2.6.1 Bestimmung der ^{234}Th -Aktivitäten im Betacounter

Zur Bestimmung der ^{234}Th -Aktivitäten wurde ein GM-25-5 Risø Low-level Beta-Multicounter verwendet. Die verpackten Membranfilter wurden in modifizierte Probenhalter eingesetzt (s. Abb. 2.13).

Die Modifikation der Probenhalter bestand darin, dass einerseits die Podeste (Probenteller) an der Unterseite um 1 mm abgedreht wurden, um Platz für die relativ dicken Proben zu

schaffen. Andererseits wurde auf den Außenring eine Lage Overheadfolie (176 g/m²) mit Sekundenkleber aufgeklebt, um Alphastrahlung und die Betastrahlung abzufangen, die beim

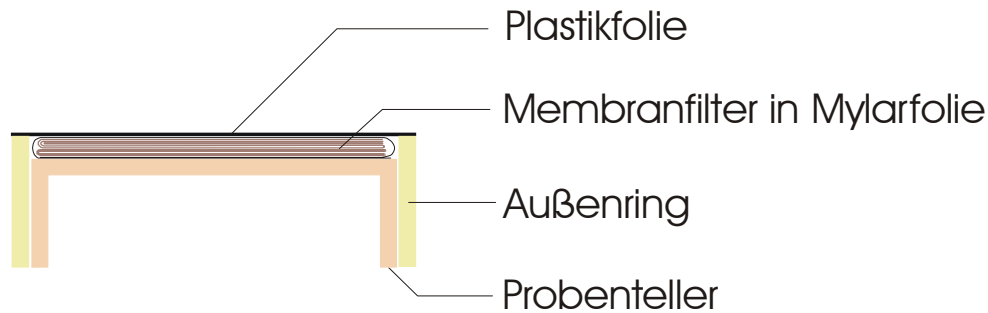


Abb. 2.13 - Modifizierung der Risø-Probenhalter. Der Probenteller wurde in der Höhe reduziert, um Platz für die Probe zu schaffen. Auf den Außenring wurde eine Plastikfolie aufgeklebt, um Alphastrahlung und die schwache Betastrahlung abzublocken, die beim Zerfall des ²³⁴Th entsteht.

Zerfall des ²³⁴Th entsteht. Letztere besitzt eine Maximalenergie von lediglich 0,20 MeV und ist damit energetisch sehr schwach, was in Kombination mit der hohen Selbstabsorption der Proben zu unzuverlässigen Messungen führen würde. Man misst deshalb die Betastrahlung, die dem Zerfall des ^{234m}Pa entstammt. Es ist das Tochternuklid des ²³⁴Th, besitzt eine Halbwertszeit von lediglich 1,18 Minuten und strahlt mit maximal 2,29 MeV (s. Abb. 1.1). Durch die im Vergleich zum ²³⁴Th sehr kurze Halbwertszeit befinden sich die beiden Nuklide im radioaktiven Gleichgewicht, so dass ein direkter Zusammenhang zwischen den Aktivitäten der Nuklide gegeben ist.

Ein Detektor des Betacounters besteht aus zwei übereinander angeordneten Elektroden, an denen eine Hochspannung angelegt wird. Zwischen den Elektroden strömt ein Argon-Isobutan-Gemisch (Verhältnis 99:1 Vol%). Betastrahlung aus der Probe kann durch ein Mylarfenster in den Detektor eindringen, ionisiert das Zählgas und verursacht dadurch einen Spannungsüberschlag zwischen den Elektroden. Dieser wird als Zählereignis interpretiert und ein entsprechendes Signal zum Computer gesendet. Um sicherzustellen, dass nur die von der Probenstrahlung verursachten Zählereignisse übertragen werden, befindet sich über den einzelnen Detektoren ein weiterer, der so genannte Guard-Counter. Im Gegensatz zu den Probendetektoren besitzt dieser keine Mylarfenster, so dass nur hochenergetische Strahlung (Gammastrahlung, kosmische Hintergrundstrahlung) in ihn eindringen kann. Tritt nun ein Zählereignis in einem der Probendetektoren zeitgleich mit einem im Guard-Counter auf, blockiert eine Antikoinzidenzschaltung die Signalübertragung vom Probendetektor zum Rechner und das Zählereignis wird nicht als solches erfasst.

In Vorbereitung einer Messung wurde bei Bedarf am Betacounter zunächst mit einer ^{99}Tc -Referenzprobe die Hochspannung eingestellt. Diese wird normalerweise vom Gerät selbst reguliert, allerdings kann es sich nach einer längeren Messpause als notwendig erweisen, die Prozedur zu wiederholen, da die angelegte Spannung von der Gasflussrate und diese wiederum vom Umgebungsdruck abhängt. Druckveränderungen im Labor wurden hauptsächlich von der Belüftungsanlage verursacht, aber auch das Wetter hat Einfluss darauf. Erfolgt eine stärkere Druckschwankung in einer Messpause, kann eine Neukalibrierung erforderlich sein.

Auch die Messeffizienz des Gerätes schwankt, sowohl zwischen, als auch während einer Messung. Um diese Veränderungen nachzuvollziehen, wurde stets eine „Effizienzprobe“ mitgemessen, um festzustellen, ob die Unterschiede in Bereichen liegen, die bei der Auswertung der Messergebnisse berücksichtigt werden müssen. Zunächst sollte dazu eine ^{99}Tc -Referenzprobe verwendet werden. Allerdings wurde festgestellt, dass die hohe Aktivität von gemessenen 2500 cpm zu einer Einstrahlung in die benachbarten Detektoren führt und dadurch die Messwerte erhöht. In einer kurzen Versuchsreihe wurde der Anteil der in den Nachbardetektor eindringenden Strahlung auf 0,01 % bestimmt. Im vorliegenden Fall wurde dadurch der Hintergrund in den benachbarten Detektoren von 0,03 auf 0,23 cpm erhöht. Der Umkehrschluss lautet, dass sich Einstreuungen erst ab einer Probenaktivität von gemessenen 100 cpm bemerkbar machen, denn dann beträgt die Einstreuung 0,01 cpm, was der Messauflösung des Gerätes entspricht und unterhalb des Rauschens liegt.

Aus diesen Gründen wurde ein GF/F Filter benutzt, welches im Verlauf der Versuchsvorbereitungen mit Uranlösung versetzt worden war. Die Aktivität dieses Filters lag bei gemessenen 9,1 cpm, befand sich im radioaktiven Gleichgewicht und eignete sich dadurch sehr gut als Effizienzprobe.

Der Betacounter bietet Platz für fünf Proben. Bei der Messung wurde die Effizienzprobe in Kammer 5 eingelegt, die Filter in die Kammern 1 bis 4. Gemessen wurde, bis die Partikelfilter wenigstens 1000 Counts erreicht hatten, um den Zählfehler in vertretbaren Bereichen zu halten. Meist konnte jedoch länger gemessen werden.

2.6.1.1 Standardfilter

Ein Betacounter kann bauartbedingt nur einen Teil der von einer Probe ausgesandten Betastrahlung messen. Dazu kommt die Selbstabsorption der Probe, die einen bestimmten

Anteil der Betastrahlung daran hindert, den Detektor überhaupt zu erreichen. Das Verhältnis der gezählten Zerfallsereignisse zu den tatsächlich stattgefundenen muss also gesondert bestimmt werden. Dazu kamen insgesamt drei verschiedene Methoden zur Anwendung, die hier kurz erläutert werden sollen:

Klassische Methode

RUTGERS VAN DER LOEFF & MOORE (1999) beschreiben folgende Methode: In einem Teflonbecher werden 140 µl einer Uranlösung mit bekannter Aktivität eingewogen. Anschließend werden 50 µl FeCl₃-Lösung (50 mg/ml) zugesetzt, was einen Farbumschlag nach gelb zur Folge hat. Danach werden dreimal 100 µl 1M NH₃-Lösung zugegeben und zwischendurch gemischt. Das Ergebnis ist ein Tropfen von 490 µl Volumen, in welchem ein dichter Niederschlag ausfällt, der die Lösung eindickt. Mit einer Pipette wird dieses Gemisch tropfenweise auf einen 142 mm Nuclepore™ Polycarbonatfilter mit 0,4 µm Porendurchmesser pipettiert. Sehr wichtig ist dabei das stetige Schwenken des Teflonbechers, um eine gleichmäßige Verteilung des Niederschlags in der Flüssigkeit zu gewährleisten.

Um ein reproduzierbares Verteilungsmuster der Tropfen zu erreichen, wird ein mit Mylarfolie abgedecktes Blatt Millimeterpapier untergelegt, auf welchem das Tropfenmuster aufgezeichnet ist. Entsprechend der geplanten Tropfenzahl ist die Pipette einzustellen, z.B. auf 8 µl für 60 Tropfen.

Die Flüssigkeit fließt durch das Filter und bildet einen dünnen Film zwischen diesem und der untergelegten Folie. Die sofort einsetzende Verdunstung führt zu einem relativ raschen Verschwinden der aufpipettierten Tropfen. Wenn alle Tropfen verschwunden sind, der Flüssigkeitsfilm zwischen Filter und Unterlage aber noch vorhanden ist, wird das Filter zweimal zur Hälfte gefaltet und in eine Petrischale eingelegt, um an der Luft vollständig trocknen zu können. Ist dies geschehen, wird das Filter zu einem 60-lagigen Päckchen gefaltet, in Mylarfolie verpackt und im Betacounter gemessen. Aus der aufgetragenen und der gemessenen Aktivität lässt sich gemäß Gleichung 2.5 die Zähleffizienz für das Standardfilter errechnen.

$$E_C = \frac{I_S}{A_{238U}}$$

Gleichung 2.5

$$\begin{aligned} E_C &= \text{Zähleffizienz [cpm/dpm]} \\ I_S &= \text{Zählrate des Standardfilters [cpm]} \\ A_{238U} &= \text{Uranaktivität des Standardfilters [dpm]} \end{aligned}$$

Diese Methode eignet sich für Filter, auf denen extrem wenig partikuläres Material liegt. Um Standardfilter für die Braunsteinfällung herzustellen, wird das Nucleporefilter vor dem Auftropfen des Standards mit Braunstein beschichtet. Dazu wird in 20 Litern Milli-Q-Wasser eine Braunsteinfällung hervorgerufen. Der Ansatz muss 3-4 Tage stehen, da in reinem Wasser die Bildung des Braunsteins langsamer abläuft, als in Seewasser. Das Wasser wird im Abstand von einigen Tagen mehrmals über das gleiche Filter filtriert. Anschließend wird der Filterhalter geöffnet und das Filter an der Luft getrocknet. Dabei muss der Filterrand fixiert werden, damit sich das Filter nicht aufrollt. Im Anschluss wird mit dem beschichteten Filter genauso verfahren, wie es für das unbeschichtete Filter beschrieben wurde. Der eingewogene und mit FeCl_3 sowie NH_3 versetzte Standard wird aufpipettiert, das Filter gefaltet, getrocknet und anschließend verpackt.

Insgesamt wurden zwei mit Braunstein und zwei mit *Microcystis aeruginosa* beschichtete Standardfilter hergestellt. Die auf den Standardfiltern befindliche Braunsteinauflage entsprach der bei den Fällungen in den Rolltanks erzeugten Menge. Für die Algenbeschichtung wurden jeweils 10 ml *Microcystis*-Kultur in mit 1,1 l destilliertem Wasser gefüllte Bechergläser pipettiert und anschließend filtriert.

Abgewandelte Methode

Da beim Abfiltrieren der Algen- oder Mischansätze Filter produziert werden, deren Auflage deutlich dicker ist, als z. B. bei Braunsteinfiltern, wurden weitere Standardfilter hergestellt, indem der Uranstandard direkt aufgetropft wurde, ohne dass vorher durch FeCl_3 eine Niederschlagsbildung darin hervorgerufen worden war. Dies sollte eine gleichmäßigere Verteilung der Aktivität in der Partikelaufgabe erzeugen. Bei dieser Methode darf das Filter allerdings nicht in Kontakt mit einer Unterlage kommen, da Uran und Thorium nicht an Partikel gebunden sind.

In Anlehnung an die klassische Methode (s. o.) zur Herstellung von Braunstein-Standardfiltern wurden 142 mm Nuclepore™ Polycarbonatfilter mit 1,0 µm Porendurchmesser mit Algen und Mergel beschichtet. Dazu wurden zunächst Rolltanks mit destilliertem Wasser befüllt. Anschließend wurden Mergel oder Algen in gleichen Mengen zugegeben, wie bei den Versuchen. Unter ständigem Schwenken wurden die Tanks dann saugfiltriert.

Die so beschichteten Filter wurden vom Filterhalter abgenommen und auf eine Kunststoffolie gelegt. So konnten die Filter waagrecht transportiert werden und ein

Verlaufen der noch feuchten Beschichtung, bzw. ein Zusammenrollen der Filter wurde vermieden. Danach wurden die Filter in eine Vorrichtung eingespannt, die sie an vier um 90° versetzten Punkten hielt, ohne das sie Bodenkontakt bekamen. Anschließend wurde über die Filter eine transparente Plastischablone gelegt, die im Abstand von 15 x 15 mm mit Löchern versehen war. Dabei wurde darauf geachtet, dass es zu keiner Berührung von Filtern und Schablone kam. Pro Loch wurden dann 10 µl Uranstandard auf das Filter pipettiert (s. Abb. 2.14). Dazu wurden 650 µl Standard in Teflongefäßen eingewogen. Jeweils zwei der Gefäße wurden gleichzeitig geöffnet, aus einem wurde pipettiert. Am Ende wurden beide wieder verschlossen und gewogen. Aus der Gewichts Differenz des einen Behälters wurde die aufpipettierte Standardmenge bestimmt, aus der des anderen der Einfluss der Verdunstung während des etwa 10 bis 12-minütigen Aufpipettierens. Durch diese Verfahrensweise konnte festgestellt werden, dass während dieser Zeit weniger als 0,3 % verdunsteten, so dass dieser Punkt keine Rolle spielte.

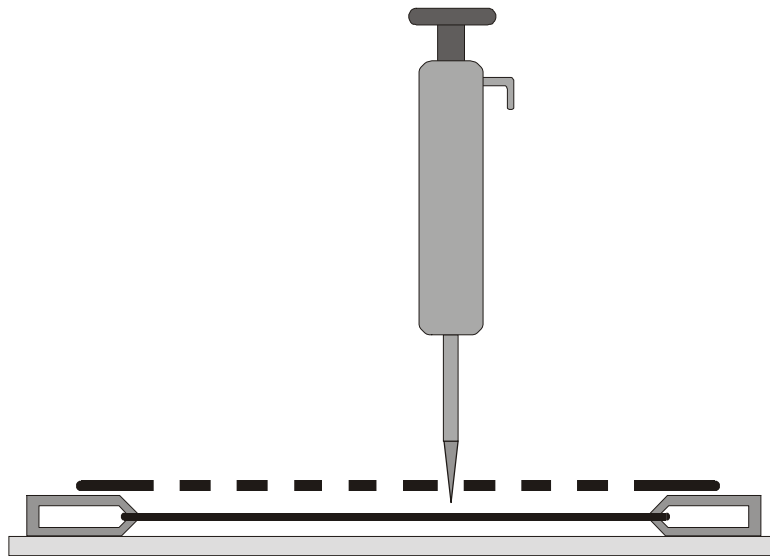


Abb. 2.14 – Abwandlung der klassischen Methode zur Herstellung von Standardfiltern. Durch eine Lochschablone wird Uranstandard auf das mit Partikeln beschichtete Filter pipettiert, welches sich in einer Spannvorrichtung befindet, um Kontakt mit der Unterlage zu vermeiden.

Die benetzten Filter wurden noch feucht auf die Hälfte zusammengefaltet und bis zur Trockenheit in einer weiteren Spannvorrichtung waagrecht gelagert. Anschließend wurden die Filter nach beschriebener Methode gefaltet und gemessen. Nach Gleichung 2.5 konnte aus diesen Werten wiederum die Zähleffizienz errechnet werden.

Attenuationsmethode

RUTGERS VAN DER LOEFF & MOORE (1999) beschrieben eine Methode zur Bestimmung der Zähleffizienz, bei der sie sich auf die mathematischen Grundlagen beziehen, die von CUTSHALL et al. (1983) für die Abschwächung von Gammastrahlung durch einen Absorber aufgestellt wurde (s. Gleichung 2.6)

$$I(L) = I(0) * E_t \quad \text{Gleichung 2.6}$$

$$\begin{aligned} I(L) &= \text{Zählrate mit Absorber [cpm]} \\ I(0) &= \text{Zählrate ohne Absorber [cpm]} \\ E_t &= \text{Transmissionseffizienz} \end{aligned}$$

Wird eine flache Beta-Quelle mit einem Absorber darüber gemessen, so kann mit Hilfe der Zählraten gemäß Gleichung 2.7 der Attenuationskoeffizient des Absorbers berechnet werden.

$$I(L) = I(0) * e^{-k_\alpha} \quad \text{Gleichung 2.7}$$

$$\begin{aligned} I(L) &= \text{Zählrate mit Absorber [cpm]} \\ I(0) &= \text{Zählrate ohne Absorber [cpm]} \\ k_\alpha &= \text{Attenuationskoeffizient} \end{aligned}$$

Mit $I(L)$, $I(0)$ und dem Attenuationskoeffizienten k_α , lässt sich nach Gleichung 2.8 die Aktivität berechnen, die die Probe hätte, wenn die Aktivität der unter ihr befindlichen Strahlungsquelle homogen in der Probe verteilt wäre.

$$I(S) = I(0) * \frac{1 - e^{-k_\alpha}}{k_\alpha} \quad \text{Gleichung 2.8}$$

$$\begin{aligned} I(S) &= \text{Zählrate bei homogener Aktivitätsverteilung in der Probe [cpm]} \\ I(0) &= \text{Zählrate der Quelle ohne Absorber [cpm]} \\ k_\alpha &= \text{Attenuationskoeffizient} \end{aligned}$$

Die Zähleffizienz ergibt sich aus dem Verhältnis von $I(S)$ und $I(0)$ nach Gleichung 2.9.

$$E_T = \frac{I(S)}{I(0)}$$

Gleichung 2.9

$I(0)$ = Zählrate der Quelle ohne Absorber [cpm]

$I(S)$ = Zählrate bei homogener Aktivitätsverteilung in der Probe [cpm]

E_T = Transmissionseffizienz

Es wurden zwei starke Beta-Quellen erzeugt, indem auf GF/F Filter von 18 mm Durchmesser, die aus 25 mm großen GF/F Filtern mit einem Henkellocheisen ausgestanzt worden waren, jeweils 150 µl Standard aufpipettiert wurden. Der Standard wurde in Teflonbechern eingewogen. Da das Filter diese Menge nicht auf einmal aufnehmen kann, wurden jeweils 20 µl aufpipettiert und das Filter anschließend trocknen gelassen. Das Filter wurde dabei auf ein 40 x 40 mm großes Stück Mylarfolie gelegt, das anschließend dazu verwendet wurde, das Filter zu verpacken. Standard, der nach dem Pipettieren durch das Filter auf die Unterlage gelangt war, ging somit nicht verloren. Das Verpacken in Folie wurde auch hier so durchgeführt, dass die Oberseite des Päckchens, welches später in Richtung Detektor zeigen würde, nur mit einer Lage Mylarfolie bedeckt war. Das Verschließen des Päckchens erfolgte wieder mit einem beschrifteten Aufkleber an der Unterseite.

Diese Beta-Quellen wurden, abgedeckt mit einer zusätzlichen Lage Mylarfolie, in den modifizierten Probenhaltern gemessen. Nach der Bestimmung der Quellenaktivität wurden Partikelfilter von den Rolltankversuchen zwischen die verpackte Quelle und die zusätzliche Lage Mylarfolie gebracht, die zuvor von ihrer ursprünglichen Mylar-Verpackung befreit worden waren (s. Abb. 2.15). Um die Reststrahlung der Partikelfilter zu kennen, wurden sie unmittelbar zuvor erneut gemessen. Gleichzeitig konnte die gemessene Aktivität der Filter mit der für die zweite Messung errechneten Aktivität verglichen werden, um die Hintergrundwerte der Partikelfilter zu überprüfen. Aus der Differenz der Messwerte wurden die Attenuationskoeffizienten der verschiedenen Filtertypen bestimmt und wie oben angegeben die Zähleffizienzen berechnet.

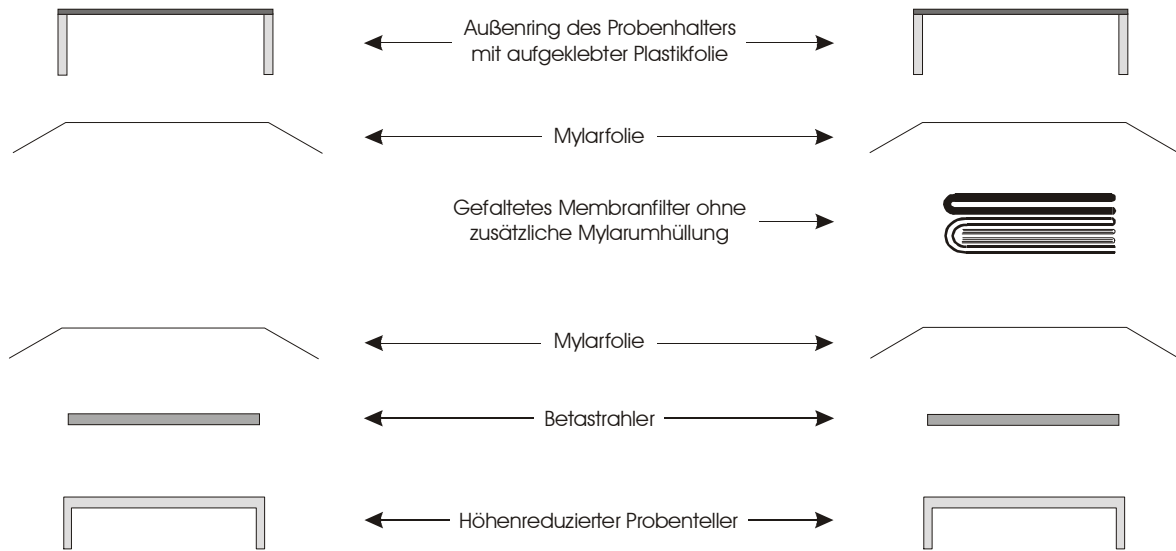


Abb. 2.15 - Schematischer Probenaufbau zur Messung der Strahlungsabsorption der Partikelfilter. Links Bestimmung der Aktivität der Strahlenquelle, rechts Bestimmung der Aktivität der Strahlungsquelle unter Abschwächung durch Partikelfilter. Anschließende Korrektur der Messwerte um Restaktivität der Partikelfilter.

2.6.1.2 Korrekturen

Während der Versuche zerfällt ^{234}Th und wächst aus ^{238}U wieder nach. Die Gesamt- ^{234}Th -Aktivität hängt dabei vom Verhältnis der beiden Nuklide zueinander ab. In einem ungestörten geschlossenen System liegt ein radioaktives Gleichgewicht zwischen ^{238}U und ^{234}Th vor. Im Verlauf der Versuchsdurchführung wird dieses Verhältnis jedoch beeinflusst (s. Abb. 2.16).

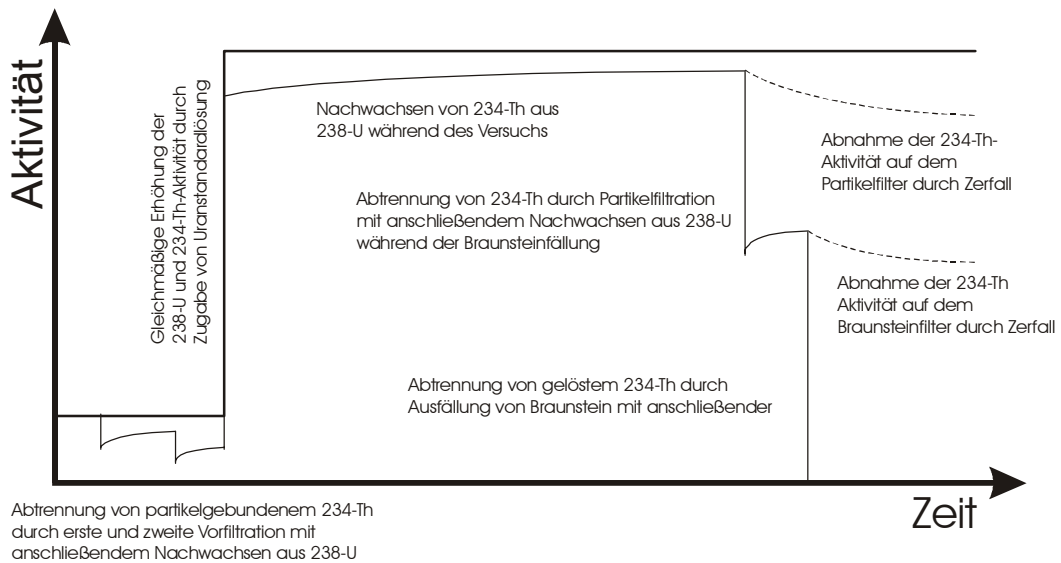


Abb. 2.16 – Entwicklung der ^{238}U und ^{234}Th -Aktivitäten während des Versuchsablaufes.

Durch die beiden Vorfiltrationen werden Partikel abgetrennt. Dadurch wird ^{234}Th aus dem System entfernt und ein radioaktives Ungleichgewicht erzeugt. Durch die Zugabe von Uranstandard zum Versuchsbeginn wird der Gehalt an ^{238}U und ^{234}Th gleichermaßen erhöht. Das Ungleichgewicht liegt aber immer noch vor. Während des Versuches kommt es zu einem Nachwachsen von ^{234}Th . Werden zum Versuchsende die Partikel abfiltriert, so befindet sich auf dem Filter zwar das partikelgebundene ^{234}Th , nicht jedoch das ^{238}U . Die Aktivität der Partikelfilter nimmt demnach stetig ab. Während der Ausfällung des Braunsteins im Filtrat kommt es zu einem verstärkten Nachwachsen des ^{234}Th , da das Ungleichgewicht zwischen den Nukliden noch vergrößert worden ist. Nach der Braunsteinfiltration nimmt auch die Aktivität dieser Filter stetig ab.

Für die Interpretation der Versuchsergebnisse müssen aus den beim Betacounting bestimmten Daten die Aktivitäten errechnet werden, die zum Ende des Versuchs tatsächlich vorlagen.

Um aus der gemessenen Aktivität eines Filters die beim Versuchsende vorgelegene Aktivität zu errechnen, wurde Gleichung 2.10 verwendet.

$$A_{Th} = \frac{A_F}{e^{-\lambda_{Th} * \Delta t} * V * E_c} \quad \text{Gleichung 2.10}$$

- A_{Th} = Thoriumaktivität [dpm/l]
- A_F = korrigierter Aktivitätsmesswert des Filters [cpm]
- λ_{Th} = Zerfallskonstante von ^{234}Th [0,02876 d⁻¹]
- Δt = Zeitspanne zwischen Filtration und Mitte der Messung [d]
- V = Filtriertes Volumen [l]
- E_c = Zähleffizienz für den jeweiligen Filtertyp [cpm/dpm]

Um die zum Versuchsende vorliegende ^{234}Th -Aktivität der Braunsteinfilter zu errechnen, mussten die gemessenen Werte hinsichtlich des während der Braunsteinfällung aus ^{238}U nachgewachsenen ^{234}Th -Aktivität korrigiert werden. Dies erfolgte mit Gleichung 2.11.

Das während der Versuchslaufzeit aus dem ^{238}U -Überschuß nachwachsende ^{234}Th , bzw. die ^{234}Th -Aktivität im Tank zum Versuchsende, konnte mit Gleichung 2.12 berechnet werden.

Gleichung 2.11

$$A_{234Th}^t = \left(\frac{\frac{A_m}{e^{-\lambda_{234Th} \cdot \Delta_{t1}} \cdot \lambda_{234Th}} - \left(\frac{\lambda_{238U}}{\lambda_{234Th} - \lambda_{238U}} \cdot \frac{A_{238U}^0}{\lambda_{238U}} \cdot (e^{-\lambda_{238U} \cdot \Delta_{t2}} - e^{-\lambda_{234Th} \cdot \Delta_{t2}}) \right)}{e^{-\lambda_{234Th} \cdot \Delta_{t2}}} \right) \cdot \lambda_{234Th}$$

- A_{234Th}^t = ^{234}Th -Aktivität zum Versuchsende [dpm/l]
 A_m = berechnete ^{234}Th -Aktivität zum Messzeitpunkt [dpm/l]
 A_{238U}^0 = ^{238}U -Aktivität zum Versuchsende [dpm/l]
 λ_{234Th} = Zerfallskonstante von ^{234}Th [0,02876 d⁻¹]
 λ_{238U} = Zerfallskonstante von ^{238}U [4,24709 * 10⁻¹³ d⁻¹]
 Δ_{t1} = Zeit zwischen Braunsteinfiltration und Messung [d]
 Δ_{t2} = Zeit zwischen Partikel- und Braunsteinfiltration [d]

$$A_{234Th}^t = A_{238U}^0 \frac{\lambda_{234Th}}{\lambda_{234Th} - \lambda_{238U}} (1 - e^{-[\lambda_{234Th} - \lambda_{238U}]t}) + A_{234Th}^0 e^{-\lambda_{234Th}t} \quad \text{Gleichung 2.12}$$

- A_{234Th}^t = ^{234}Th -Aktivität zum Versuchsende [dpm/l]
 A_{238U}^0 = Aktivität von ^{238}U zum Versuchsende, aufgrund der kurzen Versuchszeiten gleichbedeutend mit der Ausgangsaktivität [dpm/l]
 A_{234Th}^0 = Ausgangsaktivität von ^{234}Th [dpm/l]
 λ_{234Th} = Zerfallskonstante von ^{234}Th [0,02876 d⁻¹]
 λ_{238U} = Zerfallskonstante von ^{238}U [4,24709 * 10⁻¹³ d⁻¹]
 t = Zeitraum zwischen zweiter Vorfiltration und Partikelfiltration [d]

2.6.2 Nährstoffmessungen

Die Bestimmung der Nährstoffgehalte wurde freundlicherweise von Frau WELZ, IOW, mit einem Alliance Evolution II Autoanalyser durchgeführt.

Mit dem Gerät konnten Nitrit, Nitrat, Phosphat, sowie Silikat mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01 \mu\text{mol}$ bestimmt werden. Auf die Bestimmung von Ammoniumwerten wurde verzichtet, da die Proben zur Lagerung eingefroren worden waren.

Die Proben wurden am Vortag der Messungen zum Auftauen aus dem Gefrierschrank entnommen.

2.6.3 C/N-Analysen

Die Analyse des Gesamtkohlenstoff- und Gesamtstickstoffgehaltes wurde mit einem Carlo Erba NC 2500 Elementar Analyzer durchgeführt. Dazu wurden die Proben, meist Partikel auf vorgeglühten GF/F Filtern, in Zinnfolie verpackt und verascht.

Das Gerät wurde zuvor mit einem Acetanilidstandard kalibriert, welcher 71,09 Massen-% Kohlenstoff und 10,36 Massen-% Stickstoff enthält. Das molare C/N-Verhältnis dieser Substanz liegt bei 8.

2.7 Spezielle Reinigungsverfahren

Allgemein genutzte Gerätschaften, wie z. B. Messbecher, Kolben, etc., wurden den Anforderungen entsprechend gereinigt und zum Abschluss mit destilliertem Wasser gründlich gespült oder abgewaschen.

Gerätschaften, die mit erhöhten ^{234}Th -Aktivitäten oder Braunstein in Kontakt gekommen waren, bzw. bei denen sichergestellt werden musste, dass sie nicht mit organischen Ablagerungen oder Partikeln verunreinigt sind, wurden speziellen Behandlungen unterzogen.

2.7.1 Reinigung nach Kontakt mit Braunstein

Gegenstände und Gefäße, welche mit Braunstein in Kontakt gekommen waren, wurden mit einer Reinigungslösung aus 10 Teilen 1 M HCl und 1 Teil 30 % H_2O_2 gespült. Diese Lösung zersetzt Braunstein äußerst zuverlässig. Eventuell am Braunstein adsorbiertes Thorium wird durch die Zersetzung wieder in die gelöste Phase überführt und mit der Reinigungslösung entfernt. Nach dem Einsatz der Reinigungslösung wurden die Geräte gründlichst mit destilliertem deionisiertem Wasser gespült.

Mit dieser Methode wurden z. B. Saugflaschen oder Kolben zur Extraktion von gelöstem Thorium gereinigt.

2.7.2 Entfernung von organischen Ablagerungen

Um Gefäße von eventuellen organischen Ablagerungen zu befreien, wurden sie mit 8 M Salpetersäure möglichst vollständig befüllt und für wenigstens 15 Minuten stehen gelassen.

Nach dem Ausleeren der Säure wurden sie einmal randvoll mit destilliertem Wasser gefüllt, um Säuredämpfe aus dem Innenraum zu verdrängen. Im Anschluss wurden sie noch wenigstens zweimal mit destilliertem Wasser ausgespült.

Diese Methode kam z. B. beim Reinigen von Kanistern zum Einsatz.

2.7.3 Reinigung der Rolltanks

Die Rolltanks wurden zunächst mit 100-200 ml 8 M Salpetersäure befüllt, verschlossen und gründlich geschüttelt. Nach dem Ausgießen der Säure wurden sie vollständig mit 8 M Salpetersäure befüllt und verschlossen. Die Tanks wurden wenigstens eine Stunde so stehen gelassen.

Nach der Einwirkzeit wurden die Tanks entleert und erneut mit 100-200 ml Salpetersäure ausgeschüttelt.

Danach wurden sie einmal vollständig mit destilliertem Wasser befüllt, um Säuredämpfe aus dem Inneren zu verdrängen. Im Anschluss wurden die Tanks dreimal mit wenigstens 250 ml destilliertem Wasser befüllt, verschlossen und geschüttelt. Danach wurden die Tanks verschlossen und bis zur nächsten Benutzung aufbewahrt.

Unmittelbar vor erneuter Benutzung wurden die Tanks erneut zweimal mit destilliertem Wasser gespült, bevor sie, wie unter Abs. 2.4.2. beschrieben, für den Versuch befüllt wurden.

2.7.4 Reinigung der Filtrationsanlagen

Auf die Reinigung der Filtrationsanlagen wurde besonderes Augenmerk gelegt, da sie aufgrund ihrer Bauweise zahlreiche Möglichkeiten zur Ablagerung von Rückständen boten.

Nach erfolgter Filtration wurden zunächst die Fritten entnommen und die Filterhalter wieder geschlossen. In ein großes Becherglas wurde etwa 1 Liter destilliertes Wasser gefüllt und daraus durch die Filtrationsanlage gesaugt. Damit sollten Partikel, die sich im Abschnitt vor

dem Filter abgelagert haben könnten, aus der Anlage entfernt werden, um nicht beim eigentlichen Reinigungsschritt in den Fritten hängen zu bleiben.

Die Pumpe wurde erst abgeschaltet, wenn offensichtlich keine Wasserreste mehr aus dem Filterhalter in die Saugflaschen gezogen wurden. Im Anschluss daran wurden die Saugflaschen entleert, die Fritten wieder in die Filterhalter eingesetzt und die Prozedur mit einem Gemisch aus HCl und H₂O₂ wiederholt. Diese Spüllösung zersetzt Braunsteinreste, so dass eventuell daran adsorbiertes Thorium freigesetzt und mit der Spüllösung aus der Anlage entfernt wird. Außerdem sorgt der niedrige pH-Wert dafür, dass Thorium, welches eventuell an Schläuche o. ä. adsorbiert hat, wieder abgelöst wurde.

Die Filterhalter wurden im Anschluss daran wieder geöffnet und auf Braunsteinrückstände überprüft. Eventuelle Reste wurden mit einer Spritzflasche gezielt mit Spüllösung abgewaschen.

Nach erneutem Verschließen der Filterhalter wurde die Filtrationsanlage mit wenigstens 2 Litern destilliertem Wasser gespült. Dabei wurde der Unterdruck auf 800-900 mbar erhöht. Die Saugflaschen wurden danach entleert und ihrerseits dreimal mit destilliertem Wasser ausgespült. Anschließend wurden sie kopfüber aufgestellt, um Restwasser ablaufen zu lassen.

3 Ergebnisse

3.1 Generelles zu den Rolltankversuchen

Es wurden insgesamt 57 Rolltankversuche mit Laufzeiten von < 1 Minute bis hin zu 34 Tagen ausgewertet. Durch den Aufbau der Versuchsanlage in einem klimatisierten Kellerraum konnte die Temperatur sehr konstant gehalten werden (± 1 °C). Phasen stärkerer Erwärmung oder Abkühlung traten nicht auf.

Die mit Mergel befüllten Tanks zeigten beim genauen Hinsehen eine leichte Trübung. Diese entstand aber bereits beim Einspritzen der Mergelsuspension und veränderte sich während der Versuchsdurchführung nicht. Ansonsten war das Wasser klar, Partikel oder Aggregate waren, mit einer Ausnahme (s. u.) nicht zu erkennen.

Die *Microcystis*-Tanks nahmen unmittelbar nach dem Einspritzen der Algensuspension eine sattgrüne Färbung an, das Wasser blieb jedoch transparent. Es trat keine Aggregatbildung auf. Beim vierwöchigen Versuch war aber in zwei Tanks nach etwa drei Wochen eine beginnende Verfärbung ins Gelbliche zu beobachten, was auf ein Absterben der Algen hindeutete. Zum Versuchsende war die Algensuspension in diesen beiden Tanks gelbbraun verfärbt. Der Inhalt des dritten Tanks zeigte nach wie vor eine satte Grünfärbung.

Durch die relativ geringe Zellzahl blieb der Inhalt der *Nitzschia*-Tanks nach dem Einspritzen der Zellsuspension klar. Gegen einen hellen Hintergrund waren gelegentlich Zellen auszumachen. Beim einwöchigen Versuch lagen zum Schluss einige Aggregate von etwa 0,5 mm Größe vor. Bei den anderen Versuchen, auch beim zweiwöchigen, ließen sich jedoch keine Aggregate beobachten.

Die Versuchstanks mit dem Gemisch aus Mergel und *Microcystis aeruginosa* waren durch den Algenanteil ebenfalls sattgrün gefärbt. Wiederum kam es bei den vierwöchigen Versuchen zu gelblichen Farbumschlägen, die nach einer Laufzeit von 18-20 Tagen sichtbar wurden. Am Versuchsende war ein Tank nach wie vor sattgrün, ein anderer hellgrün und der dritte gelb gefärbt. Das Wasser war in den grün gefärbten Tanks transparent, im Tank mit der Gelbfärbung eher klar. Trotz des Mergelanteils kam es zu keiner sichtbaren Aggregatbildung.

Die Versuche mit einem Gemisch aus Mergel, *Microcystis aeruginosa* und *Nitzschia pusilla* zeigten am Anfang wieder die durch den *Microcystis*-Anteil hervorgerufene Grünfärbung. Die maximale Versuchslaufzeit betrug hier zwei Wochen. In dieser Zeit konnten weder Farbveränderungen, noch das Auftreten von Aggregaten beobachtet werden.

3.2 Bestimmung der ^{234}Th -Aktivitäten

3.2.1 Zähleffizienzen

3.2.1.1 Ergebnisse mit herkömmlich erzeugten Standardfiltern

Die mit der herkömmlichen Methode (RUTGERS VAN DER LOEFF & MOORE, 1999) erzeugten Standardfilter sollten vorrangig dazu dienen, die mit der später durchgeführten Attenuationsmethode gewonnenen Werte auf ihre Richtigkeit hin zu überprüfen. Tabelle 3.1 zeigt die Arten der Filterauflage und die tatsächliche ^{234}Th -Aktivität der Filter.

Tab. 3.1 – Auflagetypen und aufgebrauchte ^{238}U uranaktivität der vier Standardfilter, die mit der herkömmlichen Methode erzeugt wurden.

| Filterbezeichnung | Auflage | Aufgebrachter Uranstandard [mg] | Aktivität [dpm] |
|-------------------|----------------------|---------------------------------|-----------------|
| Std. 01 | Braunstein | 140,2 | 104,0 |
| Std. 02 | Braunstein | 141,5 | 104,9 |
| Std. 03 | <i>M. aeruginosa</i> | 140,8 | 104,4 |
| Std. 04 | <i>M. aeruginosa</i> | 141,9 | 105,2 |

Aus dem Verhältnis von Ist-Aktivität und Zählrate ließen sich nun die Zähleffizienzen E_C für diese Filtertypen ermitteln. Tabelle 3.2 zeigt die Daten in der Übersicht. (Filter-Blindwerte und Counter-Background s. Tab. 6.2 im Anhang)

Tab. 3.2 – Zählraten und daraus ermittelte Zähleffizienzen der vier Standardfilter. Zählfehler σ ist der relative Standardfehler (s. TSOUFANIDIS, 1995) in Prozent.

| Filterbezeichnung | Zählrate [cpm] | σ [%] | E_C | Mittelwert |
|-------------------|----------------|--------------|--------|------------|
| Std. 01 | 38,70 | 0,6378 | 0,3722 | 0,3675 |
| Std. 02 | 38,07 | 0,6430 | 0,3628 | |
| Std. 03 | 37,94 | 0,6441 | 0,3633 | 0,3640 |
| Std. 04 | 38,38 | 0,6404 | 0,3647 | |

Für die mit Braunstein belegten Standardfilter konnte eine Zähleffizienz E_C von $0,3675 \pm 0,047$ (als Fehler ist hier der Wertebereich angegeben), für die mit *Microcystis aeruginosa* belegten Filter eine Effizienz von $0,3640 \pm 0,007$ ermittelt werden. Auf den ersten Blick scheint die Zähleffizienz bei den Algenfiltern geringer zu sein, als bei den mit

Braunstein belegten Exemplaren. Allerdings geht die geringe Differenz im Gesamtfehler unter, so dass hier höchstens von einem Trend gesprochen werden kann.

3.2.1.2 Ergebnisse mit Standardfiltern nach abgewandelter Methode

Die Zähleffizienzen, die mit der von RUTGERS VAN DER LOEFF & MOORE (1999) beschriebenen Methode erzeugt wurden, eignen sich nur für Braunsteinfilter, bzw. Filter mit sehr geringer Partikelauflage. Da hier aber deutlich höhere Partikelauflagen erreicht wurden, z. B. beim Abfiltrieren eines Algenansatzes, wurde die Methode verändert, wie unter Abs. 2.6.1.1. beschrieben.

Wiederum wurden die Zähleffizienzen aus der tatsächlichen und der gemessenen ^{234}Th -Aktivität ermittelt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3.3 und 3.4 zusammengefasst.

Tab. 3.3 – Auflagetypen und aufgebrauchte ^{238}U uranaktivität der vier Standardfilter, die mit der abgewandelten Methode erzeugt wurden.

| Filterbezeichnung | Auflage | Aufpipettierter Uranstandard [mg] | Filteraktivität [dpm] |
|-------------------|----------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| Std. 05 | Mergel | 615,7 | 456,6 |
| Std. 06 | Mergel | 640,1 | 474,7 |
| Std. 07 | <i>M. aeruginosa</i> | 671,9 | 498,3 |
| Std. 08 | <i>M. aeruginosa</i> | 512,7 | 380,2 |

Tab. 3.4 - Zählraten und daraus ermittelte Zähleffizienzen der vier Standardfilter. Zählfehler σ ist der relative Standardfehler (s. TSOUFANIDIS, 1995) in Prozent.

| Filterbezeichnung | Zählrate [cpm] | σ [%] | E_c | Mittelwert |
|-------------------|----------------|--------------|--------|------------|
| Std. 05 | 172,05 | 0,0941 | 0,3768 | 0,3720 |
| Std. 06 | 174,33 | 0,1099 | 0,3672 | |
| Std. 07 | 166,38 | 0,0770 | 0,3339 | 0,3271 |
| Std. 08 | 121,83 | 0,0765 | 0,3204 | |

Die Zähleffizienz für die Mergelfilter betrug in diesem Fall $0,3720 \pm 0,0049$. Für die *Microcystis*-Filter lag sie bei $0,3271 \pm 0,0069$ und ist damit deutlich niedriger. Der Unterschied zur herkömmlich bestimmten Zähleffizienz liegt bei etwa 4 %. Eine durchgeführte Überprüfung bestätigte die Ergebnisse. Daraufhin wurde diese Methode nicht

weiter verfolgt, da zu befürchten war, dass die komplizierte Herstellung der Standardfilter in Kombination mit den abweichenden Messwerten die Zuverlässigkeit des Gesamtergebnisses negativ beeinflussen könnte. Stattdessen wurde das unter Abs. 2.6.1.1 beschriebene Verfahren benutzt.

3.2.1.3 Ergebnisse mit der Attenuationsmethode

Als äußerst praktikabel erwies sich die Attenuationsmethode. Im Bedarfsfall kann hiermit für jedes gemessene Filter die dazugehörige Zähleffizienz ermittelt werden. Zunächst seien in Tabelle 3.5 die gemessenen Aktivitäten der beiden hergestellten Strahlungsquellen aufgezeigt. Die Messung wurde erst bei etwa 65000 Counts beendet, wodurch der Zählfehler auf unter 0,4 % gebracht werden konnte.

Tab. 3.5 – ^{238}U -Aktivität und Zählraten der beiden Beta-Quellen, die zur Durchstrahlung der Probenfilter hergestellt wurden.

| Quellenbezeichnung | Aufpipettierter Uranstandard [mg] | Zählrate [cpm] | σ [%] |
|--------------------|-----------------------------------|----------------|--------------|
| Beta 01 | 159,9 | 50,21 | 0,3911 |
| Beta 02 | 155,3 | 48,66 | 0,3973 |

Durch die erforderlichen langen Messzeiten konnten nicht für alle der über 90 Filter die Zähleffizienzen bestimmt werden. Jedoch wurden für sämtliche im Rahmen der Arbeit erzeugten Filtertypen, bezogen auf die Art der Filterauflage, die Effizienzen ermittelt. Dabei wurde von der Annahme ausgegangen, dass alle Filter mit der gleichen Auflage (Mergel, Algen, bzw. Gemisch) ähnliche Selbstabsorptionen und damit ähnliche Zähleffizienzen hervorrufen.

Zunächst wurde aus den Messwerten der ersten ^{234}Th -Bestimmung die Restaktivität der Filter zum Zeitpunkt der erneuten Messung berechnet und mit den reellen Werten verglichen. Diese Angaben finden sich in Tabelle 3.6. Zum Zeitpunkt der zweiten Messung war vom ^{234}Th auf den Filtern bereits das meiste zerfallen, weshalb auch mit langen Messungen nur eine geringe Anzahl an Counts erreicht werden konnte. Daraus resultieren die hohen Zählfehler.

Die Abweichungen zwischen den errechneten und gemessenen Aktivitäten sind gering, so dass sich daraus zwei Erkenntnisse ableiten lassen. Erstens resultiert die Aktivität der Filter tatsächlich aus dem Zerfall von ^{234}Th und nicht aus dem Zerfall anderer Isotopen. Ansonsten

ließe sich die Restaktivität nicht so genau berechnen. Zweitens zeigt sich, dass mit den gemessenen Werten trotz des hohen Fehlers weitergerechnet werden kann. Die Maximaldifferenz beträgt 0,08 cpm, was knapp über dem Counterbackground von 0,03 cpm und noch innerhalb des vom Hersteller angegebenen Maximalbackgrounds von 0,15 cpm liegt.

Tab. 3.6 – Soll- und Ist-Aktivitäten von 12 Probenfiltern, an denen die Zähleffizienz bestimmt werden sollte.

| Filter-Nr. | Auflage | A _{soll} [cpm] | A _{ist} [cpm] | σ [%] | Differenz |
|------------|------------------------------|-------------------------|------------------------|--------------|-----------|
| 1 | <i>M. aeruginosa</i> , 3 ml | 0,11 | 0,07 | 8,14 | -0,04 |
| 2 | <i>M. aeruginosa</i> , 3 ml | 0,11 | 0,06 | 8,33 | -0,05 |
| 3 | <i>M. aeruginosa</i> , 10 ml | 0,24 | 0,30 | 3,85 | 0,06 |
| 4 | <i>M. aeruginosa</i> , 10 ml | 0,20 | 0,19 | 4,69 | -0,01 |
| 5 | Braunstein | 0,00 | 0,00 | 14,00 | 0,00 |
| 6 | Braunstein | 0,00 | 0,03 | 10,15 | 0,03 |
| 7 | Mergel | 0,00 | 0,01 | 13,61 | 0,01 |
| 8 | Mergel | 0,00 | 0,02 | 12,31 | 0,02 |
| 9 | <i>N. pusilla</i> , 20 ml | 0,28 | 0,26 | 7,05 | -0,02 |
| 10 | <i>N. pusilla</i> , 20 ml | 0,28 | 0,20 | 7,83 | -0,08 |
| 11 | Keine | 0,00 | 0,01 | 12,22 | 0,01 |
| 12 | Keine | 0,00 | -0,01 | 17,15 | -0,01 |

Mit den gemessenen Restaktivitäten wurden im Anschluss die Ergebnisse korrigiert, die aus der Messung der mit den Filtern überdeckten Strahlungsquellen gewonnen wurden. Der Attenuationskoeffizient ka lässt sich dann nach Gleichung 2.7 errechnen. Diese Daten sind in Tabelle 3.7 zusammengefasst.

Mit Hilfe von ka lässt sich über Gleichung 2.8 die theoretische Zählrate $I(S)$ bei homogener Verteilung der Aktivität in der Probe ermitteln. Nach Gleichung 2.9 ergibt sich daraus die jeweilige Zähleffizienz.

Es ist zu erkennen, dass mit der Attenuationsmethode die Zähleffizienzen mit sehr geringen Fehlern zu bestimmen sind. Die Abweichungen zwischen den Parallelen reichen von 0,005 bis 0,5 % und sind damit deutlich geringer, als bei den anderen Methoden. Es ergibt sich folgende Reihenfolge der Zähleffizienzen: Keine Auflage – 3 ml *M. aeruginosa* – Mergel – 20 ml *N. pusilla* – Braunstein – 10 ml *M. aeruginosa*. Diese Rangfolge wird durch den Vergleich mit den anderen Methoden bestätigt.

Tab. 3.7 – Aktivitäten der Beta-Quellen ohne und mit darüberliegendem Filter, sowie daraus bestimmter Attenuationskoeffizient ka .

| Filter | Auflage | Korr. cpm der Beta-Quelle | Korr. cpm gemessen | σ [%] | ka |
|--------|------------------------------|---------------------------|--------------------|--------------|--------|
| 1 | <i>M. aeruginosa</i> , 3 ml | 50,21 | 35,21 | 0,97 | 0,3550 |
| 2 | <i>M. aeruginosa</i> , 3 ml | 48,66 | 35,05 | 0,97 | 0,3281 |
| 3 | <i>M. aeruginosa</i> , 10 ml | 50,21 | 32,93 | 0,65 | 0,4219 |
| 4 | <i>M. aeruginosa</i> , 10 ml | 48,66 | 31,99 | 0,66 | 0,4194 |
| 5 | Braunstein | 48,66 | 33,74 | 0,48 | 0,3661 |
| 6 | Braunstein | 50,21 | 34,45 | 0,47 | 0,3769 |
| 7 | Mergel | 50,21 | 35,01 | 0,43 | 0,3607 |
| 8 | Mergel | 48,66 | 34,01 | 0,44 | 0,3581 |
| 9 | <i>N. pusilla</i> , 20 ml | 50,21 | 34,56 | 0,42 | 0,3736 |
| 10 | <i>N. pusilla</i> , 20 ml | 48,66 | 34,43 | 0,42 | 0,3460 |
| 11 | Keine | 50,21 | 37,19 | 0,44 | 0,3003 |
| 12 | Keine | 48,66 | 36,01 | 0,44 | 0,3011 |

Tab. 3.8 – Theoretische Aktivitäten der Filter und daraus ermittelte Zähleffizienzen.

| Filter | Auflage | I(S) | EC | Mittelwert | Range |
|--------|------------------------------|-------|--------|------------|---------------|
| 1 | <i>M. aeruginosa</i> , 3 ml | 42,27 | 0,3564 | | |
| 2 | <i>M. aeruginosa</i> , 3 ml | 41,48 | 0,3602 | 0,3583 | $\pm 0,00002$ |
| 3 | <i>M. aeruginosa</i> , 10 ml | 40,96 | 0,3454 | | |
| 4 | <i>M. aeruginosa</i> , 10 ml | 39,74 | 0,3451 | 0,3452 | $\pm 0,00018$ |
| 5 | Braunstein | 40,75 | 0,3538 | | |
| 6 | Braunstein | 41,83 | 0,3528 | 0,3533 | $\pm 0,00050$ |
| 7 | Mergel | 42,15 | 0,3555 | | |
| 8 | Mergel | 40,90 | 0,3551 | 0,3553 | $\pm 0,00018$ |
| 9 | <i>N. pusilla</i> , 20 ml | 41,90 | 0,3533 | | |
| 10 | <i>N. pusilla</i> , 20 ml | 41,13 | 0,3571 | 0,3552 | $\pm 0,00191$ |
| 11 | Keine | 43,37 | 0,3657 | | |
| 12 | Keine | 42,02 | 0,3648 | 0,3653 | $\pm 0,00047$ |

Abbildung 3.1 zeigt noch einmal sämtliche ermittelten Zähleffizienzen im Überblick. Die Fehlerbreiten sind bei der Attenuationsmethode so gering, dass sie sich teilweise nicht mehr grafisch darstellen lassen.

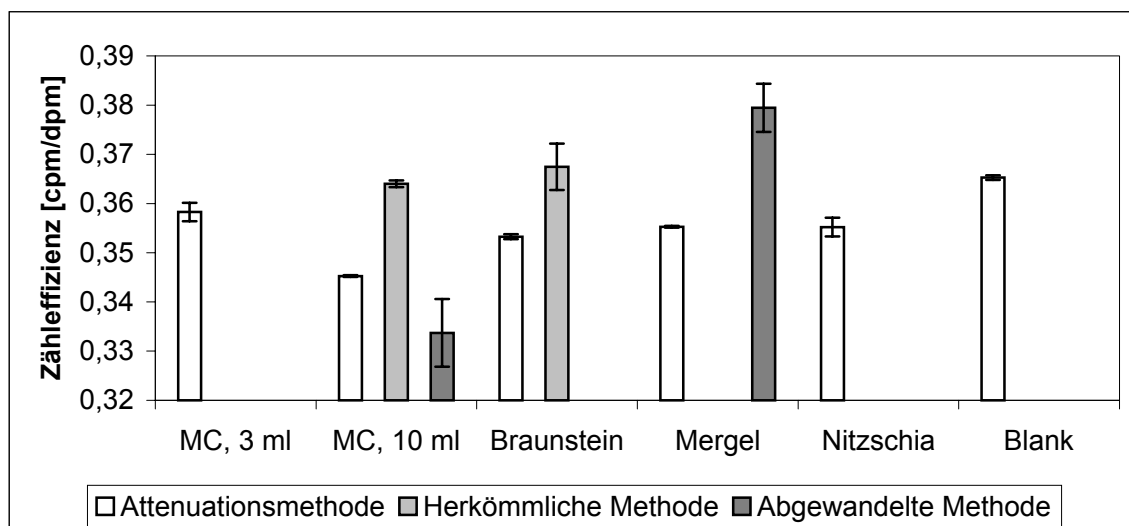


Abb. 3.1 – Gegenüberstellung aller ermittelten Zähleffizienzen. Die Fehlerbalken geben den Wertebereich an, der teilweise so gering ist, dass er sich fast nicht mehr grafisch darstellen lässt.

3.2.2 ^{234}Th -Aktivitäten

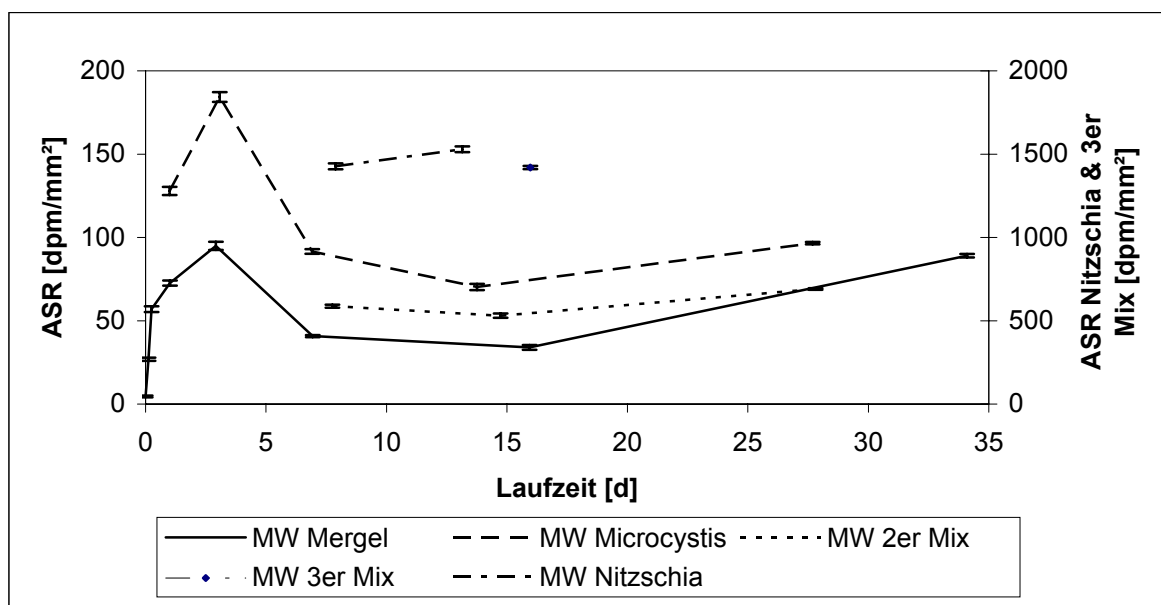
In der Tabelle 3.9 sind die an die partikuläre Phase gebundenen ^{234}Th -Aktivitäten, die dazugehörigen Partikeloberflächen, sowie die Aktivitäts-Oberflächen-Verhältnisse (Activity-surface-ratios, ASRs) für die durchgeführten Versuche angegeben.

Ohne die Laufzeit der Versuche zu berücksichtigen, lässt sich folgendes feststellen: das ASR für Mergel liegt zwischen 3,38 und 101,65 dpm/mm², für *Microcystis aeruginosa* zwischen 63,80 und 184,53 dpm/mm², und für *Nitzschia pusilla* zwischen 1421,3 und 1548,3 dpm/mm². Für das Gemisch aus Mergel und *Microcystis aeruginosa* konnten ASRs zwischen 51,12 und 71,63 dpm/mm² ermittelt werden. Für das Gemisch aus Mergel, *Microcystis aeruginosa* und *Nitzschia pusilla* betragen die Werte 138,98 und 144,98 dpm/mm². Im Durchschnitt liegt das ASR von *Microcystis aeruginosa* im Vergleich zum Mergel um Faktor 2 höher. An *Nitzschia pusilla* adsorbiert im Schnitt 13 Mal mehr ^{234}Th als an *Microcystis aeruginosa* und 22 Mal mehr ^{234}Th als an Mergel.

Abbildung 3.2 zeigt die Aktivitäts-Oberflächen-Verhältnisse der fünf Partikelqualitäten im zeitlichen Zusammenhang. Gut zu erkennen ist die Ähnlichkeit der Kurvenverläufe bei Mergel und *Microcystis aeruginosa*, sowie dem Gemisch dieser beiden Partikelqualitäten. Nach einem dreitägigen Anstieg des ASR, welcher sich beim Mergel außerdem in wenigstens zwei Phasen untergliedern lässt, kommt es zu einer Abnahme um mehr als die Hälfte. Die vierwöchigen Versuche zeigen einen leichten Wiederanstieg der ASR.

Tab. 3.9 – Aktivitäten, Partikeloberflächen und ASRs von Tank 1 und 2 aller Versuche.

| Versuch | Tank 1 | | | Tank 2 | | | ASR Mittelwert ± Range [dpm/mm ²] |
|---------------------------|---------------------------------|--------------------------|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------|-------------------------------|---|
| | ²³⁴ Th part [dpm] | OF [cm ²] | ASR [dpm/mm ²] | ²³⁴ Th part [dpm] | OF [cm ²] | ASR [dpm/mm ²] | |
| Mergel, 0 h | 0,35 | 609 | 5,80 | 0,19 | 566 | 3,38 | 4,59 ± 0,51 |
| Mergel, 3 h | 2,29 | 832 | 27,52 | 2,02 | 768 | 26,25 | 26,88 ± 0,94 |
| Mergel, 6 h | 3,44 | 659 | 52,28 | 4,94 | 801 | 61,68 | 56,98 ± 1,73 |
| Mergel, 1 d | 4,67 | 663 | 70,44 | 5,45 | 728 | 74,83 | 72,63 ± 1,50 |
| Mergel, 3 d | 6,18 | 701 | 88,23 | 6,40 | 630 | 101,65 | 94,94 ± 2,43 |
| Mergel, 1 Wo | 2,54 | 624 | 40,70 | 3,37 | 824 | 40,91 | 40,81 ± 0,63 |
| Mergel, 2 Wo | 2,23 | 666 | 33,46 | 2,51 | 728 | 34,48 | 33,97 ± 1,44 |
| Mergel, 4 Wo | 6,69 | 712 | 93,97 | 4,65 | 552 | 84,10 | 89,03 ± 1,06 |
| <i>Microcystis</i> d | 3,66 | 292 | 125,43 | 3,81 | 292 | 130,42 | 127,93 ± 2,47 |
| <i>Microcystis</i> , 3 d | 5,39 | 292 | 184,53 | 5,37 | 292 | 184,07 | 184,30 ± 2,89 |
| <i>Microcystis</i> , 1 Wo | 9,93 | 1091 | 90,99 | 10,05 | 1091 | 92,13 | 91,56 ± 1,41 |
| <i>Microcystis</i> , 2 Wo | 8,38 | 1091 | 76,76 | 6,96 | 1091 | 63,80 | 70,28 ± 1,85 |
| <i>Microcystis</i> , 4 Wo | 12,65 | 1091 | 115,87 | 8,43 | 1091 | 77,23 | 96,55 ± 0,72 |
| <i>Nitzschia</i> , 1 Wo | 9,07 | 64 | 1421,3 | 9,14 | 64 | 1433,4 | 1427,3 ± 17,8 |
| <i>Nitzschia</i> , 2 Wo | 9,88 | 64 | 1548,3 | 9,64 | 64 | 1510,6 | 1529,4 ± 17,2 |
| 2er Mix, 1 Wo | 9,50 | 1699 | 55,91 | 10,75 | 1745 | 61,63 | 58,77 ± 0,90 |
| 2er Mix, 2 Wo | 8,83 | 1727 | 51,12 | 10,02 | 1821 | 55,01 | 53,07 ± 1,26 |
| 2er Mix, 4 Wo | 11,92 | 1664 | 71,63 | 12,36 | 1859 | 66,50 | 69,07 ± 0,48 |
| 3er Mix, 2 Wo | 15,75 | 1086 | 144,98 | 15,88 | 1143 | 138,98 | 141,98 ± 0,96 |

Abb. 3.2 – Darstellung der ASRs in Abhängigkeit von der Zeit. *Nitzschia pusilla* und 3er Mix auf der Sekundärachse. Als Fehler ist der Wertebereich der Parallelversuche angegeben.

Die wenigen Datenpunkte für *Nitzschia pusilla* und das Gemisch aus allen drei Partikelarten lassen hingegen keinen Rückschluss auf die ASR-Entwicklung zu.

3.2.2.1 ²³⁴Th-Aufteilung zwischen partikulärer und gelöster Phase

In Tabelle 3.10 sind die berechneten ²³⁴Th-Aktivitäten in den Tanks zum Versuchsende, die gemessenen und korrigierten Aktivitäten des partikulären ²³⁴Th, sowie der Mittelwert der Anteile des partikulären ²³⁴Th am Gesamt-²³⁴Th-Gehalt des Rolltankinhaltes zusammengefasst. Abbildung 3.3 stellt grafisch dar, wie sich der Anteil des partikulär gebundenen ²³⁴Thorium am Gesamt-²³⁴Th-Gehalt des Rolltankinhaltes im Laufe der Zeit verändert.

Tab. 3.10 – Gesamt-²³⁴Th-Aktivitäten in den Rolltanks, sowie Aktivitäten des partikulär gebundenen ²³⁴Th als Absolut- und Relativwerte.

| Versuch | ²³⁴ Th-Aktivität zum Versuchsende | | | | Anteil ²³⁴ Th _{part} | |
|---------------------------|--|-----------------|-----------------|-----------------|--|-------|
| | Gesamt | | Partikulär | | MW | Range |
| | Tank 1 [dpm] | Tank 2 [dpm] | Tank 1 [dpm] | Tank 2 [dpm] | [dpm] | [dpm] |
| Mergel, 0 h | 17,31 | 13,31 | 0,35 | 0,19 | 1,74 | 0,30 |
| Mergel, 3 h | 15,85 | 16,36 | 2,29 | 2,02 | 13,38 | 1,06 |
| Mergel, 6 h | 16,06 | 15,77 | 3,44 | 4,94 | 26,37 | 4,94 |
| Mergel, 1 d | 15,71 | 15,64 | 4,67 | 5,45 | 32,29 | 2,56 |
| Mergel, 3 d | 15,96 | 15,60 | 6,18 | 6,40 | 39,89 | 1,15 |
| Mergel, 1 Wo | 15,62 | 15,77 | 2,54 | 3,37 | 18,82 | 2,56 |
| Mergel, 2 Wo, | 16,10 | 16,02 | 2,23 | 2,51 | 14,75 | 0,91 |
| Mergel, 4 Wo | 16,15 | 16,01 | 6,69 | 4,65 | 35,21 | 6,19 |
| <i>Microcystis</i> , 1 d | 15,15 | 15,37 | 3,66 | 3,81 | 24,48 | 0,30 |
| <i>Microcystis</i> , 3 d | 15,69 | 15,55 | 5,39 | 5,37 | 34,45 | 0,12 |
| <i>Microcystis</i> , 1 Wo | 15,74 | 15,52 | 9,93 | 10,05 | 63,92 | 0,84 |
| <i>Microcystis</i> , 2 Wo | 15,62 | 15,69 | 8,38 | 6,96 | 49,01 | 4,63 |
| <i>Microcystis</i> , 4 Wo | 15,61 | 15,90 | 12,65 | 8,43 | 67,02 | 14,00 |
| <i>Nitzschia</i> , 1 Wo | 15,11 | 15,40 | 9,07 | 9,14 | 59,68 | 0,32 |
| <i>Nitzschia</i> , 2 Wo | 15,62 | 15,99 | 9,88 | 9,64 | 61,74 | 1,47 |
| 2er Mix, 1 Wo | 15,25 | 15,46 | 9,50 | 10,75 | 65,91 | 3,62 |
| 2er Mix, 2 Wo | 15,84 | 15,63 | 8,83 | 10,02 | 59,92 | 4,18 |
| 2er Mix, 4 Wo | 15,97 | 15,90 | 11,92 | 12,36 | 76,20 | 1,57 |
| 3er Mix, 2 Wo | 15,72 | 15,57 | 15,75 | 15,88 | 101,11 | 0,89 |

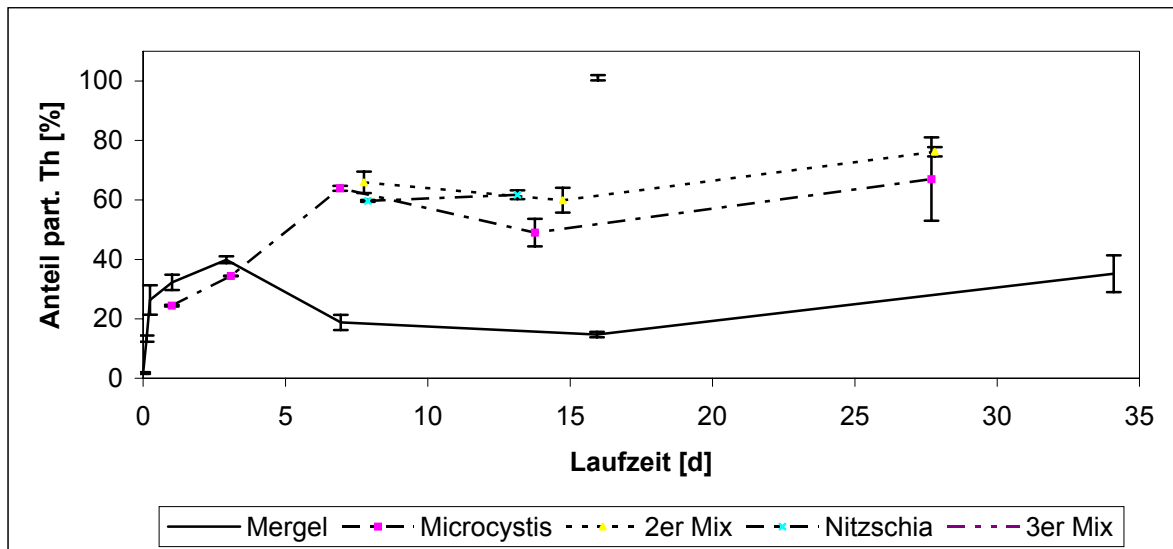


Abb. 3.3 – Prozentualer Anteil des partikulären ^{234}Th am Gesamt- ^{234}Th -Gehalt des Tankinhaltes.

Es fällt auf, dass der $^{234}\text{Th}_{\text{part}}$ -Anteil beim Mergel-Ansatz am ersten und dritten Versuchstag höher ist, als bei den Ansätzen mit *Microcystis aeruginosa*. Erst danach kehrt sich das Verhältnis um.

Gut zu erkennen ist, dass der partikuläre ^{234}Th -Anteil beim Mergel nach drei Tagen ein Maximum von etwa 40 % erreicht und danach zu sinken beginnt, während eine ähnliche Entwicklung bei *Microcystis aeruginosa* erst nach einer Woche zu sehen ist, wenn auch weniger ausgeprägt. Der Maximalwert liegt für den *Microcystis*-Ansatz bei etwa 64 %.

Nach dem Erreichen des Maximums fällt der Anteil beim Mergel-Ansatz auf etwa die Hälfte ab. Im *Microcystis*-Ansatz ist der Abfall geringer. Hier sinkt der Anteil auf etwa 75 % des Höchstwertes.

In der vierten Woche ist bei beiden Partikelqualitäten erneut ein Anstieg zu verzeichnen, wobei sowohl der Mergel- als auch der *Microcystis*-Ansatz wieder etwa den Maximalwert erreichen. Diese Entwicklung wird für die Zeit von sieben Tagen bis zu vier Wochen auch vom 2er Mix nachgezeichnet.

Erwähnenswert ist auch, dass alle Ansätze mit Beteiligung organischer Partikel, mit Ausnahme des 3er Mixes, nach einer Woche im Bereich von 60 % partikulärem ^{234}Th liegen, während der Mergel-Ansatz nach dem Maximum von etwa 40 % am dritten Tag lediglich zwischen 15 und 19 % partikuläres ^{234}Th aufweist. Der Anteil von 100 % beim 3er Mix nach zwei Wochen fällt insgesamt deutlich aus der Reihe.

3.2.2.2 Wiederfundraten

Um abschätzen zu können, mit welchen Verlusten bei der Bestimmung des partikulären ^{234}Th zu rechnen ist, wurde bei möglichst vielen Versuchen der Anteil an gelöstem ^{234}Th bestimmt, um die so genannte Wiederfundrate zu bestimmen. In Abbildung 3.4 sind diese Werte dargestellt. In geschlossenen Systemen, wie es die Rolltanks sind, stellt die Differenz zu 100 % den Anteil an Wandverlusten dar. Ein sehr geringer Prozentsatz entfällt auf ^{234}Th , welches in der Filtrationsanlage und in den Stehkolben verblieben ist.

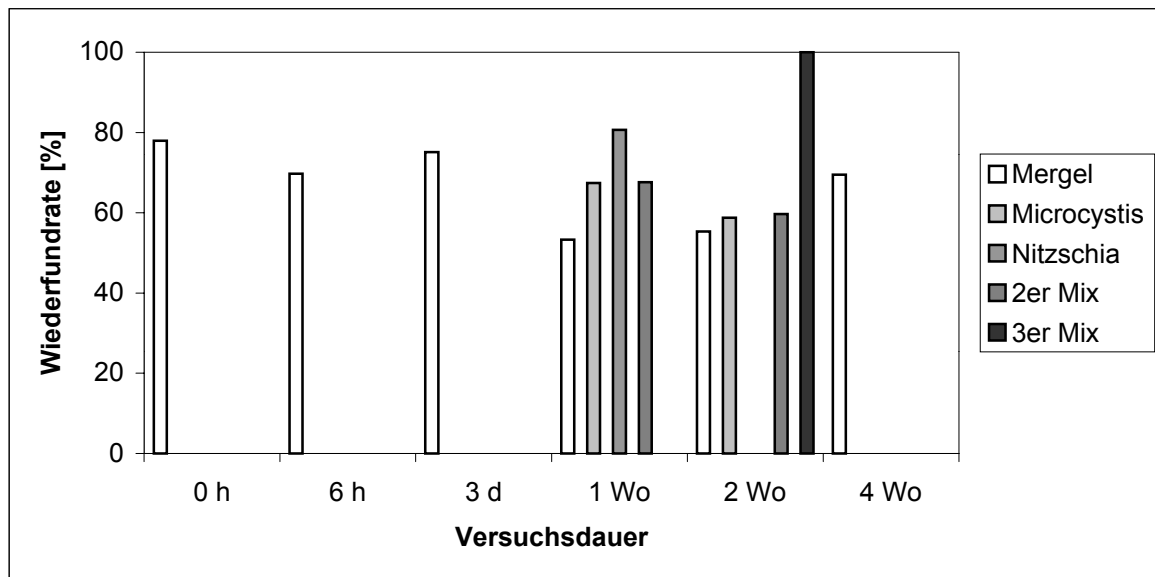


Abb. 3.4 – Wiederfundraten. Anteil der Summe aus gelöstem und partikulärem ^{234}Th -Gehalt der Rolltankinhalte.

Auffällig ist, dass selbst bei der kürzesten Versuchszeit bereits 20 % des Thoriums verloren gehen. Nach einer Woche beträgt die Wiederfundrate beim Mergelansatz nur noch 53 %, bei *Microcystis aeruginosa* und dem 2er Mix liegt sie mit 67 % deutlich höher. Der *Nitzschia*-Ansatz weist mit 80 % nach einer Woche die höchste Wiederfundrate auf.

Nach zwei Wochen sind die Werte angeglichen, sie betragen 55 % für Mergel und 59-60 % für den *Microcystis*-Ansatz bzw. das Gemisch aus diesen beiden Qualitäten. Der Wiederfund von 100 % bei *Nitzschia pusilla*, noch dazu vollständig in der partikulären Phase, ist nicht üblich.

Nach vier Wochen ist die Wiederfundrate beim Mergel wieder auf 70 % angestiegen.

3.3 POC/PON Analysen

3.3.1 Kalibrierung des Analyzers

Die Kalibrierung des Gerätes erfolgte durch Messung unterschiedlicher Mengen eines Acetanilid-Standards. Dabei handelt es sich um eine Substanz mit exakt 71,09 % Kohlenstoff- und 10,36 % Stickstoffanteil. Zu insgesamt zehn verschiedenen Standardeinwaagen wurden die zugehörigen Flächen der N- und C-Peaks (N-Area und C-Area) ermittelt und daraus ein Faktor berechnet. Mit diesen Daten konnten Eichgeraden für den N- und C-Gehalt erstellt und anschließend die bei der Probenmessung angefallenen Daten ausgewertet werden.

Die Ergebnisse der Standardmessung sind in Tabelle 3.11 zusammengefasst. Abbildung 3.5 zeigt die Kalibriergeraden für den C- und den N-Gehalt.

Tab. 3.11 – Ergebnisse der Kalibrierungsmessungen des POC/PON-Analyzers

| Standardeinwaage [mg] | C-Gehalt [mg] | N-Gehalt [mg] | C-Area [æV/Sec*10] | N-Area [æV/Sec*10] |
|--------------------------|------------------|------------------|-----------------------|-----------------------|
| 0,126 | 0,0896 | 0,0131 | 416849 | 35360 |
| 0,266 | 0,1891 | 0,0276 | 959345 | 59302 |
| 0,308 | 0,2190 | 0,0319 | 990512 | 58790 |
| 0,450 | 0,3199 | 0,0466 | 1457411 | 84442 |
| 0,532 | 0,3782 | 0,0551 | 1710039 | 99975 |
| 0,695 | 0,4941 | 0,0720 | 2252167 | 135416 |
| 0,919 | 0,6533 | 0,0952 | 2959454 | 179744 |
| 3,543 | 2,5187 | 0,3671 | 11409120 | 737904 |
| 5,751 | 4,0884 | 0,5958 | 18529400 | 1214793 |
| 9,321 | 6,6263 | 0,9657 | 29844580 | 2096662 |

Um aus den Meßwerten der C/N-Analyse die tatsächlichen C- und N-Gehalte der Proben zu ermitteln zu können, wurden aus den Standardmessungen folgende Formeln zur Berechnung hergeleitet:

$$\text{Kohlenstoffgehalt der Probe [mg]} = 2 \cdot 10^{-7} * \text{C-Area} - 0,0074$$

$$\text{Stickstoffgehalt der Probe [mg]} = 5 \cdot 10^{-7} * \text{N-Area} + 0,0082$$

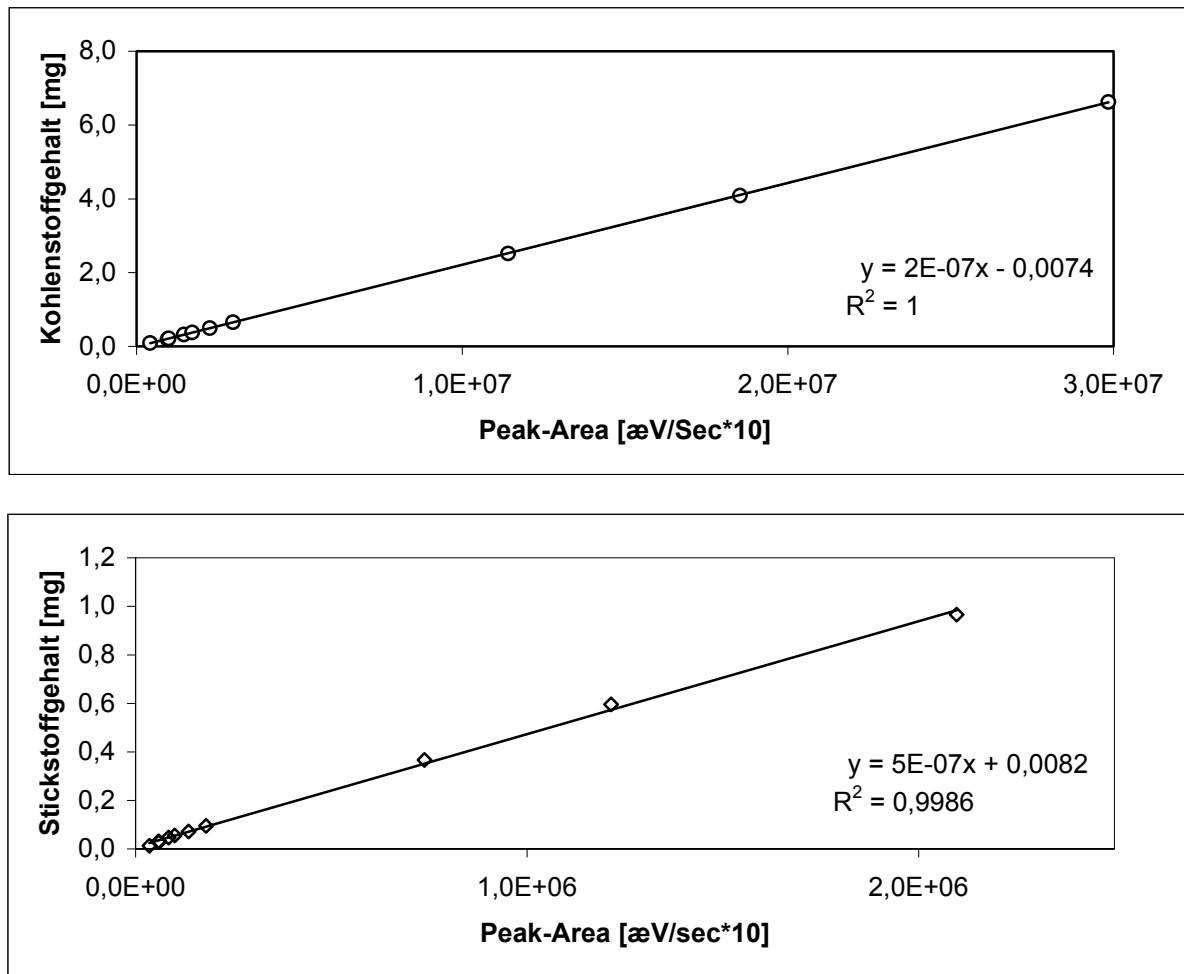


Abb. 3.5 – Kalibriergeraden für Kohlenstoff (oben) und Stickstoff (unten)

3.3.2 Ergebnisse der POC/PON-Analysen

In der Tabelle 3.12 sind die Ergebnisse aller im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten C/N-Analysen zusammenfassend aufgelistet.

Es zeigt sich, dass das C/N-Verhältnis des Mergels durch den Kontakt mit Seewasser erhöht wird. Eine relative Abnahme des Stickstoffgehaltes ist hier die Ursache. Im Zuge der Rolltankversuche verändert sich das C/N-Verhältnis des Mergels ohne erkennbaren Trend. In Abb. 3.6 ist die Entwicklung von POC und PON in den Mergelansätzen grafisch dargestellt.

Bei den *Microcystis*-Ansätzen (s. Abb. 3.7) zeigt sich ab dem 3. Tag eine relativ zum Stickstoff stärkere Zunahme des partikulären Kohlenstoffs. Das C/N-Verhältnis nimmt ab diesem Zeitpunkt von 10,5 auf 13 zu. Weiterhin ist im Versuchsverlauf eine Erhöhung des POC- und PON-Gehaltes um etwa eine Größenordnung zu beobachten. Diese Entwicklung

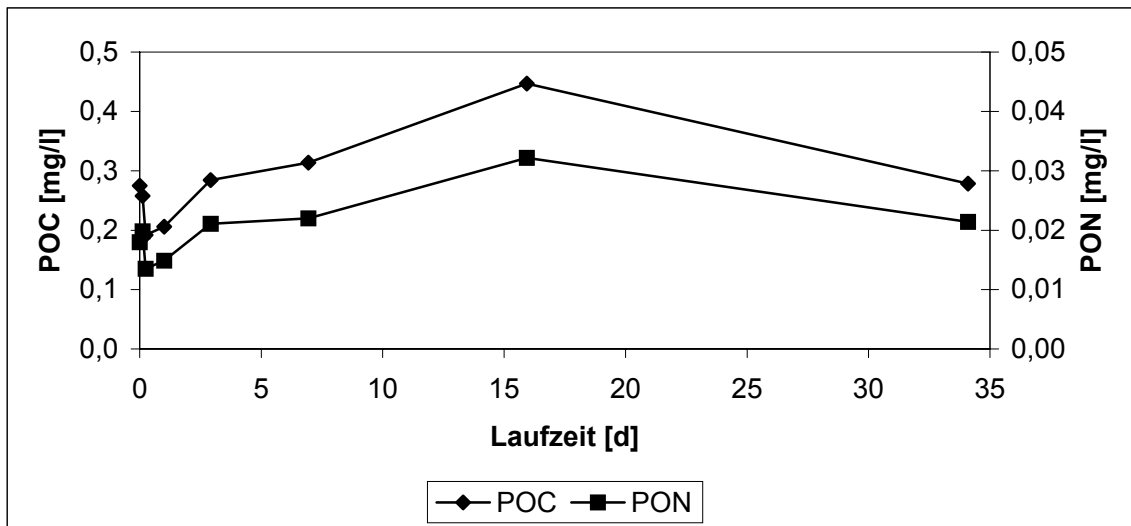


Abb. 3.6 – Entwicklung von POC- und PON-Gehalt in den Mergel-Ansätzen.

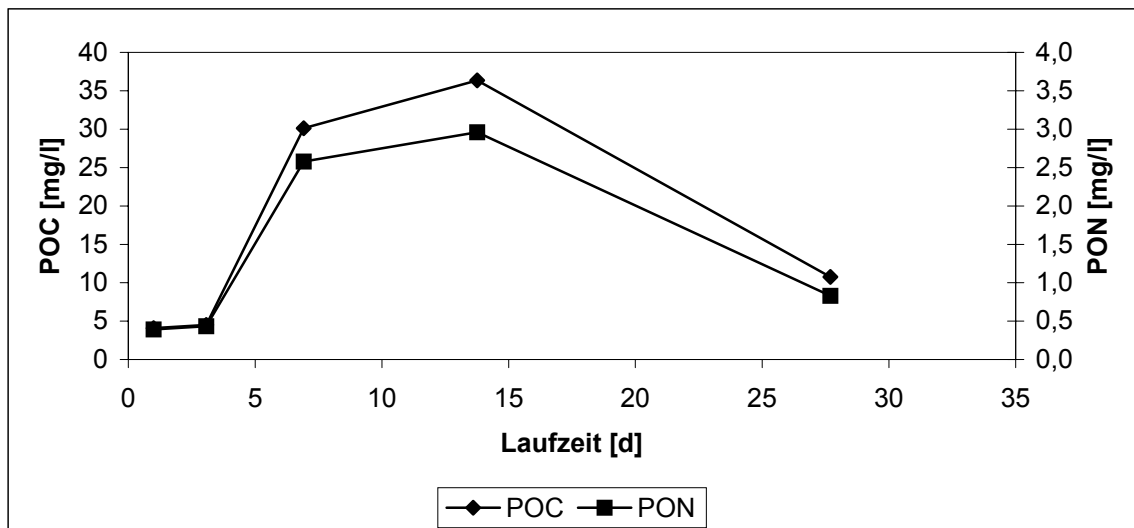


Abb. 3.7 – Entwicklung von POC- und PON-Gehalt in den *Microcystis*-Ansätzen.

bricht allerdings nach der zweiten Woche ab und die POC- bzw. PON-Werte sinken auf etwa das Doppelte des Ausgangswertes.

Ein abweichendes Bild zeigt sich bei der Betrachtung des Gemisches aus Mergel und *Microcystis aeruginosa* (s. Abb. 3.8). Zwar kann hier die Entwicklung erst ab dem 7. Versuchstag nachvollzogen werden, jedoch ist sehr deutlich zu erkennen, dass ein derart starkes Absinken der POC- und PON-Werte, wie es beim *Microcystis*-Ansatz in den letzten beiden Versuchswochen zu beobachten war, hier nicht auftritt. Zwar sinkt der PON-Gehalt leicht ab, der POC-Gehalt bleibt jedoch fast gleich. Entsprechend ändert sich das C/N-Verhältnis, welches zunächst von 11,6 auf 10,2 abgesunken war, anschließend aber auf 12,4 ansteigt.

Tab. 3.12 – Ergebnisse der C/N-Analysen.

| Probe | POC-Gehalt [mg/g] | PON-Gehalt [mg/g] | C/N-Verhältnis |
|---|----------------------|----------------------|----------------|
| Mergelpulver, trocken | 4,321 | 0,641 | 6,7 |
| Mergelpulver, trocken | 4,299 | 0,673 | 6,4 |
| Mergelpulver, trocken | 4,257 | 0,657 | 6,5 |
| | [mg/l] | [mg/l] | |
| Mergelpulver, vorbehandelt mit Seewasser | 0,275 | 0,018 | 15,4 |
| Mergel, 3 h | 0,258 | 0,020 | 13,0 |
| Mergel, 6 h | 0,192 | 0,013 | 14,3 |
| Mergel, 24 h | 0,206 | 0,015 | 13,9 |
| Mergel, 3 d | 0,285 | 0,021 | 13,5 |
| Mergel, 1 Wo | 0,314 | 0,022 | 14,2 |
| Mergel, 2 Wo | 0,447 | 0,032 | 13,9 |
| Mergel, 4 Wo | 0,278 | 0,021 | 13,0 |
| <i>M. aeruginosa</i> , Kultur, 11.12.2002 | 1062,2 | 151,8 | 7,0 |
| <i>M. aeruginosa</i> , Kultur, 11.12.2002 | 1226,3 | 145,2 | 8,4 |
| <i>M. aeruginosa</i> , Kultur, 23.11.2002 | 1805,3 | 200,9 | 9,0 |
| <i>M. aeruginosa</i> , Kultur, 23.11.2002 | 1887,6 | 226,3 | 8,3 |
| <i>M. aeruginosa</i> , 1 d | 4,201 | 0,397 | 10,6 |
| <i>M. aeruginosa</i> , 1 d | 3,981 | 0,384 | 10,4 |
| <i>M. aeruginosa</i> , 3 d | 4,554 | 0,433 | 10,5 |
| <i>M. aeruginosa</i> , 3 d | 4,439 | 0,436 | 10,2 |
| <i>M. aeruginosa</i> , 1 Wo | 29,979 | 2,587 | 11,6 |
| <i>M. aeruginosa</i> , 1 Wo | 30,259 | 2,569 | 11,8 |
| <i>M. aeruginosa</i> , 2 Wo | 36,904 | 3,048 | 12,1 |
| <i>M. aeruginosa</i> , 2 Wo | 35,815 | 2,874 | 12,5 |
| <i>M. aeruginosa</i> , 4 Wo | 10,861 | 0,846 | 12,8 |
| <i>M. aeruginosa</i> , 4 Wo | 10,648 | 0,811 | 13,1 |
| <i>N. pusilla</i> , Kultur, 11.12.2002 | 464,3 | 17,322 | 26,8 |
| <i>N. pusilla</i> , Kultur, 11.12.2002 | 470,4 | 15,530 | 30,3 |
| <i>N. pusilla</i> , Kultur, 02.12.2002 | 278,9 | 9,412 | 29,6 |
| <i>N. pusilla</i> , Kultur, 02.12.2002 | 285,0 | 10,159 | 28,1 |
| <i>N. pusilla</i> , Kultur, 02.12.2002 | 294,4 | 10,125 | 29,1 |
| <i>N. pusilla</i> , 1 Wo | 4,192 | 0,184 | 22,8 |
| <i>N. pusilla</i> , 2 Wo | 4,491 | 0,209 | 21,5 |
| 2er Mix, 1 Wo | 31,637 | 2,760 | 11,5 |
| 2er Mix, 1 Wo | 31,758 | 2,721 | 11,7 |
| 2er Mix, 2 Wo | 36,985 | 3,024 | 12,2 |
| 2er Mix, 2 Wo | 35,332 | 4,081 | 8,7 |
| 2er Mix, 4 Wo | 39,858 | 3,241 | 12,3 |
| 2er Mix, 4 Wo | 32,594 | 2,618 | 12,4 |
| 3er Mix, 2 Wo | 18,028 | 1,315 | 13,7 |
| 3er Mix, 2 Wo | 13,820 | 1,089 | 12,7 |
| 3er Mix, 2 Wo | 16,769 | 1,207 | 13,9 |

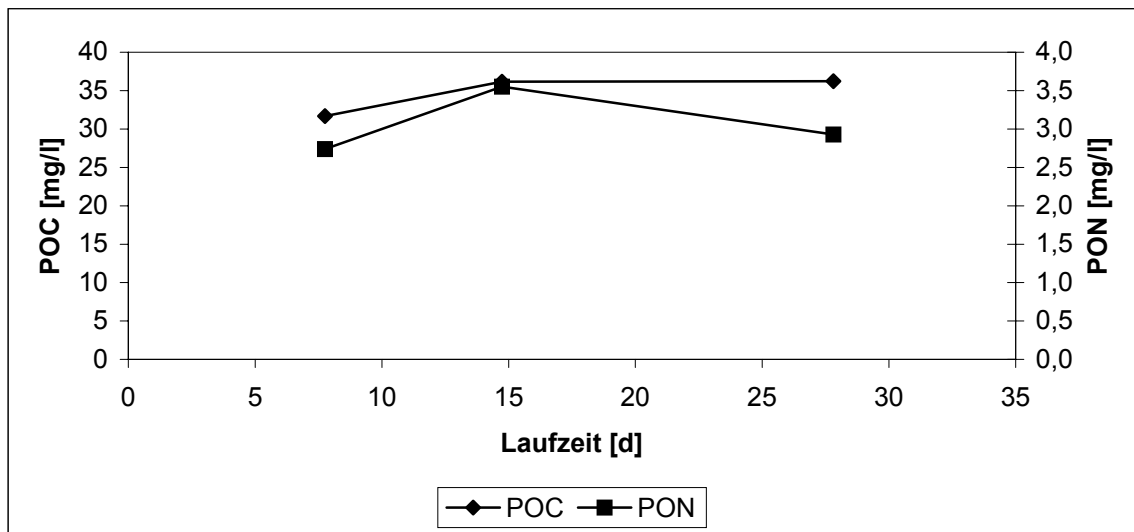


Abb. 3.8 – Entwicklung von POC- und PON-Gehalt in den Ansätzen mit Mergel und *Microcystis aeruginosa*.

3.4 Zusatzdaten

3.4.1 Mergel Eigenschaften

Die Untersuchungen wurden an fünf Unterproben des Mergels durchgeführt. Daraus ergab sich ein Feuchtgewicht von $1,38 \pm 0,13 \text{ g/cm}^3$ bei einem Wassergehalt von $45,2 \pm 4,4 \%$. Der organische Gehalt ist mit $1,5 \%$, bezogen auf das Trockengewicht, erwartungsgemäß gering. Setzt man voraus, dass 50% des organischen Gehaltes dem Kohlenstoffgehalt entsprechen (eine empirisch gewonnene Annahme für Ostseesedimente), so betrug dieser etwa $0,8 \%$ des Trockengewichtes. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse findet sich in Tabelle 3.13.

Im Anhang (Tab. 6.3) sind die Analysenergebnisse eines Mergelaufschlusses dargestellt. Neben Si bzw. SiO_2 enthält der Mergel demnach hauptsächlich Ca und Al, sowie Fe, K und Mg.

Tab. 3.13 – Ergebnisse der Mergeluntersuchung. Organik- und C-Gehalt in Prozent des Trockengewichtes.

| Parameter | Parallelen | | | | | MW | SD |
|---|------------|------|------|------|------|------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | |
| Feuchtgewicht [mg/cm ³] | 1410 | 1566 | 1227 | 1404 | 1271 | 1376 | 133,6 |
| Trockengewicht [mg/cm ³] | 769 | 957 | 680 | 685 | 689 | 756 | 118,3 |
| Wassergehalt in Gewichts-% | 45,5 | 38,9 | 44,6 | 51,2 | 45,7 | 45,2 | 4,38 |
| Wassergehalt in Volumen-% | 68,6 | 62,5 | 67,9 | 73,3 | 68,8 | 68,2 | 3,86 |
| Porosität Phi | 0,69 | 0,63 | 0,68 | 0,73 | 0,69 | 0,68 | 0,04 |
| Gewicht nach Glühen [mg/cm ³] | 756 | 943 | 671 | 674 | 679 | 745 | 116,3 |
| Glühverlust [mg/cm ³] | 12,8 | 14,6 | 8,6 | 11,2 | 10,6 | 11,6 | 2,27 |
| Organischer Gehalt [% TG] | 1,66 | 1,53 | 1,27 | 1,63 | 1,54 | 1,53 | 0,16 |
| C-Gehalt [% TG] | 0,83 | 0,76 | 0,63 | 0,82 | 0,77 | 0,76 | 0,08 |
| C-Gehalt [mg/cm ³] | 6,4 | 7,3 | 4,3 | 5,6 | 5,3 | 5,8 | 1,13 |

3.4.2 Entwicklung der pH-Werte

Das filtrierte Seewasser wies über den gesamten Zeitraum seiner Verwendung einen konstanten pH-Wert von 7,9 auf. Durch die Zugabe des Uranstandards wurde dieser auf 7,5 gesenkt. Zwischen Standardzugabe und Einstellung des neuen konstanten pH-Wertes vergingen etwa 30-60 Sekunden. Anschließend traten keine weiteren pH-Schwankungen auf, so dass davon ausgegangen werden kann, dass der Carbonatpuffer des Seewassers die Säurezugabe sehr gut kompensieren kann.

Wurde den Versuchstanks Mergel- oder Algensuspension zugesetzt, änderte sich der pH-Wert nicht, so dass als Ausgangswert für die mit Uranstandard versetzten Tanks 7,5 und für die nicht mit Standard versehenen Tanks 7,9 angesehen werden kann.

Bei Messungen zum Ende des Versuches konnte festgestellt werden, dass insbesondere *Microcystis aeruginosa* eine starke Verschiebung des pH-Wertes im Versuchstank verursachte (s. Abb. 3.9).

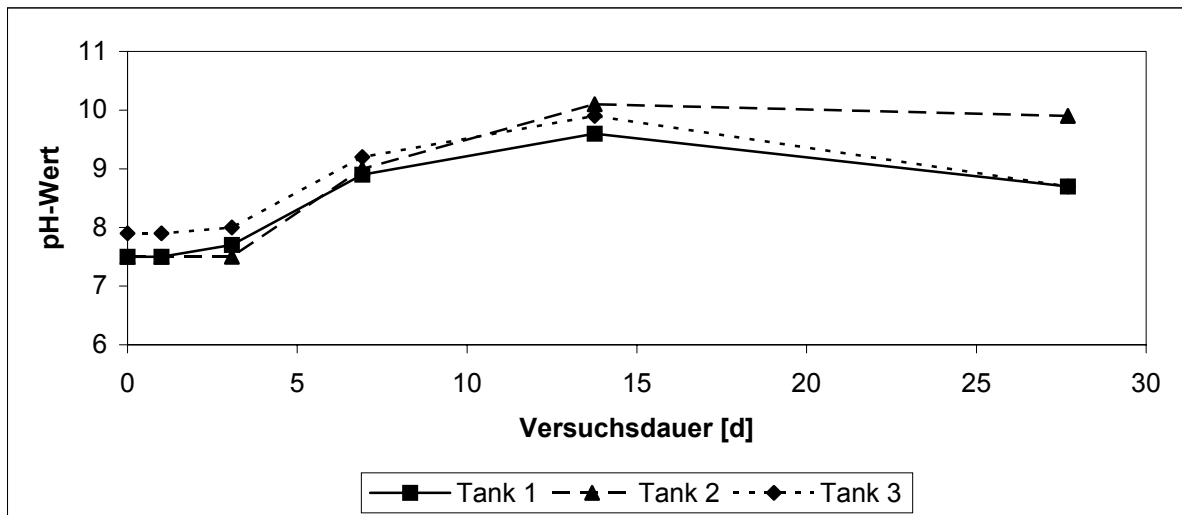


Abb. 3.9 – Entwicklung des pH-Wertes in den mit *Microcystis aeruginosa* versetzten Tanks.

So wurde nach einer Woche ein pH-Wert von 9,0 erreicht, nach 14 Tagen sogar 10,1. Nach vier Wochen wurde nur noch in einem Tank ein pH-Wert von 9,9 gemessen. In den anderen beiden Tanks hatten die Algen inzwischen eine gelbliche bis bräunliche Färbung angenommen. Hier betragen die pH-Werte nur noch 8,7.

Die Rolltanks, in die Mergel und *Microcystis aeruginosa* eingefüllt worden waren, wiesen ebenfalls starke Schwankungen im pH-Wert auf (s. Abb. 3.10). Nach einer Woche ergaben die Messungen Werte zwischen 9,2 und 9,5. Während in Tank 2 und 3 die Werte auf 9,7 bzw. 9,8 nach zwei Wochen zunahmen, ging der pH-Wert in Tank 1 auf 8,9 zurück. Nach vier Wochen zeigte Tank 3 eine weitere Zunahme auf 10,0, während die Werte in Tank 1 und 2 auf 8,7 bzw. 9,2 zurückgingen.

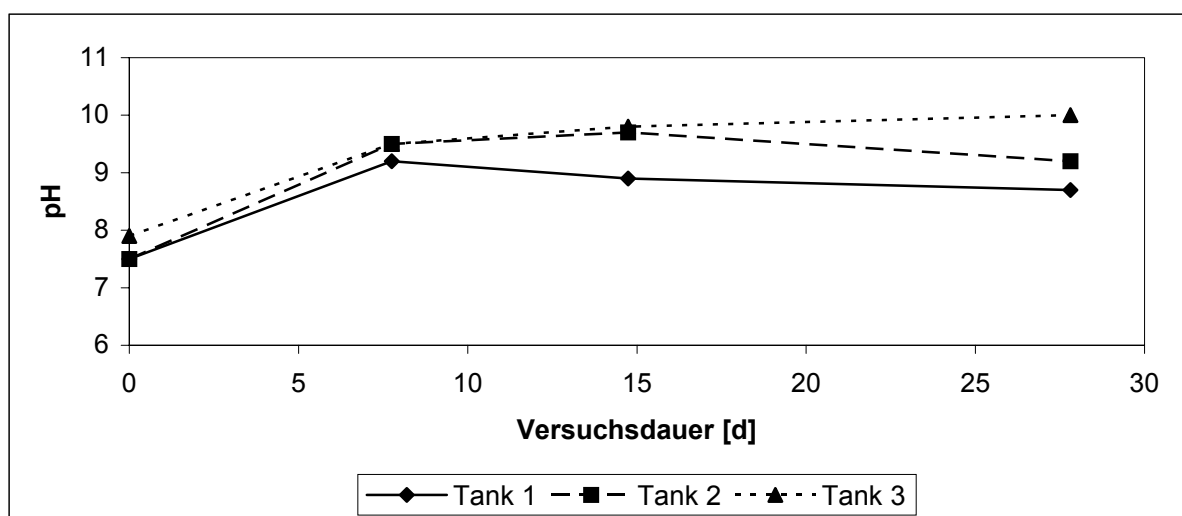


Abb. 3.10 – Entwicklung des pH-Wertes in den mit Mergel und *Microcystis aeruginosa* versetzten Tanks.

Beim Mergel gab es praktisch keine Veränderung zu verzeichnen. Auch nach vier Wochen Versuchsdauer lag der pH-Wert in Tank 2 unverändert bei 7,5 und in Tank 3 nach wie vor bei 7,9. In Tank 1 wurde ein pH-Wert von 7,6 gemessen, also eine Änderung von 0,1.

Auch *Nitzschia pusilla* konnte den pH-Wert nur unwesentlich verändern. Nach einer Woche war in Tank 2 und 3 ein Anstieg um 0,1 Einheiten auf 7,6 bzw. 8,0 zu messen. Nach zwei Wochen konnte nur noch in Tank 2 eine Veränderung von 7,5 auf 7,6 festgestellt werden.

3.4.3 Nährstoffgehalte

Die vollständigen Nährstoffgehalte finden sich im Anhang in Tabelle 6.1. Im Folgenden sind stellvertretend die Nährstoffgehalte einiger Versuche dargestellt, an denen Algen beteiligt waren.

Die Messungen der Proben, die aus den *Microcystis*-Ansätzen gewonnen wurden (s. Tab. 3.14), zeigen, dass der Gesamtstickstoff-Gehalt deutlich abnimmt. Betrag der Wert

Tab. 3.14 – Nährstoffkonzentrationen in den mit *Microcystis aeruginosa* versetzten Tanks.

| Laufzeit | <i>Microcystis aeruginosa</i> | | | | |
|----------|--|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| | NO ₂ +NO ₃ [μmol/l] | NO ₂ [μmol/l] | NO ₃ [μmol/l] | PO ₄ [μmol/l] | SiO ₂ [μmol/l] |
| 1 d | 107,20 | 2,90 | 104,30 | 0,50 | 13,12 |
| 1 Wo | 75,45 | 1,70 | 73,75 | 0,08 | 13,20 |
| 4 Wo | 44,65 | 2,45 | 42,20 | 0,03 | 17,14 |

nach einem Tag noch 107,2 μmol/l, so waren es nach vier Wochen nur noch 44,65 μmol/l. Betrachtet man die Entwicklung des NO₂-Gehaltes einzeln, ist zu sehen, dass nach einer Konzentration von 2,9 μmol/l nach einem Tag eine Abnahme auf 1,7 μmol/l nach einer Woche erfolgt. Nach vier Wochen ist der NO₂-Gehalt wieder auf 2,45 μmol/l gestiegen.

Die PO₄-Konzentration ist bereits nach einer Woche auf weniger als 0,1 μmol/l abgesunken, was bedeutet, dass *Microcystis aeruginosa* spätestens ab diesem Zeitpunkt phosphatlimitiert war.

Auch beim Gemisch aus Mergel und *Microcystis aeruginosa* nimmt die NO_3 -Konzentration von 54,7 $\mu\text{mol/l}$ nach einer Woche auf 26,5 $\mu\text{mol/l}$ nach vier Wochen ab (s. Tab. 3.15). Damit wird der NO_3 -Pool hier stärker gezehrt, als beim reinen *Microcystis*-Ansatz.

Tab. 3.15 – Nährstoffkonzentrationen in den mit Mergel und *Microcystis aeruginosa* versetzten Tanks.

| Laufzeit | Mergel- <i>Microcystis</i> -Gemisch | | | | |
|----------|--|--|--|--|---|
| | NO_2+NO_3 [$\mu\text{mol/l}$] | NO_2 [$\mu\text{mol/l}$] | NO_3 [$\mu\text{mol/l}$] | PO_4 [$\mu\text{mol/l}$] | SiO_2 [$\mu\text{mol/l}$] |
| 1 Wo | 56,50 | 1,80 | 54,70 | 0,04 | 14,91 |
| 4 Wo | 28,70 | 2,22 | 26,50 | 0,04 | 16,23 |

Der NO_2 -Gehalt erreicht mit 1,7 $\mu\text{mol/l}$ nach einer Woche einen ähnlich niedrigen Wert, wie der reine *Microcystis*-Ansatz. Nach vier Wochen ist er ebenfalls wieder angestiegen und erreicht 2,22 $\mu\text{mol/l}$.

Der PO_4 -Pool ist nach einer Woche bereits auf 0,04 $\mu\text{mol/l}$ gezehrt worden. Auch nach vier Wochen liegt diese Konzentration vor. Somit gilt der Zustand der Phosphatlimitation spätestens nach 1 Woche auch für den 2er Mix.

Für *Nitzschia pusilla* existiert lediglich eine Messreihe für den zweiwöchigen Ansatz (s. Tab. 3.16). Auch hier ist die PO_4 -Konzentration mit 0,02 $\mu\text{mol/l}$ deutlich unter der Grenze, so dass auch für die Ansätze, an denen *Nitzschia pusilla* beteiligt war, von einer Phosphatlimitation nach spätestens zwei Wochen Versuchslaufzeit ausgegangen werden kann.

Tab. 3.16 – Nährstoffkonzentrationen im *Nitzschia*-Ansatz nach 2 Wochen Laufzeit.

| Laufzeit | <i>Nitzschia pusilla</i> | | | | |
|----------|--|--|--|--|---|
| | NO_2+NO_3 [$\mu\text{mol/l}$] | NO_2 [$\mu\text{mol/l}$] | NO_3 [$\mu\text{mol/l}$] | PO_4 [$\mu\text{mol/l}$] | SiO_2 [$\mu\text{mol/l}$] |
| 2 Wo | 53,00 | 0,60 | 52,40 | 0,02 | 6,95 |

4 Diskussion

4.1 Einleitung

Thorium ist ein stark oberflächenreaktives Element, das bei der Untersuchung von Prozessen, bei denen Partikel eine entscheidende Rolle spielen, als Tracer eingesetzt werden kann. Lange Zeit wurde unter der Annahme gearbeitet, dass die Thorium-Adsorption unabhängig von der Zusammensetzung des partikulären Materials ist. Es mehren sich neuerdings aber die Hinweise darauf, dass diese Annahme nicht korrekt ist (CHASE et al., 2002; GUO et al., 2002; QUIGLEY et al., 2002; CHASE et al., 2003).

Im Rahmen dieser Arbeit sollte überprüft werden, wie sich die Partikelqualität auf die Adsorption des kurzlebigen ^{234}Th auswirkt.

In Laborversuchen wurden dazu drei verschiedene Partikeltypen (Mergel, *Microcystis aeruginosa* und *Nitzschia pusilla*) sowohl einzeln als auch als Stoffgemisch mit künstlich erhöhten $^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$ -Konzentrationen in Berührung gebracht. Um die Partikel in Suspension zu halten, wurden die Experimente in Rolltanks durchgeführt. Die Versuchslaufzeiten lagen zwischen weniger als einer Minute und vier Wochen.

Als Bezugsgröße wurde die pro Oberflächeneinheit adsorbierte ^{234}Th -Menge gewählt und dafür die Bezeichnung „Aktivitäts-Oberflächen-Verhältnis“, abgekürzt ASR (von engl.: activity-surface-ratio), eingeführt und verwendet. Die Oberfläche der zugesetzten Partikel war zuvor bestimmt worden, die Aktivität des partikulären ^{234}Th wurde nach den Versuchen mit einem Betacounter bestimmt.

Es konnte einerseits nachgewiesen werden, dass Mergel, *Microcystis aeruginosa* und *Nitzschia pusilla* unterschiedliche ASRs aufweisen. Im Schnitt adsorbiert an *Microcystis aeruginosa* doppelt so viel, an *Nitzschia pusilla* sogar 20 bis 30 Mal so viel ^{234}Th pro Oberflächeneinheit wie an Mergel. Andererseits konnte über die Berechnung von Adsorptions-Ratenkonstanten gezeigt werden, dass ^{234}Th schneller an Organik adsorbiert, als an Anorganik.

Beim Mischen der Partikelqualitäten zeigte sich, dass sich die adsorbierte ^{234}Th -Menge nicht einfach aus den Ergebnissen der Einzelansätze errechnen lässt. Die Werte sind niedriger, als es die Summe der Einzelansätze erwarten lassen würde. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass sorptive Prozesse durch nichtlineare Wechselwirkungen unterschiedlicher Partikelsorten beeinflusst werden können.

Zusätzlich zur Materialabhängigkeit des ASR verändert sich dieses mit der Zeit bzw. dem Alter des Materials. Es konnte somit belegt werden, dass die Zusammensetzung und der Zustand der Partikel einen Einfluss auf die adsorbierte ^{234}Th -Menge, sowie die Adsorptionsgeschwindigkeit und damit auf die Effektivität dieses Radionuklids als Partikeltracer haben können.

Im Verlauf dieser Diskussion soll zunächst auf einige methodische Aspekte eingegangen werden, die bei der Bestimmung der ASR eine Rolle spielen. Anschließend werden die Ergebnisse der Rolltankversuche diskutiert. Danach wird dargelegt, welche Auswirkungen diese Erkenntnisse haben und für welche wissenschaftlichen Fragestellungen sie von besonderer Bedeutung sein könnten.

4.2 Zuverlässigkeit der Daten

Die gemessenen ^{234}Th -Aktivitäten der beiden Parallelversuche, die pro Ansatz durchgeführt wurden, wichen im Durchschnitt um nicht mehr als 2 % voneinander ab. Lediglich beim Oh-Mergelversuch, die Kontaktzeiten lagen hier bei 2-3 Minuten, gibt es einen Unterschied von 11 %.

Die Bestimmung der ^{234}Th -Aktivitäten der Partikelfilter wurde mit einem Risø Low-level Betacounter durchgeführt. Eigene Messungen von ^{99}Tc -Proben und von mit Uranstandard präparierten Filtern zeigten, dass wiederholte Messungen der gleichen Strahlungsquelle zu Ergebnissen führen, die nicht mehr als 1-1,5 % voneinander abweichen. Die Reproduzierbarkeit ist also auch hier sehr groß. Weiterhin konnte dadurch eine nennenswerte Gerätedrift ausgeschlossen werden.

Die Bestimmung der Zähleffizienzen zur Umrechnung der gemessenen in die tatsächlich erfolgten Zerfallsereignisse kann ebenfalls als zuverlässig angesehen werden, da die Parallelbestimmungen Abweichungen von lediglich 0,005 bis 0,5 % aufweisen.

Die Bestimmung der Mergeloberfläche wurde mit einem genormten Verfahren durchgeführt und kann daher als zuverlässig angesehen werden. Der Fehler bezüglich der Reproduzierbarkeit liegt hier bei maximal 3,1 %. Die Bestimmung der Algenoberflächen konnte hingegen nur näherungsweise durch Auszählung und Vermessung der Algenzellen erfolgen, da derzeit noch kein messtechnisches Verfahren existiert, das es erlaubt, die Oberfläche organischer Substanzen zu bestimmen. Dies stellt einerseits den größten Unsicherheitsfaktor dar, denn letztendlich ist die Partikeloberfläche eine der wichtigsten

Größen bei der Bestimmung des ASR. Andererseits kann an dieser Stelle aber höchstens ein systematischer Fehler auftreten, so dass der relative Vergleich der Versuchsansätze davon nur marginal beeinflusst wird. Trotzdem kann für die Versuche, an denen Algen beteiligt waren, kein Gesamtfehler angegeben werden. Der Gesamtfehler bei der Bestimmung der ASRs von Mergel, bezogen auf die Reproduzierbarkeit, dürfte sich im Bereich von $\pm 5\%$ bewegen.

Alle übrigen Daten tragen nicht zur Bestimmung der Aktivitäts-Oberflächen-Verhältnisse bei, sondern dienen lediglich zur Erklärung der Vorgänge in den Rolltanks.

Erwähnenswert ist außerdem, dass es sich bei den als Zeitreihen dargestellten Ergebnissen um voneinander unabhängige Einzelansätze handelt. Da die zusammen gehörenden Parallelversuche aber Werte ergaben, die meist sehr dicht beieinander lagen, kann davon ausgegangen werden, dass die Vorgänge und Entwicklungen, die in den Tanks stattgefunden haben, für die einzelnen Versuchsreihen so ähnlich waren, dass man die Einzelversuche trotzdem als Zeitreihe interpretieren kann.

4.3 Partikelqualität und ^{234}Th -Adsorption

4.3.1 Abhängigkeit des ASR von der Partikelqualität

Durch die Versuche konnte nachgewiesen werden, dass zwischen biogenem und abiogenem, aber auch zwischen verschiedenen biogenen Materialien Unterschiede hinsichtlich der ASRs bestehen.

Am verwendeten Mergel adsorbierten im Durchschnitt 66 dpm mm^{-2} ($34\text{-}95 \text{ dpm mm}^{-2}$). *Microcystis aeruginosa* erreichte mit 114 dpm mm^{-2} ($70\text{-}184 \text{ dpm mm}^{-2}$) ein etwa 1,7-mal so großes ASR. *Nitzschia pusilla* lag bei einem ASR von 1478 dpm mm^{-2} ($1427\text{-}1529 \text{ dpm mm}^{-2}$) um den Faktor 22 höher als Mergel und um den Faktor 13 höher als *Microcystis aeruginosa*.

Selbst wenn mit zunehmender Versuchsdauer andere Faktoren einen Einfluss auf die ASRs gewinnen, müssen unterschiedliche Bedingungen für die Adsorption von ^{234}Th gegeben sein, die vom Material selbst abhängig sind.

Betrachtet man die Oberflächen der drei Materialien, so lassen sich folgende Unterschiede feststellen: Der verwendete Mergel ist ein Gemisch aus Tonmineralien und Kalzit in variabler Zusammensetzung. Im Anhang (Tab. 6.3) finden sich die Ergebnisse des Totalaufschlusses

einer Mergelprobe von der mecklenburgischen Kliffküste. *Microcystis aeruginosa* besteht an der Oberfläche dagegen aus einer Murein-Zellwand mit aufgelagerter Gallertscheide, die ihrerseits etliche Amino- und Fettsäuren, sowie einige Polysaccharide enthält. *Nitzschia pusilla* besitzt Thecen aus Silikat und ebenfalls eine Gallerthülle, in welche Polysaccharide, Proteine und Lipide eingelagert sind.

Inzwischen ist nachgewiesen, dass Polysaccharide einen bedeutenden Einfluss auf die Adsorption von ^{234}Th haben (z. B. QUIGLEY et al., 2002). Für Bakterien ist beispielsweise belegt, dass ein direkter Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Polysacchariden und der adsorbierten ^{234}Th -Menge besteht (HIROSE & TANOUE, 2001). Auch für *Microcystis aeruginosa* konnte eine starke metallakkumulierende Wirkung der Polysaccharidkapsel nachgewiesen werden. Im Schnitt belegt ein Thoriumion dabei 2 bis 4 Bindungsstellen (meist Carboxylgruppen) an einem Polysaccharidmolekül (PARKER et al., 2000). Leider ist die Zahl der Bindungsstellen von der Art des Polysaccharids abhängig, so dass hier kein direktes Verhältnis gebildet werden kann (HIROSE & TANOUE, 2001).

Trotzdem könnte sich hinter den unterschiedlichen Polysaccharidgehalten ein Schlüssel für die verschiedenen ASRs verbergen. Der mit Seewasser in Kontakt gebrachte Mergel dürfte lediglich die Polysaccharide besitzen, die sich in Form des im Wasser allgegenwärtigen Biofilms auf seiner Oberfläche befinden. *Microcystis aeruginosa* bildet eine kleine Polysaccharidkapsel aus, während *Nitzschia pusilla*, nicht zuletzt durch größere Zellen, eine stärkere polysaccharidhaltige Gallerthülle besitzt.

4.3.2 Laufzeitabhängige Veränderung des ASR

Betrachtet man die Entwicklung der ASR mit zunehmender Versuchsdauer, so zeigt sich ein Kurvenverlauf, welcher nahe legt, dass hinter der ASR-Entwicklung ein Mechanismus steckt, der unabhängig von der Partikelqualität ist (s. Abb. 3.2). Er konnte insgesamt viermal reproduziert werden, und zwar zweimal mit Mergel und zweimal mit *Microcystis aeruginosa*. Dies ist gleichzeitig ein Nachweis dafür, dass physiologische Vorgänge bei der Adsorption von ^{234}Th keine oder zumindest nur eine sehr untergeordnete Rolle spielen. Wäre beispielsweise ein Transportsystem vorhanden, welches die Aufnahme von ^{234}Th in die Algenzellen forciert, sollten die ASR-Kurven von Mergel und *Microcystis* mit zunehmender Versuchszeit stärker voneinander abweichen, da *Microcystis* unabhängig von den Vorgängen

auf der Zelloberfläche ^{234}Th in der Zelle selbst anreichern müsste. Dies ist aber nicht der Fall. Für Thorium ist bisher auch keine physiologische Funktion bekannt.

Natürlich ist nicht auszuschließen, dass derartige Prozesse stattgefunden haben. *Microcystis aeruginosa* ist beispielsweise bekannt dafür, bestimmte Metalle in großen Mengen zu akkumulieren. Belegt wurde dies z. B. für Kupfer (bis $5,9 \text{ mg g}^{-1}$ Trockenmasse), wobei eine Beteiligung von in der Zellwand befindlichen Transportsystemen angenommen worden ist (PRADHAN & RAI, 2001). FISHER (1985) betrachtete die Metallaufnahme von Algen hingegen als passiven Prozess. Im vorliegenden Fall gehen eventuell vorhandene physiologische Effekte aber im Gesamtergebnis unter und spielen keine Rolle bei der Erklärung der ASR-Entwicklung.

Anhand der vorliegenden Daten kann über den Mechanismus, welcher hinter der Entwicklung der ASR-Kurven steckt, keine exakte Aussage getroffen werden. Trotzdem seien hier einige Aspekte erörtert.

Die Versuche wurden nicht unter sterilen Bedingungen angesetzt. Das Wasser wurde zwar mit $0,45 \mu\text{m}$ Porenweite filtriert, dies erzeugt jedoch lediglich Keimarmut, keine Sterilität. Zu Beginn dürften sich demnach Bakterien, Picoplankter und ein Gemisch colloider Substanzen, unter anderem von Planktern und Bakterien ausgeschiedene TEP (Transparent Exopolymer Particles), im verwendeten Seewasser befunden haben. Die Algenkulturen wurden unter sterilen Bedingungen gehältert, der vorbehandelte Mergel kann ebenfalls als keimfrei betrachtet werden.

Wird der Uranstandard in die Tanks gegeben, ist demnach bereits ein Pool von Partikeln $< 0,45 \mu\text{m}$ im Wasser enthalten. Somit dürfte unmittelbar nach der Zugabe die Adsorption an diese Partikel begonnen haben. Zum Zeitpunkt der eigentlichen Partikelzugabe, 3 bis 5 Minuten nach Zugabe des Standards, liegt demnach bereits eine Verteilung zwischen gelöstem und partikulär gebundenem ^{234}Th vor. Da der erste Adsorptionsschritt aber auf rein physikalischen Gesetzmäßigkeiten beruht und zunächst reversibel ist (MOORE & HUNTER, 1985), werden die Thoriumionen sich in den anschließenden Minuten bis Stunden zwischen den unterschiedlichen Partikeln verteilen. Zwar sind nach dem Kontakt mit Seewasser mögliche Bindungsstellen an den Partikeln bereits von anderen Kationen besetzt, jedoch kann Thorium diese verdrängen (ANDRÉS et al., 1995).

Ein Gleichgewicht zwischen gelöstem und partikulär gebundenem Thorium stellt sich in der Regel nach 10 (HIROSE & TANOUE, 2001) bis maximal 24 Stunden ein (FISHER, 1985). Im vorliegenden Fall ist aber eine Zunahme des partikulär gebundenen Thoriums bis zum dritten Tag zu verzeichnen, was außer den physikalischen noch andere Ursachen haben muss.

Sehr wahrscheinlich ist, dass Bakterien, an denen ebenfalls ^{234}Th adsorbiert ist, die Partikel besiedeln und damit zu einer Zunahme des partikulären ^{234}Th führen. Aufgrund der durch die Vorfiltration hergestellten Keimarmut des Seewassers können sich die Bakterien in den Tanks zunächst unter geringem Konkurrenzdruck vermehren, was erklären könnte, dass die ASR-Zunahme über einen Zeitraum von drei Tagen zu beobachten war.

Was für Mergel plausibel klingt, scheint auf den ersten Blick für *Microcystis* nicht zuzutreffen, da gesundes Plankton normalerweise durch Antifoulingmaßnahmen die Bildung von Aufwuchs verhindert. BRUNBERG (1999) konnte jedoch nachweisen, dass, wenn man Bakterien und physiologisch intakte *Microcystis aeruginosa* miteinander in Kontakt bringt, sich bis zu 40 % der gesamten Bakterien auf den *Microcystis*-Zellen ansiedeln. Die Anreicherung von ^{234}Th durch bakteriellen Import wäre somit durchaus möglich.

HONEYMAN & SANTSCHI (1989) entwickelten ein Modell, nach dem der ^{234}Th -Gehalt größerer Partikel vorrangig dadurch erhöht wird, dass ihrerseits ^{234}Th -beladene Colloide und kleine Partikel mit ihnen in Kontakt geraten und aggregieren („colloidal pumping“). Die dazu führenden Mechanismen sind vielfältig („differential settling“, Scherkräfte, etc.). Für die Rolltankversuche bedeutet dies, dass neben der bakteriellen Besiedlung auch die Adsorption von Colloiden als Ursache der Zunahme des partikelgebundenen ^{234}Th in Frage kommt.

Weshalb *Nitzschia pusilla* ein soviel höheres ASR aufweist, ist unklar. Diese Algenart zeigt ein stark aufwuchshemmendes Verhalten. Demnach bliebe höchstens die Adsorption von Colloiden als Ursache übrig. Weiterhin wurde der im Gegensatz zu Mergel und *Microcystis* höhere Silikatgehalt als Teilursache vermutet, zumal DÄHN et al. (2001) zeigten, dass Thorium beim Adsorbieren an Tonmineralen hauptsächlich an Silizium bindet. Allerdings sind Versuche, einen Zusammenhang zwischen dem Silikatgehalt von Partikeln und der Adsorption von Thorium herzustellen, bislang fehlgeschlagen (CHASE et al., 2002). Außerdem sind die Thecen von einer organischen Hülle umgeben, so dass dieser Aspekt, wenn überhaupt, erst nach längeren Laufzeiten eine Rolle gespielt haben dürfte.

Möglicherweise hat hier die dickere Gallerthülle einen stärkeren Einfluss auf das Gesamtergebnis. Es ist denkbar, dass die stark wasserhaltige Schicht im Gegensatz zu einer festen Oberfläche ein „Adsorptionsvolumen“ darstellt. ^{234}Th -Ionen könnten hier eventuell auf diffusivem Weg in die Gallerte eindringen und erst in tieferen Schichten adsorbieren. Alternativ könnte ein nach innen gerichteter diffusiver Abtransport von auf der Aussenseite adsorbiertem ^{234}Th neue Bindungsorte für weitere ^{234}Th -Ionen zur Verfügung stellen.

Für die Abnahme des ASR nach dem dritten Versuchstag kommen mehrere Ursachen in Betracht. Zum einen kann die Zahl der Konkurrenzpartikel zugenommen und die der

zugesetzten Partikel bei weitem überschritten haben, wodurch es zu einer Verschiebung des partikulären ^{234}Th zwischen den Größenklassen gekommen sein kann. Dies kann einerseits durch bakterielle Vermehrung erfolgt sein, andererseits aber auch durch die Bildung von TEP (Transparent Exopolymer Particles). Diese werden von Bakterien und Phytoplanktern ausgeschiedenen, erreichen hohe Abundanzen sowie Größen zwischen 3 und 100 μm , sind reich an Polysacchariden und werden von bis zu 68 % der freien Bakterien besiedelt (ALLDREDGE et al., 1993). Demnach könnte eine verstärkte TEP-Bildung zur Umsiedlung der Bakterien unter Abtrennung eines Teils des ^{234}Th von den großen Partikeln geführt haben. Außerdem ist denkbar, dass die Bakterien durch Exoenzyme die Polysaccharidschichten an den Partikeln zersetzen und dadurch zu einer Freisetzung und anschließenden Umverteilung des ^{234}Th beitragen. HORN & ØSTGAARD (2001) zeigten, dass Bakterien nach der Anheftung an polysaccharidhaltige Substanzen etwa 24 Stunden benötigen, um die Produktion entsprechender Exoenzyme einzuleiten. Berücksichtigt man, dass sich in den Tanks zunächst eine ausreichend große Bakterienpopulation entwickeln muss, ist eine Zeitspanne von drei Tagen sicherlich denkbar.

Weiterhin könnte man damit das Ausbleiben der ASR-Abnahme bei *Nitzschia pusilla* erklären. Durch die viel geringere bakterielle Besiedlung der Zellen, verursacht durch die aufwuchshemmenden Eigenschaften, erfolgt möglicherweise nur ein unbedeutender Abbau der ^{234}Th -haltigen Polysaccharidschicht, solange die Alge physiologisch intakt ist. Demnach wird auch kein, oder nur wenig, ^{234}Th aus der partikulären Phase entfernt.

Nach vier Wochen liegen die ASRs von Mergel und *Microcystis aeruginosa* höher, als nach einer bzw. zwei Wochen (s. Abb. 3.2). Dieser Unterschied ist bei Mergel ausgeprägter. Dies könnte eine Folge davon sein, dass sich die Bakterienabundanz bei einem Wert einpendelt, der niedriger liegt, als in den Wochen davor. Möglicherweise haben die Bakterien ihre Nährstoffquellen dezimiert und sterben verstärkt ab. Weiterhin könnte durch bakteriellen Abbau die Zahl der TEPs verringert worden sein. Dies hat möglicherweise zu einer Abnahme des Pools an Konkurrenzpartikeln geführt, was zur Konsequenz hat, dass ^{234}Th nun verstärkt an die großen Partikel adsorbiert und wieder in der partikulären Phase ($> 0,45 \mu\text{m}$) auftritt.

Neben der bakteriellen Aktivität kämen möglicherweise auch abiotische Faktoren, wie beispielsweise POC oder PON-Gehalt, die sich mit zunehmender Versuchsdauer verändern, in Frage. Bisher sind die Erfolge, einen direkten Zusammenhang zwischen POC und $^{234}\text{Th}_{\text{part}}$ herzustellen, allerdings gering. RUTGERS VAN DER LOEFF (unpubl.) ist es zwar für den Oberflächenozean gelungen und auch MORAN & BUESSELER (1992) konnten bei Partikeln $> 53 \mu\text{m}$ einen groben Zusammenhang zwischen POC und ^{234}Th finden ($r^2 = 0,67$; $n = 5$),

trotzdem gibt es zahlreiche Gegenbeispiele, bei denen kein solcher Zusammenhang besteht. Die Ursachen sind unklar. SPRINGER gelang es 1998 zwar, im Arabischen Meer an drei Stationen eine direkte Abhängigkeit zwischen PON und ^{234}Th im suspendierten Material nachzuweisen (pers. Mittlg.), dieser Trend trat aber nur zu einem Zeitpunkt auf und war in anderen Seegebieten (Atlantik) bisher nicht zu reproduzieren. Auch im Rahmen dieser Arbeit konnten solche Zusammenhänge nicht bestätigt werden.

Trägt man das Verhältnis der ASRs von Mergel und *Microcystis* gegen die Zeit auf, so zeigt sich, dass es nach einer vorübergehenden Zunahme von ca. 1,7 auf 2,25 bis auf 1,1 absinkt (s. Abb. 4.1). Dies deutet darauf hin, dass die Unterschiede zwischen Organik und Anorganik im Laufe der Zeit eventuell abnehmen. Möglicherweise führt die Besiedlung beider Partikelarten in Kombination mit dem Abbau der Algen zu einer Überformung der ursprünglichen Partikeleigenschaften durch den Aufwuchs.

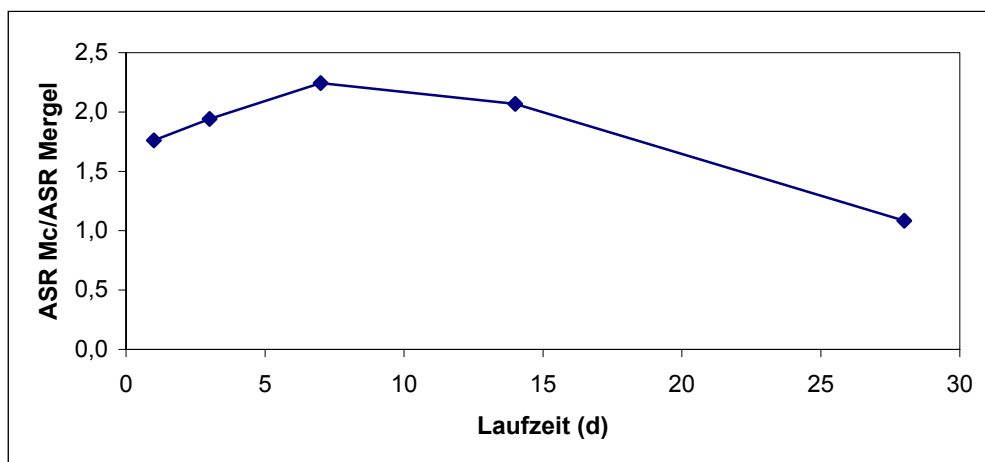


Abb. 4.1 – Verhältnis der ASRs von Mergel und *Microcystis aeruginosa*.

Für die Praxis hätte dieses Ergebnis zur Folge, dass für die Zeitskalen, die mit der ^{234}Th -Methode abgedeckt werden, der Unterschied zwischen Organik und Anorganik tatsächlich eine Rolle spielt. Bedenkt man die Temperaturdifferenz zwischen Laborversuch und Freiwasser (speziell unterhalb der permanenten Thermokline), so lässt sich die in Abb. 4.1 dargestellte Kurve gemäß der RGT-Regel womöglich um den Faktor 2-3 strecken, wenn man ihre Entstehung biologischen Ursachen zuordnet. Eine Angleichung der ASRs würde unter realen Bedingungen somit erst nach 50-70 Tagen erfolgt sein.

4.3.3 Materialgemische

Werden in einen Tank gleichzeitig mehrere Arten von Partikeln eingebracht, so treten im Vergleich zu den Versuchen mit reinen Partikelqualitäten einige Besonderheiten auf. Bei der Betrachtung der Gemisch-ASRs fällt zunächst auf, dass sich pro Flächeneinheit etwa 15 % weniger ^{234}Th auf den Partikeln befindet, als sich rechnerisch durch Addition der Einzel-ASRs ermitteln lässt (s. Tab. 4.1). Offenbar verursacht die gleichzeitige Anwesenheit mehrerer Partikelqualitäten ein System nichtlinearer Wechselwirkungen, möglicherweise durch die gegenseitige Belegung von Bindungsstellen an den Partikeloberflächen. Eine endgültige Erklärung dieser Beobachtung kann anhand der vorliegenden Daten allerdings nicht erfolgen.

Tab. 4.1 – Berechnung der theoretischen ^{234}Th -Aktivität der partikulären Phase des 2er Mixes. Zwischen Soll- und Ist-Werten treten Abweichungen auf.

| Laufzeit | Zugesetzte OF [cm ²] | | ASR aus Reinansätzen [dpm/cm ²] | | Partikelgeb. Thorium [dpm] | | Ratio |
|----------|-------------------------------------|-------|--|--------|-------------------------------|-------|-------|
| | Mergel | Mc | Mergel | Mc | Soll | Ist | |
| 1 Woche | 0,061 | 0,109 | 40,70 | 90,99 | 12,40 | 9,50 | 0,77 |
| | 0,065 | 0,109 | 40,91 | 92,13 | 12,73 | 10,75 | 0,84 |
| 2 Wochen | 0,064 | 0,109 | 33,46 | 76,76 | 10,51 | 8,83 | 0,84 |
| | 0,073 | 0,109 | 34,48 | 63,80 | 9,48 | 10,02 | 1,06 |
| 4 Wochen | 0,057 | 0,109 | 93,97 | 115,87 | 18,03 | 11,92 | 0,66 |
| | 0,077 | 0,109 | 84,10 | 77,23 | 14,89 | 12,36 | 0,83 |

Die Vermutung, dass in einem Materialgemisch Wechselwirkungen zwischen den Partikelqualitäten auftreten, wird bestätigt, wenn man die Verhältnisse von POC bzw. PON zum partikulären ^{234}Th betrachtet (s. Abb. 4.2). Die Mergel- und *Microcystis*-Ansätze zeigen verschobene, aber ähnliche Kurvenverläufe. Die Ansätze mit dem Gemisch beider Partikelarten verhalten sich nach der zweiten Woche deutlich anders. Diese Vorgänge scheinen aber mit der ^{234}Th -Sorption nichts zu tun zu haben, denn derartige Unterschiede sind aus der ASR-Entwicklung (s. Abb. 3.2) oder aus der Entwicklung des partikulären ^{234}Th -Anteils (s. Abb. 3.3) nicht zu erkennen.

Die Frage nach den Ursachen derartiger Vorgänge muss an dieser Stelle allerdings unbeantwortet bleiben.

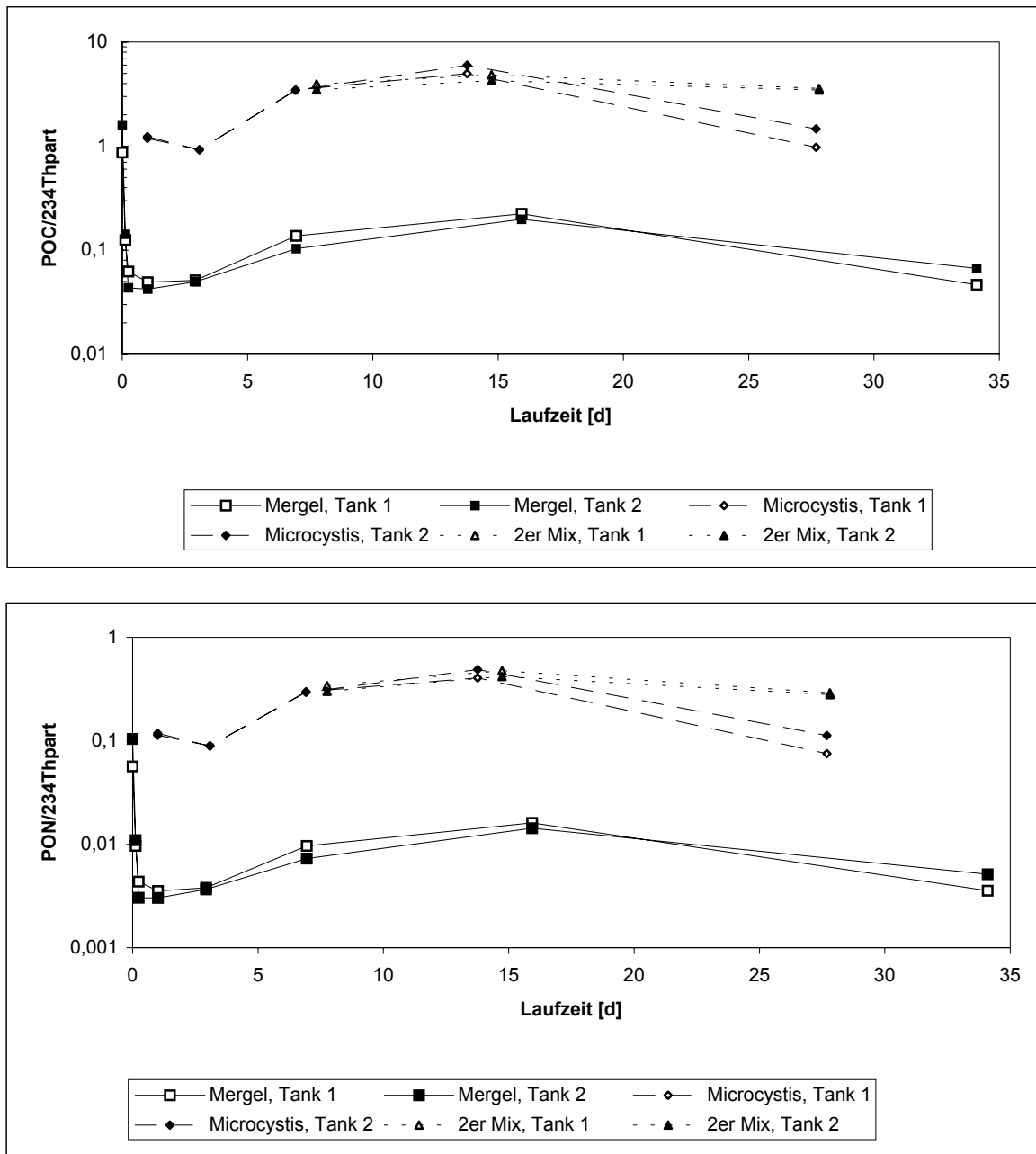


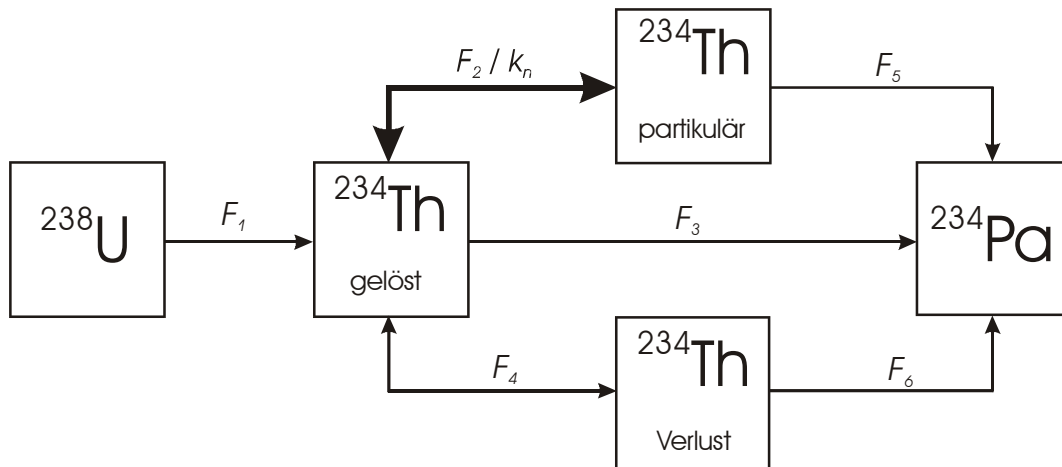
Abb. 4.2 – Halblogarithmische Darstellung der laufzeitabhängigen Verhältnisse von POC (oben) und PON (unten) zum partikulären ^{234}Th .

4.3.4 Boxmodell

Um neben der Entstehung der ASRs auch die Flüsse zwischen den einzelnen ^{234}Th -Inventaren nachvollziehen zu können, wurde ein einfaches Boxmodell erstellt (s. Abb. 4.3). Das Modell geht vom ^{238}U -Pool aus. Das ^{238}U zerfällt und speist mit dem Fluss F_1 den Pool, welcher das gelöste ^{234}Th umfasst. Gelöstes ^{234}Th kann nun entweder an Partikel adsorbieren (F_2), direkt zu ^{234}Pa zerfallen (F_3) oder an der Gefäßwand adsorbieren und damit verloren gehen (F_4). F_2

und F_4 sind in gewissem Maß reversibel. Über F_5 und F_6 zerfällt partikuläres bzw. „verlorenes“ ^{234}Th zu ^{234}Pa . Das Modell endet also mit dem ^{234}Pa -Pool, der durch F_3 , F_5 und F_6 gespeist wird.

Für die Annahme, dass ein steady-state vorliegt, sollte die Summe der positiven und negativen Flüsse eines ^{234}Th -Pools gleich null sein.



Für steady-state gilt:

$$\begin{aligned}
 F_1 &= F_2 + F_3 + F_4 \\
 F_2 &= F_5 \\
 F_4 &= F_6
 \end{aligned}$$

Abb. 4.3 – Einfaches Boxmodell zur Verteilung des ^{234}Th in den Rolltanks.

Eine Zusammenfassung einiger Beispielrechnungen für dieses Modell findet sich im Anhang in Tab. 6.4. Aus den Daten ist u. a. ersichtlich, dass die steady-state-Annahme für diesen Fall gerechtfertigt ist, da Inventare und Flüsse der jeweils beiden Zeitpunkte dicht beieinander liegen.

Von entscheidender Bedeutung ist der Fluss F_2 . Berechnet man aus F_2 die Ratenkonstante k_n (s. Gleichung 4.1), so lassen sich Aussagen dazu treffen, mit welcher Geschwindigkeit ^{234}Th von der gelösten in die partikuläre Phase übergeht.

Um die Flussraten miteinander vergleichen zu können, wurden sie durch Verhältnisbildung mit den zugesetzten Partikeloberflächen normalisiert.

$$k_n = \frac{{}^{234}\text{Th}_{diss}}{F_2}$$

Gleichung 4.1

$$\begin{aligned} k_n &= \text{Ratenkonstante [d}^{-1}\text{]} \\ {}^{234}\text{Th}_{diss} &= \text{Aktivität des gelösten } {}^{234}\text{Th [dpm/l]} \\ F_2 &= {}^{234}\text{Th-Fluss vom gelösten zum partikulären Pool [dpm/l*d]} \end{aligned}$$

In Abb. 4.4 ist gut zu erkennen, dass sich nicht nur das ASR in Abhängigkeit von der Partikelqualität verändert, sondern zusätzlich ein Unterschied in der Adsorptionsgeschwindigkeit auftritt.

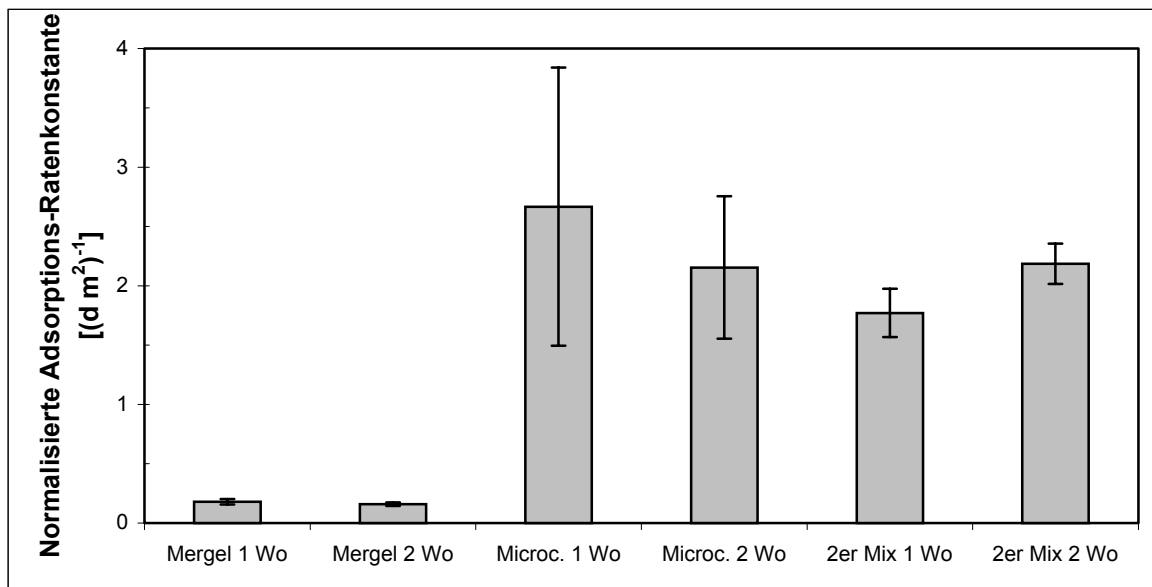


Abb. 4.4 – Normalisierte Adsorptions-Ratenkonstanten für den Fluss von gelöstem zu partikulärem ${}^{234}\text{Th}$. Die Normalisierung erfolgte auf die zugesetzte Partikeloberflächen. Die Fehlerbalken geben den Wertebereich der beiden jeweiligen Parallelen an.

Das bedeutet, dass ${}^{234}\text{Th}$ nicht nur in größeren Mengen, sondern auch schneller an Organik adsorbiert, als an Anorganik. Das Radionuklid reagiert demnach schneller und empfindlicher auf Prozesse, an denen organische Partikel beteiligt sind.

4.4 Bedeutung der Erkenntnisse

Für den Einsatz von ^{234}Th als Partikeltracer sind neben quantitativen Parametern, wie Partikelzahl oder -größe, auch qualitative Aspekte von Bedeutung. Der Ablauf des Sorptionsprozesses wird von der Art der Partikel entscheidend mitbestimmt.

Unter Freilandbedingungen sind für die Betrachtung der ^{234}Th -Adsorption praktisch nur Partikelgemische von Bedeutung. Deren Zusammensetzung bzw. das Verhältnis von organischem zu anorganischem Anteil, ist aber in Abhängigkeit von Ort und Zeit variabel. Die Tatsache, dass an organischem Material eine stärkere und schnellere Adsorption stattfindet, lässt es möglich erscheinen, dass man in der Anwendung des Radionuklids als Tracer deutlich mehr anorganisches Material benötigt, um ein vergleichbares ^{234}Th -Signal zu erhalten wie bei organischem Material. Dies könnte sich z. B. auf die Erkennbarkeit von Resuspensionsereignissen anhand bodennaher ^{234}Th -Profile auswirken, da hier das meiste partikuläre Material arm an organischen Bestandteilen ist. Für ein deutliches Signal müsste demnach viel Material möglichst über einen längeren Zeitraum resuspendiert werden. Es gäbe somit einen Unterschied zur Anwendung der Methode im Oberflächenozean, wo das ^{234}Th -System durch den höheren organischen Gehalt der Partikel eher sicht- bzw. messbare Reaktionen zeigen dürfte.

Ein anderer Bereich, auf den sich diese Erkenntnisse auswirken könnten, sind Gebiete mit hohem aeolischem Partikeleintrag. In Nordafrika, Ostasien oder im Mittleren Osten finden sich große aride Gebiete, die bedeutende Quellen für mineralische Stäube darstellen. Das genaue Ausmaß des Staubeintrages in den Ozean ist bislang noch nicht restlos geklärt, jedoch gibt es Belege, dass verschiedene chemische und physikalische Prozesse zumindest zeitweilig stark von atmosphärisch eingetragenen Material beeinflusst werden (PROSPERO, 1996).

Das Auftreten und das Ausmaß aeolischer Einträge variiert stark in Abhängigkeit von der Jahreszeit und den meteorologischen Bedingungen. Jedoch lassen sich Gebiete beschreiben, die regelmäßig von atmosphärischen Staubfahnen betroffen werden. Hierzu zählt beispielsweise der tropische Nordatlantik. Die hauptsächlich von der Sahara ausgehende Staubfahne ist auf 10-20 °N über das gesamte Jahr nachzuweisen und erreicht ihr Maximum zwischen April und August. Sie reicht dann bis in die Karibik und transportiert Partikel bis zu 30 µm Größe. Die Staubkonzentrationen erreichen in dieser Zeit Werte über 20 µg/m³, der höchste bislang gemessene Wert beträgt 37,8 µg/m³ (gemessen 1984 auf Barbados). Über 60 % der globalen Staubdeposition, etwa 220 Tg/y, gehen auf nordatlantischem Gebiet nieder.

Auch in der Arabischen See sind zwischen Juni und August starke aeolische Einträge zu verzeichnen. Nachgewiesenermaßen beeinflussen die Stäube die Zusammensetzung von marinen Sedimenten. So wird ein Großteil des Sediments um Barbados von Saharastaub gebildet, gleiches wird für die Bermudaregion vermutet (PROSPERO, 1996).

Die Zusammensetzung des absinkenden partikulären Materials unterscheidet sich in solchen Regionen deutlich von Gebieten, die nicht im Depositionsbereich einer Staubfahne liegen. Es ist denkbar, dass die dadurch veränderten Sorptionsbedingungen für ^{234}Th im Endeffekt zu abweichenden Ergebnissen führen können.

Ein weiteres Gebiet, für das die hier gezeigten Ergebnisse bedeutsam sein könnten, ist die Bestimmung von Bioturbationsraten. Es gibt Berichte darüber, dass derartige Raten, die mit der Anwendung von ^{234}Th ermittelt wurden, von denen abweichen, die unter Zuhilfenahme anderer Tracer, wie beispielsweise ^{210}Pb , bestimmt worden sind (z. B. SMITH et al., 1993; TURNEWITSCH, 1999). Die selektive Adsorption von ^{234}Th , die partikelqualitätsabhängigen Sorptionskinetiken und der Vorgang des „age-dependent mixing“ könnten zur Erklärung beitragen. Material, welches reich an Organik ist, nimmt ^{234}Th schneller und in größerer Menge auf und wird zusätzlich in größerem Umfang transportiert, als Material, welches eher anorganischen Charakter besitzt.

4.5 Zukünftige Forschung

Um die Auswirkungen der Partikelqualität auf die ^{234}Th -Adsorption weiter zu untersuchen, bietet sich zunächst an, ähnliche Versuche an zahlreichen weiteren Materialien durchzuführen und dabei zunächst die Zeitabhängigkeit auszugliedern. Denkbar wäre ein standardisierter Versuchsablauf, bei welchem ein Material unter sterilen Bedingungen für eine bestimmte, nicht zu lange Zeit, beispielsweise 12-24 h, mit erhöhten ^{234}Th -Konzentrationen in Berührung gebracht wird. Dazu sollten die Partikeloberfläche und einige Rahmenparameter (POC, PON, Chl_a) bestimmt werden. Man könnte dadurch einen Datensatz gewinnen, der es erlaubt, die ASR verschiedener Materialien direkt miteinander zu vergleichen.

In diesem Zusammenhang wäre es von unschätzbarem Vorteil, eine Methode zu entwickeln, die es erlaubt, die Oberfläche von organischen Materialien zu bestimmen. In Frage kämen hier eventuell nasschemische Verfahren, wie sie bereits zur Oberflächenbestimmung anorganischer Partikel eingesetzt werden.

Da in dieser Arbeit Seewasser mit künstlich erhöhtem $^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$ -Gehalt verwendet wurde, wären Experimente empfehlenswert, um die Abhängigkeit des ASR vom Gesamt- ^{234}Th -Gehalt des Seewassers zu untersuchen. Dies würde helfen, die Übertragbarkeit der Ergebnisse dieser Arbeit auf das Freiland einzuschätzen, da bislang nicht zweifelsfrei vorausgesetzt werden kann, dass das ASR nicht vom Gesamt- ^{234}Th -Gehalt abhängt. DÖNMEZ et al. (1999) konnten zeigen, dass die Menge von partikulär gebundenen Metallen von der Ausgangskonzentration der Metallionen abhängig ist. Eine zehnfache Ausgangskonzentration führt etwa zu einer Verdopplung der adsorbierten Metallionen. Die gegenüber natürlichen Bedingungen etwa sechsfach erhöhte Konzentration an $^{238}\text{U}/^{234}\text{Th}$ in den Rolltanks könnte demnach möglicherweise zu einer etwa anderthalbfachen Überhöhung der ermittelten ASR geführt haben.

Ein anderes Problem stellt die Versuchsdurchführung in den kleinvolumigen Rolltanks dar. Die aufgestellten Zeitreihen sind zwar in sich schlüssig und die Ergebnisse konnten mehrfach reproduziert werden, trotzdem bestehen sie aus Einzelansätzen, bei welchen angenommen wurde, dass sie stets die gleiche Entwicklung durchlaufen. Idealerweise sollten die Proben, deren Analysenergebnisse zur Aufstellung einer Zeitreihe verwendet werden, aus demselben Versuchsgefäß stammen. Dazu müsste aber das Volumen erhöht werden, um zu gewährleisten, dass die entnommenen Proben einerseits klein genug sind, um keine Auswirkungen auf den Versuchsablauf zu haben, andererseits aber groß genug, um daran die erforderlichen Untersuchungen durchführen zu können. Vermutlich stellen Mesokosmen mit 0,5 – 1 m³ Inhalt die idealen Gefäße dafür dar. Hier müsste das Absinken der Partikel durch Pumpen oder Rührwerke verhindert werden. Möglich wäre auch die Nutzung eines Strömungskanals. Durch die Erhöhung der Volumina der Versuchsgefäße sinkt außerdem der Einfluss von Wandverlusten.

Außerdem ist das Untersuchen weiterer Parameter empfehlenswert, was im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden konnte. Das Hauptaugenmerk sollte hier auf der Identifizierung von filtergängigen Konkurrenzpartikeln liegen, die zu einer Abnahme des partikulär gebundenen ^{234}Th führen. Bestimmung von Bakterienzahlen, sowie das Sichtbarmachen und Quantifizieren von TEP wären denkbar. Die Anfärbung von TEP mit Alcianblau (z. B. ALLDREDGE et al., 1993) stellt derzeit offenbar die einzige, in Fachkreisen allerdings stark diskutierte, Möglichkeit der Sichtbarmachung dar.

5 Referenzen

- ALLDREDGE, A. L. et al (1993). "The abundance and significance of a class of large, transparent organic particles in the ocean." *Deep-Sea Research* **40**(6): 1131-1140.
- ANDERSSON, P. S. et al (1995). "²³⁸U-²³⁴U and ²³²Th-²³⁰Th in the Baltic Sea and in river water." *Earth and Planetary Science Letters* **130**: 217-234.
- ANDRÉS, Y. et al (1995). "Selective biosorption of thorium ions by an immobilized mycobacterial biomass." *Applied Microbiology and Biotechnology* **44**: 271-276.
- BAEDE, A. P. M. et al (2001). The Climate System: an overview. In "Climate Change 2001: The scientific basis". J. T. HOUSTON et al. Cambridge, University Press.
- BRUNBERG, A.-K. (1999). "Contribution of bacteria in the mucilage of *Microcystis* spp. (Cyanobacteria) to benthic and pelagic bacterial production in a hypereutrophic lake." *FEMS Microbiology Ecology* **29**: 13-22.
- BUESSELER, K. O. (1991). "Do upper-ocean sediment traps provide an accurate record of particle flux." *Nature* **353**: 420-423.
- BUESSELER, K. O. et al (2001). "An intercomparison of small- and large-volume techniques for ²³⁴Th in seawater." *Marine Chemistry* **74**: 15-28.
- CHASE, Z. et al (2002). "The influence of particle composition and particle flux on scavenging of Th, Pa and Be in the ocean." *Earth and Planetary Science Letters* **204**: 215-229.
- CHASE, Z. et al (2003). "Scavenging of ²³⁰Th, ²³¹Pa and ¹⁰Be in the Southern Ocean (SW Pacific sector): the importance of particle flux, particle composition and advection." *Deep-Sea Research II* **50**: 739-768.
- CHEN, J. H. et al (1986). "²³⁸U, ²³⁴U and ²³²Th in seawater." *Earth and Planetary Science Letters* **80**: 241-251.
- CUTSHALL, N. H. et al (1983). "Direct analysis of ²¹⁰Pb in sediment samples: self-absorption corrections." *Nuclear instruments and methods* **206**: 309-312.
- DÄHN, R. et al (2001). Local structure of Th complexes on montmorillonite clay mineral determined by extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy, Biannual Report 1999/2000, Project-Group ESRF-Beamline (ROBL-CRG): 33-38.
- DÖNMEZ, G. C. et al (1999). "A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae." *Process Biochemistry* **34**: 885-892.
- FISHER, N. S. (1985). "Accumulation of metals by marine picoplankton." *Marine Biology* **87**: 137-142.
- GUO, L. et al (2002). "Control of Pa/Th ratio by particulate chemical composition in the ocean." *Geophysical Research Letters* **29**: 10.1029/2002GL015666.
- HIROSE, K. and E. TANOUE (2001). "Strong ligands for thorium complexation in marine bacteria." *Marine Environmental Research* **51**: 95-112.

- HONEYMAN, B. D. et al (1988). "Oceanic trace metal scavenging: the importance of particle concentration." *Deep-Sea Research* **35**(2): 227-246.
- HONEYMAN, B. D. and P. H. SANTSCI (1989). "A brownian-pumping model for oceanic trace metal scavenging: Evidence from Th isotopes." *Journal of Marine Research* **47**: 951-992.
- HORN, S. J. and K. ØSTGAARD (2001). "Alginate lyase activity and acidogenesis during fermentation of *Laminaria hyperborea*." *Journal of Applied Phycology* **13**: 143-152.
- LAL, D. (1980). "Comments on some aspects of particulate transport in the oceans." *Earth and Planetary Science Letters* **49**: 520-527.
- MOORE, R. M. and K. A. HUNTER (1985). "Thorium adsorption in the ocean: reversibility and distribution amongst particle sizes." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**: 2253-2257.
- MORAN, S. B. and K. O. BUESSELER (1992). "Short residence time of colloids in the upper ocean estimated from ²³⁸U-²³⁴Th disequilibria." *Nature* **359**: 221-223.
- MURNANE, R. J. et al (1990). "Thorium isotopes, particle cycling models and inverse calculations of model rate constants." *Journal of Geophysical Research* **95**(C5): 16195-16206.
- PARKER, D. L. et al (2000). "Sorption of metals by extracellular polymers from the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* f. *flos-aquae* strain C3-40." *Journal of Applied Phycology* **12**: 219-224.
- PRADHAN, S. and L. C. RAI (2001). "Copper removal by immobilized *Microcystis aeruginosa* in continuous flow columns at different ed heights: study of the adsorption/desorption cycle." *World Journal of Microbiology & Biotechnology* **17**: 829-832.
- PRENTICE, I. C. et al (2001). *The Carbon Cycle and atmospheric Carbon Dioxide*. In "Climate Change 2001: The scientific basis". J. T. HOUSTON et al. Cambridge, University Press.
- PROSPERO, J. M. (1996). *The atmospheric transport of particles to the ocean*. In "Particle Flux in the ocean". V. ITTEKOT et al. Chichester, John Wiley & Sons, pp. 396.
- QUIGLEY, M. S. et al (2002). "Importance of acid polysaccharides for ²³⁴Th complexation to organic matter." *Limnology and Oceanography* **47**: 367-377.
- RAMASWAMY, V. et al (2001). *Radiative forcing of climate change*. In "Climate Change 2001: The scientific basis". J. T. HOUSTON et al. Cambridge, University Press.
- RUTGERS VAN DER LOEFF, M. M. and W. S. MOORE (1999). *Determination of natural radioactive tracers*. In "Methods of Seawater Analysis". K. GRASSHOFF et al. Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, Wiley-VCH, pp. 600.
- SMITH, C. R. et al (1993). "Age-dependent mixing of deep-sea sediments." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**: 1473-1488.
- TSOULFANIDIS, N. (1995). *Measurement and detection of radiation*. Bristol, Taylor & Francis.

TURNEWITSCH, R. (1999). Particle transport in the Near-Bottom Water Column and Surface Sediment of the Abyssal Northeast Atlantic and the Abyssal Arabian Sea. Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät. Kiel, Christian-Albrechts-Universität: 179.

6 Anhang

Tab. 6.1 – Nährstoffkonzentrationen, gemessen jeweils an Unterproben aus Tank 3 des jeweiligen Versuches.

| Alle Angaben in $\mu\text{mol/l}$ | Mergel | | | | | | | |
|--|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0 h | 3 h | 6 h | 1 d | 3 d | 1 Wo | 2 Wo | 4 Wo |
| NO ₂ +NO ₃ Start | 18,71 | 18,71 | 12,55 | 12,55 | 12,55 | 1,21 | 1,21 | 2,52 |
| NO ₂ +NO ₃ Ende | 21,91 | 18,48 | 11,38 | 9,11 | 11,50 | 6,67 | 1,02 | 2,75 |
| NO ₂ Start | 0,74 | 0,74 | 0,31 | 0,31 | 0,31 | 0,02 | 0,02 | 0,05 |
| NO ₂ Ende | 0,77 | 0,69 | 0,37 | 0,30 | 0,37 | 0,02 | 0,05 | 0,09 |
| NO ₃ Start | 17,97 | 17,97 | 12,24 | 12,24 | 12,24 | 1,19 | 1,19 | 2,47 |
| NO ₃ Ende | 21,14 | 17,79 | 11,01 | 8,81 | 11,13 | 6,65 | 0,97 | 2,65 |
| PO ₄ Start | 0,24 | 0,24 | 0,21 | 0,21 | 0,21 | 0,27 | 0,27 | 0,49 |
| PO ₄ Ende | 0,23 | 0,21 | 0,21 | 0,18 | 0,16 | 0,29 | 0,17 | 0,44 |
| SiO ₂ Start | 10,29 | 10,29 | 10,27 | 10,27 | 10,27 | 10,00 | 10,00 | 10,08 |
| SiO ₂ Ende | 11,13 | 10,76 | 11,67 | 9,78 | 11,91 | 9,40 | 10,36 | 13,82 |
| NO ₂ +NO ₃ Start | 18,71 | 18,71 | 12,55 | 12,55 | 12,55 | 1,21 | 1,21 | 2,52 |
| NO ₂ +NO ₃ Ende | 21,91 | 18,48 | 11,38 | 9,11 | 11,50 | 6,67 | 1,02 | 2,75 |

| Alle Angaben in $\mu\text{mol/l}$ | <i>Microcystis aeruginosa</i> | | | | | <i>Nitzschia pusilla</i> | |
|--|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|--------------------------|-------|
| | 1 d | 3 d | 1 Wo | 2 Wo | 4 Wo | 1 Wo | 2 Wo |
| NO ₂ +NO ₃ Start | 11,60 | 11,60 | 1,64 | 1,64 | 1,60 | 49,40 | 49,40 |
| NO ₂ +NO ₃ Ende | 107,20 | | 75,45 | 44,65 | | | 53,00 |
| NO ₂ Start | 2,70 | 2,70 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,30 | 0,30 |
| NO ₂ Ende | 2,90 | | 1,70 | 2,45 | | | 0,60 |
| NO ₃ Start | 8,90 | 8,90 | 1,56 | 1,56 | 1,56 | 49,10 | 49,10 |
| NO ₃ Ende | 104,30 | | 73,75 | 42,20 | | | 52,40 |
| PO ₄ Start | 0,50 | 0,50 | 0,14 | 0,14 | 0,14 | 0,03 | 0,03 |
| PO ₄ Ende | 0,50 | | 0,08 | 0,03 | | | 0,02 |
| SiO ₂ Start | 14,70 | 14,70 | 11,25 | 11,25 | 11,25 | 11,13 | 11,13 |
| SiO ₂ Ende | 13,12 | | 13,20 | 17,14 | | | 6,95 |
| NO ₂ +NO ₃ Start | 11,60 | 11,60 | 1,64 | 1,64 | 1,60 | 49,40 | 49,40 |
| NO ₂ +NO ₃ Ende | 107,20 | | 75,45 | 44,65 | | | 53,00 |

| Alle Angaben in $\mu\text{mol/l}$ | 2er Mix | | | 3er Mix |
|--|---------|-------|-------|---------|
| | 1 Wo | 2 Wo | 4 Wo | 2 Wo |
| NO ₂ +NO ₃ Start | 1,64 | 1,64 | 1,64 | 11,60 |
| NO ₂ +NO ₃ Ende | 56,50 | | 28,70 | |
| NO ₂ Start | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 2,70 |
| NO ₂ Ende | 1,80 | | 2,22 | |
| NO ₃ Start | 1,56 | 1,56 | 1,56 | 8,90 |
| NO ₃ Ende | 54,70 | | 26,50 | |
| PO ₄ Start | 0,14 | 0,14 | 0,14 | 0,50 |
| PO ₄ Ende | 0,04 | | 0,04 | |
| SiO ₂ Start | 11,25 | 11,25 | 11,25 | 14,70 |
| SiO ₂ Ende | 14,91 | | 16,23 | |

Tab. 6.2 – Korrekturwerte für Beta-Messungen.

| | | | | | |
|--|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|
| Reale Aktivität der ⁹⁹Tc-Proben: | | | | | |
| | Nr. 1 - | 6114,6 | dpm | | |
| | Nr. 2 - | 6325,8 | dpm | | |
| | Nr. 3 - | 6157,2 | dpm | | |
| | Nr. 4 - | 6081,0 | dpm | | |
| | Nr. 5 - | 5728,8 | dpm | | |
| Gemessene Aktivitäten [dpm ± σ] | | | | | |
| ⁹⁹ Tc | Detektor 1 | Detektor 2 | Detektor 3 | Detektor 4 | Detektor 5 |
| # 1 | 2632,5 ± 0,030 | 2625,1 ± 0,311 | 2652,9 ± 0,238 | 2651,0 ± 0,144 | 2654,9 ± 0,065 |
| # 2 | 2625,5 ± 0,065 | 2632,7 ± 0,030 | 2625,9 ± 0,311 | 2643,4 ± 0,238 | 2648,0 ± 0,144 |
| # 3 | 2596,1 ± 0,146 | 2589,9 ± 0,065 | 2605,9 ± 0,030 | 2572,0 ± 0,314 | 2601,0 ± 0,240 |
| # 4 | 2553,7 ± 0,242 | 2559,7 ± 0,147 | 2572,0 ± 0,066 | 2553,5 ± 0,031 | 2560,6 ± 0,315 |
| # 5 | 2391,7 ± 0,326 | 2412,5 ± 0,249 | 2433,0 ± 0,150 | 2419,7 ± 0,068 | 2419,3 ± 0,031 |
| Detektorabhängige Zähleffizienzen und Korrekturfaktoren | | | | | |
| | Zähleffizienz | | Korrekturfaktor | | |
| | MW | Stabw. | | | |
| Detektor 1 | 0,42093 | ± 0,00592 | 1,00000 | | |
| Detektor 2 | 0,42164 | ± 0,00476 | 1,00169 | | |
| Detektor 3 | 0,42397 | ± 0,00668 | 1,00724 | | |
| Detektor 4 | 0,42229 | ± 0,00657 | 1,00324 | | |
| Detektor 5 | 0,42372 | ± 0,00605 | 1,00664 | | |
| Counterbackground | | | | | |
| | | | | MW | Stabw |
| | | | | 0,027 | 0,0065 |
| Datum | Detektor | Zählzeit [s] | Counts | cpm | σ |
| 21.10.02 | 5 | 267554 | 154 | 0,035 | 8,1 |
| 29.11.02 | 3 | 68507 | 31 | 0,027 | 18,0 |
| 23.01.03 | 3 | 407400 | 214 | 0,032 | 6,8 |
| 23.01.03 | 4 | 407400 | 185 | 0,027 | 7,4 |
| 18.04.03 | 5 | 321132 | 121 | 0,023 | 9,1 |
| 26.04.03 | 5 | 488757 | 157 | 0,019 | 8,0 |
| 02.08.03 | 4 | 159669 | 54 | 0,020 | 13,6 |
| 02.08.03 | 5 | 159669 | 97 | 0,036 | 10,2 |
| Die Messung von unbelegten GF/F- bzw. Nuclepore Membranfiltern ergab keine deutliche Erhöhung des Hintergrundwertes, so dass die in dieser Arbeit produzierten Messwerte nicht zusätzlich um Filterblindwerte korrigiert wurden. | | | | | |

Tab. 6.3 – Totalaufschluss einer Geschiebemergelprobe von der Kliffküste Mecklenburg-Vorpommerns. Nicht angegeben ist der Gehalt an Si bzw. SiO₂. Angabe der Werte als Elementkonzentrationen. Daten zur Verfügung gestellt von Dr. Th. Leipe, IOW (unpubl.). Aufschluss durchgeführt von Dr. F. Gingeles, Dezember 1996.

| Probe | Ca | Al | Fe | K | Mg | P | Mn | Zn | Cr | Li | Ni | Cu | Pb | Co |
|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | % | % | % | % | % | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm |
| 1 | 6,39 | 3,73 | 1,59 | 1,33 | 0,62 | 347 | 299 | 46 | 21 | 19 | 17 | 15 | 6 | 9 |
| 2 | 7,12 | 4,90 | 2,06 | 1,97 | 0,81 | 434 | 364 | 65 | 36 | 24 | 20 | 12 | 16 | 11 |
| 3 | 9,39 | 3,23 | 1,34 | 1,38 | 0,62 | 383 | 294 | 43 | 31 | 16 | 13 | 10 | 9 | 9 |
| 4 | 6,30 | 3,18 | 1,31 | 1,33 | 0,54 | 363 | 286 | 36 | 29 | 13 | 9 | 9 | 12 | 9 |
| 5 | 7,24 | 4,05 | 1,66 | 1,52 | 0,70 | 401 | 311 | 57 | 35 | 22 | 16 | 14 | 10 | 10 |
| 6 | 6,94 | 3,47 | 1,48 | 1,31 | 0,58 | 408 | 289 | 35 | 38 | 15 | 15 | 10 | 7 | 9 |
| 7 | 6,86 | 4,28 | 1,89 | 1,55 | 0,94 | 475 | 428 | 56 | 45 | 22 | 21 | 19 | 10 | 12 |
| 8 | 8,85 | 3,99 | 1,84 | 1,53 | 1,00 | 428 | 401 | 43 | 43 | 22 | 19 | 12 | 14 | 11 |
| 9 | 7,55 | 5,13 | 2,27 | 2,03 | 1,19 | 424 | 440 | 60 | 52 | 28 | 29 | 16 | n.n. | 13 |
| 10 | 4,86 | 5,15 | 2,39 | 1,96 | 1,12 | 420 | 438 | 74 | 50 | 28 | 25 | 19 | 26 | 13 |
| 11 | 8,66 | 4,27 | 1,97 | 1,57 | 0,96 | 413 | 411 | 48 | 44 | 21 | 20 | 15 | 10 | 12 |
| 12 | 5,67 | 5,50 | 2,24 | 1,98 | 1,59 | 406 | 352 | 63 | 55 | 31 | 31 | 20 | 6 | 15 |
| 13 | 8,86 | 3,23 | 1,42 | 1,34 | 0,48 | 438 | 275 | 37 | 32 | 15 | 13 | 9 | 5 | 9 |
| 14 | 6,02 | 6,32 | 2,91 | 2,66 | 1,43 | 523 | 445 | 82 | 72 | 47 | 31 | 22 | 30 | 19 |
| 15 | 6,31 | 4,24 | 2,07 | 1,89 | 0,89 | 415 | 397 | 58 | 48 | 31 | 21 | 16 | 15 | 13 |
| 16 | 4,54 | 4,65 | 1,86 | 1,93 | 0,72 | 418 | 388 | 52 | 39 | 23 | 16 | 14 | 17 | 11 |
| 17 | 4,67 | 3,53 | 1,57 | 1,54 | 0,70 | 326 | 265 | 33 | 30 | 17 | 10 | 11 | 9 | 7 |
| 18 | 5,19 | 2,61 | 1,00 | 0,88 | 0,34 | 191 | 161 | 21 | 19 | 9 | 7 | 7 | 5 | 7 |
| 19 | 7,81 | 3,07 | 1,31 | 1,39 | 0,53 | 382 | 314 | 33 | 32 | 17 | 12 | 10 | 12 | 9 |
| MW | 6,80 | 4,13 | 1,80 | 1,64 | 0,83 | 399,74 | 345,16 | 49,58 | 39,53 | 22,11 | 18,16 | 13,68 | 12,17 | 10,95 |
| Stabw | 1,47 | 0,96 | 0,46 | 0,40 | 0,33 | 66,62 | 76,60 | 15,58 | 12,65 | 8,52 | 7,09 | 4,23 | 6,85 | 2,90 |

Tab. 6.4 – Daten zur Berechnung der normalisierten Adsorptionsratenkonstanten für Mergel, *Microcystis aeruginosa* und 2er Mix

| Versuch | Tank | Poolgrößen | | | | Flüsse | | | | | | k_n [d ⁻¹] | Partikeloberflächen | | Norm. Adsorptions-Ratenkonstante | |
|---------------------|------|------------|---------------------|--------------------|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------------|---------------------|--------|----------------------------------|-------|
| | | 238U | Th _{eliss} | Th _{part} | Th _{lost} | F ₁ | F ₂ | F ₃ | F ₄ | F ₅ | F ₆ | | Anorg. | Org. | MW | Stabw |
| Mergel 1 Wo | 1 | 14,64 | 5,27 | 2,31 | 6,63 | 0,4210 | 0,0664 | 0,1514 | 0,1906 | 0,0664 | 0,1906 | 0,013 | 62400 | | 0,20 | |
| | 2 | 14,77 | 6,86 | 3,07 | 4,41 | 0,4248 | 0,0882 | 0,1972 | 0,1269 | 0,0882 | 0,1269 | 0,013 | 62400 | | 0,16 | 0,02 |
| Mergel 2 Wo | 1 | 14,97 | 6,07 | 2,02 | 6,54 | 0,4305 | 0,0582 | 0,1746 | 0,1880 | 0,0582 | 0,1880 | 0,010 | 62400 | | 0,14 | 0,01 |
| | 2 | 14,90 | 5,19 | 2,28 | 7,10 | 0,4286 | 0,0656 | 0,1492 | 0,2041 | 0,0656 | 0,2041 | 0,013 | 62400 | | 0,17 | 0,01 |
| Microcystis 1 Wo | 1 | 14,77 | 0,62 | 9,03 | 4,66 | 0,4248 | 0,2596 | 0,0178 | 0,1342 | 0,2596 | 0,1342 | 0,419 | 109128 | | 3,84 | 2,67 |
| | 2 | 14,57 | 1,61 | 9,14 | 3,36 | 0,4191 | 0,2629 | 0,0464 | 0,0967 | 0,2629 | 0,0967 | 0,163 | 109128 | | 1,49 | 1,17 |
| Microcystis 2 Wo | 1 | 14,57 | 0,73 | 7,62 | 5,85 | 0,4191 | 0,2190 | 0,0209 | 0,1683 | 0,2190 | 0,1683 | 0,301 | 109128 | | 2,76 | 2,15 |
| | 2 | 14,64 | 1,07 | 6,33 | 6,86 | 0,4210 | 0,1820 | 0,0309 | 0,1972 | 0,1820 | 0,1972 | 0,169 | 109128 | | 1,55 | 1,55 |
| 2er Mix 1 Wo | 1 | 14,31 | 0,74 | 8,63 | 4,49 | 0,4115 | 0,2483 | 0,0213 | 0,1290 | 0,2483 | 0,1290 | 0,336 | 60736 | 109128 | 1,98 | 1,77 |
| | 2 | 14,51 | 1,03 | 9,78 | 3,25 | 0,4172 | 0,2811 | 0,0296 | 0,0936 | 0,2811 | 0,0936 | 0,273 | 60736 | 109128 | 1,57 | 0,20 |
| 2er Mix 2 Wo | 1 | 14,77 | 0,57 | 8,03 | 5,81 | 0,4248 | 0,2309 | 0,0163 | 0,1671 | 0,2309 | 0,1671 | 0,407 | 60736 | 109128 | 2,36 | 2,19 |
| | 2 | 14,57 | 0,71 | 9,11 | 4,39 | 0,4191 | 0,2619 | 0,0205 | 0,1261 | 0,2619 | 0,1261 | 0,367 | 60736 | 109128 | 2,02 | 0,17 |

Danksagung

An erster Stelle bedanke ich mich bei Dr. B. Springer und Dr. R. Turnewitsch für Betreuung, Rat und Hilfestellungen.

Prof. Dr. G. Graf danke ich für die eingeräumten Freiheiten bei der Durchführung der Arbeit.

Bei Prof. Dr. W. Fischer und R. Klatt vom Institut für Bodenkunde, Hannover, möchte ich mich für die durchgeführten BET-Messungen bedanken.

Danke auch an A.-M. Welz und Dr. G. Nausch, IO Warnemünde, für die Bearbeitung der Nährstoffproben.

Besonderer Dank gebührt auch sämtlichen Mitarbeitern des Institutes für Aquatische Ökologie, die mir während der Arbeitsphase viele Antworten, Tipps und Hilfen zukommen ließen.

Abschließend noch ein besonders herzlicher Dank an mein persönliches Umfeld, meine Freunde und meine Familie, die – nicht nur – während der Anfertigung der Diplomarbeit mit einer gehörigen Portion Geduld und Toleranz hinter mir standen.

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Diplomarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe angefertigt und keine weiteren als die von mir angegebenen Hilfsmittel und Quellen benutzt zu haben. Die aus anderen Arbeiten und Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen wurden als solche gekennzeichnet.

Stephan Werk

Rostock, 01.09.2003