
**Untersuchung der Speziation und des
Transferverhaltens von Plutonium und
Americium im System Boden-Pflanze zur
Dosisabschätzung beim Anbau von Nutzpflanzen**

Von der

Fakultät für Mathematik und Physik
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

Dr rer. nat.

genehmigte

Dissertation

M.Sc. Simon Pottgießer

2021

Erstprüfer: Prof. Dr. C. WALTHER
Zweitprüfer: Prof. Dr. T. SCHÄFER
Drittprüfer: Prof. Dr. T. STUMPF

Tag der Promotion 29.06.2021

Mein herzlicher Dank geht an das Bundesministerium für Bildung und Forschung für die Finanzierung des Verbundprojektes Trans-LARA (Förderkennzeichen **02NUK051A**), in das die vorliegende Arbeit eingebunden ist!



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung



Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theorie	3
2.1. Bodenkundliche Grundlagen	3
2.1.1. Allgemeines und Pedogenese	3
2.1.2. Bodencharakterisierung	3
2.1.3. Schwermetalleintrag in Böden und Sorptionsprozesse	4
2.1.4. Das System Boden-Pflanze	5
2.2. Plutonium	7
2.2.1. Redoxchemie in aquatischen Lösungen	9
2.2.2. Hydrolyse und Kolloidbildung	11
2.2.3. Komplexierung	13
2.2.4. Plutonium in der Umwelt	15
2.3. Americium	17
2.3.1. Redoxverhalten und Aquoionen	18
2.3.2. Hydrolyse	19
2.3.3. Komplexierung	20
2.3.4. Americium in der Umwelt und Sorption an Tonmineralen	21
3. Material und Methoden	23
3.1. Chemikalien und Geräte	23
3.2. Bodenmaterial	24
3.3. Sorptionsexperimente	25
3.3.1. Konzentrationsabhängiges Sorptionsverhalten	25
3.3.2. Sorptionskinetik	25
3.4. Sequentielle Bodenextraktionen	26
3.5. Migrationsexperimente	27
3.6. Lysimeterexperimente	29
3.7. Pflanzenexperimente	32
3.7.1. Verwendete Pflanzen und deren Aufzucht	32
3.7.2. Tracerzugabe und Ernte	36

3.8. Analysemethoden	37
3.8.1. Alphaspektrometrie	37
3.8.2. Gammaskpektrometrie	40
3.8.3. Massenspektrometrie	41
3.9. Pu-Speziationsmodellierung mittels <i>PHREEQC</i>	42
4. Ergebnisse und Diskussion	43
4.1. Sorptionsexperimente	44
4.1.1. Konzentrationsabhängige Sorption	44
4.1.2. Sorptionskinetik	50
4.2. Migrationsexperimente	52
4.2.1. Plutonium-Migrationsexperimente	52
4.2.2. Diskussion der Plutonium-Migrationsexperimente	55
4.2.3. Ergebnisse der Americium-Migrationsexperimente und Diskussion	57
4.3. Lysimeterexperimente	58
4.3.1. Tensions-, Redox- und pH-Messungen im Plutonium-Lysimeter	58
4.3.2. Tensions-, Redox- und pH-Messungen im Americium-Lysimeter	61
4.3.3. Diskussion der Tensionen, pH- und Eh-Werte	64
4.3.4. Radionuklid-Verteilungen im Tiefenprofil	65
4.3.5. Diskussion der Radionuklidverteilungen im Tiefenprofil	67
4.4. Pflanzenexperimente	68
4.4.1. Bestimmung der Plutonium-Transferfaktoren	68
4.4.2. Diskussion der Plutonium-Transferfaktoren	70
4.4.3. Bestimmung der Americium-Transferfaktoren	72
4.4.4. Diskussion der Americium-Transferfaktoren	74
4.5. Speziation	75
4.5.1. Pu-Speziationsmodellierung mittels <i>PHREEQC</i>	75
4.5.2. Am-Speziationsmodellierung mittels <i>PHREEQC</i>	76
4.5.3. Sequentielle Bodenextraktionen und Bioverfügbarkeit	78
5. Fazit	81
5.1. Vergleich mit Literaturdaten	81
5.1.1. Sorptionsexperimente	81
5.1.2. Migrationsexperimente	82
5.1.3. Lysimeterexperimente	83
5.1.4. Boden-Pflanze-Transfer	84
5.1.5. Sequentielle Extraktionen	87
5.2. Vergleich der Experimente untereinander	88
5.3. Berechnung von $^{239}\text{Pu}/^{241}\text{Am}$ -Ingestionsfolgedosen	89

Inhaltsverzeichnis

6. Zusammenfassung und Ausblick	93
A. Anhang	111

Abbildungsverzeichnis

1.1. Radiotoxizität der Spalt- und Aktivierungsprodukte von abgebranntem Kernbrennstoff im zeitlichen Verlauf.	1
2.1. Schematische Darstellung verschiedener Sorptionsarten und deren Bindungsstärke im Vergleich.	5
2.2. Elektrochemische Potentiale verschiedener Pu-Redoxpaare in 1M HClO ₄ bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode.	9
2.3. Struktur der Plutoniumionen (Oxidationsstufen +IV bis +VII) mit ihrer ersten Koordinationssphäre aus Wassermolekülen.	10
2.4. pH-abhängige Speziesverteilung der Pu-Hydrolyseprodukte.	12
2.5. Vorherrschende Spezies von Plutonium in Anwesenheit von Fluorid, Hydroxid und Carbonat sowie umweltrelevante pH/Eh-Bereiche.	15
2.6. Elektrochemische Potentiale verschiedener Redoxpaare des Americiums in 1M HClO ₄ gegenüber der Standardwasserstoffelektrode.	18
2.7. pH-abhängige Speziesverteilung der Am-Hydrolyseprodukte in 0,1M NaClO ₄	19
3.1. Abbildung der vier ausgewählten Referenzböden 01-A, 02-A, 03-G und 04-A von links nach rechts im lufttrockenen Zustand.	24
3.2. Schematischer Aufbau der Säulenexperimente mit getracertem synthetischen Bodenwasser, perestaltischer Pumpe, bodengefüllter Säule und Auffangbehälter für aktives Porenwasser.	27
3.3. Aufteilung der gefrorenen Säulen in die höhenabhängigen Schichtdicken.	29
3.4. Aufbau des Lysimeter-Experimentes und Sondenbestückung.	31
3.5. Verschiedene Kultivierungsschritte (Keimung im Sandbett, Einpflanzen, Wachstum und Ernte) der Kartoffelpflanze.	32
3.6. Anfängliches Wachstum (a), Ausgebildetes Blattwerk (b), Wurzelballen (c) und geerntete Pfahlwurzeln (d) der Karottenpflanze.	33
3.7. Keimung (a), anfängliches Wachstum (b), Blütenstand (c) und Schote (d) der Erbsenpflanze.	34
3.8. Anfängliches Wachstum (a), Strohbildung vor Vernalisation (b), Ähren (c) und Wurzelballen (d) des Weizens.	35

3.9. Schematischer Aufbau der Pflanzenexperimente.	36
3.10. Säure- und konzentrationsabhängige Kapazitätsfaktoren der verwendeten TEVA-Trennsäulen.	38
3.11. Schematischer Aufbau eines Szintillationsdetektors aus Szintillationsmaterial (NaI) und Photomultiplier.	40
3.12. Schematischer Aufbau eines Quadrupol-Massenanalysators.	41
4.1. Konzentrations- und bodenabhängige Fest-Flüssig-Verteilungskoeffizienten K_d von ^{242}Pu im Vergleich.	44
4.2. Konzentrations- und bodenabhängige Fest-Flüssig-Verteilungskoeffizienten K_d von ^{243}Am im Vergleich.	47
4.3. Zeitabhängige K_d -Werte von ^{242}Pu ($c = 4 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) im Vergleich der unterschiedlichen Referenzböden.	50
4.4. Verteilung der ^{238}Pu -Aktivität und berechnete Unsicherheiten im Tiefenprofil der Säulenexperimente.	52
4.5. Im Porenwasser gemessene ^{238}Pu -Aktivitätskonzentrationen der Einzelproben. Die Probenahmezeitpunkte beziehen sich auf das aus der Säule eluierte, akkumulierte Porenwasservolumen ab der Tracerzugabe.	54
4.6. Zeitlicher Verlauf der mittels Tensiometer ermittelten Saugspannung in kPa in den drei Tiefen des ^{238}Pu -Lysimeters.	58
4.7. Zeitlicher Verlauf der pH-Werte in den drei Tiefen des ^{238}Pu -Lysimeters.	59
4.8. Zeitlicher Verlauf der Eh-Werte in den drei Tiefen des ^{238}Pu -Lysimeters.	60
4.9. Zeitlicher Verlauf der mittels Tensiometer ermittelten Saugspannung in den drei Tiefen des ^{243}Am -Lysimeters.	61
4.10. Zeitlicher Verlauf der gemessenen pH-Werte in den drei Tiefen des ^{243}Am -Lysimeters.	62
4.11. Zeitlicher Verlauf der Eh-Werte in den drei Tiefen des ^{243}Am -Lysimeters.	63
4.12. Spezifische ^{238}Pu -Aktivitäten des Bodens in Abhängigkeit der jeweiligen Bodenschicht des Lysimeters.	65
4.13. Bodenabhängige Transferfaktoren für ^{238}Pu in die Kompartimente Wurzel, essb. Anteil und Blatt der verwendeten Gemüse Karotte, Kartoffel, Erbse und Weizen.	68
4.14. Bodenabhängige Transferfaktoren für ^{243}Am in die Kompartimente Wurzel, essb. Anteil und Blatt der verwendeten Gemüse Karotte, Kartoffel, Erbse und Weizen.	72
4.15. Plutoniumanteile der einzelnen Extraktionsschritte Ammoniumacetat, Essigsäure, Hydroxylammoniumchlorid und Rest mit Standardabweichung der drei Parallelen im Vergleich der Böden RefeSol 1 bis 4.	78

Tabellenverzeichnis

2.1. Ausgewählte Isotope des Plutoniums mit zugehörigen Halbwertszeiten, Zerfallsarten (SF = Spontanspaltung), Zerfallsenergien (β : Maximalenergie) und Emissionswahrscheinlichkeiten	8
2.2. Ionenradien der vier Oxidationsstufen des Plutoniums im Vergleich	10
2.3. Gleichgewichtskonstanten der in Gl. 2.5 und Gl. 2.6 aufgeführten Hydrolyse-reaktion von $n = 1$ bis $n = 4$	11
2.4. Ausgewählte Gleichgewichtsreaktionen und Komplexbildungskonstanten von Plutonium mit Oxoanionen, Chlorid und Fluorid bei Standardbedingungen und $I = 0$ (<i>NEA Thermodynamic Database Update 2020</i>).	14
2.5. Komplexbildungskonstanten verschiedener Plutoniumoxidationsstufen mit ausgewählten organischen Liganden	16
2.6. Ausgewählte Isotope des Americiums mit zugehörigen Halbwertszeiten, Zerfallsarten (SF = Spontanspaltung, EC = Elektroneneinfang), Zerfallsenergien (β : Maximalenergie) und Emissionswahrscheinlichkeiten	17
2.7. Gleichgewichtskonstanten der in Gl. 2.11 aufgeführten Hydrolyse-reaktion von $n = 1, 2, 3$	19
2.8. Ausgewählte Gleichgewichtsreaktionen und Komplexbildungskonstanten von Americium mit verschiedenen Gegenionen bei Standardbedingungen und $I = 0$ (<i>NEA Thermodynamic Database Update 2020</i>)	20
3.1. Verwendete Geräte und Typenbezeichnungen samt Hersteller	23
3.2. Zur Analyse verwendete Geräte und ihre Typenbezeichnungen samt Hersteller	23
3.3. Physikochemische Bodenparameter der Referenzböden (Sand-, Schluff-, und Tonanteil, Boden-pH-Wert, Kationenaustauscherkapazität (KAK) und Anteil an organischem Kohlenstoff, C_{org})	24
3.4. Massenanteile und Konzentrationen der Sorptionsversuche	25
3.5. Verwendete Extraktionsmittel, Konzentrationen, Volumina und zugehörige Schüttelzeiten	26
3.6. Verwendete Dichten der vier Referenzböden	27
3.7. Zusammensetzung des synthetischen Bodenwassers (pH = 6,1)	28

3.8. Einbaupositionen und Anzahl der im Lysimeterexperiment verwendeten Sondenbestückung	30
4.1. Konzentrations- und bodenabhängige Fest-Flüssig-Verteilungskoeffizienten K_d und zugehörige Standardabweichung SD der drei Parallelen von ^{242}Pu im Vergleich	45
4.2. Konzentrations- und bodenabhängige Fest-Flüssig-Verteilungskoeffizienten K_d und zugehörige Standardabweichung SD der drei Parallelen von ^{243}Am im Vergleich	48
4.3. Zeitlicher Verlauf der Fest-Flüssig-Verteilungskoeffizienten K_d und zugehörige Standardabweichungen SD der drei Parallelen von ^{242}Pu im Vergleich der vier Referenzböden	51
4.4. Messwerte zur Verteilung der ^{238}Pu -Aktivität der Säulen-Tiefenprofile im Vergleich der vier verwendeten Referenzböden	53
4.5. Anteile der ^{238}Pu -Gesamtaktivität im Porenwasser der Säulenexperimente .	54
4.6. ^{238}Pu -Aktivitätskonzentrationen der Porenwasserproben und Volumen der Einzelproben im Vergleich der vier RefeSol	55
4.7. Messwerte zur Verteilung der ^{243}Am -Aktivität der Säulen-Tiefenprofile im Vergleich der vier verwendeten Referenzböden	57
4.8. Ermittelte spezifische ^{238}Pu -Aktivitäten der unterschiedlichen Bodenschichten des Lysimeters samt ihrer Unsicherheiten	66
4.9. Bodenabhängige Transferfaktoren für ^{238}Pu in die Kompartimente Wurzel, essb. Anteil und Blatt der verwendeten Gemüse Karotte, Kartoffel, Erbse und Weizen	69
4.10. Bodenabhängige Transferfaktoren für ^{243}Am in die Kompartimente Wurzel, essb. Anteil und Blatt der verwendeten Gemüse Karotte, Kartoffel, Erbse und Weizen	73
4.11. Modellierte Aufteilung des sorbierten Plutoniums zwischen den Festphasen Illit, sorbierten Huminsäuren und hydrierten Mangan- und Eisenoxiden . .	75
4.12. Häufigste Plutoniumspezies ohne gelöste organische Materie in den drei Lysimetertiefen T1, T2 und T3 mit relativen Anteilen	76
4.13. Modellierte Aufteilung des sorbierten Plutoniums zwischen den Festphasen Illit, sorbierten Huminsäuren und hydrierten Mangan- und Eisenoxiden . .	77
4.14. Häufigste Americiumspezies ohne gelöste organische Materie in den drei Lysimetertiefen T1, T2 und T3 mit relativen Anteilen	77
4.15. Plutoniumanteile der einzelnen Extraktionsschritte Ammoniumacetat, Essigsäure, Hydroxylammoniumchlorid und Rest mit Standardabweichung der drei Parallelen im Vergleich der Böden RefeSol 1 bis 4	79

Tabellenverzeichnis

5.1. Vergleich zwischen Literaturdaten (fett) und ermittelten Transferfaktoren für den Boden-Pflanze-Transfer von Plutonium	84
5.2. Vergleich zwischen Literaturdaten (fett) und ermittelten Transferfaktoren für den Boden-Pflanze-Transfer von Americium	85
5.3. Berechnete ^{239}Pu -Ingestionsfolgedosen und dafür verwendete Parameter . .	90
5.4. Berechnete ^{241}Am -Ingestionsfolgedosen und dafür verwendete Parameter . .	90
A.1. Zusammensetzung der HOAGLAND-Nährlösung (pH = 5,5)	111
A.2. Eingangsparameter der Plutonium- <i>PHREEQC</i> -Modellierungen	111
A.3. Eingangsparameter der Americium- <i>PHREEQC</i> -Modellierungen	112

Kurzzusammenfassung

Die untertägige Verbringung von radioaktivem Abfall aus der kerntechnischen Energieerzeugung sowie eine mögliche Freisetzung langlebiger Radionuklide aus Endlagern im Störfallszenario erfordern eine detaillierte Kenntnis über das Verhalten der Radionuklide in der Geo- und Biosphäre. Durch landwirtschaftliche Nutzung von kontaminierten Ackerflächen ist insbesondere das System Grundwasser - Boden - Pflanze von Bedeutung, da der Verzehr von auf diesen Flächen kultivierten Nutzpflanzen zu einer Akkumulation der radiotoxischen Nuklide im Körper und folglich zu einer zusätzlichen Strahlendosis für die Bevölkerung führen kann.

In dieser Arbeit wurden das Sorptions- und Migrationsverhalten von Plutonium und Americium an verschiedenen deutschen Referenzböden mittels Batch- und Säulenversuchen untersucht. Die Aufnahme der Radionuklide ^{238}Pu und ^{243}Am aus den radioaktiv markierten Böden in die verschiedenen Kompartimente der Nutzpflanzen Karotte (*daucus carota*), Kartoffel (*solanum tuberosum*), Erbse (*pisum sativum*) und Weizen (*triticum aestivum*) wurde in Gefäßversuchen untersucht und Transferfaktoren bestimmt. Die Migration von Plutonium und Americium im System Boden-Grundwasser wurde mittels eines Langzeit-Lysimeterexperimentes analysiert, auf Basis der dort *in-situ* gemessenen pH- und Eh-Werte wurden zusätzlich die unterschiedlichen Radionuklidspeziationen mittels „PHREEQC“ berechnet. Zur Ermittlung des bioverfügbaren Plutoniumanteils im Boden wurden sequentielle Extraktionen an markierten Böden durchgeführt. Als Methoden kamen überwiegend Alpha- und Gammaspektrometrie zum Einsatz, jedoch teils auch massenspektrometrische Bestimmungen. Americium und Plutonium zeigten beide hohe Flüssig-Fest-Verteilungskoeffizienten an den vier Referenzböden, sowie sehr geringe Mobilitäten im Säulenversuch. Die Transferfaktoren wiesen für Plutonium und Americium recht ähnliche Werte auf, unterschieden sich jedoch um Größenordnungen zwischen den Kompartimenten. Für die Wurzelproben wurden dabei die höchsten Transferfaktoren ermittelt, gefolgt vom Blattwerk und den essbaren Anteilen. Die sequentiellen Extraktionen ergaben recht hohe Anteile an bioverfügbarem Plutonium und nur geringe Unterschiede zwischen den Böden. In den Lysimeterexperimenten zeigte sich eine geringe Mobilität der Radionuklide, die modellierten Speziesverteilungen in den drei Messtiefen des Lysimeters ergaben deutliche Unterschiede innerhalb der Lysimeter.

Schlagwörter: Plutonium, Americium, Migration, Sorption, Boden-Pflanze-Transfer, sequentielle Extraktion, Grundwasser, Lysimeter, Speziation

Abstract

The deep geological disposal of radioactive waste from nuclear power generation and a possible release of long-lived radionuclides such as many plutonium and americium isotopes from repositories in different accident scenarios requires detailed knowledge of the behavior of radionuclides in the geosphere and biosphere. Due to agricultural use of contaminated arable land, the groundwater - soil - plant system is of particular importance, since consumption of crops cultivated on this land may lead to accumulation of radiotoxic nuclides in the body and consequently to additional radiation dose for the population.

In this work, the sorption and migration behavior of plutonium and americium were investigated on different German reference soils using batch and column experiments. The uptake of the radionuclides ^{238}Pu and ^{243}Am from the radiolabeled soils into the different compartments of the crops carrot (*daucus carota*), potato (*solanum tuberosum*), pea (*pisum sativum*) and wheat (*triticum aestivum*) was studied in vessel experiments and transfer factors were determined. The migration of plutonium and americium in the soil-groundwater system was analyzed by means of a long-term lysimeter experiment. Based on the pH and Eh values measured there *in-situ*, the different radionuclide species were additionally calculated by means of „PHREEQC“. Sequential extractions were performed on labeled soils to determine the bioavailable plutonium content in the soil. The methods used were predominantly alpha and gamma spectrometry, but mass spectrometric determinations were also used in some cases. Americium and plutonium both showed high liquid-solid partition coefficients on the four reference soils, and very low mobilities in the column experiment. Transfer factors showed fairly similar values for plutonium and americium, but differed by orders of magnitude between compartments. The highest transfer factors were determined for the root samples, followed by the leaves and the edible parts. The sequential extractions yielded relatively high levels of bioavailable plutonium and little difference between soils. Lysimeter experiments showed a low mobility of radionuclides, the modeled species distributions in the three measuring depths of the lysimeter showed clear differences within the lysimeters.

Keywords: plutonium, americium, migration, sorption, soil-to-plant-transfer, sequential extraction, groundwater, lysimeter, speciation

1. Einleitung

Hochradioaktive Abfälle aus der kerntechnischen Energieerzeugung enthalten Radionuklide unterschiedlicher Halbwertszeiten, die während verschiedener Prozesse im Kernreaktor entstehen. Während kurzlebige Spalt- und Aktivierungsprodukte bereits nach kurzer Zeit abgeklungen sind, sinken die Aktivitäten langlebiger Radionuklide nur sehr langsam [1]. Die sichere Endlagerung dieser hochradioaktiven Abfälle stellt aufgrund der hohen Anforderungen an Langzeitsicherheit ein facettenreiches, interdisziplinäres, gesellschaftlich relevantes Forschungsfeld dar. Es ist notwendig, Störfall-Szenarien und deren Auswirkungen mit in Planungen und Langzeitsicherheitsnachweise einzubeziehen, die möglicherweise auftreten, wenn die langlebigen Americium- und Plutoniumisotope noch wenig abgeklungen sind und eine potenziell schädliche Wirkung auf den Menschen haben können. Abb. 1.1 zeigt die Beiträge verschiedener Radionuklide zur Radiotoxizität des abgebrannten Kernbrennstoffs im zeitlichen Verlauf.

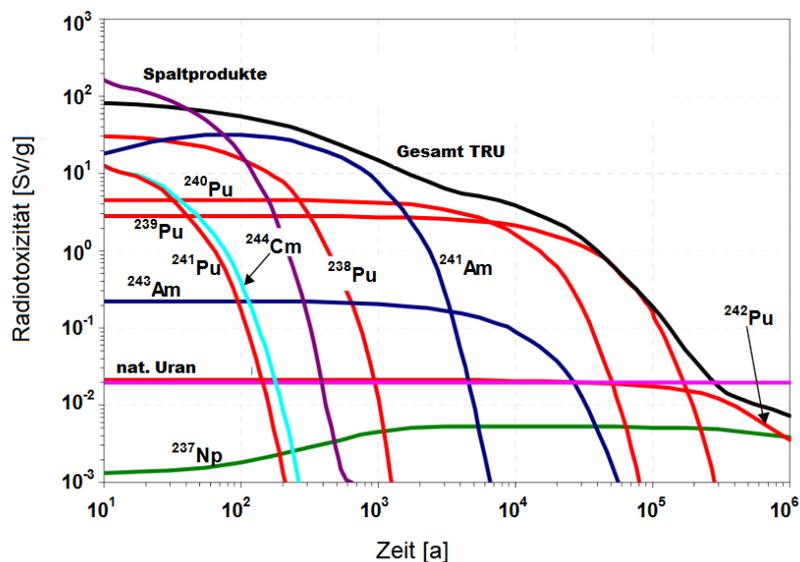


Abbildung 1.1.: Radiotoxizität der Spalt- und Aktivierungsprodukte von abgebranntem Kernbrennstoff (in $\text{Sv}\cdot\text{g}^{-1}$ Kernbrennstoff, ^{235}U -Anreicherung 3,7%, Abbrand: $42 \text{ MW}\cdot\text{d}\cdot\text{kg}^{-1}$ Schwermetall) im zeitlichen Verlauf [2].

Eines dieser Szenarien ist die Freisetzung von Plutonium und Americium aus dem Endlager über den Grundwasserpfad und den Transport in die Biosphäre. Viele radioökologische Modelle für Langzeitsicherheitsnachweise gehen davon aus, dass die Radionuklide im Störfallszenario über den Wasserpfad in die Biosphäre gelangen. Belastetes Grundwasser kann dabei durch Quellen und kapillaren Aufstieg die Oberfläche erreichen, aber auch anthropogene Einflüsse wie Entnahme des Grundwassers als Trink- Brauch- und Bewässerungswasser sind zu nennen. Vor allem in der Feldbewässerung kommt es langfristig zu einer Anreicherung der Radionuklide in den landwirtschaftlich genutzten Böden und folglich auch zur Aufnahme in die Pflanze und zur Strahlenexposition der Bevölkerung.

Neben den Arbeiten an den allgemeinen Verwaltungsvorschriften zur Standortsuche, Endlagerung und deren Sicherheitsabschätzung in Deutschland sind die beschriebenen Herausforderungen und Problemstellungen im Zusammenhang mit Radionuklidakkumulation in der Biosphäre immer wieder Gegenstand von Forschungsvorhaben des Bundesministeriums für Umwelt (2003-623 [3], UFOPLAN-3609S50004 + 3609S50005 [4,5]), der Gesellschaft für Reaktorsicherheit (GRS-297 [6]) sowie der *International Atomic Energy Agency* (IAEA-MODARIA). Diese Arbeit hingegen ist eingebettet in das vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderte Verbundprojekt „TransLARA“ (Transport- und Transferverhalten langlebiger Radionuklide entlang der kausalen Kette Grundwasser - Boden - Oberfläche - Pflanze unter Berücksichtigung langfristiger klimatischer Veränderungen, Förderkennzeichen: 02NUK051A). Es beschäftigt sich mit der Aufklärung der Fragestellung, wie sich die langlebigen Spaltprodukte ^{99}Tc , ^{129}I , sowie die Aktivierungsprodukte der Plutonium- und Americiumisotope im oberflächennahen Bereich bezüglich Sorption, Migration und Aufnahme in verschiedene Pflanzen verhalten.

In der vorliegenden Arbeit werden dafür die endlagerrelevanten Elemente Plutonium und Americium mittels radiometrischer und massenspektrometrischer Methoden auf oben genanntes Verhalten hin untersucht. Es werden für die Experimente sowohl für Deutschland repräsentative Referenzböden mit unterschiedlichen physikochemischen Parametern, als auch für die Ernährung repräsentative Gemüsesorten Kartoffel, Karotte, Erbse und Weizen gewählt und die Boden-Pflanze-Transferfaktoren für einzelne Pflanzenteile bestimmt. Des Weiteren werden Sorptions- und Migrationsexperimente mit den vier Referenzböden durchgeführt. Zudem dienen Lysimeter-Messwerte als Grundlage für Modellierungen und zur Abschätzung der Mobilität der Radionuklide in von Grundwasser beeinflussten Systemen. Anhand der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente mit Plutonium und Americium soll ein Beitrag zur Bewertung der Langzeitsicherheit von Endlagern sowie zur Dosisabschätzung beim Anbau von Nutzpflanzen geleistet werden. Des Weiteren trägt diese Arbeit zum erweiterten Verständnis der komplexen Mechanismen des Radionuklidtransportes aus der Grundwasserzone über den Boden in die Pflanze bei.

2. Theorie

2.1. Bodenkundliche Grundlagen

2.1.1. Allgemeines und Pedogenese

Böden sind die belebte Grenzschicht zwischen Erdkruste und Atmosphäre und einzigartige Gefüge, die heterogene Zusammensetzungen aufweisen. Sie bestehen aus Mineralen unterschiedlicher Art und Größe sowie Organik (Humus), die durch ihre Anordnung ein Hohlkörpersystem bilden, das mit Wasser oder Luft gefüllt sein kann [7]. In der Pedogenese sind vor allem das Ausgangsgestein, Mikroorganismen, das Klima, das Relief und die Zeit bestimmend für das Ergebnis der Umformungs- und Umwandlungsprozesse physikalischer, anorgano-/organochemischer oder biologischer Natur. Durch intensive Bodennutzung kann auch der anthropogene Einfluss auf Bodenprozesse nicht vernachlässigt werden [8].

2.1.2. Bodencharakterisierung

Ein Boden kann anhand der Korngrößenverteilung der mineralischen Bodenbestandteile charakterisiert werden, wobei durch Pipettanalyse zwischen Sand, Schluff und Ton unterschieden wird. Als Sand wird dabei die Fraktion von 2 mm bis 63 μm bezeichnet, die Schlufffraktion reicht von 63 μm bis 2 μm , unterhalb von zwei Mikrometern wird von Tonpartikeln gesprochen. Je kleiner die Partikel eines Bodens, desto größer die spezifische Oberfläche [9]. Des Weiteren weisen Böden infolge von über sehr lange Zeiträume ablaufenden biologischen und physikochemischen Prozessen charakteristische Horizonte auf, die durch ihre Zusammensetzungen und Eigenschaften eingeteilt werden können. Beispiele sind der humose A_h -Horizont, der dunkel gefärbt ist, ein tonangereicherter B-Horizont (B_t) oder vom Grundwasser geprägte G-Horizonte. Außerdem können neben dem vertikalen Aufbau des Bodens sowie der Korngrößenverteilung auch Bodenparameter bestimmt werden, darunter die spezifische Oberfläche, der Boden-pH-Wert, der Anteil organischen

Kohlenstoffs (C_{org}), die effektive Kationenaustauschkapazität oder die Zusammensetzung des Porenwassers. Neben der physikochemischen Analyse sind auch Untersuchungen auf die mineralogische Zusammensetzung oder die Population verschiedener Mikroorganismen hin möglich.

2.1.3. Schwermetalleintrag in Böden und Sorptionsprozesse

Beim Eintrag von Schwermetallen in Böden wird zwischen den Eintragsquellen unterschieden. Lithogene Schwermetalle (z.B. Uran) gelangen aus Gesteinen in den Boden und sind meist natürlichen Ursprungs, anthropogene Schwermetalleinträge sind auf den Einfluss des Menschen zurückzuführen. Die Düngung mit Klärschlamm oder mögliche Freisetzung von Plutonium und Americium aus einem Endlager sind zwei Beispiele dafür.

Das Verhalten der Schwermetallionen ist dabei maßgeblich von den Bedingungen im Bodensystem abhängig [7]. Beispiele für mögliche Prozesse sind Präzipitation, Komplexbildung, sowie Sorption der Schwermetallionen an Bodenoberflächen. Großen Einfluss auf die Gleichgewichtszustände dieser Prozesse haben der Boden-pH-Wert, das vorliegende Redoxpotenzial, die spezifische Oberfläche, Beschaffenheit und Ladung von Bodenpartikeln, das Masse-zu-Volumen-Verhältnis sowie die Zusammensetzung der Bodenlösung [10, 11]. Auf Präzipitation und Komplexbildung von Plutonium- und Americiumverbindungen wird in Kap. 2.2.3 und Kap. 2.3.3 näher eingegangen.

Abb. 2.1 zeigt allgemein die verschiedenen Sorptionsarten von Metallionen auf Bodenpartikeln im Vergleich. Nur durch elektrostatische Wechselwirkung gebundene Metallkationen („Physisorption“) können leicht ausgetauscht werden, die Sorption und Desorption geht schnell von statten. Innersphärische Komplexe an Oberflächen unter Einbeziehung der Valenzelektronen mit eher kovalentem Charakter werden hingegen wesentlich langsamer sorbiert und desorbiert („Chemisorption“) Es ist aber auch ein direkter Übergang von der Physisorption hin zur Chemisorption möglich [12]. Das Maß der Sorption kann mit Hilfe eines Fest-Flüssig-Verteilungskoeffizienten K_d ausgedrückt werden, der in Gl. 2.1 gezeigt ist.

$$K_d = \frac{c_{ads}}{c_{aq}} \cdot \frac{V}{m} \quad (2.1)$$

2.1. Bodenkundliche Grundlagen

Hohe Fest-Flüssig-Verteilungskoeffizienten bedeuten dabei eine hohe Sorption, niedrige eine geringe Sorption. Da von einem gleichen Masse-zu-Volumen-Verhältnis ausgegangen wird, muss der Verteilungskoeffizient gegebenenfalls mit einem abweichenden Verhältnis multipliziert werden.

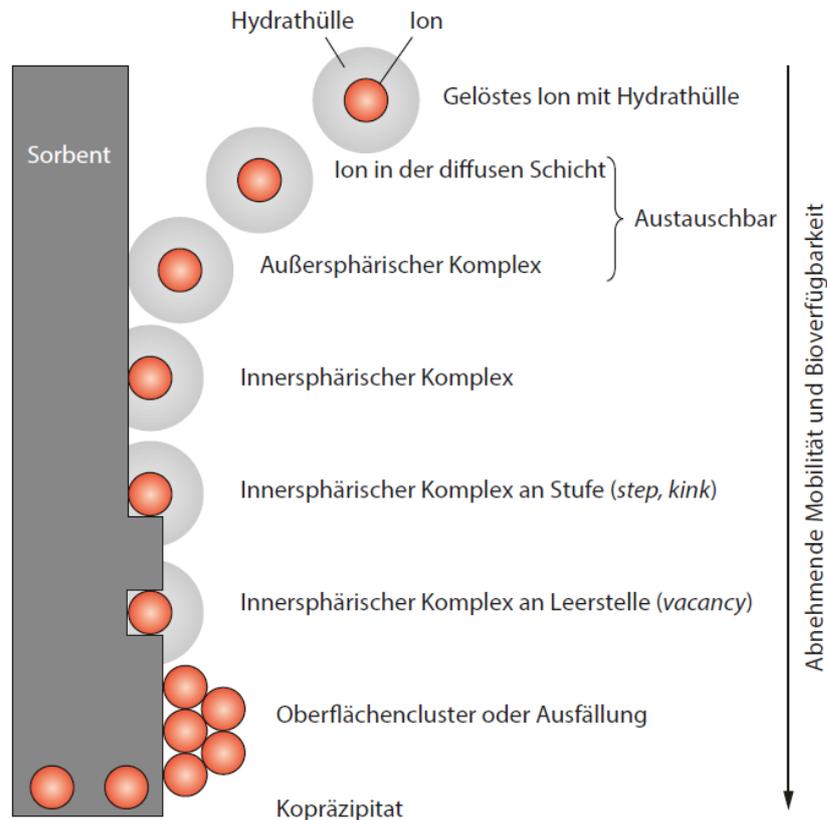


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung verschiedener Sorptionsarten und deren Bindungsstärke im Vergleich [7].

2.1.4. Das System Boden-Pflanze

Böden sind natürliche Standorte für Pflanzen, die ihr Wurzelsystem im Bodenraum ausbilden und somit eine Versorgung mit Wasser und Nährstoffen aus dem Boden sicherstellen können. Damit ein dauerhaftes Pflanzenwachstum gewährleistet ist, müssen unzählige Kriterien erfüllt sein. Auf die im Zusammenhang mit dem Boden wichtigsten Kriterien wird im Folgenden eingegangen. Die Wasseraufnahme erfolgt im Wesentlichen passiv über den Transpirationssog der Pflanze sowie osmotische Kräfte. Die Menge verfügbaren Wassers ist vom Klima, dem Relief und den Bodeneigenschaften abhängig. In sandigen Böden, die

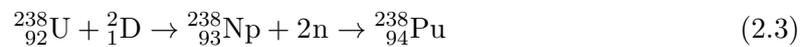
einen hohen Anteil an groben Poren aufweisen, versickert Wasser beispielsweise schneller als in Böden mit hohem Tonanteil, in denen zudem durch die größere kapillare Aufstiegs-
höhe Wasser bei gleich tief liegendem Grundwasserspiegel bereits für die Pflanze erreichbar
ist. Mit dem Wasserstrom werden auch Nährstoffe in gelöster Form über das Wurzelsys-
tem der Pflanze aufgenommen. Es wird bei den für die Pflanzen essentiellen Nährstoffen
zwischen den Makronährstoffen (NO_3^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} und HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})
und den Mikronährstoffen (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , MoO_4^- , H_2BO_3^- , Cl^-) un-
terschieden. Zusammen mit dem Wasserstrom können jedoch auch toxische Schwermetalle,
darunter auch Radionuklide, mit in die Pflanze aufgenommen werden. Die Aufnahme eines
Radionuklides vom Boden in die Pflanze kann dabei mittels eines Transferfaktors quantifi-
ziert werden, welcher definiert ist als das Verhältnis der spezifischen Aktivität der Pflanze
und der spezifischen Aktivität des Bodens, wie in Gleichung 2.2 gezeigt ist:

$$TF = \frac{A_{\text{spez}}(\text{Pflanze})}{A_{\text{spez}}(\text{Boden})} \quad (2.2)$$

Ein Transferfaktor oberhalb von $TF = 1$ bedeutet dabei, dass die Pflanze das Radionuklid
dem Boden gegenüber anreichert. Da die Möglichkeit besteht, dass nicht alle Nährstoffe in
ausreichenden Mengen oder nur in schwer löslicher Form vorhanden sind, gibt es verschie-
dene Möglichkeiten für die Pflanze, eine ausreichende Nährstoffaufnahme zu erreichen. So
kann durch vermehrte Wurzelbildung eine bessere Abdeckung erreicht werden, es ist aber
auch möglich, dass Protonen in die Rhizosphäre abgegeben werden, sodass die Pflanze ak-
tiv kationische Nährstoffe mobilisiert. Auch durch Wurzelausscheidungen von Hydroxidio-
nen kann eine Mobilisierung anionischer Spezies erreicht werden. Zu den Wurzelexsudaten
können neben Protonen und Hydroxid auch komplexierende organische Verbindungen wie
Citrat oder Malonat in die Rhizosphäre emittiert werden, wodurch die Bioverfügbarkeit
einiger Nährstoffe durch meist polydentate Komplexierung erhöht wird [13–16]. Zusätz-
lich besteht die Möglichkeit zur Symbiose mit Mikroorganismen in Wurzelnähe, die im
Austausch gegen kohlenstoffhaltige Verbindungen ihrerseits in der Lage sind, der Pflanze
Nährstoffe zugänglich zu machen (z.B. Phosphat durch arbuskuläre Mykorrhiza) [17].

2.2. Plutonium

Das Element Plutonium besitzt die Ordnungszahl $N = 94$ und gehört als f-Element mit der Elektronenstruktur $[\text{Rn}] 5f^6 7s^2$ zu den Aktiniden. Das Schwermetall ist nicht nur chemotoxisch, zusätzlich können auch durch die emittierten Alphateilchen gesundheitliche Risiken entstehen. Es wurde im Rahmen des Manhattan-Projekts im Jahr 1940 von den US-amerikanischen Wissenschaftlern G.T. SEABORG, J.W. KENNEDY und A. WAHL entdeckt und mit Hilfe des Beschusses von $^{238}_{92}\text{U}$ mit Deuteronen auf einer Kupferoberfläche synthetisiert [18]. Das so gebildete $^{238}_{93}\text{Np}$ zerfällt zum $^{238}_{94}\text{Pu}$, wie in Gl. 2.3 gezeigt.



Wenig später konnte auch das spaltbare ^{239}Pu durch den Beschuss mit schnellen Neutronen synthetisiert werden [19]. Bei Plutonium handelt es sich jedoch nicht um ein rein anthropogenes Element, durch die Bildung in Supernovae sowie die lange Halbwertszeit von $8 \cdot 10^7$ a des ^{244}Pu ist einzig dieses Isotop als natürliches Plutonium in der Erdkruste noch primordial und in sehr geringen Mengen nachweisbar [20]. Im Natur-Reaktor in Oklo (Gabun) kam es durch die dafür günstigen natürlichen Bedingungen zu einem sich selbst erhaltenden Neutronenfluss und folglich zur Bildung verschiedener Plutoniumisotope durch Neutroneneinfang des ^{238}U im Gestein [21].

Bedingt durch das zunächst militärische Interesse am spaltbaren Isotop ^{239}Pu wuchs die Gesamtmenge Plutonium rasch an, es wurden als Nebenprodukte auch schwerere Isotope in Kernreaktoren erbrütet. Eine Auswahl der Isotope sowie zugehörige Halbwertszeiten, Zerfallsarten und -energien findet sich in Tab. 2.1. Die Quellen des heute in Umweltproben nachweisbaren Plutoniums sind vielfältiger Art. So sind zunächst die vielen oberirdischen Kernwaffentests der 1940er, 1950er und 1960er Jahre zu nennen und die darauf folgende luftgetragene Verbreitung der Plutoniumisotope in der nördlichen und südlichen Hemisphäre. Dieser Eintrag von etwa 13 PBq weist aufgrund der militärischen Nutzung einen hohen Anteil des spaltbaren ^{239}Pu auf. Das Isotop ^{238}Pu wurde wegen der hohen spezifischen Aktivität als Isotopenbatterie (SNAP 9-A, *Space Nuclear Auxiliary Power*) für Satelliten verwendet. Beim Wiedereintritt einer dieser Satelliten kam es 1966 zum Verglühen des Satelliten und zur Freisetzung des Inventars der Plutoniumbatterie in der Atmosphäre (6300 GBq) [22]. Der Absturz eines B-52-Bombers, ebenfalls im Jahr 1966, der vier Plutoniumbomben an Bord hatte, als Folge eines missglückten Auftankvorgangs führte zu einer lokalen Freisetzung von Plutonium in Palomares (Spanien) [23].

Tabelle 2.1.: Ausgewählte Isotope des Plutoniums mit zugehörigen Halbwertszeiten, Zerfallsarten (SF = Spontanspaltung), Zerfallsenergien (β : Maximalenergie) und Emissionswahrscheinlichkeiten

Isotop	Halbwertszeit	Zerfallsart	E / MeV
^{238}Pu	87,7 a	α , SF	5,499 (70,9%)
			5,456 (29,0%)
^{239}Pu	$2,411 \cdot 10^4$ a	α , SF	5,157 (70,8%)
			5,144 (17,1%)
			5,106 (11,9%)
^{240}Pu	$6,561 \cdot 10^3$ a	α , SF	5,168 (72,8%)
			5,124 (27,1%)
^{241}Pu	14,41 a	β	0,021 (100%)
^{242}Pu	$3,75 \cdot 10^5$ a	α , SF	4,902 (76,5%)
			4,856 (23,5%)
^{243}Pu	4,956 h	β	0,579 (100%)
^{244}Pu	$8,00 \cdot 10^7$ a	α , SF	4,589 (80,1%)
			4,546 (19,4%)

Auch im Zusammenhang mit ziviler Nutzung der Kernenergie wurden Plutoniumisotope in die Umwelt eingetragen. Dies geschah vor allem im Rahmen des Reaktorunglücks von Tschernobyl am 26.04.1986 in Folge des Graphitbrandes des Reaktorkerns, bei dem plutoniumhaltige Brennstoffpartikel unterschiedlicher Größen in der Umwelt verteilt wurden. Auch beim Unglück von Fukushima 2011 kam es zur Freisetzung von Plutonium, jedoch in weit geringerem Ausmaß als in Tschernobyl. Durch die Messung der Isotopenverhältnisse mittels Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS) kann die Herkunft des Plutoniums eingegrenzt werden. So weisen Plutoniumsignaturen militärisch genutzten Materials hohe Anteile des ^{239}Pu auf, während der Anteil in Kernbrennstoffen deutlich niedriger liegt. Außerdem können so auch einzelne Reaktortypen und die Beschaffenheit des Kernbrennstoffs oder Abbrandzeiten ermittelt werden [24–26].

2.2. Plutonium

2.2.1. Redoxchemie in aquatischen Lösungen

Von allen Aktiniden weist Plutonium in wässriger Lösung die meisten möglichen Oxidationsstufen auf, hier können Werte von +III bis +VII angenommen werden. Die Oxidationsstufe +VII kann jedoch nur unter oxidierenden Bedingungen im stark alkalischen Bereich erreicht werden [27] und hat folglich nahezu keine Relevanz in Umweltsystemen. Aufgrund der nah beieinander liegenden Oxidationspotenziale ist es möglich, dass mehrere Redoxspezies zeitgleich in Lösung vorliegen. Die Oxidationspotentiale von Pu(III) bis Pu(VI) in 1M HClO₄ sind in Abb. 2.2 dargestellt.

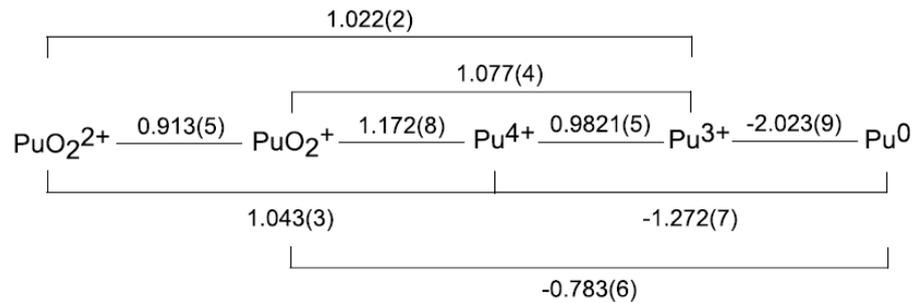


Abbildung 2.2.: Elektrochemische Potentiale verschiedener Pu-Redoxpaare in 1M HClO₄ bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode [28].

Die Oxidationsstufen treten nicht alle als freie Ionen in Lösung auf, die in alkalischen Lösungen bevorzugten Valenzen Pu(V) und Pu(VI) unterliegen der Hydrolyse und bilden die Trans-Dioxo-Kationen PuO₂⁺ und PuO₂²⁺. Dies hat Auswirkungen auf die effektiven Ladungen der Ionen, sie betragen +2,3 für PuO₂⁺ und +3,3 für PuO₂²⁺ [29]. Die in sauren Bedingungen bevorzugten Valenzen Pu(III) und Pu(IV) liegen als hydratisierte Ionen Pu_{aq}³⁺ und Pu_{aq}⁴⁺ vor. Pu(VII) tritt unter entsprechenden Bedingungen als PuO₄(OH)₂³⁻ auf. Somit ergibt sich folgende Reihenfolge der effektiven Ladungen:

$$\text{PuO}_2^+ < \text{Pu}^{3+} < \text{PuO}_2^{2+} < \text{Pu}^{4+} \quad (2.4)$$

Die Ionenradien der vier oben genannten Plutoniumoxidationsstufen sind in Tab. 2.2 aufgelistet.

Tabelle 2.2.: Ionenradien der vier Oxidationsstufen des Plutoniums im Vergleich [30]

Oxidationsstufe	Ionenradius
Pu^{3+}	0,99 Å
Pu^{4+}	0,90 Å
PuO_2^+	0,87 Å
PuO_2^{2+}	0,81 Å

Aufgrund der recht ähnlichen Ionenradien, aber der doch sehr unterschiedlichen effektiven Ladungen, weist Pu(IV) nach dem „*Hard and Soft Acids and Bases*“ (HSAB)-Konzept die höchste Ladungsdichte auf (harte PEARSON-Säure), Pu(V) hingegen die niedrigste Ladungsdichte (weiche PEARSON-Säure) [31]. Dies bestimmt einige wichtige Eigenschaften, wie die Tendenz zur Hydrolyse oder Komplexierung, auf die in Kap. 2.2.2 und Kap. 2.2.3 näher eingegangen wird.

Liegen die Plutoniumionen in komplexbildnerarmen, sauren Lösungen vor, zeigt sich, dass sie von koordinierten Wassermolekülen als Hydrathülle umgeben sind. Pu(III) zeigt eine Anzahl von $n = 9$ koordinierten Wassermolekülen und Pu-O-Bindungslängen von 2,48 Å. Sehr ähnliche Ergebnisse konnten in verschiedenen Studien mittels unterschiedlicher Techniken erzielt werden [32–34]. Für Pu(IV) wurden leicht geringere Pu-O-Bindungslängen von 2,39 Å und eine Koordinationszahl von $n = 8$ Wassermolekülen ermittelt [32]. Die Pu=O Bindungslängen der beiden Plutonylionen liegen mit 1,81 Å für Pu(V) und 1,75 Å für Pu(VI) deutlich niedriger, die Koordinationszahl von $n = 5$ Wassermolekülen wird sowohl für Plutonyl- als auch für die ähnlichen Uranyl- und Neptunyl-Aquo-Ionen als die häufigste angenommen, ist jedoch von der Ionenstärke der Lösung abhängig [35, 36]. Die Struktur der verschiedenen Pu-Aquoionen ist in Abb. 2.3 gezeigt.

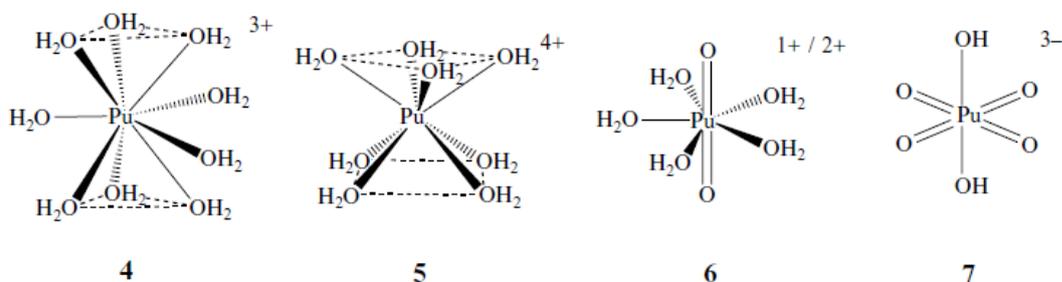


Abbildung 2.3.: Struktur der Plutoniumionen (Oxidationsstufen +IV bis +VII) mit ihrer ersten Koordinationssphäre aus Wassermolekülen [36].

2.2. Plutonium

2.2.2. Hydrolyse und Kolloidbildung

Bereits bei sehr sauren Bedingungen oberhalb von $\text{pH} = 0$ kommt es in wässrigen Lösungen durch die Plutoniumionen zur Hydrolyse. Im Vergleich der vier relevanten Oxidationsstufen zeigt Pu(IV) sowohl im Vergleich der tetravalenten Aktiniden durch die höchste effektive Ladung als auch innerhalb der Oxidationsstufen des Plutoniums die höchsten Bildungskonstanten für Hydrolyseprodukte, weswegen sich dieser Abschnitt vorrangig mit Pu(IV) beschäftigt. Die restlichen Valenzen folgen der in Gl. 2.4 genannten Reihenfolge der effektiven Ladungen. In Gl. 2.5 ist die allgemeine Gleichgewichts-Reaktion von tetravalentem Plutonium mit Hydroxidionen aufgeführt, in Gl. 2.6 die Hydrolysereaktion mit Wasser, in Tab. 2.3 die zugehörigen Gleichgewichtskonstanten.

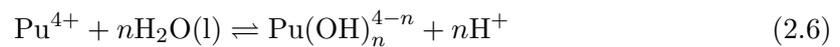
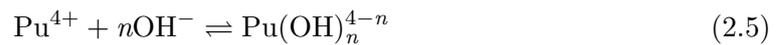


Tabelle 2.3.: Gleichgewichtskonstanten der in Gl. 2.5 und Gl. 2.6 aufgeführten Hydrolysereaktion von $n = 1$ bis $n = 4$ [37]

n	$\log_{10} \beta_n^0$	$\log_{10} {}^*\beta_n^0$
1	$14,6 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,2$
2	$28,6 \pm 0,3$	$0,6 \pm 0,3$
3	$39,7 \pm 0,4$	$-2,3 \pm 0,4$
4	$47,5 \pm 0,5$	$-8,5 \pm 0,5$

Mit steigendem pH-Wert und höheren Hydroxidkonzentrationen verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung der höher koordinierten Hydrolyseprodukte, im pH-neutralen Bereich liegt Plutonium bereits nahezu vollständig als $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{aq})$ vor [38], wie in Abb. 2.4 gezeigt ist.

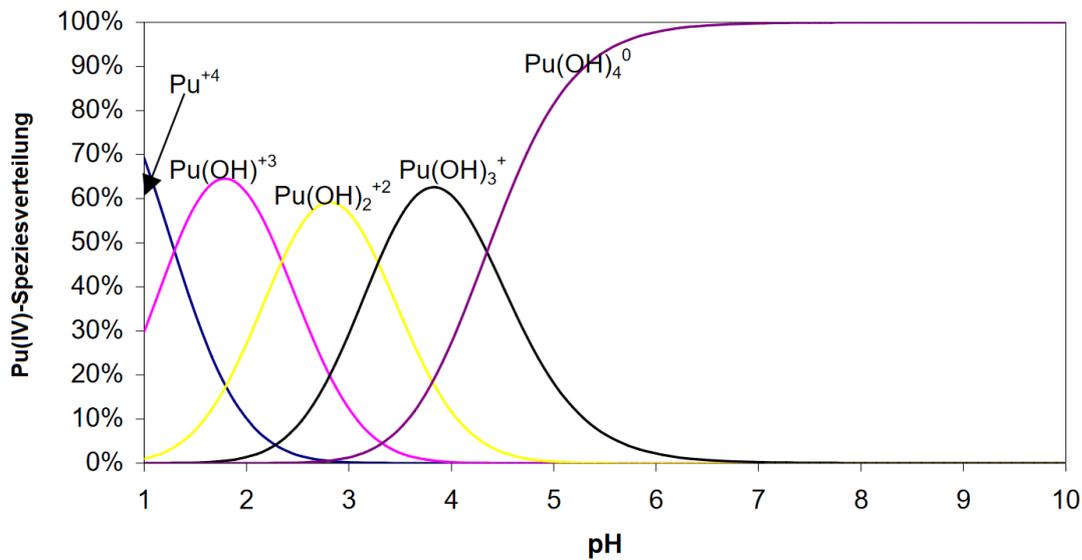


Abbildung 2.4.: pH-abhängige Speziesverteilung der Pu-Hydrolyseprodukte [39].

Die Löslichkeit von Pu(IV) wird dabei vom Feststoff $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{s})$ oder dem hydratisierten Oxid $\text{PuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ kontrolliert [40, 41]. Liegen hohe Plutoniumkonzentrationen von $c(\text{Pu}) \geq 10^{-6}\text{M}$ vor, kommt es zu Oligo- und Polymerisationsprozessen und folglich zur Formierung stabiler, intrinsischer Plutoniumkolloide, die Größen im Nanometerbereich aufweisen können [29, 36]. Da die Größenverteilung, die Löslichkeit und der strukturelle Aufbau dieser Plutonium-Eigenkolloide von hohem Interesse für die Risikoabschätzung von Endlagern ist, sind sie immer wieder Gegenstand strukturaufklärender Forschungsvorhaben. [42, 43]

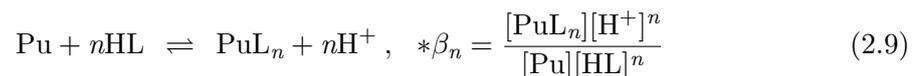
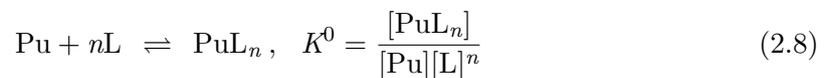
2.2. Plutonium

2.2.3. Komplexierung

Die Tendenz zur Komplexbildung von Plutonium mit anionischen Komplexbildnern folgt dem HSAB-Konzept und effektiven Ladungen der verschiedenen Oxidationsstufen. Die harte PEARSON-Säure Pu^{4+} bevorzugt dementsprechend harte PEARSON-Basen, die hohe Ladungen, kleine Ionenradien oder beides aufweisen. Der Charakter der Komplexbindungen kann durch die hohe Polarisierung und Ladungsdichten der Gegenionen als eher ionisch statt kovalent beschrieben werden, die Struktur der Anordnung der Liganden um das oxophile Plutonium-Zentralion ist vor allem sterisch und durch Ligand-Ligand-Repulsion bedingt. Für die natürlicherweise vorkommenden Oxoanionen Sulfat, Carbonat, Phosphat, Perchlorat, Iodat und Nitrat gilt für die Tendenz einer beliebigen Plutoniumvalenz, stabile Komplexe zu bilden, folgende Reihenfolge [36]:



Phosphat und die verschiedenen Protonierungsstufen bilden dabei die stabilsten, meist unlöslichen Komplexe, gefolgt von Carbonatkomplexen, die aufgrund der Allgegenwärtigkeit in oxischen natürlichen Gewässern, aber auch als Alternative zu herkömmlichen Aktinid-Extraktionsverfahren von hoher Bedeutung sind [44]. Auch Sulfat als Vertreter der zweifach negativ geladenen Anionen weist noch eine starke Komplexbildung auf. Hin zu den einfach negativ geladenen Gegenionen nimmt die Stabilität der gebildeten Komplexe langsam ab. Das hier nicht aufgeführte Chloridion ist zwischen Nitrat und Iodat einzuordnen. Perchlorat kann als nahezu nicht komplexbildend bezeichnet werden, hier sind bereits sehr hohe ClO_4^- -Konzentrationen erforderlich. Nach dem Massenwirkungsgesetz können für die in Gl. 2.8 und Gl. 2.9 gezeigten Gleichgewichtsreaktionen Komplexbildungskonstanten K^0 , oder für den Fall protonierter Liganden ${}^*\beta_n^0$ beschrieben werden als:



Die Komplexbildungskonstanten der Reaktionen protonierter Edukte sind dabei auch pH-abhängig. In Tab. 2.4 sind ausgewählte Gleichgewichtsreaktionen und Komplexbildungskonstanten mit ausgewählten Oxoanionen gezeigt.

Tabelle 2.4.: Ausgewählte Gleichgewichtsreaktionen und Komplexbildungskonstanten von Plutonium mit Oxoanionen, Chlorid und Fluorid bei Standardbedingungen und $I = 0$ (*NEA Thermodynamic Database Update 2020*) [45]. Falls nicht anders angegeben, wurden die Werte aus [28, 37] übernommen.

Reaktion	$\log_{10} K^0$	
$\text{Pu}^{4+} + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{PuSO}_4^{2+} + \text{H}^+$	$4,91 \pm 0,22$	
$\text{Pu}^{4+} + 2\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{SO}_4)_2 (\text{aq}) + 2\text{H}^+$	$7,18 \pm 0,32$	
$\text{PuO}_2^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{SO}_4^-$	$1,26 \pm 0,12$	[46]
$\text{Pu}^{4+} + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{PuNO}_3^{3+}$	$1,95 \pm 0,15$	
$\text{Pu}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{PuPO}_4 (\text{am,hyd})$	$24,44 \pm 0,55$	[47]
$\text{Pu}^{4+} + \text{H}_3\text{PO}_4 (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{PuH}_3\text{PO}_4^{4+}$	$2,4 \pm 0,30$	
$3\text{PuO}_2^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} (l) \rightleftharpoons (\text{PuO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} (\text{am})$	$48,97 \pm 0,69$	[48]
$\text{Pu}^{4+} + 4\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{CO}_3)_4^{4-}$	$37,00 \pm 1,1$	
$\text{Pu}^{4+} + 5\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{CO}_3)_5^{6-}$	$35,65 \pm 1,13$	
$\text{PuO}_2^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{CO}_3^-$	$5,03 \pm 0,12$	[46]
$\text{PuO}_2^+ + 2\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$	$6,34 \pm 0,20$	[46]
$\text{PuO}_2^+ + 3\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$	$5,61 \pm 0,24$	[46]
$\text{PuO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{CO}_3 (\text{aq})$	$9,5 \pm 0,50$	
$\text{PuO}_2^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	$14,7 \pm 0,500$	
$\text{PuO}_2^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	$18,0 \pm 0,500$	
$\text{Pu}^{4+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{PuF}^{3+}$	$8,84 \pm 0,100$	
$\text{Pu}^{4+} + 2\text{F}^- \rightleftharpoons \text{PuF}_2^{2+}$	$15,7 \pm 0,200$	
$\text{PuO}_2^{2+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{F}^+$	$4,56 \pm 0,200$	
$\text{PuO}_2^{2+} + 2\text{F}^- \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{F}_2 (\text{aq})$	$7,25 \pm 0,450$	
$\text{PuO}_2^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PuO}_2\text{Cl}^+$	$0,26 \pm 0,03$	[49, 50]
$\text{Pu}^{4+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PuCl}^{3+}$	$1,8 \pm 0,30$	

2.2. Plutonium

2.2.4. Plutonium in der Umwelt

Das Verhalten von Plutonium in den drei Gleichgewichtsprozessen Hydrolyse, Komplexierung und Redoxverhalten ist auch in der Umwelt vor allem von der chemischen Umgebung abhängig, die die Oxidationsstufe bestimmt [51]. Insbesondere das Redoxpotential und der pH-Wert sind dafür von großer Bedeutung. Abb. 2.5 zeigt die vorherrschende Plutoniumspezies, abhängig vom Redoxpotential und pH-Wert sowie mögliche natürliche Bereiche, außerdem häufige Eh/pH-Kombinationen von Regen-, Meer- und Grundwasser.

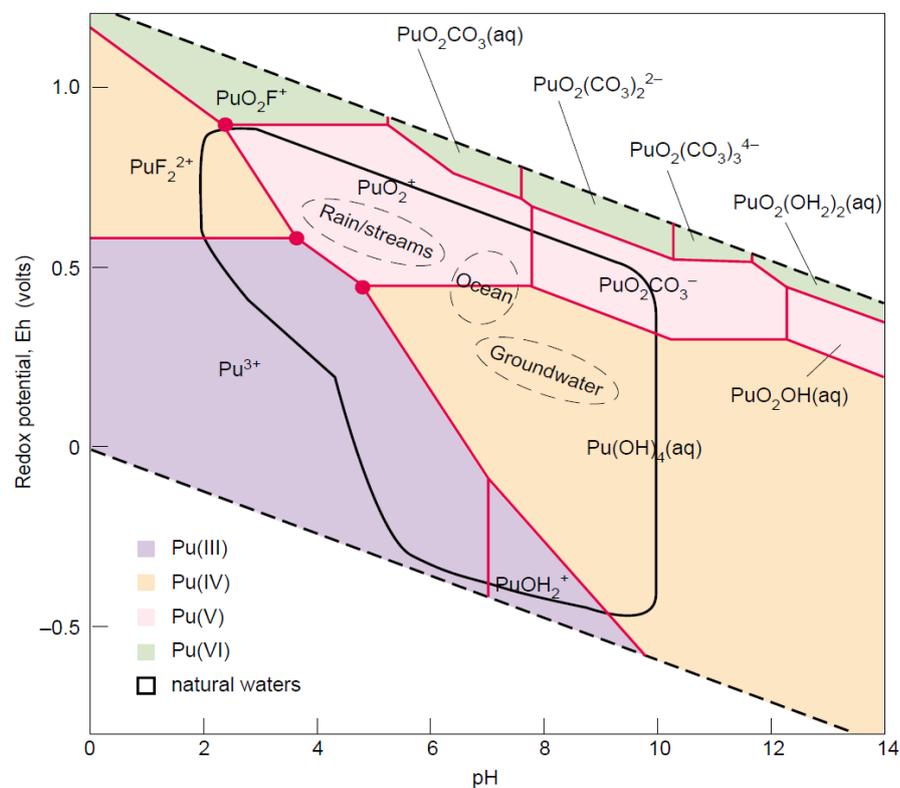


Abbildung 2.5.: Vorherrschende Spezies von Plutonium in Anwesenheit von Fluorid, Hydroxid und Carbonat sowie umweltrelevante pH/Eh-Bereiche [40].

Neben den möglichen in Tab. 2.4 gezeigten anorganischen Komplexbildungsreaktionen kann Plutonium in der Umwelt auch mit organischen, anionischen Liganden komplexiert vorliegen. Diese können natürlicherweise als Wurzelexsudate in der Rhizosphäre vorliegen (Citrat, Acetat), zum anderen aber auch durch Düngung landwirtschaftlich genutzter Ackerflächen (EDTA) in die Umwelt eingetragen worden sein. Die Komplexbildungsreaktionen sowie Komplexbildungskonstanten dieser drei Liganden mit Plutonium unterschiedlicher Oxidationsstufen sind in Tab. 2.5 aufgeführt.

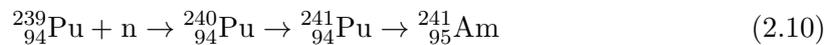
Tabelle 2.5.: Komplexbildungskonstanten verschiedener Plutoniumoxidationsstufen mit ausgewählten organischen Liganden

Ligand	Reaktion	$\log_{10} K$	
Acetat, Ac^-	$\text{Pu}^{3+} + \text{Ac}^- \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{Ac})^{2+}$	2,02	[52]
	$\text{Pu}^{3+} + 5 \text{Ac}^- \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{Ac})_5^{2-}$	16,7	[51]
	$\text{Pu}^{4+} + \text{Ac}^- \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{Ac})^{3+}$	5,31	[53]
	$\text{Pu}^{4+} + 5 \text{Ac}^- \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{Ac})_5^-$	22,6	[51]
	$\text{PuO}_2^{2+} + \text{Ac}^- \rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{Ac})^+$	2,2	[54]
Citrat, Ct^{2-}	$\text{Pu}^{3+} + \text{Ct}^{2-} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{Ct})^+$	8,9	[36]
	$\text{Pu}^{4+} + \text{Ct}^{2-} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{Ct})^{2+}$	15,6	[36]
	$\text{Pu}^{4+} + 2 \text{Ct}^{2-} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{Ct})_2^{2+}$	29,8	[36]
EDTA $^{4-}$	$\text{Pu}^{3+} + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{EDTA})^-$	16,1	[55]
	$\text{Pu}^{4+} + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{EDTA})$	26,4	[55]
	$\text{PuO}_2^+ + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{EDTA})^{3-}$	12,3	[56]
	$\text{PuO}_2^{2+} + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{EDTA})^{2-}$	14,6	[56]

Es zeigen sich für das tetravalente Plutonium wiederum die im Vergleich höchsten Komplexbildungskonstanten. EDTA als tetradentater Komplexbildner weist für alle Oxidationsstufen des Plutoniums hohe Werte auf. Durch die positiven Ladungen der verschiedenen Plutoniumkationen kommt es zwangsläufig zu den in Kap. 2.1.3 beschriebenen Interaktionen mit negativ geladenen Mineraloberflächen (Tonminerale und Eisenoxide). Die daraus resultierenden hohen K_d -Werte sowie Ausfällungsreaktionen des Löslichkeitsbestimmenden PuO_2 (am,hyd) und eine folglich geringe Konzentration in Bodenlösungen sorgen für ein immobiles Verhalten von Plutonium in der Umwelt. Transportprozesse finden hauptsächlich partikulär oder an gelöste organische Substanz gebunden, sowie durch die Bildung von intrinsischen Kolloiden statt. Die für das Verhalten des Plutoniums bestimmende Oxidationsstufe kann des Weiteren auch von Mikroorganismen beeinflusst werden, die Plutonium intra- oder extrazellulär anreichern, oder auch durch ihren Einfluss auf das Boden-Redoxpotential in der Lage sind, die Mobilität des Plutoniums zu erhöhen [57].

2.3. Americium

Americium ist ein radio- und chemotoxisches f-Element mit der Ordnungszahl $N = 95$ und der Elektronenstruktur $[\text{Rn}] 5f^7 7s^2$. Es gehört wie auch Plutonium zur Gruppe der Aktiniden. Die erste Erzeugung gelang im Jahr 1944 durch G.T. SEABORG durch Beschuss von $^{239}_{94}\text{Pu}$ mit Neutronen im Synchrotron [58]. Der Name wurde ähnlich dem des Lanthanids Europium gewählt, das aufgrund der chemischen Ähnlichkeit auch als Americium-Homolog verwendet wird. Gl. 2.10 zeigt die mehrstufige Synthese des ^{241}Am . Es wurden durch zwei aufeinanderfolgende Neutroneneinfangreaktionen des Plutoniums das Isotop $^{241}_{94}\text{Pu}$ erzeugt, welches durch β^- -Zerfall das $^{241}_{95}\text{Am}$ bildet.



Americium ist im Gegensatz zu Plutonium vollständig anthropogenen Ursprungs und ein Nebenprodukt der militärischen sowie zivilen Nutzung der Kernenergie, fand aber auch lange Zeit Verwendung in Rauchmeldeanlagen. Nachdem das ^{241}Pu im Kernreaktor aus ^{238}U gebildet wurde, kommt es durch den β^- -Zerfall mit einer für viele Aktiniden eher geringen Halbwertszeit von $t_{1/2} = 14,41 \text{ a}$ zur ^{241}Am -Bildung. ^{242}Am kann dann durch erneute Neutroneneinfangreaktionen erzeugt werden, ^{243}Am hingegen entsteht durch den β^- -Zerfall von ^{243}Pu . Eine Auswahl verschiedener Americiumisotope ist in Tab. 2.6 gezeigt. Nicht gezeigte Isotope entstehen nicht im Brutstoffzyklus, Isotope höherer Massen als die dargestellten weisen sehr kleine Halbwertszeiten auf.

Tabelle 2.6.: Ausgewählte Isotope des Americiums mit zugehörigen Halbwertszeiten, Zerfallsarten (SF = Spontanspaltung, EC = Elektroneneinfang), Zerfallsenergien (β : Maximalenergie) und Emissionswahrscheinlichkeiten

Isotop	Halbwertszeit	Zerfallsart	Energie / MeV
^{241}Am	432,2 a	α , SF	5,486 (100%)
^{242}Am	16,02 h	β EC	0,665 (82,7%) 0,751 (17,3%)
^{243}Am	7370 a	α , SF	5,438 (100%)

2.3.1. Redoxverhalten und Aquoionen

In aquatischen Lösungen kann Americium die Oxidationsstufen +III bis +VI einnehmen, wobei Am(III) den stabilsten und am häufigsten vorkommenden Oxidationszustand darstellt. Drei- bis sechswertiges Americium kann im Carbonat-Medium auch gleichzeitig vorliegen [59], in verdünnten Säuren werden jedoch die Oxidationsstufen +III und +VI bevorzugt. Am(VII) kann nur in alkalischen Lösungen mittels starker Oxidationsmittel erzeugt werden [60]. Abb. 2.6 zeigt die elektrochemischen Potentiale des Americiums, gemessen in 1M HClO₄ [61]

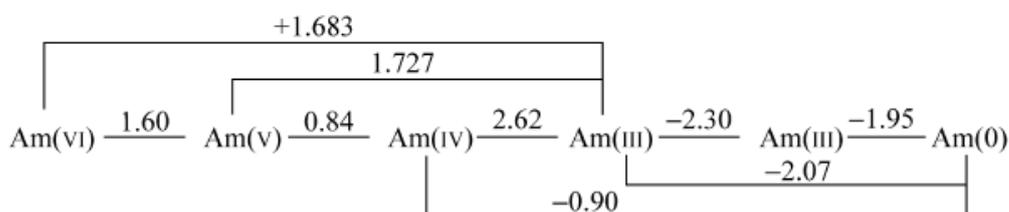


Abbildung 2.6.: Elektrochemische Potentiale verschiedener Redoxpaare des Americiums in 1M HClO₄ gegenüber der Standardwasserstoffelektrode.

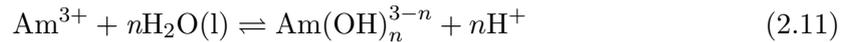
Ähnlich zum Plutonium treten die Valenzen +III und +IV als Aquoionen Am³⁺ und Am⁴⁺ auf, die Valenzen +V und +VI bilden als Hydrolyseprodukte die Trans-Dioxo-Kationen AmO₂⁺ und AmO₂²⁺ (Americyl-Ionen). Die Tendenz zur Komplexbildung und zur Hydrolyse steigt im Vergleich der Valenzen untereinander analog zum Plutonium mit den effektiven Ladungen der genannten Ionen in Lösung. Aufgrund des vorrangigen Auftretens von Am(III) unter Umweltbedingungen wird folgend vermehrt auf diese Oxidationsstufe eingegangen.

Am³⁺ liegt in Lösung in hydratisierter Form vor (Am(H₂O)_n³⁺), die Anzahl der Wassermoleküle liegt bei einem pH-Wert unterhalb von pH=7 bei n=9 - n=11 [62, 63]. Die Struktur der Wassermoleküle um das Zentralion wird als „*tricapped trigonal prismatic*“ bezeichnet [34].

2.3. Americium

2.3.2. Hydrolyse

Trivalentes Americium in wässriger Lösung zeigt mit diversen Anionen verschiedene Komplexbildungsreaktionen. In Abwesenheit eben dieser Komplexbildner kommt es bevorzugt zu folgender, mehrstufiger Hydrolysereaktion:



Die in Tab. 2.7 gezeigten, von n abhängigen Gleichgewichtskonstanten enthalten Information über die Bildung dieser Hydrolyseprodukte im Vergleich. Ein niedriger pH-Wert verschiebt das Gleichgewicht zu Seiten des Am^{3+} , ein höherer pH-Werten zu den Hydrolyseprodukten. Die Speziesverteilung der Am-Hydrolyseprodukte ist in Abb. 2.7 gezeigt.

Tabelle 2.7.: Gleichgewichtskonstanten der in Gl. 2.11 aufgeführten Hydrolysereaktion von $n = 1, 2, 3$ [45]

n	$\log_{10} * \beta_n^0$
1	$-7,2 \pm 0,50$
2	$-15,1 \pm 0,700$
3	$-26,2 \pm 0,500$

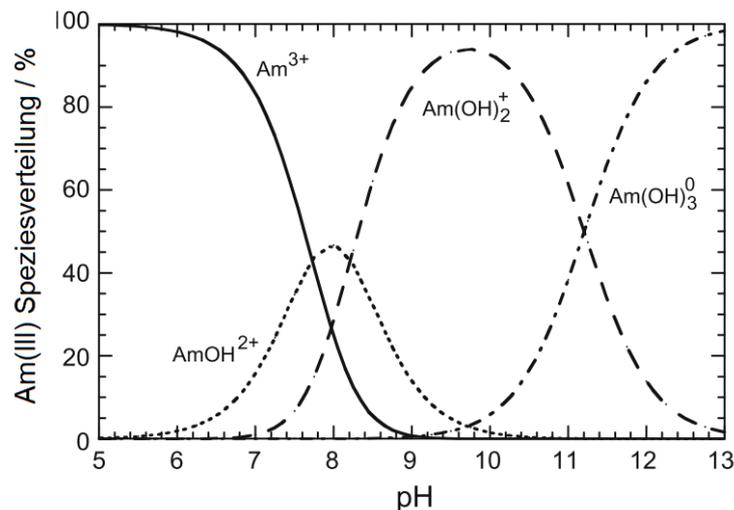


Abbildung 2.7.: pH-abhängige Speziesverteilung der Am-Hydrolyseprodukte in 0,1M NaClO_4 [64].

2.3.3. Komplexierung

In Tab. 2.8 sind Gleichgewichtsreaktionen und Komplexbildungskonstanten mit natürlicherweise häufig vorkommenden Gegenionen gezeigt. Sofern nicht anders angegeben, wurden die in [45] angegebenen Daten aus GUILLAUMONT et al. 2003 [37] übernommen.

Tabelle 2.8.: Ausgewählte Gleichgewichtsreaktionen und Komplexbildungskonstanten von Americium mit verschiedenen Gegenionen bei Standardbedingungen und $I = 0$ (*NEA Thermodynamic Database Update 2020*) [45]

Reaktion	$\log_{10}K^0$
$\text{Am}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{AmSO}_4^+$	$3,5 \pm 0,3$ [45]
$\text{Am}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Am}(\text{SO}_4)_2^-$	$5,0 \pm 1,0$
$\text{Am}^{3+} + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{AmNO}_3^{2+}$	$1,28 \pm 0,05$
$\text{Am}^{3+} + 2\text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{Am}(\text{NO}_3)_2^+$	$0,88 \pm 0,11$
$\text{Am}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{AmPO}_4 \text{ (am,hyd)}$	$24,79 \pm 0,6$
$\text{Am}^{3+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{AmH}_2\text{PO}_4^{2+}$	$2,46 \pm 0,13$
$\text{Am}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{AmCO}_3^+$	$8,0 \pm 0,4$
$\text{Am}^{3+} + 2\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$	$12,9 \pm 0,6$
$\text{Am}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$	$15,0 \pm 0,5$
$2\text{Am}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Am}_2(\text{CO}_3)_3 \text{ (am)}$	$33,4 \pm 2,2$
$\text{Am}^{3+} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{AmHCO}_3^{2+}$	$3,1 \pm 0,3$
$\text{Am}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{AmF}^{2+}$	$3,4 \pm 0,4$
$\text{Am}^{3+} + 2\text{F}^- \rightleftharpoons \text{AmF}_2^+$	$5,8 \pm 0,2$
$\text{Am}^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AmCl}^{2+}$	$0,24 \pm 0,35$
$\text{Am}^{3+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AmCl}_2^+$	$-0,81 \pm 0,35$

Es zeigen sich nach dem HSAB-Konzept hohe Komplexbildungskonstanten für die höher geladenen Oxoanionen Sulfat, Phosphat, aber vor allem Carbonat. Letzteres bildet neben Feststoffen im alkalischen Milieu auch lösliche, anionische Americiumspezies. Das einfach geladene Fluoridion ist mit kleinerem Ionenradius gegenüber dem Chlorid bevorzugt.

2.3.4. Americium in der Umwelt und Sorption an Tonmineralen

Kommt es zu einer unterirdischen Freisetzung von Americium in die Umwelt, kann das geochemische Verhalten dieses Aktinids anhand des trivalenten Oxidationszustandes abgeschätzt werden, da dieser unter Umweltbedingungen als einziger vorliegt [36]. Als Folge der Freisetzung kommt es zum Kontakt mit tonhaltigem Barrierematerial wie beispielsweise Bentonit, Diffusion der Americiumionen durch das Wirtsgestein (darauf wird in dieser Arbeit jedoch nicht näher eingegangen), anorganischen und organischen Komplexierungsreaktionen in Lösung sowie Präzipitation im basischen Bereich und Sorptionsprozessen an negativ geladenen Mineraloberflächen. Letztlich kann das Americium bei Erreichen der Biosphäre durch die Aufnahme in Pflanzen in der Nahrungskette angereichert werden. Die Interaktion der Americiumspezies mit Oberflächen der Minerale sind dabei äußerst relevant für die Mobilität und somit Migration und Ausbreitung von Americium im Fernfeld. Dies ist der Grund, warum zahlreiche Sorptionsstudien zu verschiedenen Tonmineralen, die aufgrund ihrer geringen Korngröße meist einen Großteil der in Böden zur Verfügung stehenden spezifischen Oberfläche ausmachen, existieren. Diese wurden an reinen, häufig vorkommenden Mineralen, wie beispielsweise Kaolinit [65–69], Illit [64, 70] und Montmorillonit [69–72], aber auch an natürlich vorkommenden Mischungen heterogener Zusammensetzung wie dem Bentonit [73, 74] oder im Zuge der für die Endlagerstandortsuche verschiedener Länder relevanten Tonen und Tongesteinen, durchgeführt. Es zeigte sich in allen Studien eine starke pH-Abhängigkeit der Sorption. Trotz der geringeren Ladung der Hydrolyseprodukte bei hohem pH-Wert, führte die Umladung positiv geladener Oberflächen bei hohen Hydroxidkonzentrationen zu einer Wechselwirkung mit den Americiumanionen und folglich zu erhöhten Fest-Flüssig-Verteilungskoeffizienten. Schon im neutralen bis leicht basischen Bereich ist die Sorption dabei nahezu quantitativ. Zudem kann eine Änderung der Americium-Speziesverteilung Prozesse wie den Einbau der Kationen in Schichtsilikate durch elektrostatische Wechselwirkungen oder Calcium-Substitution beeinflussen. Durch die Anwesenheit von CO_2 und folglich Carbonat in Lösung kann es aber auch zur Bildung von stabilen, gut löslichen anionischen Carbonatspezies bei höheren pH-Werten kommen, weswegen dort mit steigendem pH-Wert eine geringere Sorption zu verzeichnen ist. Auch Huminstoffe haben Einfluss auf die Sorptionsverhältnisse, so lagern sie sich bevorzugt bei niedrigem pH-Wert an Oberflächen an und stellen durch funktionelle Gruppen, die Sauerstoff beinhalten, anionische Sorptionsplätze zur Verfügung, die eine eigentlich geringe Sorption im sauren pH-Bereich erhöhen können [66]. Im alkalischen Bereich hingegen können sich lösliche Americium-Humat-Spezies bilden, welche die Sorption an der Mineraloberfläche verringern. Durch die Konkurrenz von Americium zu anderen Kationen im Austauschprozess an Oberflächen kann aber auch eine hohe Ionenstärke zu geringerer Sorption führen.

3. Material und Methoden

3.1. Chemikalien und Geräte

Chemikalien, sofern nicht anders angegeben, wurden in der Reinheit *p.a.* verwendet. Destilliertes Wasser wurde mit dem Gerät *Advantage A10 (Elix Reference 5* Vorstufe) der Firma Merck Millipore hergestellt. Die im Labor verwendeten Geräte und ihre Typenbezeichnungen samt zugehörigem Hersteller sind in Tab. 3.1 aufgelistet, Analysengeräte samt ihrer Hersteller in Tab. 3.2.

Tabelle 3.1.: Verwendete Geräte und Typenbezeichnungen samt Hersteller

Geräte	Typenbezeichnung und Hersteller
Trockenschrank	<i>FD 115</i> (Binder)
Muffelofen	<i>Thermicon P</i> (Heraeus)
Phytokammer (Anzucht)	(ThermoTEC)
Phytokammer (Tracerexperimente)	<i>Fitotron SGC120</i> (Weiss)
Mikrowelle	<i>Mars 6</i> (CEM)
Lysimeter	<i>Sonderanfertigung</i> (ecoTech)
Kryomikrotom	<i>CryoStar NX50</i> (ThermoFisher)

Tabelle 3.2.: Zur Analyse verwendete Geräte und ihre Typenbezeichnungen samt Hersteller

Geräte	Typenbezeichnung und Hersteller
Waagen	<i>CPA 225D</i> (Sartorius), <i>PRS 6000-2</i> (KERN)
Eh-/pH-Elektroden	<i>Orion Dualstar</i> mit <i>8102BN</i> und <i>9778BNW</i> (ThermoFisher)
ICP-MS	<i>IcapQ</i> mit <i>ASX520</i> (ThermoFisher)
Gamma-Spektrometer	NaI-Detektor (0,1% Tl-dotiert)
Alpha-Spektrometer	<i>7200 Alpha Analyst</i> (Canberra)

3.2. Bodenmaterial

Es wurden für die durchgeführten Versuche verschiedene gut charakterisierte Referenzböden eingesetzt, die sich in ihren Eigenschaften voneinander unterscheiden und als häufig vorkommende Bodentypen in Deutschland bezeichnet werden können. Drei der vier in Abb. 3.1 dargestellten Referenzböden (01-A, 02-A, 04-A) wurden landwirtschaftlich genutzten Flächen entnommen, bei einem handelt es sich um Grünland (03-G). Homogenisiert und charakterisiert wurden die Böden vom Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie (IME). Da die Chargen verschiedener Probenahmezeitpunkte geringfügige Unterschiede zueinander aufweisen können, wurden die angegebenen Bodendaten im eigenen Labor überprüft. Die Ergebnisse sind in Tab. 3.3 dargestellt.

Tabelle 3.3.: Physikochemische Bodenparameter der Referenzböden (Sand-, Schluff-, und Tonanteil, Boden-pH-Wert, Kationenaustauscherkapazität (KAK) und Anteil an organischem Kohlenstoff, C_{org})

	Sand	Schluff	Ton	pH	KAK	C_{org}
	%	%	%	-	mmol·kg ⁻¹	%
01-A	74,8	20,7	4,5	5,8	39,1	0,98
02-A	6,2	79,3	14,6	6,3	113,6	1,04
03-G	26,8	52,6	20,5	5,9	132,3	4,22
04-A	83,8	10,6	5,6	5,3	45,6	2,93



Abbildung 3.1.: Abbildung der vier ausgewählten Referenzböden 01-A, 02-A, 03-G und 04-A von links nach rechts im lufttrockenen Zustand.

3.3. Sorptionsexperimente

3.3.1. Konzentrationsabhängiges Sorptionsverhalten

Um das konzentrationsabhängige Sorptionsverhalten der Radionuklide an den Referenzböden zu untersuchen, wurden Schüttelversuche durchgeführt. Dazu wurde Boden in 30 mL-Zentrifugenröhrchen eingewogen und mit ^{242}Pu sowie ^{243}Am in CaCl_2 -Lösung (0,01M) versetzt. Als Fest-/Flüssigverhältnis wurde hier 1:10 gewählt (2 g Boden, 20 g Lösung). Es wurden acht unterschiedliche Konzentrationen gewählt, die in Tab. 3.4 aufgeführt sind.

Tabelle 3.4.: Massenanteile und Konzentrationen der Sorptionsversuche

	^{242}Pu		^{243}Am	
	w / ppb	$c / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	w / ppb	$c / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
1	0,5	$2,07\cdot 10^{-9}$	0,07	$2,78\cdot 10^{-10}$
2	1	$4,13\cdot 10^{-9}$	0,14	$5,57\cdot 10^{-10}$
3	2	$8,26\cdot 10^{-9}$	0,27	$1,11\cdot 10^{-9}$
4	5	$2,07\cdot 10^{-8}$	0,68	$2,78\cdot 10^{-9}$
5	10	$4,13\cdot 10^{-8}$	1,35	$5,57\cdot 10^{-9}$
6	15	$6,20\cdot 10^{-8}$	2,03	$8,35\cdot 10^{-9}$
7	20	$8,26\cdot 10^{-8}$	2,70	$1,11\cdot 10^{-8}$
8	25	$1,03\cdot 10^{-7}$	3,38	$1,39\cdot 10^{-8}$

Pro Radionuklid und Boden ergibt sich bei drei Parallelen somit eine Probenanzahl von 24 Proben. Nach Zugabe der aktiven Lösungen wurden die Zentrifugenröhrchen drei Wochen maschinell geschüttelt. Nach diesem Zeitraum wurden die Suspensionen zentrifugiert (10 min, 4500 U/min), der Überstand in eine Spritze aufgezogen und per Spritzenvorsatzfilter (Porengröße $< 0,45 \mu\text{m}$) filtriert. Nach etwaiger Anpassung der Tracerkonzentrationen auf den Messbereich des Massenspektrometers durch Verdünnung konnten die Proben sowie die zur Markierung verwendeten Referenzlösungen analysiert werden.

3.3.2. Sorptionskinetik

Die Untersuchung der zeitlichen Abhängigkeit der Plutoniumsorption wurde mittels einer experimentellen Reihe realisiert, welche ebenfalls 24 Proben beinhaltete (8 Zeitpunkte, 3 Parallelen). Diese wiesen jedoch im Gegensatz zum vorherigen Experiment die gleichen Plutonium-Massenanteile auf (1 ppb), als Masse-zu-Volumen-Verhältnis wurde wiederum

1:10 gewählt. Nach Zugabe der ^{242}Pu -Aktivität wurden die Proben geschüttelt. Zu den Zeitpunkten 1 h, 1 d, 3 d, 7 d, 14 d, 21 d, 28 d und 35 d wurden je drei Parallelen zentrifugiert, der Überstand in einer Spritze aufgezogen, filtriert ($< 0,45 \mu\text{m}$), verdünnt und massenspektrometrisch analysiert.

3.4. Sequentielle Bodenextraktionen

Für die sequentiellen Bodenextraktionen wurden jeweils drei Parallelen der Referenzböden zu einem Gramm eingewogen und in einem Zentrifugenröhrchen (25 mL) mit 10 mL einer ^{242}Pu -Lösung (CaCl_2 0,01M, $c = 4 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) versetzt. Die Zentrifugenröhrchen wurden 7 Tage geschüttelt, zentrifugiert (10 min, 4500 U/min), abdekantiert und mittels Spritzenvorsatzfilter ($< 0,45 \mu\text{m}$) filtriert. Die Bodenproben wurden daraufhin nacheinander mit den ersten drei der in Tab. 3.5 aufgeführten Extraktionsmittel versetzt, für die angegebene Zeit geschüttelt und nach jeder Extraktion mit jeweils 10 mL destilliertem Wasser gewaschen.

Tabelle 3.5.: Verwendete Extraktionsmittel, Konzentrationen, Volumina und zugehörige Schüttelzeiten [75]

Extraktionsmittel	c $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	V mL	t h
NH_4OAc	1	10	2
CH_3COOH	0,11	25	16
$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$	0,1	25	16
HNO_3	3	20	1,5

Die Fraktionen wurden einzeln gesammelt und mit den zugehörigen Waschlösungen vereinigt, dann gewogen und mittels Spritzenvorsatzfilter ($< 0,45 \mu\text{m}$) filtriert. Die Proben wurden mit HNO_3 (2%) verdünnt und massenspektrometrisch auf den ^{242}Pu -Gehalt hin untersucht. Die Lösung des vierten Extraktionsmittels nach Mikrowellenaufschluss (Das Programm findet sich in Kap. 3.8.1) wurde stärker verdünnt als die restlichen Proben und ebenfalls massenspektrometrisch bestimmt. Die Gesamt-Plutoniummenge des Bodens wurde mit Hilfe der Tracerlösung nach der Sorption im Vergleich zu vor der Sorption bestimmt. Die Massenanteile der Extraktionsproben im Verhältnis zum Referenzwert lieferten die im jeweiligen Schritt extrahierten Anteile.

3.5. Migrationsexperimente

Der in Abb. 3.2 dargestellte Säulenaufbau wurde mit den vier verschiedenen Referenzböden gefüllt. Dazu wurde von außen ein Ringmuster von 2 cm Abstand angelegt und der passend zur angestrebten Dichte abgewogene Boden in 2 cm-Schichten eingefüllt und bis zur Markierung komprimiert.

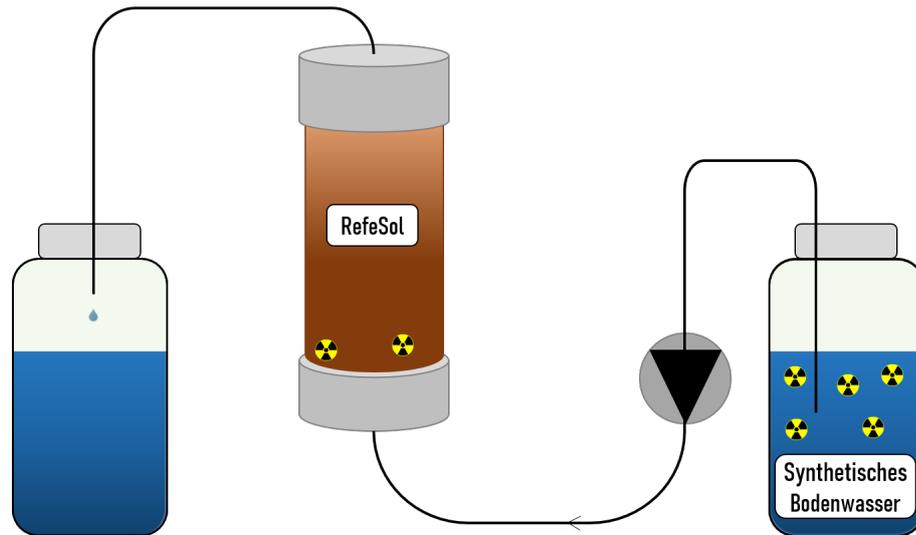


Abbildung 3.2.: Schematischer Aufbau der Säulenexperimente mit getracertem synthetischen Bodenwasser, peristaltischer Pumpe, bodengefüllter Säule und Auffangbehälter für aktives Porenwasser.

Die erste Schicht wurde dabei mit Quarzsand ersetzt, um ein gleichmäßiges Aufsteigen der Lösungen zu realisieren. Um Grenzflächen zwischen den Schichten zu vermeiden, wurde die Oberfläche vor Einfüllen der nächsten Schicht aufgekratzt. Die Dichte der Böden in den Säulen sind in Tab. 3.6 dargestellt.

Tabelle 3.6.: Verwendete Dichten der vier Referenzböden

	01A	02A	03G	04A
Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1,6	1,4	1,2	1,5
Masse pro Schicht / g	67,3	60,5	56,9	63,1

Nach der Befüllung wurden die Säulen an eine peristaltische Pumpe angeschlossen und der Boden mit synthetischem Bodenwasser (SBW) der in Tab. 3.7 dargestellten Zusammensetzung auf der kleinstmöglichen Flussrate ($v = 34 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$) von unten aufgesättigt.

Tabelle 3.7.: Zusammensetzung des synthetischen Bodenwassers (pH = 6,1) [76]

Ion	$c / \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c_m / \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Ca ²⁺	6,86	275,0
Mg ²⁺	1,81	44,0
Na ⁺	6,48	149,0
K ⁺	2,46	96,2
SO ₄ ²⁻	1,81	173,9
Cl ⁻	13,71	486,1
NO ₃ ⁻	8,92	553,1

Nach der Aufsättigung wurde der organikreiche „*First Flush*“ eluiert. Nach einer Woche wurde dann das Medium durch Plutonium-, bzw. Americiumlösungen (Synthetisches Bodenwasser, $V = 400 \text{ mL}$, $A = 6,25 \text{ Bq}\cdot\text{mL}^{-1}$) ersetzt. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Markierungszeitpunkte das gleiche durchgelaufene Porenvolumen aufwiesen, um geringfügige Durchlaufgeschwindigkeitsunterschiede zu kompensieren und eine möglichst gute Vergleichbarkeit unter den Böden herzustellen. Ab diesem Zeitpunkt wurden die Porenwasserproben genommen, um sie später auf ihren Radiotracergehalt zu untersuchen. Nach abgeschlossener Injektion der Radiotracerlösungen wurde das Medium auf synthetisches Bodenwasser zurück gewechselt und dieses für weitere zwei Wochen durch die Säulen gepumpt, um eine Migration der Aktiniden durch den Boden zu ermöglichen. Nach erneutem Ausgleich der Durchlaufgeschwindigkeitsunterschiede wurde das Experiment beendet und die Säulen bei $T = -18^\circ\text{C}$ eingefroren.

Zur Ermittlung der spezifischen Aktivitäten in den verschiedenen Bodenschichten wurden die Säulen später angetaut und unter Zuhilfenahme eines Messers in die in Abb. 3.3 abgebildeten Schichten eingeteilt.

Da aufgrund der hohen Sorptionswerte der beiden Radiotracer eine erhöhte Aktivität im unteren Säulenbereich zu erwarten war, wurde hier die Informationsdichte durch 2-cm-Schichten erhöht. Hin zum oberen Säulenbereich wurden Schichtdicken von 3, bzw. 4 cm gewählt. Die einzelnen Proben wurden getrocknet und homogenisiert. Im Falle der Americiumproben wurden 10 g in eine Polyethylen-Petrischale mit Aktivkohlefilter eingewogen und per NaI-Detektor gammaspektrometrisch vermessen. Hierfür wurde eine Messzeit von einem Tag gewählt. Im Falle der Plutoniumproben wurden in unteren Schichten 1 g, in oberen Schichten 2 g des Bodens eingewogen und wie in Kap. 3.8.1 beschrieben aufgeschlossen, chemisch aufgereinigt, elektrodeponiert und alphaspektrometrisch untersucht.

3.6. Lysimeterexperimente

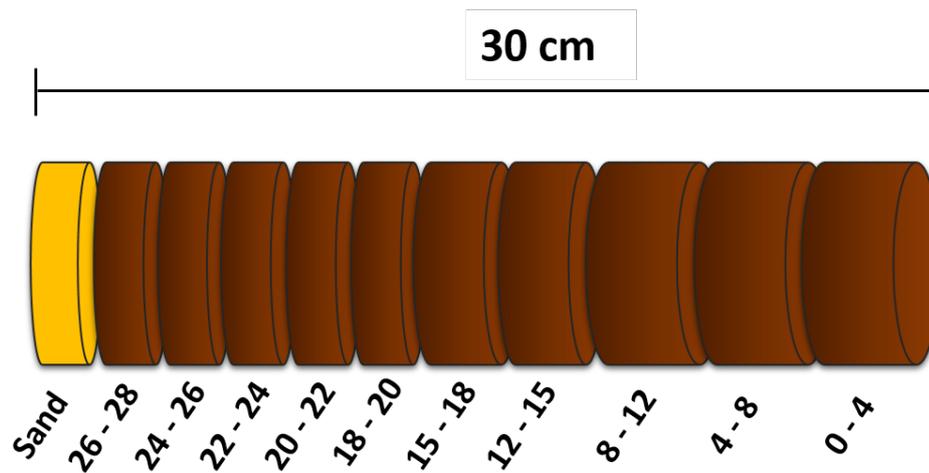


Abbildung 3.3.: Aufteilung der gefrorenen Säulen in die höhenabhängigen Schichtdicken.

3.6. Lysimeterexperimente

Die Lysimeter-Langzeitversuche wurden mit Maßanfertigungen des Herstellers „ecoTech“, Bonn, durchgeführt. Die zylindrischen, leicht durchsichtigen Polyvinylchlorid-Hohlkörper sind etwa 50 cm hoch und haben einen Durchmesser von 30 cm. Sie sind in einen Rahmen eingelassen, um sie mit einer porösen Bodenplatte zu verbinden. In den Seitenwänden wurden vom Hersteller Bohrungen angebracht, um an diesen zunächst abgedichteten Positionen nach der Befüllung und Aufsättigung verschiedene Messsonden installieren zu können. Um eine gleichmäßige Befüllung der Lysimeter gewährleisten zu können, wurde die Feuchtigkeit des Bodens bestimmt und entsprechende Bodenportionen für zwei Zentimeter Schichtdicke abgewogen, sodass eine Dichte von etwa $1,55 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ erreicht wurde. Begonnen wurde aufgrund der Positionierung und des Einbaus der Eh-Referenzelektrode jedoch mit einer Schichtdicke von drei Zentimetern. Der Boden wurde gleichmäßig verteilt und entsprechend der äußeren Höhenmarkierungen mittels eines Plastikstempels verdichtet. Um Grenzflächen zu vermeiden, wurde die Oberfläche aufgeraut, bevor die nächste Bodenschicht eingefüllt wurde. Nach der Befüllung bis zu einer Höhe von 45 cm konnte mit dem Einbau der Sonden begonnen werden. Um sie nicht zu beschädigen und zu starke Bodenverdichtungen zu vermeiden, wurde vor dem Einbau mit etwas kleinerem Durchmesser vorgebohrt, die Sonden eingesetzt und mit Hilfe der Dichtung abgedichtet. Die Sondenbestückung samt zugehöriger Einbaupositionen sind in Tab. 3.8 aufgeführt.

Tabelle 3.8.: Einbaupositionen und Anzahl der im Lysimeterexperiment verwendeten Sondenbestückung

Gerät	Tiefe / cm	Anzahl
Redox-Elektrode 1	3	2
pH-Elektrode 1	3	1
Saugkerze 1	3	1
Tensiometer 1	3	1
Tensiometer 2	13	1
Redox-Elektrode 2	17	2
pH-Elektrode 2	17	1
Saugkerze 2	17	1
Tensiometer 3	23	1
Redox-Elektrode 3	31	2
pH-Elektrode 3	31	1
Saugkerze 3	31	1
Redox-Referenzelektrode	38	1

Nach diesem Schritt konnte mit dem Aufsättigen der Lysimeter begonnen werden, hierzu wurde eine mit synthetischem Bodenwasser gefüllte Mariottische Flasche an den unten am Lysimeterboden befestigten Anschluss gekoppelt, damit unabhängig vom Befüllungsstand der Flasche der Wasserspiegel im Lysimeter eingestellt werden konnte. Die Grundwasserhöhe wurde dabei auf eine Tiefe von 37 cm eingestellt. Aufgrund der Verdunstung an der Lysimeteroberfläche und des kapillaren Aufstiegs des synthetischen Bodenwassers war stets auf eine ausreichende Füllung der Flasche zu achten. Innerhalb der Equilibrationszeit von $t_{eq} = 386$ d wurden die gemessenen Werte wie Saugspannung, pH, Eh und T mit Hilfe eines DataLoggers halbstündlich erfasst und gespeichert. Nach der Equilibrationszeit konnten die Lysimeter getracert werden. Dafür wurden Lösungen synthetischen Bodenwassers (200 mL) mit ^{238}Pu (125 kBq) und ^{243}Am (125 kBq) versetzt und in je einen Scheidetrichter gegeben, der mit Hilfe eines Bypass-Ventils und Teflonschlauch an den Lysimeter-Zulauf gekoppelt wurde. Durch eine im Vergleich zur Wasseroberfläche erhöhte Position des Scheidetrichters konnte die Lösung innerhalb eines Tages mit zweimaligem Nachspülen mit SBW injiziert werden. Nach einer Zeit von $t = 167$ d ab Zeitpunkt des Tracerns sowie einer Gesamtlaufzeit von $t_{ges} = 553$ d wurde aus jedem Lysimeter mittels einer Probenahme-Apparatur ein Bohrkern als Tiefenprofil entnommen. Die Apparatur bestand aus zwei ineinander liegenden Kunststoffrohren, die mit einem Hammer und passender

3.6. Lysimeterexperimente

Manschette langsam in das Lysimeter geschlagen wurden. Der Bohrkern wurde zusammen mit dem Innenrohr entnommen und das Außenrohr im Lysimeter belassen. Mittels eines Spezialdichtstopfens wurde es oberhalb des Wasserspiegels luftdicht verschlossen, um eine Erhöhung des Redox-Potenziales innerhalb des Grundwassers durch eintretenden Luft-sauerstoff auszuschließen und die ungestörte Funktion des Lysimeters für nachfolgende Arbeiten zu gewährleisten.

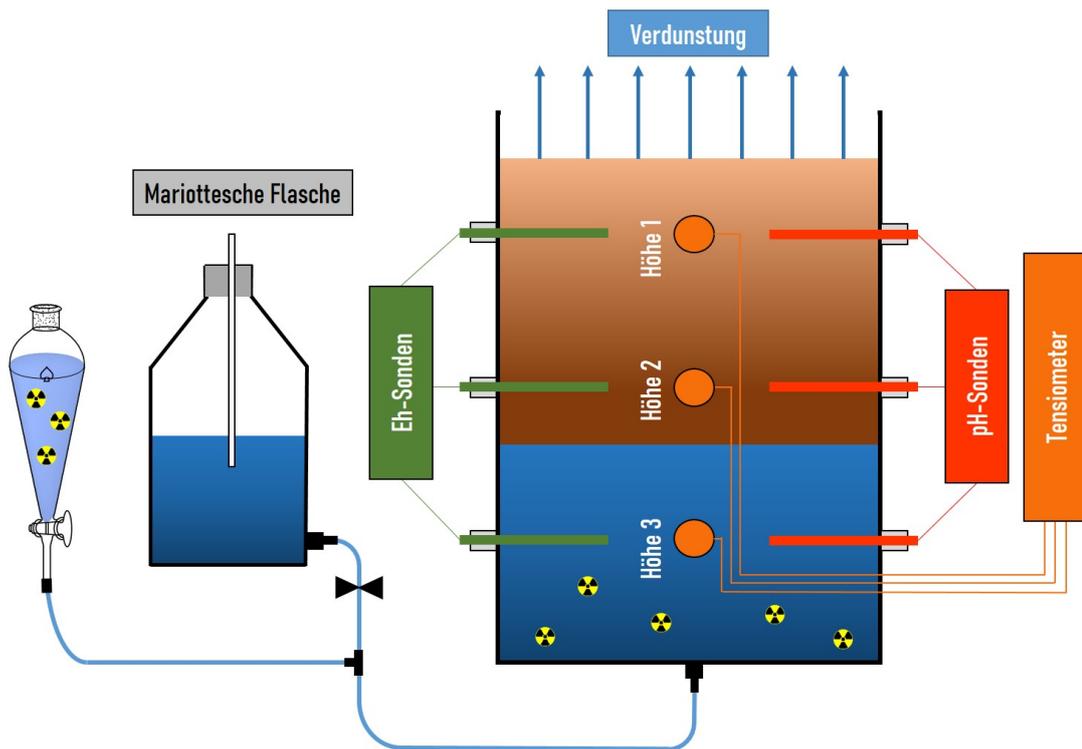


Abbildung 3.4.: Aufbau des Lysimeter-Experimentes und Sondenbestückung.

Der Bohrkern von 40 cm Länge wurde zusammen mit dem Rohr in zehn gleich große Stücke gesägt, die nach chemischer Aufreinigung und Elektrodeposition wie in Kap. 3.8.1 beschrieben, alphaspektrometrisch auf ihren Radionuklidgehalt hin untersucht (^{238}Pu) oder gammaspektrometrisch gemessen wurden (^{243}Am).

3.7. Pflanzenexperimente

3.7.1. Verwendete Pflanzen und deren Aufzucht

Kartoffel (*Solanum Tuberosum*)

Die Kartoffelpflanze (*Solanum Tuberosum*) ist als Vertreterin der Nachtschattengewächse für Menschen leicht giftig, jedoch dienen ihre Knollen in gekochter Form als Kohlenhydratlieferanten. Für die Topfexperimente wurde die festkochende Sorte „*Allians*“ des Saatgutherstellers „*Europlant*“ gewählt. Zur Keimung wurden die Pflanzkartoffeln in ein Sandbett gelegt und über längeren Zeitraum feucht gehalten. Nachdem die Keim- und Wurzelbildung erfolgte, konnten die Kartoffeln in mit angefeuchtetem Boden befüllte 3L-Polypropylen-Pflanztöpfe gepflanzt werden. Eine gleichmäßige Beleuchtung wurde mittels verschiedener Lampen, 4x „*Master HPI-T Plus 250W*“ (Hersteller *Philips*, Halogen-Metall dampflampe) und 1x „*Master GreenPower CG T 400W*“ (Hersteller *Philips*, Hochdruck-Natriumdampflampe) realisiert. Zusätzlich wurden die verschiedenen Pflanztöpfe regelmäßig im sogenannten Rösselsprung, einem speziellen Rotationsmuster rotiert, sodass Standortunterschiede dadurch minimiert werden konnten. Als Tag-/Nacht rhythmus wurde 16 h/8 h gewählt, wobei die Temperaturen tagsüber 18°C, nachts 12°C betragen. Die relative Luftfeuchtigkeit war auf 55-60% eingestellt. Gegossen wurde nach haptischer Kontrolle der Bodenoberfläche mit Leitungswasser, sowie nach Bedarf mit HOAGLAND-Medium (siehe Tab. A.1). Nach für alle Böden vergleichbarer Zeit wurden geeignete Pflanzen selektiert und zur weiteren Verwendung in den Kontrollbereich transferiert. Im Kontrollbereich wurden geringfügig höhere Temperaturen von 22°C tagsüber und 18°C in der Nacht bei gleichem Tag-/Nacht-Rhythmus gewählt.

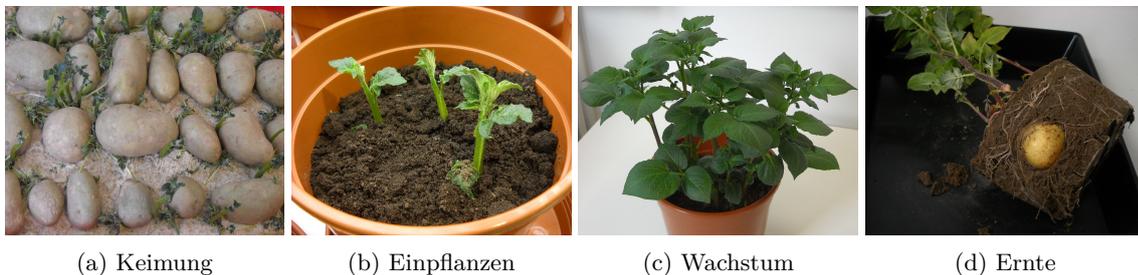


Abbildung 3.5.: Verschiedene Kultivierungsschritte (Keimung im Sandbett, Einpflanzen, Wachstum und Ernte) der Kartoffelpflanze.

3.7. Pflanzenexperimente

Karotte (*Daucus Carota*)

Die Karotte (*Daucus Carota*) gehört zur Familie der Doldenblütler und ist eine zweijährige krautige Pflanze, welche verdickte stärkehaltige, zum Verzehr geeignete Pfahlwurzeln ausbildet. Die gewählte Sorte „*Adelaide*“ bildet zwar nur kleine Pfahlwurzeln, wurde jedoch für den Anbau in platzsparenden Balkonkästen gezüchtet und eignet sich deswegen auch für die Kultivierung im kleinen Pflanztopf. Die Aussaat erfolgte in 3L-Polypropylen-Pflanztöpfen, die mit angefeuchtetem Boden befüllt waren. Der Tag-Nacht-Rhythmus beinhaltete 16 h Tag bei 22°C, 8 h Nacht bei 18°C und jeweils eine relative Luftfeuchtigkeit von 55-60%. Die Beleuchtung erfolgte ähnlich zu den Kartoffelpflanzen, auch hier wurde regelmäßig im Rösselsprung rotiert, um gut vergleichbare Beleuchtungsbedingungen für die verschiedenen Töpfe herzustellen. Gegossen wurde regelmäßig mit Leitungswasser sowie nach Bedarf mit HOAGLAND-Medium.



Abbildung 3.6.: Anfängliches Wachstum (a), Ausgebildetes Blattwerk (b), Wurzelballen (c) und geerntete Pfahlwurzeln (d) der Karottenpflanze.

Nach etwa einer Woche Wässerung erschienen die ersten Keimblätter an der Oberfläche. Mit dem Erscheinen der ersten Laubblätter wurden die Karotten auf eine Anzahl von 12-15 Keimlingen pro Topf reduziert, um ein konkurrenzfreies Wachstum zu ermöglichen. Die Karotten wurden dann nach einer Zeit von etwa 11 Wochen in den Kontrollbereich überführt und mit der unten beschriebenen Methode getracert. Die Gesamtkultivierungsdauer betrug etwa 16 Wochen.

Erbse (*Pisum Sativum*)

Die Markerbse (*Pisum Sativum Sativum*) ist eine Gemüsepflanze aus der Familie der Hülsenfrüchtler. Nach der Blüte entwickeln die Erbsenpflanzen eine Vielzahl an Schoten, die die grünen, zuckerhaltigen, zum Verzehr geeigneten Erbsenfrüchte enthalten. Die für die Pflanzenexperimente gewählte Sorte „Boogie“ zeichnet sich durch im Vergleich zu anderen Sorten reduziertes Laub aus, sowie durch die vermehrte Ausbildung von Ranken, durch die sie im Vergleich zu anderen Sorten etwas besser in der Lage ist, sich selbst zu stützen. Nach der Keimung der Erbsen wurden diese in 3L-Prolypropylen-Pflanztöpfe gepflanzt und regelmäßig gewässert.

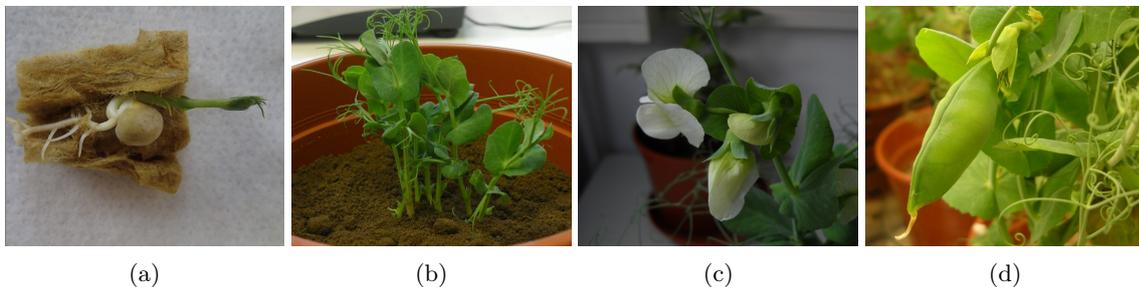


Abbildung 3.7.: Keimung (a), anfängliches Wachstum (b), Blütenstand (c) und Schote (d) der Erbsenpflanze.

Trotz guter Rankverzweigungseigenschaften der gewählten Erbsensorte musste zur Stabilisierung der Ranken ein Stab in der Mitte des Topfes aufgestellt werden. Beleuchtung erfolgte mit oben genannten Lampen, es war wie bei den anderen Pflanzen auf ausreichende Beleuchtungshomogenität durch Rotation im Rösselsprung zu achten. Nach Transport in die Phytokammer des Kontrollbereichs wurden die Ranken mit Hilfe eines Gummibandes um die zentral positionierte Berankungshilfe gebunden, um Verrankungen mit den anderen Erbsenpflanzen zu vermeiden. Danach wurde nach unten beschriebener Methode mit dem Tracern der Pflanzen fortgefahren.

3.7. Pflanzenexperimente

Weizen (*Triticum Aestivum* L.)

Zur Durchführung der Pflanzenversuche wurde als Getreide der Wechselweizen „Lennox“ (*Strube Research GmbH*) gewählt. Als Wechselweizen benötigt er keinen starken Vernalisationsreiz (Einleitung des Blütenstoffwechsels durch längere Kälteperiode), sondern kann durch Änderung des Tag-/Nachtrhythmus und geringfügige Absenkung der Temperatur zur Blüte gebracht werden. Auch ist seine Kurzstrohhigkeit und somit geringe Wuchshöhe, sowie die hohe Standfestigkeit unter Laborbedingungen von Vorteil. Nach der Aussaat der Samen wurden diese abgedeckt und feucht gehalten, die Keimung erfolgte tagsüber bei 20°C und nachts bei 14°C. Beim Keimdurchbruch durch die Bodenoberfläche wurde die Temperatur zur Bestockung der Pflanzen weiter abgesenkt auf 14°C/10°C.



Abbildung 3.8.: Anfängliches Wachstum (a), Strohbildung vor Vernalisation (b), Ähren (c) und Wurzelballen (d) des Weizens.

Nachdem die Halme zum Teil ausgebildet waren, wurde begonnen mittels Ventilator gelegentlich zu bewindeln, um die Pflanzen zu stabilisieren. Ab diesem Zeitpunkt musste auf eine homogene Ausleuchtung und folglich auf regelmäßige Rotation der Pflanztöpfe geachtet werden. Hatten die Weizenpflanzen eine ausreichende Größe erreicht, wurde die Temperatur wieder auf 18°C/14°C erhöht. Geeignete Pflanzen wurden dann nach Konformität selektiert und zur Tracerzugabe in den Kontrollbereich gebracht.

3.7.2. Tracerzugabe und Ernte

Nach dem Transfer der Pflanzen in den Kontrollbereich und vor der Tracerzugabe wurden Glas-Kristallisierschalen ($d = 25$ cm) mit einer Schicht aus Quarzsand ($h = 2$ cm) befüllt. Die Lösungen der Radionuklide wurden in CaCl_2 (0,01M) angesetzt. Im Falle von ^{238}Pu wurde eine Aktivität von $A = 7,5$ kBq pro Topf in 200 mL Lösung gewählt, im Falle von ^{243}Am eine Aktivität von $A = 20$ kBq pro Topf in 200 mL. Die Lösungen wurden in das jeweilige Sandbett gegeben, die Oberfläche glatt gerüttelt und der Pflanztopf mittig platziert, sodass die Radiotracer durch kapillaren Aufstieg in den Boden gelangen konnten. Die Kontrollpflanzen wurden nach gleichem Verfahren mit inaktiver CaCl_2 -Lsg. versetzt. Während der Wachstumszeit wurden die Pflanzen regelmäßig mit Leitungswasser gewässert, nach Bedarf Nährstoffe mittels der in Tab. A.1 beschriebenen HOAGLAND-Nährlösung zugegeben.

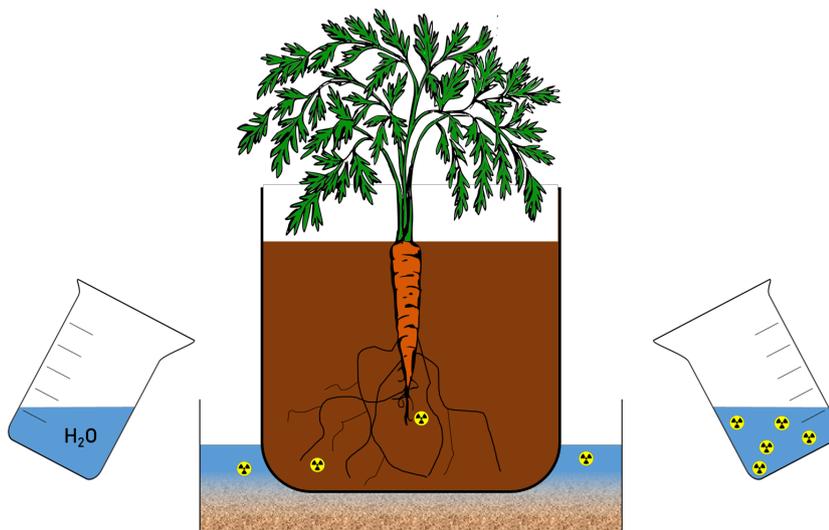


Abbildung 3.9.: Schematischer Aufbau der Pflanzenexperimente.

Nach Ablauf der Wachstumszeit wurden die Pflanzen geerntet und in ihre Kompartimente (Blätter, essbarer Anteil, Wurzeln) aufgeteilt. Im Falle der Weizenkörner wurde der ummantelnde Spelz verworfen, im Falle der Erbsenfrüchte wurden die Außenhülsen den Blattproben hinzugefügt. Nach Aussortieren der ungenießbaren Mutterkartoffel wurden Bodenreste und Mutterkartoffelwasser von den Kartoffeln entfernt, auch die Karotten wurden durch Waschen von Bodenrückständen befreit. Die Wurzelproben wurden gesiebt (< 2 mm), um mögliche Bodenreste zu entfernen. Nach Homogenisierung des Bodens durch den Siebvorgang konnten die Bodenproben entnommen werden. Die Proben wurden, wie in Kap. 3.8.1 beschrieben, auf ihren Radionuklidgehalt hin untersucht.

3.8. Analysemethoden

3.8.1. Alphaspektrometrie

Die Bestimmung der massenbezogenen Aktivitäten der Plutoniumproben erfolgte mit Hilfe der Technik der Alphaspektrometrie. Bei einem α -Zerfall wird ein ^4He -Kern mit einer für das Nuklid charakteristischen und diskreten Energie von bis zu einigen MeV emittiert. Aufgrund der starken Wechselwirkung von α -Teilchen mit Materie können Zerfälle energieaufgelöst in einem Halbleiterdetektor nachgewiesen werden. Aufgrund der geringen Reichweite von α -Teilchen (in Luft einige cm) wird die Messkammer evakuiert. Das Präparat sollte für eine hohe Zähleffizienz zwar möglichst nah an dem Detektor positioniert werden, zu nah an dem Detektor positionierte Präparate führen jedoch zur Peakverbreiterung, weswegen ein angemessener Abstand zu wählen ist. α -Präparate bedürfen jedoch einer aufwändigen Probenvorbereitung, da es verschiedene Anforderungen an ein α -Präparat gibt. Es sollte lediglich ein zu messendes Element enthalten, da die α -Energien zwar charakteristisch für verschiedene Nuklide sind, es bei einer Vielzahl an α -Strahlern jedoch zu Peaküberlappungen kommen kann. Des Weiteren kommt es bei Präparaten, die eine gewisse Dicke aufweisen, zum Phänomen der Eigenabsorption. Durch die geringe Reichweite von α -Strahlung in Materie würden Heliumkerne aus tieferen Schichten des Präparates bereits abgebremst, das Spektrum zu niedrigeren Energien verschoben und die Zähleffizienz verringert. Diese beiden Umstände erfordern eine Matrixabtrennung sowie chemische Separation von anderen Elementen.

Realisiert werden kann dies für Plutonium durch die Festphasenextraktion mit Hilfe von TEVA-Säulen (*Tetra Valent Actinides*) der Firma *Triskem*. Die Säule ist mit einem Harz gefüllt, welches oberflächenfunktionalisiert wurde. Diese funktionellen Gruppen (quaternäre aliphatische Amine) treten mit den Plutoniumionen in Form von Komplexbildung in Wechselwirkung. Dafür muss die Oxidationsstufe des Plutoniums auf +IV eingestellt werden. Das Säulenmaterial weist in Abhängigkeit vom Lösungsmittel unterschiedlich große Kapazitätsfaktoren für verschiedene Elemente auf, sodass durch eine geschickte Wahl der Lösungsmittel störende Interferenzen ausgewaschen werden können. Auch hier beeinflussen die Ionen des Laufmittels die Stabilität der gebildeten Amin-Plutonium-Komplexe. Pu(IV) hat dabei die Eigenschaft, sowohl im Nitrat- als auch im Chloridsystem stabilere Komplexe zu bilden als andere Aktinide. Dementsprechend wird die hohe Retention von Pu im Lösungsmittel HNO_3 (3M) genutzt, um andere tetravalente Aktinide zu entfernen. Das Lösungsmittel HCl (9M) ist gut geeignet, um Thoriumreste zu entfernen, ohne die Retention des Plutoniums zu beeinträchtigen (vgl. Abb. 3.10).

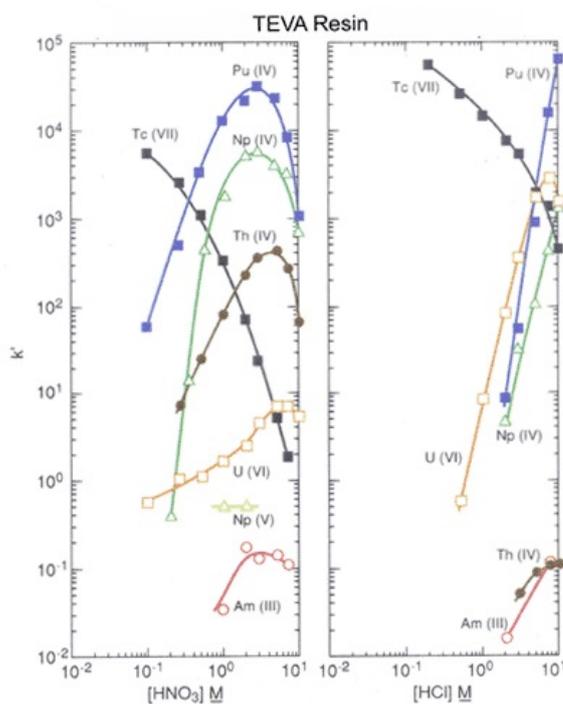


Abbildung 3.10.: Säure- und konzentrationsabhängige Kapazitätsfaktoren der TEVA-Trennsäulen [78].

Die Anforderung an das Messpräparat, möglichst dünn beschaffen zu sein, kann nach der chemischen Separation durch die Technik der Elektrodeposition erfüllt werden. Dabei wird das Plutonium durch Anlegen einer festgelegten Spannung an eine Platinelektrode und ein Edelstahlplättchen als Plutoniumhydroxid sehr gleichmäßig aus der Lösung auf dem Edelstahlplättchen abgeschieden. Diese Schicht ist meist so dünn, dass gute Ergebnisse in der α -Messung erzielt werden können. Starkes Erhitzen führt zur Umwandlung der Plutoniumhydroxide in wesentlich stabilere Plutoniumoxide. Die Messung erfolgt dann im Vakuum unter Zuhilfenahme eines Dünnschicht-Halbleiterdetektors, der in der Lage ist, Zerfallsereignissen ihre Alphaenergien zuzuweisen. Aus der Vielzahl von Ereignissen lässt sich dann das Alphaspektrum abbilden.

Die praktische Durchführung der oben beschriebenen Techniken wird im Folgenden beschrieben. Die Pflanzenproben aus den Gefäßversuchen wurden in Porzellanschalen gefüllt und im Trockenschrank getrocknet (12 h, 105°C) und anschließend gewogen, um die Referenztrochmassen zu ermitteln. Die organische Matrix der Proben konnte entfernt werden, indem die Pflanzenproben mittels eines individuellen Heizprogramms im Muffelofen verascht wurden (350°C - 0,5 h, 400°C - 8 h, 600°C - 8 h). Um einen Einbau des zu analysierenden Plutoniums in der Silikatmatrix der Bodenproben zu verhindern, wurde dieser Schritt lediglich mit den Pflanzenkompartimenten durchgeführt.

3.8. Analysemethoden

Nach der Veraschung wurden die Proben in HNO_3 (15 mL, 3M) gelöst, der Ausbeutetracer zugefügt (^{242}Pu in HNO_3 2%, $A = 1040 \text{ mBq}\cdot\text{mL}^{-1}$, Blatt sowie essbarer Anteil und Kontrollproben: 100 μL , Wurzeln und Boden: 500 μL) und mit den Proben ein Mikrowellenaufschluss (45 min, 160°C) durchgeführt. Die aufgeschlossenen Proben wurden in ein Becherglas überführt und die Gefäße dreimal mit HNO_3 (5 mL, 3M) gespült, die Lösung danach zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in HNO_3 (10 mL, 3M) aufgenommen und mit Fe(II)-Amidosulfonat-Lsg. (2 mL, $c = 0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) versetzt, um die verschiedenen vorliegenden Pu-Ionen zu Pu(III) zu reduzieren. Nach einer Wartezeit von zwei Minuten wurden 0,5 mL einer NaNO_2 -Lsg. ($c = 3,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) zugegeben, das Plutonium so kontrolliert zu Pu(IV) oxidiert. Um entstandene Stickoxide effektiv aus der Lösung zu entfernen, wurden die Proben im Wasserbad erhitzt (20 min, 90°C). Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurden die Proben über einen Blaubandfilter filtriert ($< 2 \mu\text{m}$) und das Becherglas zweimal mit HNO_3 (2,5 mL, 3M) ausgespült. Im Anschluss wurde die chemische Trennung des Plutoniums mittels Festphasenextraktion durchgeführt. Dazu wurde eine Vakuumbox mit TEVA-Säulen (TRISKEM, 2 mL Kartuschen) sowie 25 mL-Spritzenkörpern bestückt. Die Säule wurde mit dem Laufmittel HNO_3 (15 mL, 3M, Tropfgeschwindigkeit $v = 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) equilibriert, daraufhin die Säule mit der Probenlösung beladen ($v = 0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Die Bechergläser wurden wiederum je zweimal mit HNO_3 (2,5 mL, 3M, $v = 0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) gespült. Um Uran- und Thoriumreste aus der Säule zu entfernen, wurde HCl (5 mL, 9M, $v = 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) verwendet, danach die Bechergläser in der Vakuumbox ausgetauscht und das Plutonium durch Reduktion auf Pu(III) mittels Hydroxylamin (10 mL, 0,1% in H_2O) eluiert. Die Proben wurden zur Trockne eingedampft, in Elektrodepositionslösung (10 mL) aufgenommen und milde erhitzt. Die Lösung wurde in eine Elektrolysezelle gegeben, die Bechergläser je zweimal mit Elektrodepositions-Lsg (2,5 mL) gespült und die Proben elektrolysiert (2 h, $I = 950 \text{ mA}$). Eine Minute vor Abschalten der Apparatur wurde NH_3 (1 mL, konz.) zugegeben, um ein Auflösen des deponierten Plutonium-Hydroxides an der Kathode zu verhindern. Die Lösung wurde verworfen und das verwendete Edelstahlplättchen mit NH_3 (3 mL), Ethanol und Aceton gewaschen, danach auf einer Heizplatte das Pu-Hydroxid in das wesentlich inertere Pu-Oxid überführt (30 min, 300°C). Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wurden die gebrannten Alphapräparate in die Vakuumkammer des Alpha-Spektrometers platziert und nach Anpassung der Messzeit auf Probenart und ggf. unterschiedliche chemische Ausbeute die Alpha-Spektren gemessen. Die Bestimmung der Messunsicherheiten der Plutoniumaktivitäten dieses Verfahrens wurden gemäß der „*Guide to the expression of uncertainty in measurements*“ [79] durchgeführt, die Berechnung der Erkennungs- und Nachweisgrenzen gemäß DIN ISO 11929 [80, 81].

3.8.2. Gammaskopie

Die Bestimmung der massenbezogenen Aktivitäten der Americiumproben erfolgte mittels Gammaskopie unter Zuhilfenahme eines NaI-Szintillationsdetektors. Dieser besteht aus einem großen, 0,1%-Tl-dotierten NaI-Kristall, in dem die Gammastrahlung des ^{243}Am wechselwirken kann. Als Folge von Elektronenanregung durch Gammaphotonen kommt es zur Elektronenrelaxation durch Stöße mit dem Szintillatormaterial und zur Emission von Photonen diskreter Energie. Diese werden im Photomultiplier vervielfacht und können mittels eines Pulshöhenanalysators einer Gammaenergie zugeordnet werden. Durch eine Vielzahl von Ereignissen entsteht daraus ein Gammaskopie. Abb. 3.11 zeigt schematisch die Funktionsweise eines Szintillationsdetektors.

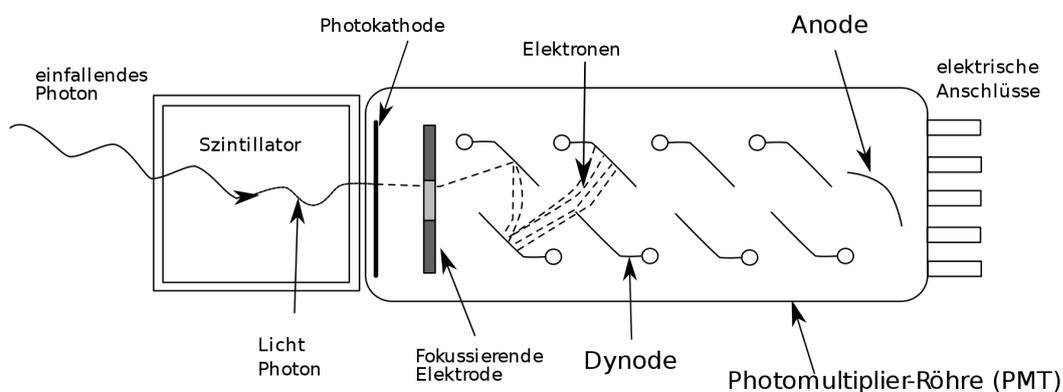


Abbildung 3.11.: Schematischer Aufbau eines Szintillationsdetektors aus Szintillationsmaterial (NaI) und Photomultiplier [82].

Die nach dem Ernten in die Kompartimente aufgeteilten Americium-Pflanzenproben wurden analog zu Plutonium getrocknet, gewogen, verascht und ohne Ausbeutetracer in der Mikrowelle aufgeschlossen, da in Vorversuchen eine quantitative Überführung der Americium-Aktivität aus dem Aufschluss in die Messung nachgewiesen werden konnte. Danach wurden die Proben über einen Blaubandfilter ($< 2 \mu\text{m}$) in Bechergläser filtriert, auf wenig Milliliter eingedampft und schließlich mit zweimaligem Waschen (2,5 mL HNO_3 , 3M) in Polyethylen-Petrischalen mit Aktivkohlefilter überführt. Nach Trocknung im Luftstrom des Abzuges wurden die Deckel mittels Klebstoff verschlossen und die Proben im NaI-Detektor gemessen. Auch hier wurde die Messzeit an gemessene Aktivität sowie statistische Kriterien angepasst. Die Berechnung der Messunsicherheiten, sowie Nachweis- und Erkennungsgrenzen erfolgte gemäß DIN ISO 11929 [80, 83].

3.8. Analysemethoden

3.8.3. Massenspektrometrie

Im Falle der Sorptionsexperimente von ^{242}Pu und ^{243}Am kamen auch massenspektrometrische Messungen zum Einsatz. Bei dieser Technik können geladene Teilchen anhand ihres Masse- zu Ladungs-Verhältnis m/z voneinander unterschieden werden. Dafür wird die mit HNO_3 (2%) verdünnte Probelösung in das Gerät angesaugt und mit Hilfe eines induktiv gekoppelten Argon-Plasmas bei Leistungen um 1,5 kW durch Stöße mit den Argonionen atomisiert und ionisiert. Die Ionen werden durch das Vakuum im Inneren des Gerätes angesaugt und zusätzlich durch eine angelegte Spannung beschleunigt. Um die Teilchen nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis zu unterscheiden, kommt der Massenanalysator des Quadrupols zum Einsatz. Dieser besteht aus vier gegenüberliegenden Metallstäben, an denen Spannungen, wie in Abb. 3.12 abgebildet, angelegt werden. Dadurch werden die geladenen Teilchen auf spiralförmige Trajektorien gelenkt.

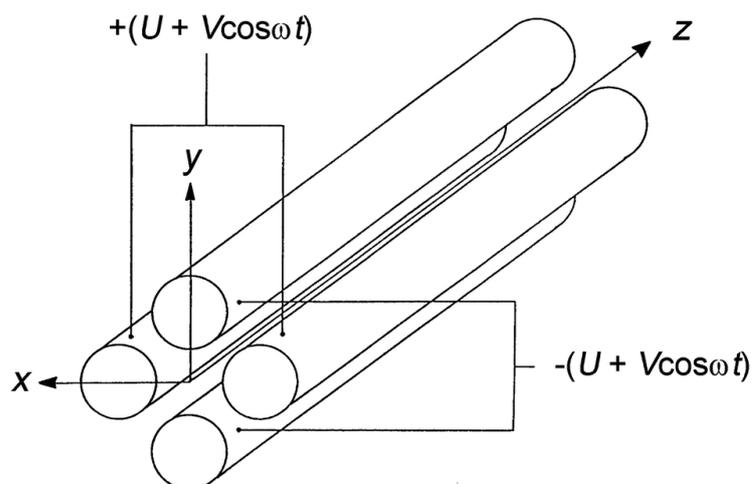


Abbildung 3.12.: Schematischer Aufbau eines Quadrupol-Massenanalysators [84].

Durch die Auswahl der Spannungsparameter gelangen nur Teilchen mit passendem m/z zum nachgeschalteten Detektor (resonante Ionen), der einen von der Teilchenzahl abhängigen Strom misst. Die nicht resonanten Ionen verlassen den Analysator oder werden an den Metallstäben entladen, gelangen also nicht in den Detektor. Das Scannen durch die Parameter, die den Nominalmassen der gewünschten Analyten entsprechen, gibt durch die Kalibration mit Standardlösungen unterschiedlicher Konzentrationen Aufschluss über die Analytkonzentration in der Probelösung.

3.9. Pu-Speziationsmodellierung mittels *PHREEQC*

Die Speziationsmodellierung wurde vom TransLARA-Projektpartner der Universität Bremen, DR. V. HORMANN, auf Grundlage des von ihm entwickelten und um Americium und Plutonium erweiterten *UNiSeCsII*-Modells durchgeführt. Zur Berechnung wurde dabei die Software *PHREEQC* verwendet. Zusätzlich zu Interaktionen in der Lösung können durch das Modell Interaktionen der Plutoniumspezies mit organischer Materie sowie Oberflächen von Tonmineralen modelliert werden.

Die Grundlage für die Modellierungen bildeten die aus den Lysimeterexperimenten stammenden Daten wie Bodendichte, Porenvolumen, pH-Wert, die Konzentration gelösten organischen Kohlenstoffs, die Radionuklidkonzentration sowie die Zusammensetzung der zum Tracern verwendeten Lösung synthetischen Bodenwassers. Aus den Redoxpotenzialen einer Lysimetertiefe wurde ein Mittelwert berechnet. Schließlich wurden die aufgezählten Parameter in eine validierte und auf Plutonium und Americium angepasste thermodynamische Datenbank mit wichtigen Komplexbildungskonstanten und Reaktionsenthalpien eingespeist. Durch diese konnten somit das tiefenabhängige Verhalten der Radionuklide in der Lysimeterumgebung modelliert werden.

Für die Modellierung der Speziationen in der untersten Lysimeterschicht wurde die Zusammensetzung des Porenwassers gemäß der synthetischen Bodenlösung angenommen, für die mittlere und obere Schicht eine Durchschnittsbodenlösung für gedüngte Böden [7], da davon auszugehen ist, dass sich im Laufe des Transportes durch das Lysimeter die Zusammensetzung des Porenwassers von dem eingesetzten synthetischen Bodenwasser hin zu einer phosphatreicheren Bodenlösung ändert. In der Modellierung wurden die Festphasen Illit als Stellvertreter der Tonminerale, hydrierte Aluminium- und Eisenoxide sowie gelöste organische Substanz (diese konnte aus programmtechnischen Gründen nur als Feststoff definiert werden) als Festphasen angenommen. Zusätzlich wurde die Plutonium- und Americiumspeziation in Lösung berechnet [85]. Die Modellierungsparameter befinden sich in tabellarischer Form im Anhang.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Sorptionsexperimente

4.1.1. Konzentrationsabhängige Sorption

Plutonium

Die aus den Schüttelversuchen berechneten, konzentrationsabhängigen Fest-Flüssig Verteilungskoeffizienten K_d von ^{242}Pu samt Standardabweichung der drei Parallelproben sind in Abb. 4.1 logarithmisch aufgetragen, die zugehörigen Zahlenwerte finden sich in Tab. 4.1.

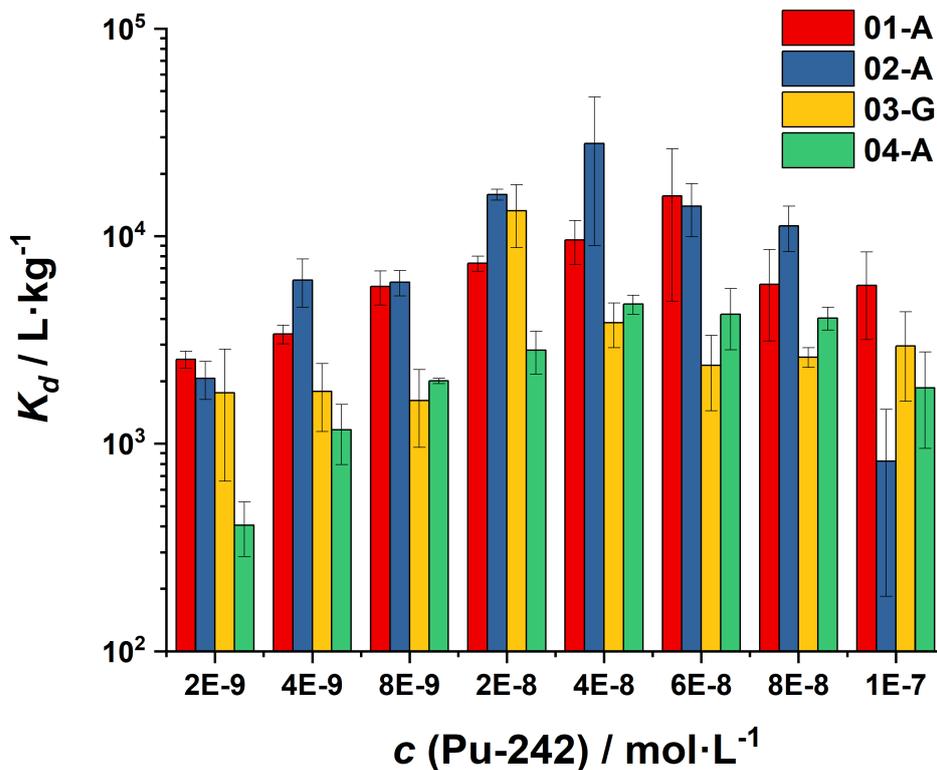


Abbildung 4.1.: Konzentrations- und bodenabhängige Fest-Flüssig-Verteilungskoeffizienten K_d von ^{242}Pu im Vergleich.

Die Ergebnisse umfassen einen Bereich zwischen dem niedrigsten berechneten Verteilungskoeffizienten $K_d = 404 \pm 118 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ (04-A) bis zum höchsten $K_d = 27918 \pm 18909 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ (02-A). RefeSol 01-A verzeichnet zunächst einen steigenden Verlauf des K_d mit steigender Konzentration bis hin zu den Konzentrationsstufen 4 bis 8, deren Werte sich auf-

4.1. Sorptionsexperimente

grund der hohen Standardabweichungen untereinander nicht signifikant unterscheiden (Maximum: $K_d = 15599 \pm 10735 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$). Im RefeSol 02-A fällt auf, dass die K_d -Werte in vielen gemessenen Konzentrationsstufen die höchsten im Vergleich sind (2 bis 5, 7). Der Verlauf ist hier ebenfalls steigend bei steigender Konzentration bis zum Maximalwert der Schüttel-Experimente bei $c = 4 \cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. In den letzten drei Konzentrationen fällt der K_d -Wert ab, bis er bei $c = 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ den für diese Konzentration im Vergleich niedrigsten Wert aufweist. Die K_d -Werte von RefeSol 03-G weisen bis zur Konzentration von $c = 8 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ keine signifikanten Unterschiede untereinander auf, es folgt das Maximum mit $K_d = 13230 \pm 4439 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$. Die darauf folgenden Werte zeigen wiederum keinerlei signifikanten Unterschiede untereinander. In den Schüttelexperimenten mit RefeSol 04-A zeigen sich bis $c = 8 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ die im Vergleich niedrigsten Werte mit $K_d = 404 \pm 118 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ und $K_d = 1170 \pm 375 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$, bis zum Maximum von $K_d = 4700 \pm 490 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ bei $c = 4 \cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ kann ein steigender Trend für diesen Boden beobachtet werden. Die Proben der Konzentrationsstufen 5 bis 7 zeigen keine signifikanten Unterschiede für RefeSol 04-A in der Sorption, lediglich der K_d -Wert für $c = 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ wird mit $K_d = 1860 \pm 906 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ wieder unterhalb vorheriger Proben gemessen.

Tabelle 4.1.: Konzentrations- und bodenabhängige Fest-Flüssig-Verteilungskoeffizienten K_d und zugehörige Standardabweichung SD der drei Parallelen von ^{242}Pu im Vergleich

c	01-A		02-A		03-G		04-A	
	K_d	SD	K_d	SD	K_d	SD	K_d	SD
$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$		$\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$		$\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$		$\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$	
$2 \cdot 10^{-9}$	2550	242	2060	429	1755	1096	404	118
$4 \cdot 10^{-9}$	3370	347	6149	1596	1790	643	1170	375
$8 \cdot 10^{-9}$	5725	1081	5990	844	1610	656	2000	57
$2 \cdot 10^{-8}$	7390	612	15900	951	13230	4439	2020	659
$4 \cdot 10^{-8}$	9575	2292	27918	18909	3830	927	4700	490
$6 \cdot 10^{-8}$	15599	10735	13920	3990	2380	937	4208	1375
$8 \cdot 10^{-8}$	5865	2748	11190	2763	2610	288	4030	505
$1 \cdot 10^{-7}$	5784	2618	822	638	2958	1359	1860	906

Diskussion der konzentrationsabhängigen Plutonium-Schüttelversuche

Im Falle der Plutonium-Batch-Experimente kann gesagt werden, dass es weder abhängig von der eingesetzten Konzentration noch vom betrachteten Boden Zweifel daran gibt, dass der größte Anteil des Plutoniums sorbiert vorliegt. Zur Erklärung der Trends kommen viele Effekte in Frage. Neben der teils sehr hohen Streuung der drei Parallelproben einer Konzentration und der daraus resultierenden hohen Standardabweichung stellt bei der Interpretation der Datenpunkte auch der pH-Wert des experimentellen Aufbaus, der bei der Tracerzugabe nicht ermittelt wurde, ein Problem dar. Durch die höhere Säurezugabe hin zu höheren Konzentrationen ist von einem sinkenden pH-Wert mit steigender Plutoniumkonzentration auszugehen. Somit sind zusätzlich zu den nachfolgend aufgeführten Möglichkeiten als Erklärung der Trends auch Änderungen der Oxidationsstufenverteilung möglich. Die Vergleichbarkeit der vier Böden untereinander in jeder Konzentrationsstufe bleibt davon jedoch unangetastet. Wenn zunächst die Korngrößenverteilung herangezogen wird, so weisen RefeSol 02-A und RefeSol 03-G geringere Sand- und höhere Schluffanteile auf, woraus ein größeres Angebot an negativ geladenen Bodenoberflächen zur Sorption für die Plutoniumkationen resultiert. Dieser Effekt kann vor allem in RefeSol 02-A durch sehr hohe K_d -Werte beobachtet werden. Ähnlich wäre dies auch für RefeSol 03-G mit ähnlicher Korngrößenverteilung zu erwarten, jedoch unterscheidet sich hier der Anteil organischen Kohlenstoffs deutlich. Vermutlich führen diese organischen Verbindungen zu einer Komplexierung der Plutoniumionen und einem erhöhten Anteil des Plutoniums in Lösung, folglich zu im Vergleich niedrigeren K_d -Werten. Für RefeSol 01-A sind aufgrund der Korngrößenverteilung eher dem RefeSol 04-A ähnliche Sorptionswerte zu erwarten, es ist aber möglich, dass der Effekt der organischen Komplexierung für 04-A im direkten Vergleich überwiegt. Die geringsten Werte im niedrigen Konzentrationsbereich für RefeSol 04-A könnten mit der Kombination von niedriger Kationenaustauscherkapazität und hohem Anteil organischen Kohlenstoffs zusammenhängen. Hin zu höheren Konzentrationen und niedrigeren pH-Werten kommt es zu dem Effekt, dass sich Huminsäuren ihrerseits bevorzugt auf Bodenoberflächen ablagern und zusätzliche Sorptionsplätze zur Verfügung stellen [86]. Dies wäre eine mögliche Erklärung dafür, dass die Sorptionswerte von RefeSol 01-A und 02-A zu höheren Konzentrationen sinken, während 03-G und 04-A in diesem Bereich das gleiche Sorptionsverhalten aufweisen, und sich die Werte mit der Konzentration im Rahmen der Standardabweichungen auch nicht mehr ändern. Der generell mit steigender Konzentration ansteigende Trend der K_d -Werte könnte auch durch Präzipitation des Plutoniums hervorgerufen werden. Das Präzipitat würde dann bei Zentrifugation dem sorbierten Anteil zugerechnet werden, obwohl es sich nicht um eine Sorption an Bodenpartikeln handelt. Dies ließe sich in künftigen Experimenten mittels einer Abtrennung des Pu-Präzipitats durch Filtration vor dem Schüttelversuch verhindern.

4.1. Sorptionsexperimente

Americium

Die aus den Schüttelversuchen berechneten, konzentrationsabhängigen Fest-Flüssig Verteilungskoeffizienten von ^{243}Am samt Standardabweichung der drei Parallelproben sind in Abb. 4.2 logarithmisch aufgetragen, die zugehörigen Zahlenwerte finden sich in Tab. 4.2. Die aus den experimentellen Daten berechneten K_d -Werte bewegen sich in einem Bereich über mehrere Größenordnungen, der von dem Minimalwert der Messungen (RefeSol 01-A: $K_d = 30 \pm 1 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ bei $c = 1,4 \cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) und dem Maximalwert (RefeSol 03-G: $K_d = 87930 \pm 5000 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ bei $c = 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) gebildet wird. Alle vier Böden zeigen hier eine große Abhängigkeit der Sorption von der zugegebenen ^{243}Am -Konzentration. Zwei der Böden, RefeSol 02-A und RefeSol 03-G teilen die Gemeinsamkeit eines steigenden Sorptionseffektes bis zum jeweiligen Maximum der Konzentrationsreihe bei $c = 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (02-A: $K_d = 41910 \pm 5108 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$, 03-G: $K_d = 87930 \pm 5000 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$). Vor Allem im Fall von RefeSol 02-A wäre es je nach Wahl der statistischen Kriterien auch möglich, dass ein konstanter Verlauf besteht, da der vermeintliche Anstieg der Fest-Flüssig-Verteilungskoeffizienten nur eine schwache Signifikanz im Rahmen der Standardabweichung aufweist.

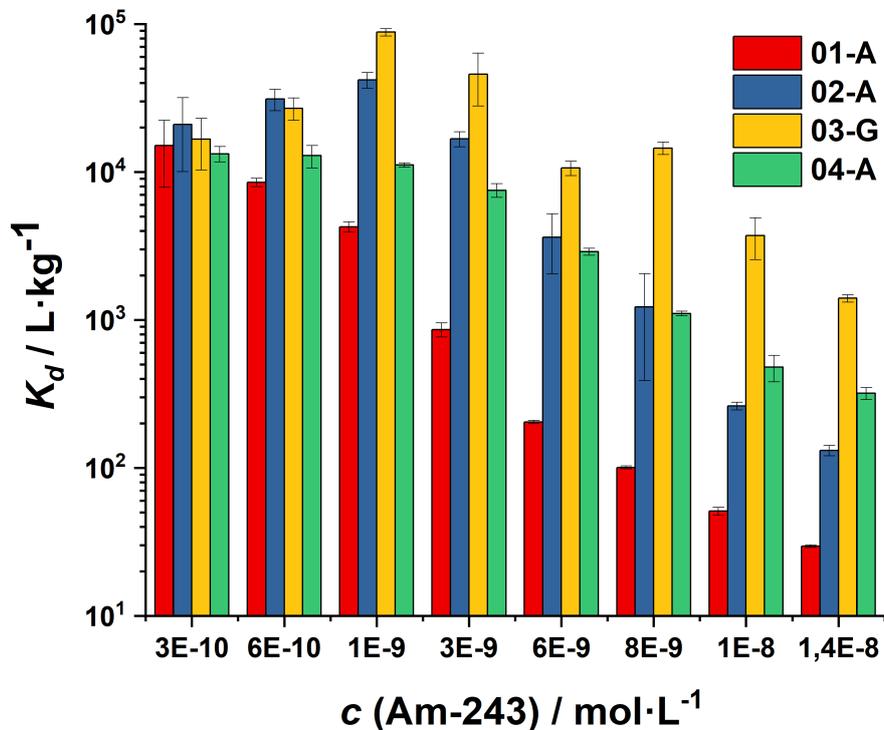


Abbildung 4.2.: Konzentrations- und bodenabhängige Fest-Flüssig-Verteilungskoeffizienten K_d von ^{243}Am im Vergleich.

4.1. Sorptionsexperimente

Auch im Falle von RefeSol 02-A wäre ein anfänglich konstanter Verlauf möglich, falls der dritte Wert außer Acht gelassen wird. Oberhalb der Konzentration von $c = 3 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ fallen die Fest-Flüssig-Verteilungskoeffizienten bis zur höchsten Konzentrationsstufe ab (02-A: $K_d = 130 \pm 10 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$, 03-G: $K_d = 1400 \pm 79 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$). Lediglich der Messpunkt des Bodens 03-G liegt mit $K_d = 14480 \pm 1395 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ bei $c = 8 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ außerhalb dieses Trends. Die Verteilungskoeffizienten von RefeSol 01-A und RefeSol 04-A hingegen zeigen im Unterschied zu den anderen beiden Böden zunächst keinen Anstieg, sondern fallen ab der niedrigsten Konzentration von $c = 3 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (01-A: $K_d = 15070 \pm 7198 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$, 04-A: $K_d = 13260 \pm 1560 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$) zur höchsten Konzentration von $c = 1,4 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (01-A: $K_d = 30 \pm 1 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$, 04-A: $K_d = 320 \pm 30 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$) ab. Ab der dritten Konzentrationsstufe lässt sich zudem im Vergleich unter den Böden eine feste Reihenfolge erkennen, hier zeigen die K_d -Werte die folgende Systematik: $03\text{-G} > 02\text{-A} > 04\text{-A} > 01\text{-A}$. Diese ändert sich lediglich in den letzten beiden Konzentrationsstufen zu: $03\text{-G} > 04\text{-A} > 02\text{-A} > 01\text{-A}$, da die Verteilungskoeffizienten von 02-A schneller abfallen und 04-A in diesem Bereich etwas abflacht.

Tabelle 4.2.: Konzentrations- und bodenabhängige Fest-Flüssig-Verteilungskoeffizienten K_d und zugehörige Standardabweichung SD der drei Parallelen von ^{243}Am im Vergleich

c	01-A		02-A		03-G		04-A	
	K_d	SD	K_d	SD	K_d	SD	K_d	SD
$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$		$\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$		$\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$		$\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$	
$3 \cdot 10^{-10}$	15070	7198	20916	10888	16650	6334	13260	1560
$6 \cdot 10^{-10}$	8510	547	31020	5153	26940	4667	12860	2219
$1 \cdot 10^{-9}$	4250	348	41910	5108	87930	5000	11100	371
$3 \cdot 10^{-9}$	860	93	16740	1966	45670	17809	7520	808
$6 \cdot 10^{-9}$	200	5	3623	1582	10610	1186	2890	157
$8 \cdot 10^{-9}$	100	2	1220	832	14480	1395	1100	39
$1 \cdot 10^{-8}$	50	3	260	15	3718	1171	480	97
$1,4 \cdot 10^{-8}$	30	1	130	10	1400	79	320	30

Diskussion der konzentrationsabhängigen Americium-Schüttelversuche

Bei den konzentrationsabhängigen Americium-Schüttelversuchen kann zwischen verschiedenen Effekten unterschieden werden. Zunächst fällt auf, dass die beiden sandigen Böden 01-A und 04-A mit der gleichzeitig niedrigsten Kationenaustauscherkapazität auch zuerst sinkende K_d -Werte aufweisen, während bei den Böden höherer spezifischer Oberflächen konstantes Sorptionsverhalten (RefeSol 02-A) oder ein Anstieg der Fest-Flüssig-Verteilungskoeffizienten zu beobachten ist (RefeSol 03-G).

Der zweite Effekt ist auch hier die Anlagerung von Huminstoffen auf den Mineraloberflächen bei niedrigen pH-Werten und die Verfügbarkeit zusätzlicher, sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen, die partiell negativ geladene Bindungsplätze zur Verfügung stellen. Dies erklärt den Anstieg des K_d -Wertes des organikreichen RefeSol 03-G und das konstante Verhalten von RefeSol 04-A, bei dem der Effekt der geringen Kationenaustauscherkapazität durch die vorhandenen Huminsäuren kompensiert wird.

Der dritte Effekt ist, ähnliche wie beim Plutonium-Schüttelversuch, ein durch erhöhte Säurezugabe bei höheren Americiumkonzentrationen sinkender pH-Wert. Dies resultiert jedoch aufgrund der Redoxstabilität des Americiums unter diesen Bedingungen nicht in einer Oxidationsstufenänderung, sondern führt lediglich zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes von hydrolysierten Americium-Spezies zum hydratisierten Am^{3+} -Aquoion, wodurch es zu einer größeren elektrostatischen Repulsion an den positiv geladenen Mineraloberflächen kommt und folglich die Fest-Flüssig-Verteilungskoeffizienten aller Böden stärker sinken, als es durch eine reine Erhöhung der Konzentration bei konstantem pH-Wert möglich wäre. Dies erschwert zwar den Vergleich der verschiedenen Americiumkonzentrationen, beeinträchtigt den Vergleich der Böden untereinander innerhalb einer Konzentrationsstufe aber nicht.

Im Bereich der hohen Americiumkonzentrationen überwiegt der durch die Huminsäuren hervorgerufene Effekt für RefeSol 03-G und RefeSol 04-A mit im Vergleich höheren K_d -Werten und einer Vertauschung der Reihenfolge unter den Böden. Zwischen RefeSol 03-G und RefeSol 04-A zeigt sich der Unterschied der spezifischen Oberflächen jedoch noch immer im deutlichen Abstand der Fest-Flüssig-Verteilungskoeffizienten. Dieser der Korngrößenverteilung geschuldete Unterschied ist auch bei den organikärmeren und somit unter diesen Bedingungen schwächer sorbierenden Böden RefeSol 02-A und RefeSol 01-A feststellbar.

4.1.2. Sorptionskinetik

Abb. 4.3 zeigt das zeitabhängige Sorptionsverhalten von ^{242}Pu samt Standardabweichung der drei Parallelproben, die zugehörigen Zahlenwerte sind in Tab. 4.3 aufgeführt.

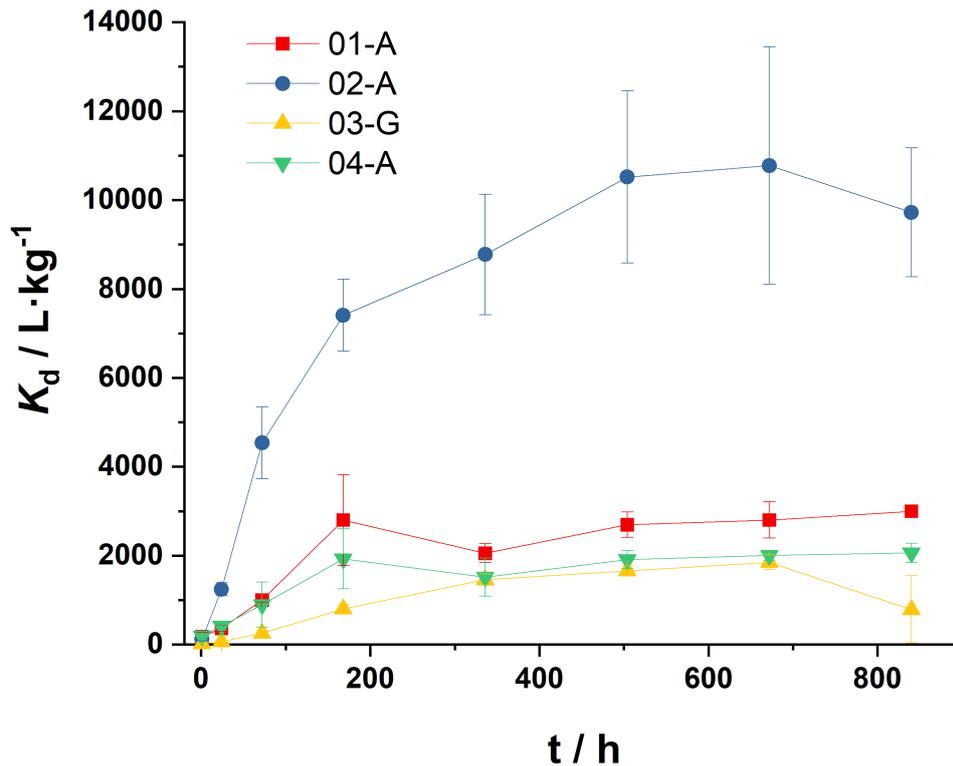


Abbildung 4.3.: Zeitabhängige K_d -Werte von ^{242}Pu ($c = 4 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) im Vergleich der unterschiedlichen Referenzböden.

Es zeigt sich ein für die Kurven der vier RefeSol 1 bis 4 ähnlicher Verlauf. In den anfänglich engmaschiger gesetzten Probenahmezeitpunkten von 1 h, 24 h und 72 h ist ein steiler Anstieg der K_d -Werte im zeitlichen Verlauf zu erkennen, ab einer (RefeSol 01-A, 04-A) und zwei Wochen (RefeSol 02-A, 03-G) flachen die Sättigungskurven ab. Die absoluten K_d -Werte der Sorptionskinetik halten dabei eine feste Reihenfolge ein, so liegen die Fest-Flüssig-Verteilungskoeffizienten von RefeSol 02-A wesentlich höher als die von RefeSol 01-A, 04-A und 03-G, die sich für alle Probenahmezeitpunkte in einem ähnlichen Bereich bewegen. Ein möglicher Gleichgewichtszustand ist in RefeSol 01-A bei einer Woche erreicht, hier steigen die K_d -Werte nur noch marginal, in RefeSol 02-A ändern sich die K_d -Werte im Rahmen der Standardabweichungen ab zwei Wochen nicht mehr signifikant. Bei RefeSol 03-G hingegen liegt der letzte K_d -Wert signifikant niedriger als die beiden

4.1. Sorptionsexperimente

Vorwerte. Aufgrund der hohen Standardabweichung dieses Wertes sollte dies aber nicht überinterpretiert werden. Bei 04-A kann am ehesten von einem Gleichgewichtszustand gesprochen werden, hier tritt ab 72 h keine signifikante Änderung der K_d -Werte mehr auf.

Tabelle 4.3.: Zeitlicher Verlauf der Fest-Flüssig-Verteilungskoeffizienten K_d und zugehörige Standardabweichungen SD der drei Parallelen von ^{242}Pu im Vergleich der vier Referenzböden

t	01-A		02-A		03-G		04-A	
	K_d	SD	K_d	SD	K_d	SD	K_d	SD
h	$\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$		$\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$		$\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$		$\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$	
1	170	96	120	39	20	2	200	34
24	370	68	1250	146	70	1	400	3
72	800	44	4530	811	260	53	899	506
168	2800	1022	7410	808	799	106	1930	680
336	2050	214	8773	1356	1460	128	1510	429
504	2690	285	10520	1935	1660	109	1910	200
672	2800	406	10780	2673	1850	167	2000	108
840	3000	128	9721	1451	790	760	2060	213

Die Kurvenverläufe zeigen zunächst einen deutlichen Anstieg, was auf die schnelle Besetzung der zur Verfügung stehenden Sorptionsplätze hin deutet und zeigen Ähnlichkeiten zu anderen landwirtschaftlich genutzten Ackerböden [87]. RefeSol 02-A zeigt dabei einen steileren Anstieg als die restlichen Kurven, was auf die hohe spezifische Oberfläche zurückzuführen ist. Bei RefeSol 01-A, 03-G und 04-A ist die Steigung bei früheren Zeitpunkten im Vergleich eher geringer. Die Reihenfolge der K_D -Werte gleicher Konzentration aus den konzentrationsabhängigen Sorptionsexperimenten kann trotz der unterschiedlichen Schüttelzeit durch dieses Experiment bestätigt werden. Durch die heterogene Zusammensetzung des Bodens und die vielen Interaktionsmöglichkeiten der verschiedenen Plutoniumspezies sind ohne weitergehende Untersuchungen jedoch kaum Aussagen über die Oberflächenprozesse zu tätigen. Es wäre prinzipiell möglich, dass es zu mehreren, unterschiedlich schnell ablaufenden Sorptionsprozessen kommt, die vor allem für RefeSol 02-A hohen Standardabweichungen erschweren jedoch die Erkennung einer möglichen geringen Steigung bei späteren Zeitpunkten. Dennoch wäre es möglich, dass eine langsame oberflächenkatalysierte Reduktion von Pu(V) zu Pu(IV) abläuft, die aufgrund der stärker ausgeprägten Sorption von Pu(IV) den Fest-Flüssig-Verteilungskoeffizient weiter erhöhen könnte [88].

4.2. Migrationsexperimente

4.2.1. Plutonium-Migrationsexperimente

Die alphaspektrometrischen Messergebnisse der verschiedenen Tiefenprofil-Bodenschichten aus den durchgeführten Säulenexperimenten sind in Abb. 4.4 dargestellt, die Messwerte samt ihrer Messunsicherheiten befinden sich in Tab. 4.4. Die Bewegungsrichtung des Radiotracers ^{238}Pu durch die Säule ist dabei von unten nach oben gerichtet. Die Schicht 0-4 cm ist somit die, die der Oberfläche am nächsten ist, während die Schicht von 26-28 cm Tiefe als erstes in Kontakt mit der Tracerlösung stand. Zwar wurden sämtliche Bodenschichten auf ihren Plutoniumgehalt hin untersucht, jedoch wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit in der Abbildung auf die Darstellung von Messpunkten unterhalb der Nachweisgrenze verzichtet.

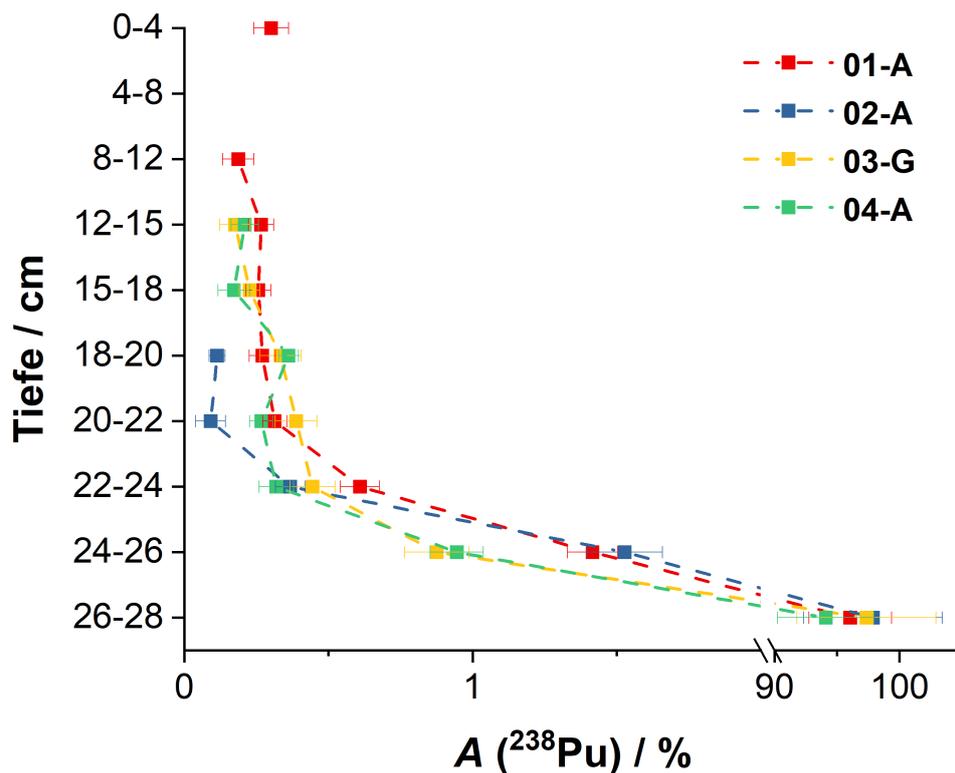


Abbildung 4.4.: Verteilung der ^{238}Pu -Aktivität und berechnete Unsicherheiten im Tiefenprofil der Säulenexperimente.

4.2. Migrationsexperimente

Bei Betrachtung der Ergebnisse zeigt sich ein deutliches Bild zur Verteilung des Plutoniums im Tiefenprofil. So befindet sich in allen vier Bodensäulen mit etwa 95% der Großteil der Gesamtaktivität in der untersten Bodenschicht. Durch den Fokus auf dem Bereich unter zwei Prozent der Gesamtaktivität lassen sich auch außerhalb der untersten Schicht Gemeinsamkeiten zwischen den Böden, wie den ähnlichen Abfall hin zu einer geringeren Tiefe, aber auch geringfügige Unterschiede erkennen. So weist die Tiefe zwischen 24 und 26 cm in allen Böden einen ähnlich großen Unterschied zur ersten Schicht auf, die Anteile an der Gesamtaktivität in 01-A und 02-A unterscheiden sich jedoch mit $1,42\% \pm 0,09\%$ und $1,53\% \pm 0,13\%$ etwas von denen in 03-G und 04-A mit $0,88\% \pm 0,11\%$ und $0,95\% \pm 0,09\%$. Oberhalb der zweiten Schicht zeigt 02-A im Vergleich sehr geringe Werte ($0,09\% \pm 0,05\%$ bei 20-22 cm), oberhalb von 20 cm Tiefe liegen die Messergebnisse der einzelnen Schichten für diesen Boden unter den Nachweisgrenzen. 01-A liegt bei 22-24 cm mit $0,61\% \pm 0,07\%$ im Vergleich noch recht hoch, fällt aber ab 22 cm flacher ab. Obwohl Schicht 4-8 cm einen Wert unter der Nachweisgrenze aufweist, kann 0-4 cm wiederum zu $0,30\% \pm 0,06\%$ bestimmt werden. Auch die Aktivitätskurve von 03-G fällt ab der dritten Schicht kontinuierlich ab, ab 12 cm liegen die Werte unter der Nachweisgrenze. Die Aktivitätsanteile des Bodens 04-A zeigen einen zu 03-G ähnlichen Verlauf, 04-A weist aber in 20-22 cm eine niedrigere Plutoniumaktivität auf. Der Messpunkt von 18-20 cm fällt mit $0,36\% \pm 0,03\%$ etwas aus der Reihe, hier ist ein leichter Anstieg zu erkennen. RefeSol 04-A ist oberhalb einer Tiefe von 12 cm nicht mehr quantifizierbar.

Tabelle 4.4.: Messwerte zur Verteilung der ^{238}Pu -Aktivität der Säulen-Tiefenprofile im Vergleich der vier verwendeten Referenzböden

Tiefe cm	01-A		02-A		03-G		04-A	
	A	$u(A)$	A	$u(A)$	A	$u(A)$	A	$u(A)$
	%		%		%		%	
0-4	0,30	0,06	<NWG		<NWG		<NWG	
4-8	<NWG		<NWG		<NWG		<NWG	
8-12	0,19	0,05	<NWG		<NWG		<NWG	
12-15	0,27	0,04	<NWG		0,18	0,05	0,21	0,05
15-18	0,26	0,04	<NWG		0,23	0,04	0,17	0,05
18-20	0,27	0,05	0,11	0,03	0,33	0,07	0,36	0,03
20-22	0,31	0,04	0,09	0,05	0,39	0,07	0,27	0,04
22-24	0,61	0,07	0,37	0,05	0,44	0,08	0,32	0,06
24-26	1,42	0,09	1,53	0,13	0,88	0,11	0,95	0,09
26-28	96,1	3,30	97,9	5,55	97,4	5,55	94,1	3,88

Zusätzlich zu den oben gezeigten Anteilen an der ^{238}Pu -Aktivität in den Bodenschichten wurde das eluierte Porenwasser nach Aktivitätszugabe fraktioniert gesammelt und ebenfalls alphaspektrometrisch aufbereitet und untersucht. Die aufsummierten Anteile der bis zum Ende der Laufzeit gesammelten Porenwasserproben der Böden 01-A bis 04-A an der Gesamt- ^{238}Pu -Aktivität mit ihren Unsicherheiten sind in Tab. 4.5 aufgeführt.

Tabelle 4.5.: Anteile der ^{238}Pu -Gesamtaktivität im Porenwasser der Säulenexperimente

01-A		02-A		03-G		04-A	
A	$u(A)$	A	$u(A)$	A	$u(A)$	A	$u(A)$
%		%		%		%	
0,2	0,02	0,02	0,003	0,2	0,02	3,60	0,170

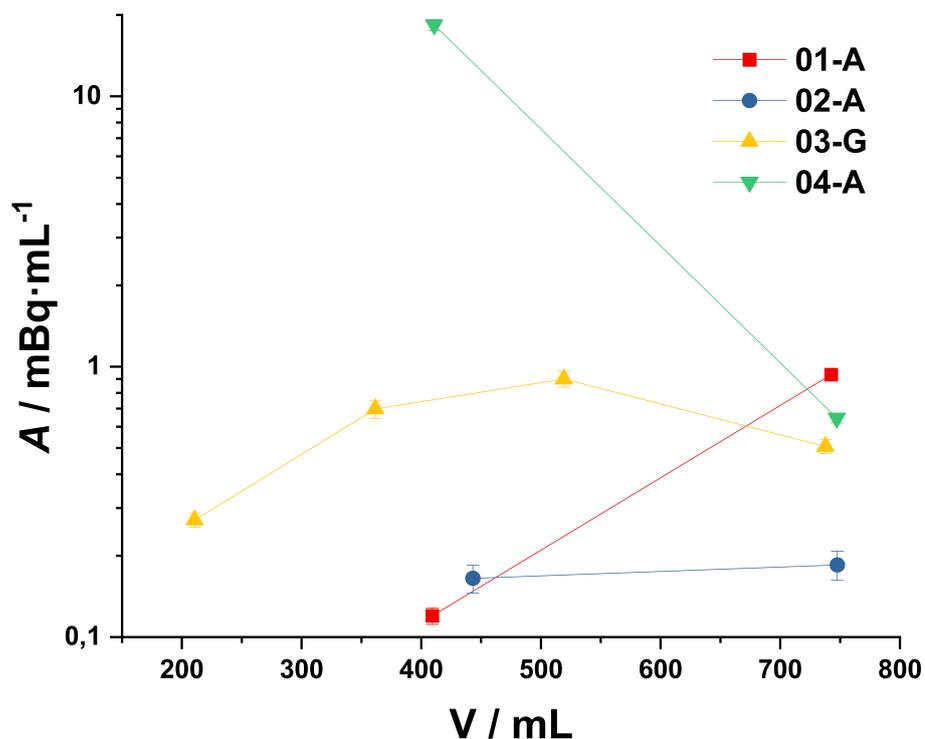


Abbildung 4.5.: ^{238}Pu -Aktivitätskonzentrationen der Porenwasser-Einzelproben (siehe Tab. 4.6). Die Probenahmezeitpunkte beziehen sich auf das aus der Säule eluierte, akkumulierte Porenwasservolumen ab der Tracerzugabe.

4.2. Migrationsexperimente

Es zeigen sich Unterschiede in der Größenordnung der Plutonium-Aktivitäten. So weist das Porenwasser 02-A mit $0,02\% \pm 0,003\%$ den mit Abstand niedrigsten Wert auf, gefolgt von den Pu-Anteilen im Porenwasser der beiden Böden 03-G ($0,2\% \pm 0,02\%$) und 01-A ($0,2\% \pm 0,02\%$), die sich im Rahmen der berechneten Unsicherheiten nicht signifikant unterscheiden. Mit deutlichem Abstand lässt sich am meisten Plutonium in 04-A feststellen, hier befindet sich ein Anteil von $3,62\% \pm 0,170\%$ in den Porenwasserproben. Abb. 4.5 zeigt die Aktivitätskonzentrationen der Porenwasserproben im Verlauf des eluierten Porenwasservolumens, die Messwerte mit Unsicherheiten befinden sich in Tab. 4.6. Bei 01-A und 04-A gibt es zwei Messpunkte, bei 02-A und 03-G 4 Probenahmen. 01-A zeigt mit $A = 0,90 \pm 0,04 \text{ mBq}\cdot\text{mL}^{-1}$ die höhere Aktivitätskonzentration im Porenwasser der zweiten Probenahme, die Aktivitätskonzentration der ersten liegt mit $0,1 \pm 0,01 \text{ mBq}\cdot\text{mL}^{-1}$ deutlich darunter. Im Fall von 02-A liegen PW 1 und PW 2 unter der Nachweisgrenze, PW 3 und PW 4 zeigen ähnliche, niedrige Werte ($0,2 \pm 0,02 \text{ mBq}\cdot\text{mL}^{-1}$ und $0,2 \pm 0,03 \text{ mBq}\cdot\text{mL}^{-1}$). Die Kurve von 03-G zeigt steigende Aktivitätskonzentrationen in PW 1 und PW 2, erreicht ihr Maximum bei PW 3 mit $0,90 \pm 0,06 \text{ mBq}\cdot\text{mL}^{-1}$ und fällt zu PW 4 wieder ab. 04-A zeigt das Aktivitätsmaximum in der ersten Hälfte der Porenwasserelution und weist mit $18 \pm 0,87 \text{ mBq}\cdot\text{mL}^{-1}$ den höchsten gemessenen Wert auf. Die zweite Probenahme, PW 4, liegt mit $0,7 \pm 0,03 \text{ mBq}\cdot\text{mL}^{-1}$ unterhalb der ersten.

Tabelle 4.6.: ^{238}Pu -Aktivitätskonzentrationen der Porenwasserproben und Volumen der Einzelproben im Vergleich der vier RefeSol

	01-A			02-A			03-G			04-A		
	V	A	$u(A)$									
	mL	$\text{mBq}\cdot\text{mL}^{-1}$		mL	$\text{mBq}\cdot\text{mL}^{-1}$		mL	$\text{mBq}\cdot\text{mL}^{-1}$		mL	$\text{mBq}\cdot\text{mL}^{-1}$	
1		-		120	< NWG		211	0,3	0,02		-	
2	409	0,1	0,01	133	< NWG		151	0,7	0,05	411	18	0,87
3		-		190	0,2	0,02	157	0,9	0,06		-	
4	333	0,9	0,04	305	0,2	0,03	219	0,5	0,03	336	0,7	0,03

4.2.2. Diskussion der Plutonium-Migrationsexperimente

Die Ergebnisse der Migrationsexperimente im Vergleich der vier RefeSol (Abb. 4.4) sind auf den ersten Blick recht ähnlich, lassen aber wegen der guten Vergleichbarkeit der Experimente - die Laufzeit der Säulen wurde so angepasst, dass das gleiche Volumen aus jeder Säule eluiert wurde - und der nachweisstarken Alphaspektrometrie Unterschiede aufgrund

der Bodeneigenschaften zu. So ist die Gemeinsamkeit der hohen Aktivitätsanteile in der untersten Schicht durch die hohe Sorption des Plutoniums an den Bodenbestandteilen zu erklären. Durch die angebotene Oberfläche kommt es zu starker Interaktion der Kationen mit geladenen Oberflächen aus dem Laufmittel heraus. Aufgrund der ungleichen Verteilung zwischen fester und flüssiger Phase wird nur ein kleiner Teil der Aktivität in Lösung weiter transportiert, in der nächsten Bodenschicht kommt es wiederum zur Partitionierung des verbliebenen Plutoniums. Daraus resultiert eine Abnahme der Plutoniumkonzentration in Fließrichtung. Bei hoher spezifischer Oberfläche (hoher Schluff-/Tonanteil) wäre dementsprechend eine schnellere Abnahme zu erwarten, als bei niedriger spezifischer Oberfläche (hoher Sandanteil). Der Unterschied lässt sich zwischen RefeSol 01-A und 02-A erkennen. Während die Kurven zunächst gleich verlaufen, sorgt die unterschiedliche Korngrößenverteilung bei 02-A für eine schnellere Abflachung der Kurve und für Werte unter der Nachweisgrenze ab 20 cm, während 01-A als im Vergleich sandigerer Boden dort noch etwas höhere Aktivitätsanteile zeigt. Der eben beschriebene Effekt allein ist jedoch nicht ausreichend für die Erklärung des Transportverhaltens, da anhand der Bodentextur eine ähnliche Verteilung im Tiefenprofil der Böden 01-A und 04-A, bzw. 02-A und 03-G zu erwarten wäre. Da allerdings 03-G und 04-A untereinander eine ähnliche Verteilung im Tiefenprofil zeigen, liegt es nahe, diese durch ihre Gemeinsamkeit, den hohen Anteil organischen Kohlenstoffs, zu erklären. Durch die vielen sauerstoffhaltigen, funktionellen Gruppen der organischen Bestandteile kann es zur Komplexierung der Plutoniumionen kommen, oder zur Adsorption an organische Kolloide, die je nach Größe und Art der Wechselwirkung mit der Bodenoberfläche unterschiedlich gut mit dem Laufmittelstrom transportiert werden. Der ähnliche Anteil organischen Kohlenstoffs sorgt in diesem Fall auch für einen ähnlichen Kurvenverlauf. Die Aktivitätsanteile der zweiten Bodenschichten liegen aufgrund dieses Transporteffektes etwas unterhalb des Niveaus der organikärmeren Böden. Werden die summierten Aktivitätsanteile der Porenwasserproben miteinander verglichen, zeigen sich auch hier Unterschiede. Zunächst sind in allen Proben Werte oberhalb der Nachweisgrenze gemessen worden, was ebenfalls auf eine mobile Fraktion hindeutet, da in höheren Bodenschichten teils kein Plutonium nachzuweisen war. Die Abstufungen lassen sich anhand von Kombinationen der oben beschriebenen Effekte erklären. In 02-A, mit hoher Oberfläche und niedrigem Organikanteil findet sich die niedrigste Plutoniumaktivität, eine Größenordnung geringer als in den beiden Böden der Kombinationen aus hoher Oberfläche und hohem Organikanteil (03-G) und niedriger Oberfläche und Organikanteil (01-A). In 04-A sind die Bedingungen von niedriger Wechselwirkung durch niedrige spezifische Oberfläche und einem hohen Anteil organischen Kohlenstoffs besonders günstig für den Transport des Plutoniums durch die Bodenumgebung. Auch der zeitliche Verlauf der Porenwasserelution bestätigt diesen Trend, hier steigen die Werte von 01-A und 02-A erst zu höheren Porenwasservolumina an, während 03-G das Maximum im mittleren Bereich aufweist, die Elution der Haupt-Aktivität von RefeSol 04-A aber bereits davor erfolgt.

4.2. Migrationsexperimente

4.2.3. Ergebnisse der Americium-Migrationsexperimente und Diskussion

Die Verteilung der ^{243}Am -Aktivität sowie zugehöriger Messunsicherheiten entlang des Tiefenprofils der Americium-Säulenexperimente sind in Tab. 4.7 dargestellt.

Tabelle 4.7.: Messwerte zur Verteilung der ^{243}Am -Aktivität der Säulen-Tiefenprofile im Vergleich der vier verwendeten Referenzböden

Tiefe	01-A		02-A		03-G		04-A	
	A	$u(A)$	A	$u(A)$	A	$u(A)$	A	$u(A)$
cm	%		%		%		%	
0-24	<NWG		<NWG		<NWG		<NWG	
24-26	<NWG		<NWG		3	0,05	<NWG	
26-28	100	5,08	100	1,22	97	0,72	100	1,98

Bei der Betrachtung der Ergebnisse ist festzustellen, dass sich im Falle der Böden 01-A, 02-A sowie 04-A die gesamte in der Säule gemessene Aktivität innerhalb der Schicht von 26-28 cm befindet (01-A: $100\% \pm 5,08\%$, 02-A: $100\% \pm 1,22\%$, 04-A: $100\% \pm 1,98\%$). Sämtliche Bodenschichten ab 26 cm Tiefe liegen unterhalb der berechneten Nachweisgrenzen, somit ist in diesen Proben keine ^{243}Am -Aktivität zu quantifizieren. Im Boden 03-G zeigt sich ein ähnliches Bild für die unterste Schicht, hier kann ein Aktivitätsanteil von $97\% \pm 0,72\%$ bestimmt werden. Als einziges kommt es in diesem Boden jedoch zur Migration in die zweite Bodenschicht von 24-26 cm, hier ist ein Wert für den ^{243}Am -Aktivitätsanteil von $3\% \pm 0,05\%$ festzustellen. So wie in den Schichten oberhalb von 24 cm lieferten auch sämtliche Porenwasserproben, die zusätzlich zu den in Tab. 4.7 gezeigten Bodenproben untersucht wurden, keine Messwerte über der Nachweisgrenze. Im Fall von RefeSol 01-A, 02-A und 04-A kann angenommen werden, dass die Sorption der Americiumionen an den Bodenoberflächen so hoch ist, dass innerhalb der Laufzeit keine messbare Migration durch den Boden erfolgt. Es ist hingegen möglich, dass durch nachweisstärkere Techniken eine Verteilung von geringen Mengen Americium auch in höheren Bodenschichten möglich wäre. RefeSol 03-G zeigt als einziger Boden messbare Americiumaktivität in der zweiten Schicht. Aussagen über den Grund dafür sind aber aufgrund der Datenlage kaum möglich. Durch die für Plutonium in Kap. 4.2.2 angeführte Argumentation aufgrund der spezifischen Oberflächen ist diese Beobachtung kaum zu erklären, auch tritt die Migration nur bei einem der beiden organikreichen Böden auf, sodass auch ein präferenzialer Fluss der Americiumlösung mit in Betracht gezogen werden könnte.

4.3. Lysimeterexperimente

4.3.1. Tensions-, Redox- und pH-Messungen im Plutonium-Lysimeter

Der zeitliche Verlauf der Tension im Pu-Lysimeter ist in Abb. 4.6 abgebildet. Der Zeitpunkt der Aktivitätszugabe liegt für alle Lysimeter bei $t = 386$ d. Die blaue Kurve ist dem oberflächennächsten Tensiometer zugeordnet (Tiefe 1), die rote Kurve zeigt die Tensionswerte der mittleren Tiefe und die schwarze Kurve zeigt den zeitlichen Verlauf der Tension in der niedrigsten Messhöhe (Tiefe 3). Eine hohe Tension bedeutet einen trockenen Boden in entsprechender Messhöhe, ein Tensionswert von 0 kPa bedeutet, dass der Boden sich im wassergesättigten Zustand befindet.

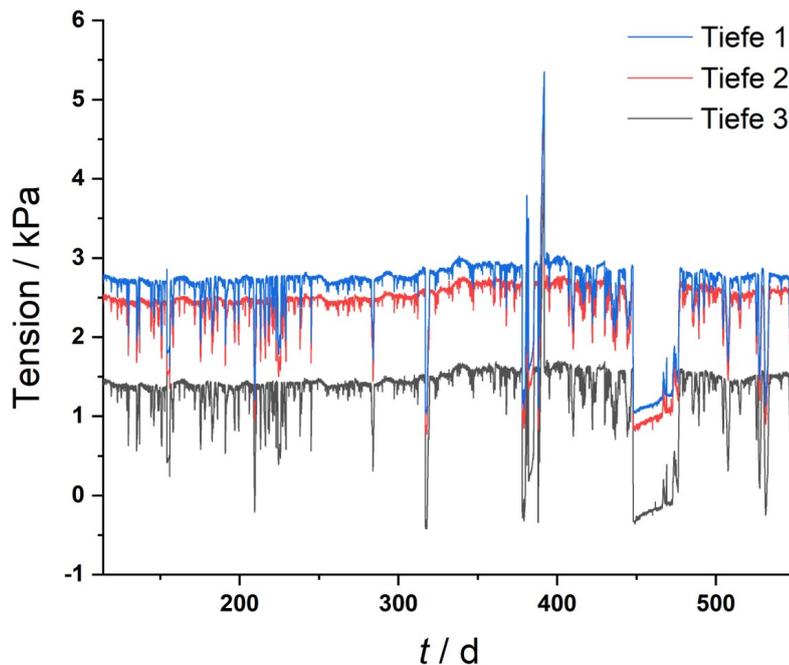


Abbildung 4.6.: Zeitlicher Verlauf der mittels Tensiometer ermittelten Saugspannung in kPa in den drei Tiefen des ^{238}Pu -Lysimeters.

Es zeigen sich für alle Messhöhen im Vergleich recht konstante Werte, lediglich an einigen Punkten wurde äußerer Einfluss auf das System genommen (Befüllung der Mariotteschen Flasche, Porenwasserprobenahme durch Saugkerzen, Tracern des Lysimeters). In diesen Fällen verschieben sich die Kurven in zumeist gleichem Maße hin zu höheren oder niedrigeren Tensionen, bis sie sich wieder auf ihren Ursprungswert einpendeln. Der erwartete

4.3. Lysimeterexperimente

Trend eines trockenen Bodens in der oberflächennächsten Messhöhe hin zum niedrigsten Tensionswert in der niedrigsten Messhöhe (höchster Abstand zur Oberfläche) kann hier bestätigt werden. Tiefe 1 weist dabei Werte in einem Bereich von 2,7 kPa bis 2,9 kPa auf, während Tiefe 2 ein wenig niedriger liegt und Werte von etwa 2,4 kPa bis 2,6 kPa zu messen sind. Deutlich niedriger liegt Tiefe 3 mit einem Tensionsbereich von 1,3 kPa bis 1,6 kPa. Der zeitliche Verlauf der in den drei Lysimetertiefen gemessenen pH-Werte ist in Abb. 4.7 dargestellt.

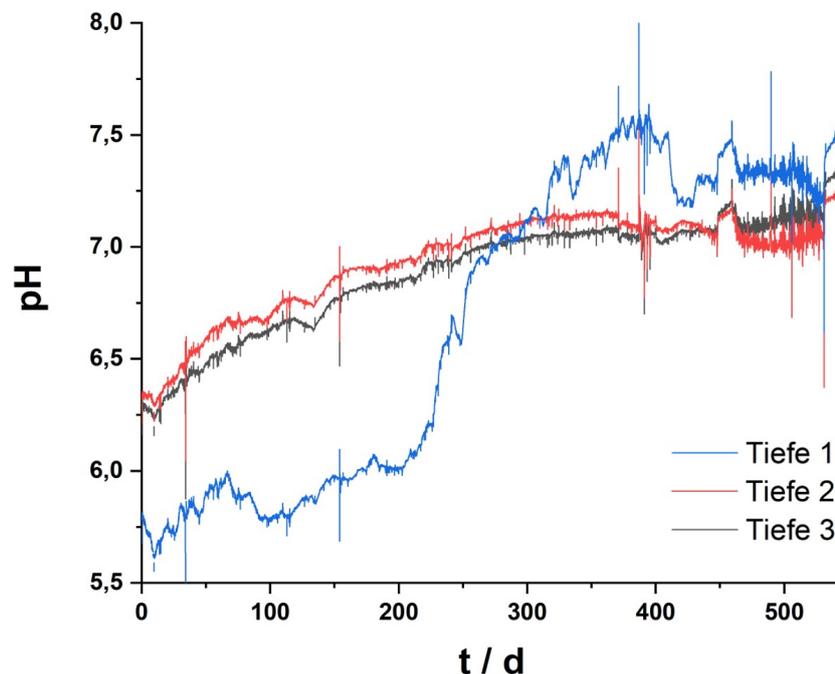


Abbildung 4.7.: Zeitlicher Verlauf der pH-Werte in den drei Tiefen des ^{238}Pu -Lysimeters.

Es zeigt sich ein für Tiefe 2 und Tiefe 3 ähnlicher Verlauf, beginnend bei $\text{pH} = 6,3$ und steigend bis zu einer Laufzeit von 300 Tagen ($\text{pH} = 7,1$). Ab dort bleibt der pH-Wert für diese beiden Tiefen mit ähnlichen Werten im pH-neutralen Bereich. Für die oberflächennächste Messhöhe ergibt sich ein anderes Bild, hier startet die Kurve bei 0 Tagen mit $\text{pH} = 5,8$. Die Laufzeit danach ist geprägt durch leichte Schwankungen, der Wert steigt im Mittel leicht bis $\text{pH} = 6,0$ bei Tag 200. Ab diesem Punkt steigt der pH-Wert stark, bis nach 300 Tagen sogar die Werte der Tiefe 2 und Tiefe 3 überschritten werden. Nach einem Maximalwert von $\text{pH} = 7,7$ bei einer Laufzeit von etwa 400 Tagen, bewegt sich der Wert um $\text{pH} = 7,4$ bis zum Ende der Laufzeit. Abb. 4.8 zeigt den zeitlichen Verlauf der in den drei Tiefen des Pu-Lysimeters gemessenen Eh-Werte.

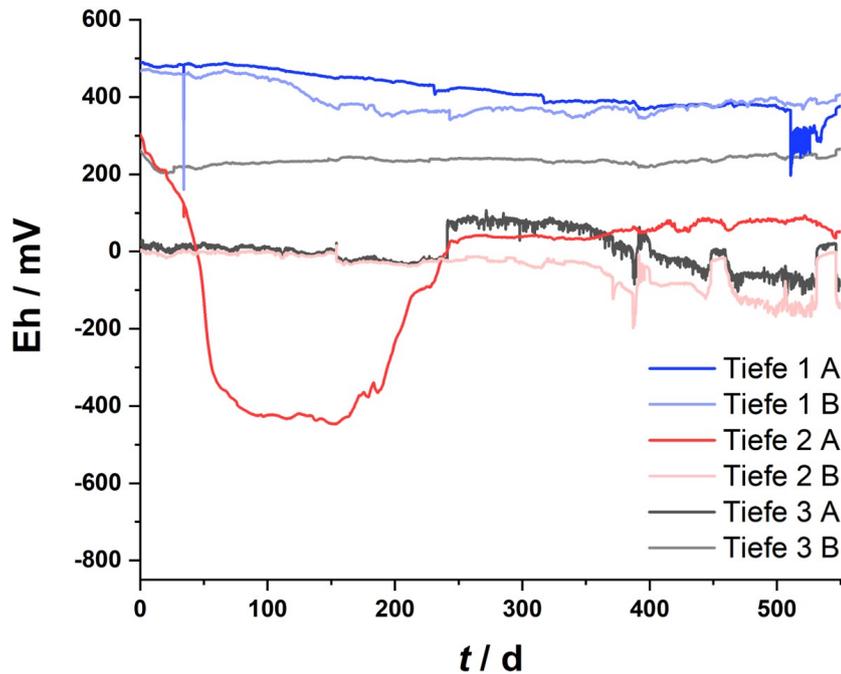


Abbildung 4.8.: Zeitlicher Verlauf der Eh-Werte in den drei Tiefen des ^{238}Pu -Lysimeters.

Die Sonden A und B in Tiefe 1 des Pu-Lysimeters zeigen weitestgehend konstante Werte um 500 mV zu Laufzeitbeginn, gegen Ende bewegen sie sich eher im Bereich von 400 mV. In Tiefe 2 zeigen sich zwischen den Sonden deutliche Unterschiede. Sonde A beginnt bei einem Wert von 300 mV und sinkt bis zu 50 Tagen rapide auf -400 mV ab, dort bleibt der Wert konstant bis etwa 150 d Laufzeit, es folgt ein steiler Anstieg auf 50 mV, wo der Eh-Wert sich konstant hält. Sonde B hingegen startet bei 0 mV und fällt lediglich ab 300 d etwas ab, bis der Eh-Wert etwa -100 mV zum Laufzeitende beträgt. Auch in Tiefe 3 werden Inhomogenitäten der beiden Messsonden gezeigt, Sonde 3 A zeigt einen zu 2 B sehr ähnlichen Verlauf, nur ab 250 Tagen liegt der Eh-Wert der tieferen Messsonde etwa 100 mV höher, diese Differenz bleibt ähnlich bis zum Laufzeitende. Sonde 3 B zeigt einen über die Zeit eher konstanten Wert, am Anfang liegt er bei 250 mV, fällt in drei Wochen auf 200 mV ab und steigt sehr langsam auf 250 mV bei Laufzeitende an.

4.3. Lysimeterexperimente

4.3.2. Tensions-, Redox- und pH-Messungen im Americium-Lysimeter

In Abb. 4.9 ist die Tension (kPa) der drei Messtiefen im ^{243}Am -Lysimeter gegen die Laufzeit in Tagen aufgetragen.

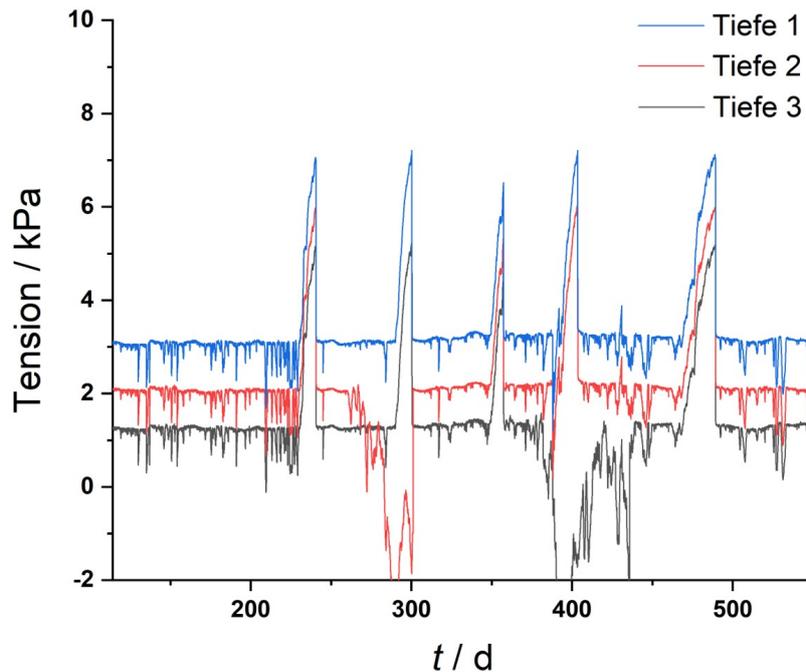


Abbildung 4.9.: Zeitlicher Verlauf der mittels Tensiometer ermittelten Saugspannung in den drei Tiefen des ^{243}Am -Lysimeters.

Die drei Messtiefen weisen dabei deutlich voneinander unterschiedliche Werte auf, auch wenn der generelle Verlauf vom Absolutwert unabhängig ist. So zeigt die oberflächennächste Messtiefe, Tiefe 1 in blau, mit 3,1 kPa den höchsten Tensionswert. Gefolgt wird Tiefe 1 von der mittleren Messtiefe, hier lässt sich ein Wert von 2,1 kPa erkennen (rot). Tiefe 3, in schwarz dargestellt, zeigt die niedrigste Tension mit einem Wert von 1,2 kPa. Die sinkenden Werte in Tiefe 2 ab 270 Tagen Laufzeit sind durch ein undichtetes Tensiometer hervorgerufen, nach erneuter Befüllung sowie Abdichten wurde der Wert von vor der Undichtigkeit wieder erreicht. Nach Zugabe der ^{243}Am -Tracerlösung bei einer Laufzeit von 386 Tagen ist ein deutlicher Abfall der Tensionswerte durch Anhebung des Grundwasserspiegels zu erkennen. Dies zeigt sich vor allem in Tiefe 3. Zur Kompensation des zusätzlichen Volumens und der Anhebung des Grundwasserspiegels wurde die Verbindung zur Mariotteschen Flasche eine Zeit lang verschlossen, dies wird in Form einer Austrocknung vor allem in Tiefe 1

und 2 ersichtlich sowie einem steigenden Wert in Tiefe 3. Mit erneuter Öffnung des Hahnes wird auch hier wieder das Tensionsniveau von vor der Radiotracerzugabe erreicht. In Abb. 4.10 ist der zeitliche Verlauf der pH-Werte der drei Messtiefen im Am-Lysimeter dargestellt.

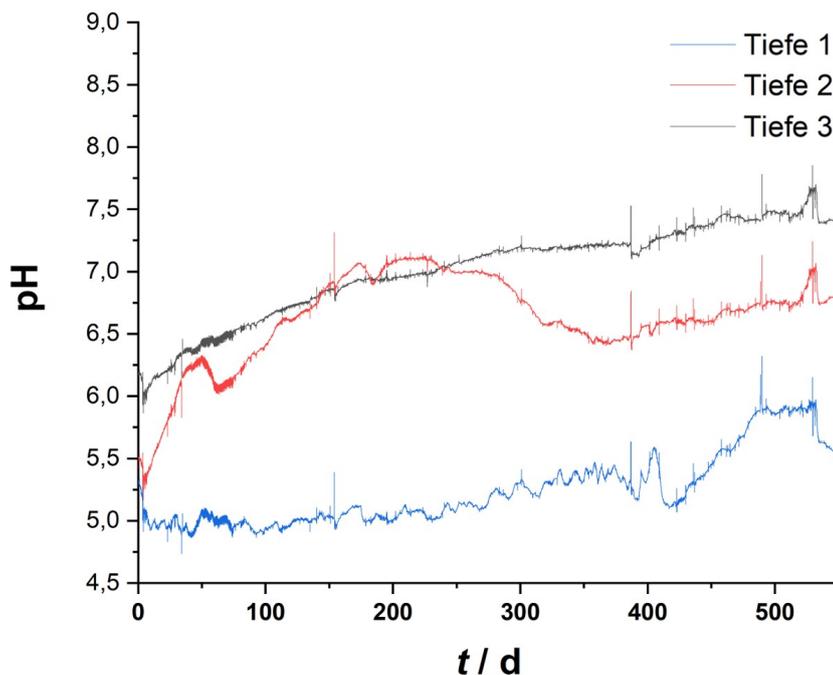


Abbildung 4.10.: Zeitlicher Verlauf der gemessenen pH-Werte in den drei Tiefen des ^{243}Am -Lysimeters.

Der pH-Wert in Tiefe 1 beginnt bei einem Wert von $\text{pH} = 5,0$ und steigt bis zu $\text{pH} = 5,4$ bei einer Laufzeit von 380 d. Nach kurzer Schwankung erhöht sich der pH-Wert stark auf 6,0. Am Ende der Laufzeit zeigt sich hingegen wieder eine Tendenz zu niedrigeren pH-Werten. Tiefe 2 zeigt einen hohen Anstieg im ersten Laufzeitdrittel von $\text{pH} = 5,5$ auf $\text{pH} = 7,1$ (200 d), danach zeigt sich ein Abfall auf $\text{pH} = 6,5$ (360 d) und wiederum ein leichter Anstieg hin zu einem Endwert von $\text{pH} = 6,8$. Tiefe 3 zeigt sowohl im Anfangs- als auch im Endpunkt bei 550 Tagen den höchsten pH mit 6,2 sowie 7,4. Der Verlauf der Kurve kann durch einen kontinuierlichen Anstieg zwischen beiden Punkten beschrieben werden. Die Reihenfolge der pH-Werte am Anfang der Laufzeit gleicht derjenigen am Ende (pH : Tiefe 1 < Tiefe 2 < Tiefe 3), jedoch kann in allen drei Messtiefen eine Erhöhung der pH-Werte beobachtet werden. Abb. 4.11 zeigt die zeitliche Entwicklung der in den drei Messtiefen des ^{243}Am -Lysimeters ermittelten Eh-Werte.

4.3. Lysimeterexperimente

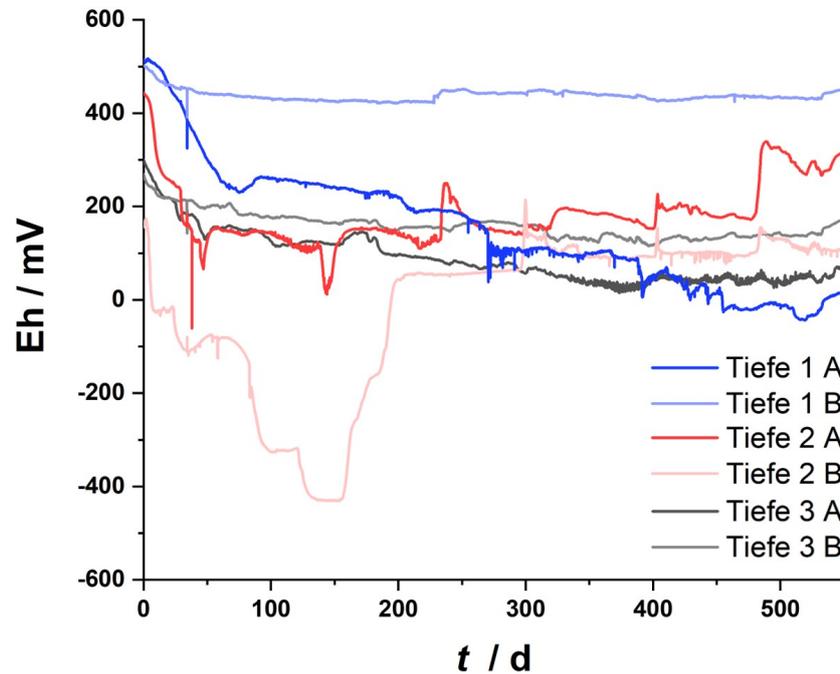


Abbildung 4.11.: Zeitlicher Verlauf der Eh-Werte in den drei Tiefen des ^{243}Am -Lysimeters.

Je Messtiefe sind zwei Kurven entsprechend den zwei Redox-Sonden ersichtlich. In der oberflächennächsten Messtiefe 1 zeigt Sonde B einen über die Zeit konstante Werte im Bereich von 500 mV, während Sonde A zwar in diesem Bereich startet, danach bis zu einer Laufzeit von 70 d stärker abfällt, als danach bis zum Wert von etwa 50 mV bei Laufzeitende. In Messtiefe 2 beginnt Sonde A bei einem Wert von 450 mV, sinkt auf etwa 150 mV ab und zeigt danach einen im Mittel eher leicht steigenden Trend bis 200 mV, springt dann bei 480 d bis Laufzeitende auf 300 mV. Sonde B beginnt bereits niedriger bei 180 mV und fällt in den stark reduzierenden Bereich zu -400 mV ab (150 d). Es folgt ein starker Anstieg zu 50 mV bei 200 d Laufzeit sowie ein im Mittel leichter Anstieg zu 100 mV bei Laufzeitende. In Messtiefe 3 zeigen sowohl Sonde A als auch Sonde B einen ähnlichen Verlauf. Es sind am Anfang leicht sinkende Eh-Werte zu verzeichnen, beginnend bei 300 mV (A) und 250 mV hin zu 150 mV (A) und 200 mV (B) bei einer Laufzeit von 50 Tagen. Ab diesem Zeitpunkt rangiert Sonde B auf dem gleichen Niveau, durch leichtes Absinken des Wertes von Sonde A auf 100 mV zu Laufzeitende vergrößert sich jedoch die Differenz beider Kurven.

4.3.3. Diskussion der Tensionen, pH- und Eh-Werte

Für die Tensionen in den Tiefen 1-3 des ^{238}Pu - und ^{243}Am -Lysimeters zeigt sich der gleiche Trend der höchsten Saugspannungen in Tiefe 1, einer etwas niedrigeren Saugspannung in Tiefe 2 und der niedrigsten Saugspannung in Tiefe 3. Dies lässt sich durch die Lage des Grundwasserspiegels knapp unterhalb der Tiefe 3 erklären, dementsprechend sinkt die Wassersättigung von Tiefe 3 bis zu Tiefe 1 durch das kapillare Gleichgewicht kontinuierlich ab. Da es sich bei 01-A um einen recht sandigen Boden handelt, ist das Wasserhaltevermögen als eher gering zu bezeichnen. Dies lässt sich auch an den deutlich unterschiedlichen Werten zwischen den Tiefen feststellen, bei einem Boden mit einer Korngrößenverteilung, die eher zu kleinteiligeren Partikeln verschoben ist, wären die Unterschiede hier geringer.

Der pH-Wert zeigt für beide Lysimeter eine deutliche zeitliche, tiefenabhängige Beeinflussung durch die Abläufe innerhalb der Lysimeter. Es kann keine Aussage über detaillierte Vorgänge gemacht werden, jedoch kommt es zu Abläufen die im Zusammenhang mit der Bodenneubildung stehen, die eher zu einer Erhöhung des pH-Wertes führe, vor allem in der oberflächennächsten Messtiefe.

Auch bei den Redoxpotentialen gibt es Gemeinsamkeiten zwischen den Lysimetern. Es zeigen drei der vier Messsonden in Tiefe 1 die im Vergleich höchsten Werte, da es in diesem oberen Bereich zum Kontakt mit Luftsauerstoff kommt, der oxidierend wirkt. In Tiefe 2 treten nun sehr unterschiedliche Werte auf, dennoch kann beobachtet werden, dass je eine Messsonde pro Lysimeter einen Redoxpotenzialabfall zeigt, der durch aerobe Mikroorganismen hervorgerufen worden sein könnte, welche den auch in diesem Bereich zur Verfügung stehenden Luftsauerstoff verstoffwechseln [7]. Dass solch niedrige Werte, die bis in den stark reduzierenden Bereich nicht einmal in räumlicher Nähe zum Grundwasserspiegel in Tiefe 3 auftreten, spricht ebenfalls für eine mikrobielle Aktivität. Für Tiefe 3 finden sich die Redoxpotentiale im Americiumlysimeter in einem zu Tiefe 2 ähnlichen Bereich, was so auch für eine von beiden Redoxmesssonden im Plutoniumlysimeter beobachtet werden kann. Im Falle der Messsonde, die konstant einen Wert um 200 mV zeigt, wäre ein Erklärungsansatz, dass Luftsauerstoff über den Lysimeterrandbereich in diese Tiefe gelangt sein könnte. Die teils stark unterschiedlichen Werte der gleichen Messtiefe könnten durch Inhomogenitäten im Lysimeter hervorgerufen werden. Zum einen misst die Sonde nur an einem kleinen Punkt des Lysimeters, des Weiteren kann beobachtet werden, dass pedogenetische Stoffverlagerungsprozesse innerhalb der Lysimeterlaufzeit nicht zwangsläufig parallel zur Bodenplatte erfolgen müssen. Präzipitationen erfolgen mitunter stark angeschrägt. Somit ist es gut möglich, dass die von den Verlagerungsprozessen beeinflussten Redoxpotenziale

4.3. Lysimeterexperimente

innerhalb einer Höhe unterschiedliche Werte zeigen. Ähnliches gilt für den Wasserfluss, der sich nicht in allen Bereichen gleich verhält. In Bereichen von Setzrissen, die durch das Absacken von Bodenmaterial nach der Befüllung und Aufsättigung des Lysimeters teils entstanden sind, ist aufgrund eines Hohlraumes der kapillare Aufstieg gehemmt, während in anderen Bereichen ein bevorzugter Wassertransport stattfinden kann (präferenzierter Fluss).

4.3.4. Radionuklid-Verteilungen im Tiefenprofil

Abb. 4.12 zeigt die spezifischen ^{238}Pu -Aktivitäten im Tiefenprofil des Plutonium-Lysimeters mit zugehörigen Unsicherheiten, die Zahlenwerte sind in Tab. 4.8 aufgeführt. Die Bodenschicht 1 ist dabei die oberflächennächste, Schicht 10 die am tiefsten liegende. Die Schichten sind in gleich große Höhen von 4 cm eingeteilt, somit ergibt sich ein Bereich von 40 cm Tiefe ab der Lysimeteroberfläche. Der unterste Bereich des Lysimeters kann aufgrund der Rammsondierungstechnik in Kombination mit der empfindlichen porösen Bodenplatte hier nicht berücksichtigt werden.

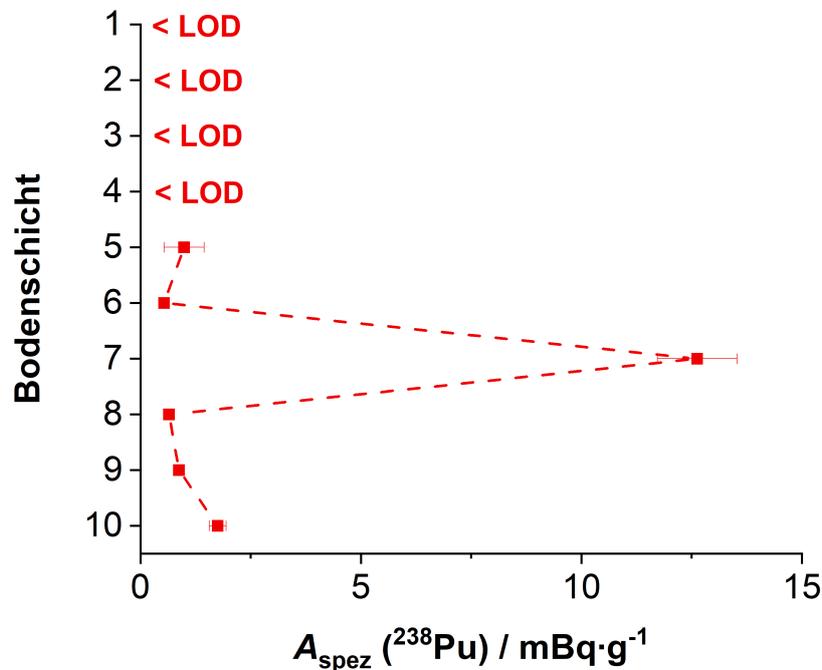


Abbildung 4.12.: Spezifische ^{238}Pu -Aktivitäten des Bodens in Abhängigkeit der jeweiligen Bodenschicht des Lysimeters.

Beginnend bei etwa $2 \text{ mBq}\cdot\text{g}^{-1}$ in Schicht 10 kommt es zu einem leichten Abfall der spezifischen Aktivität zu höheren Bodenschichten. In Schicht 7 lässt sich dann hingegen die höchste gemessene spezifische Plutoniumaktivität von etwa $13 \text{ mBq}\cdot\text{g}^{-1}$ nachweisen. Schicht 6 weist mit $1 \text{ mBq}\cdot\text{g}^{-1}$ wiederum einen wesentlich niedrigeren Wert auf, ähnlich Schicht 5 mit $1,5 \text{ mBq}\cdot\text{g}^{-1}$. Oberhalb dieser Bodenschicht liegt die Plutoniumaktivität unter den berechneten Nachweisgrenzen.

Tabelle 4.8.: Ermittelte spezifische ^{238}Pu -Aktivitäten der unterschiedlichen Bodenschichten des Lysimeters samt ihrer Unsicherheiten

Bodenschicht	$A_{\text{spez}}(\text{Pu-238})$	$u(A_{\text{spez}})$
#	$\text{mBq}\cdot\text{g}^{-1}$	
1 - 4	<NWG	
5	0,99	0,45
6	0,53	0,11
7	12,63	0,91
8	0,65	0,10
9	0,87	0,11
10	1,75	0,19

Americiumverteilung im Tiefenprofil

Die zehn auf ihren Radionuklidgehalt hin gammaspektrometrisch untersuchten Bodenproben gleicher Schichtdicke bis zu einer Tiefe von 40 cm zeigten trotz einer gewählten Messzeit von einem Tag je Probe keine messbare ^{243}Am -Aktivität oberhalb der berechneten Nachweisgrenzen. Anhand dieser Analysetechnik gibt es demzufolge keinen Hinweis auf einen Transportprozess innerhalb des betrachteten Lysimeterbereiches bis zur Oberfläche.

4.3. Lysimeterexperimente

4.3.5. Diskussion der Radionuklidverteilungen im Tiefenprofil

Da sämtliche Bodenschichten des ^{238}Pu -Lysimeters niedrige spezifische Aktivitäten oder Werte unterhalb der Nachweisgrenze aufweisen, ist davon auszugehen, dass sich die restliche zugegebene Traceraktivität (> 99 %) in den verbliebenen 5 cm Höhe von der porösen Bodenplatte bis zum unteren Ende des Bohrkerns befinden. Dies ist durch die starken Sorptionseffekte der Plutoniumspezies an Mineraloberflächen zu erklären. Ähnlich zu den Migrationsexperimenten (die eingesetzte Aktivität wurde so bemessen, dass die Aktivitäten pro kg Boden bei angenommener Gleichverteilung vergleichbar sind), kommt es dennoch zum Transport sehr geringer Plutoniummengen in höher gelegene Bodenschichten, bis hin zu Schicht 4, ab der keine Aktivität oberhalb der Nachweisgrenze mehr feststellbar ist. Zunächst deutet der Trend von Schicht 10 bis zu Schicht 8 auf einen langsamen Abfall der spezifischen Plutoniumaktivität hin, den man aufgrund der Sorptionseffekte erwarten könnte, dann liegt der Wert in Schicht 7 aber bei etwa dem Zehnfachen Wert der spezifischen Aktivität, bezogen auf Schicht 8. Dies spricht für einen Immobilisationseffekt, der durch die Bedingungen in dieser Tiefe des Lysimeters hervorgerufen wird. Im Vergleich mit der Messsondenbestückung des Lysimeters lässt sich erkennen, dass diese Bodenschicht etwa zwischen den Messtiefen 2 und 3 zu verorten ist. Es wäre also möglich, dass es sich bei Schicht 7 um einen Bereich des Lysimeters handelt, in denen eher reduzierende Bedingungen vorherrschen. Demnach könnte eine Fraktion von im Vergleich recht mobilem Pu(V) unter diesen Bedingungen reduziert und immobilisiert werden. Es ist aber ebenso möglich, dass aufgrund eines Setzrisses der Stofftransport über den Wasserpfad im Bereich des Bohrkerns physikalisch gehemmt ist und es so zu einer Akkumulation von Plutonium in diesem Bereich kommt. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass es einen präferenziellen Transportweg außerhalb des Bohrkerns gibt, der sich an dieser Stelle mit dem beprobten Bereich überschneidet. Aufgrund der ermittelten spezifischen Plutoniumaktivität ist eine Ausfällung eher unwahrscheinlich, eine Kopräzipitation mit anderen Metallionen im Rahmen eines Präzipitationsbereiches als Teil eines pedogenetischen Prozesses wäre hingegen denkbar.

Auch im Fall von Americium ist anzunehmen, dass ein überwiegender Großteil der Americiumaktivität in niedrigeren Bodenschichten, die bei der erfolgten Rammsondierung nicht berücksichtigt wurden, in sorbierter Form vorliegt. Die Datenlage erlaubt aber lediglich den Schluss auf eine hohe Immobilität des Americiums, nicht aber Rückschlüsse auf Transportprozesse, da diese innerhalb der betrachteten Zeitspanne nicht beobachtet werden können.

4.4. Pflanzenexperimente

4.4.1. Bestimmung der Plutonium-Transferfaktoren

Die aus den Pflanzenversuchen ermittelten bodenabhängigen Transferfaktoren der Aufnahme des ^{238}Pu in die Pflanze sind in Abb. 4.13 dargestellt, die zugehörigen Zahlenwerte samt Standardabweichung finden sich in Tab. 4.9.

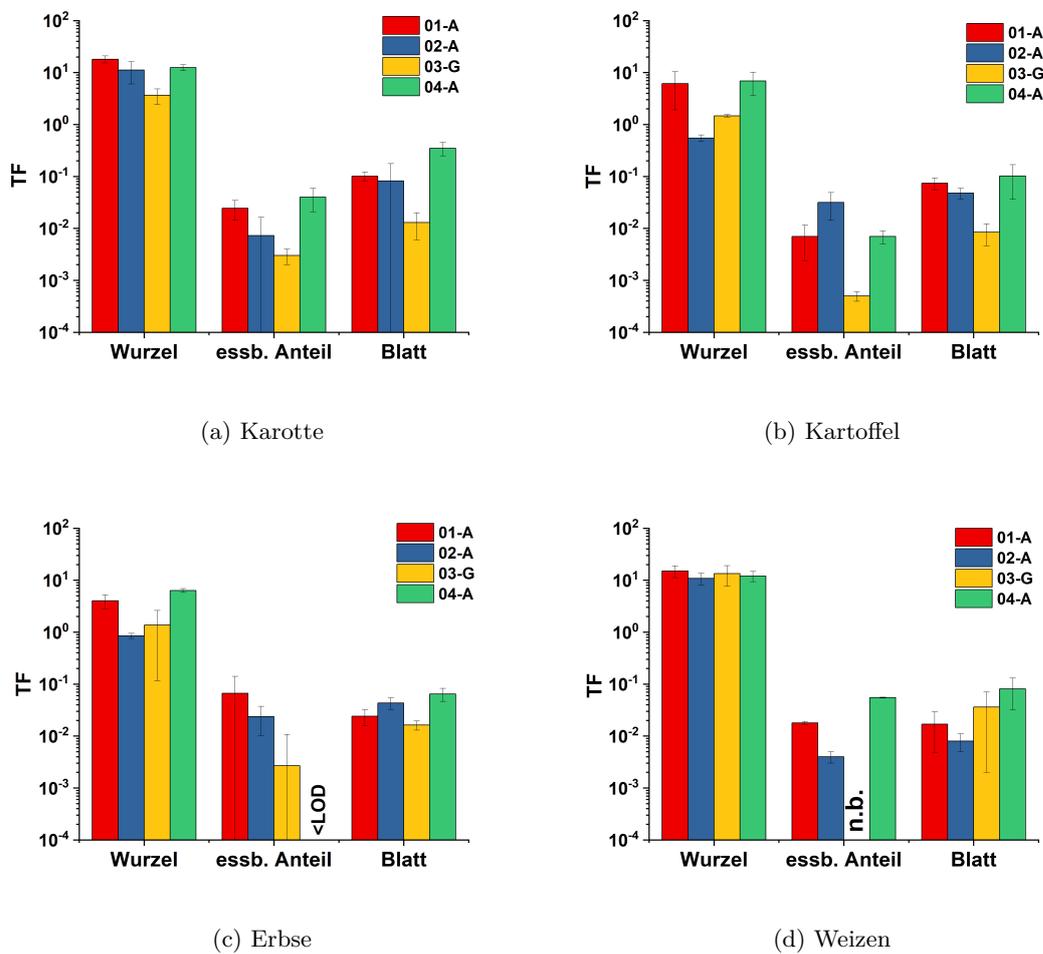


Abbildung 4.13.: Bodenabhängige Transferfaktoren für ^{238}Pu in die Kompartimente Wurzel, essb. Anteil und Blatt der verwendeten Gemüse Karotte, Kartoffel, Erbse und Weizen.

Die gezeigten Transferfaktoren bewegen sich in einem Bereich, der mehrere Größenordnungen umfasst, zwischen $TF = 18,07 \pm 2,79$ (Wurzel Karotte 01-A) und $TF = 5 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-4}$

4.4. Pflanzenexperimente

(essbarer Anteil Kartoffel 03-G). Dabei weisen die Transferfaktoren der Wurzelproben in allen Fällen die höchsten Werte im Vergleich der Kompartimente auf. In fast allen Fällen liegen die Werte oberhalb von 1. Ausnahmen bilden hier lediglich die Kartoffel- und Erbsenwurzeln in 02-A mit $TF = 0,55 \pm 0,08$ und $TF = 0,85 \pm 0,09$. Die Transferfaktoren der Wurzelproben werden gefolgt von den Blattproben, die in einem Bereich von $TF = 0,349 \pm 0,100$ (Karotte in RefeSol 04-A) bis $TF = 8 \cdot 10^{-3} \pm 3 \cdot 10^{-3}$ (Weizen in RefeSol 02-A) liegen. Die im Vergleich der Kompartimente niedrigsten Transferfaktoren können in den essbaren Anteilen der untersuchten Pflanzen nachgewiesen werden und sind in einem Bereich von $TF = 0,055 \pm 0,001$ (Weizen in RefeSol 04-A) bis $TF = 5 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-4}$ (Kartoffel in RefeSol 03-G) zu finden. Der beschriebene Trend wird streng eingehalten, in einigen Fällen unterscheiden sich die beiden Werte im Rahmen der Standardabweichungen jedoch nicht signifikant.

Tabelle 4.9.: Bodenabhängige Transferfaktoren für ^{238}Pu in die Kompartimente Wurzel, essb. Anteil und Blatt der verwendeten Gemüse Karotte, Kartoffel, Erbse und Weizen

	01-A		02-A		03-G		04-A	
Karotte	<i>TF</i>	<i>SD</i>	<i>TF</i>	<i>SD</i>	<i>TF</i>	<i>SD</i>	<i>TF</i>	<i>SD</i>
Wurzel	18,07	2,79	11,15	5,13	3,65	1,21	12,49	1,61
essb. Anteil	0,024	0,010	0,007	0,009	0,003	0,001	0,040	0,019
Blatt	0,101	0,0203	0,082	0,094	0,013	0,007	0,349	0,100
Kartoffel	<i>TF</i>	<i>SD</i>	<i>TF</i>	<i>SD</i>	<i>TF</i>	<i>SD</i>	<i>TF</i>	<i>SD</i>
Wurzel	6,14	4,23	0,55	0,08	1,47	0,08	6,87	3,29
essb. Anteil	0,007	0,005	0,032	0,017	0,0005	0,0001	0,007	0,002
Blatt	0,074	0,020	0,048	0,011	0,008	0,004	0,102	0,066
Erbse	<i>TF</i>	<i>SD</i>	<i>TF</i>	<i>SD</i>	<i>TF</i>	<i>SD</i>	<i>TF</i>	<i>SD</i>
Wurzel	4,03	1,21	0,85	0,09	1,37	1,25	6,35	0,55
essb. Anteil	0,067	0,075	0,024	0,014	0,003	0,008	< LOD	
Blatt	0,024	0,008	0,043	0,011	0,016	0,003	0,064	0,018
Weizen	<i>TF</i>	<i>SD</i>	<i>TF</i>	<i>SD</i>	<i>TF</i>	<i>SD</i>	<i>TF</i>	<i>SD</i>
Wurzel	15,04	3,87	10,84	2,81	13,36	5,69	12,03	2,70
essb. Anteil	0,018	0,001	0,004	0,001	n.b.		0,055	0,001
Blatt	0,017	0,012	0,008	0,003	0,036	0,034	0,081	0,049

Werden die Pflanzen untereinander verglichen, so zeigt sich, dass die Kartoffel- und die Erbsenpflanzen im Falle aller Böden signifikant weniger Plutonium in das Wurzelgewebe aufnehmen als Karotte und Weizen, die im gleichen Boden kultiviert wurden. Für die Kompartimente Blatt und essbarer Anteil gilt dies jedoch nicht. Des Weiteren ist auffällig, dass die Karottenpflanze in drei der vier Böden (01-A, 02-A, 04-A) die im Vergleich zu den anderen Gemüsearten höchsten Transferfaktoren für die Blätter und Wurzeln aufweist.

Werden die durch den Boden erzeugten Bedingungen, in denen eine Pflanze kultiviert wurde miteinander verglichen, so wird ersichtlich, dass in vielen der Wurzelproben der drei in RefeSol 01-A und 04-A gewachsenen Pflanzen (Karotte, Kartoffel, Erbse) am meisten Plutonium nachgewiesen werden kann. Lediglich für die Weizenwurzeln unterscheiden sich die ermittelten Transferfaktoren nicht signifikant. Auch die Proben der essbaren Anteile sowie die Blätter der Karotte bestätigen diesen Trend mit Ausnahme von 02-A, bei dessen Transferfaktoren im Vergleich zu 01-A wegen der sehr hohen Standardabweichungen nicht davon ausgegangen werden kann, dass es einen Unterschied gibt. Weitere, eindeutige Trends können aus der Datenlage nicht abgeleitet werden.

4.4.2. Diskussion der Plutonium-Transferfaktoren

Als Aufnahmeorgan für Nährstoffe und Metallionen nimmt die Pflanzenwurzel eine Sonderstellung in den betrachteten Pflanzenkompartimenten ein. Aufgrund der Mechanismen der Senkung des pH-Wertes innerhalb der Rhizosphäre sowie der Komplexierung von Metallionen durch Wurzelexsudate sind die ermittelten Transferfaktoren oberhalb von einer massengleichen Verteilung zwischen Boden und Wurzelgewebe bis zu einer deutlichen Anreicherung durchaus plausibel. Karotte und Weizen scheinen sich in diesen Punkten von den anderen Gemüsesorten abzugrenzen, da hier meist signifikant höhere Transferfaktoren für das Wurzelgewebe bestimmt wurden. Es kann jedoch trotz Siebung der Proben nicht abschließend zwischen anhaftender, bzw. adsorbierter und inkorporierter Plutoniumaktivität unterschieden werden. Allerdings wird anhand der restlichen Proben, des Blattwerkes und der essbaren Anteile von Kartoffel, Karotte, Erbse und Weizen deutlich, dass die Wurzel auch Plutonium aufgenommen haben muss, da es auch in diesen Kompartimenten nachgewiesen und quantifiziert werden konnte. Ein Transportweg von außerhalb der Pflanze in die Blätter hinein kann ausgeschlossen werden, es muss sich um eine interne Verlagerung der Plutoniumionen handeln. Lediglich im Falle der Wurzel- und Knollengemüse Karotte und Kartoffel wäre trotz Waschen der Knollen vor der Analyse eine Diffusion von Plutonium aus dem umgebenden Porenwasser in die unterirdisch gebildeten essbaren Anteile hinein denkbar.

4.4. Pflanzenexperimente

Werden die für Pflanzen und Böden trotz deutlich unterschiedlicher Bodentexturen und Pflanzenart dennoch recht ähnlichen Größenordnungen der Transferfaktoren der Kompartimente miteinander verglichen, zeigt sich eine deutliche Abstufung der Anreicherung im entsprechenden Gewebe. Dies deutet auf einen gehemmten Transportweg innerhalb der Pflanze hin. Es wäre denkbar, dass die Schutz- und Erkennungsmechanismen der Pflanzen für Schwermetalle auf die Plutoniumverteilung einen Einfluss haben. Es wäre zudem auch denkbar, dass es aufgrund der geänderten Bedingungen innerhalb der Wurzel zu Ausfällungsreaktionen des Plutoniums kommt, wodurch der Weitertransport über den Wassertranspirationssog verhindert wäre. Es ist dennoch möglich, dass lösliche Plutoniumspezies über diesen Pfad in Blattgewebe und essbare Anteile gelangen. Eine Verstoffwechslung von Plutoniumionen statt chemisch ähnlichen Analoga, die eine Rolle für den Nährstoffhaushalt oder die Pflanzenphysiologie spielen, ist bei den Aktiniden eher als unwahrscheinlich zu bewerten, da sie keine für die Pflanzen essentiellen Mikronährstoffe darstellen. Des Weiteren gibt es auch keine Hinweise auf einen aktiven Transport ins Pflanzeninnere.

Es kann aber auch einen Einfluss des Tracerzeitpunktes geben, der zwar für die je gleichen Pflanzen vergleichbar gewählt wurde, die Kompartimente aber dennoch verschieden gut ausgeprägt gewesen sind. Kommt es zu einem starken Wachstum von Früchten, aber zu keiner Neubildung von Blättern nach dem Tracerzeitpunkt, könnten Transferfaktoren in den Früchten so über- und in den Blättern unterschätzt werden. Außerhalb des Vergleichs der Kompartimente, bei denen die Unterschiede deutlich zu Tage treten, sind Aussagen innerhalb einer Pflanzen- oder Bodenreihe zumeist eher schwierig, da mögliche Unterschiede von hohen Standardabweichungen überlagert werden. Dies ist den beiden komplexen Systemen Boden und Pflanze geschuldet, die beide hohe Inhomogenitäten aufweisen können. Somit lassen sich bei einer Anzahl von lediglich drei Parallelproben mit hohen Standardabweichungen klare Trends, die im Rahmen der Unsicherheiten als signifikant bezeichnet würden, nicht sicher ableiten. Dementsprechend lässt sich auch eine erhöhte Plutoniumaufnahme durch geringe Bodenoberfläche oder einen hohen Anteil organischen Kohlenstoffs nicht sicher beziffern. Zusätzlich sind die essbaren Anteile der verschiedenen Pflanzen nicht immer der pflanzenphysiologisch identische Teil einer Pflanze und somit nur bedingt miteinander vergleichbar (Erbsen, Weizen - Samen, Kartoffel - Knolle, Karotte - Pfahlwurzel).

4.4.3. Bestimmung der Americium-Transferfaktoren

Die aus den Pflanzenversuchen ermittelten bodenabhängigen Transferfaktoren der Aufnahme des ^{243}Am in die Pflanze sind in Abb. 4.14 dargestellt, die zugehörigen Zahlenwerte samt Standardabweichung finden sich in Tab. 4.10.

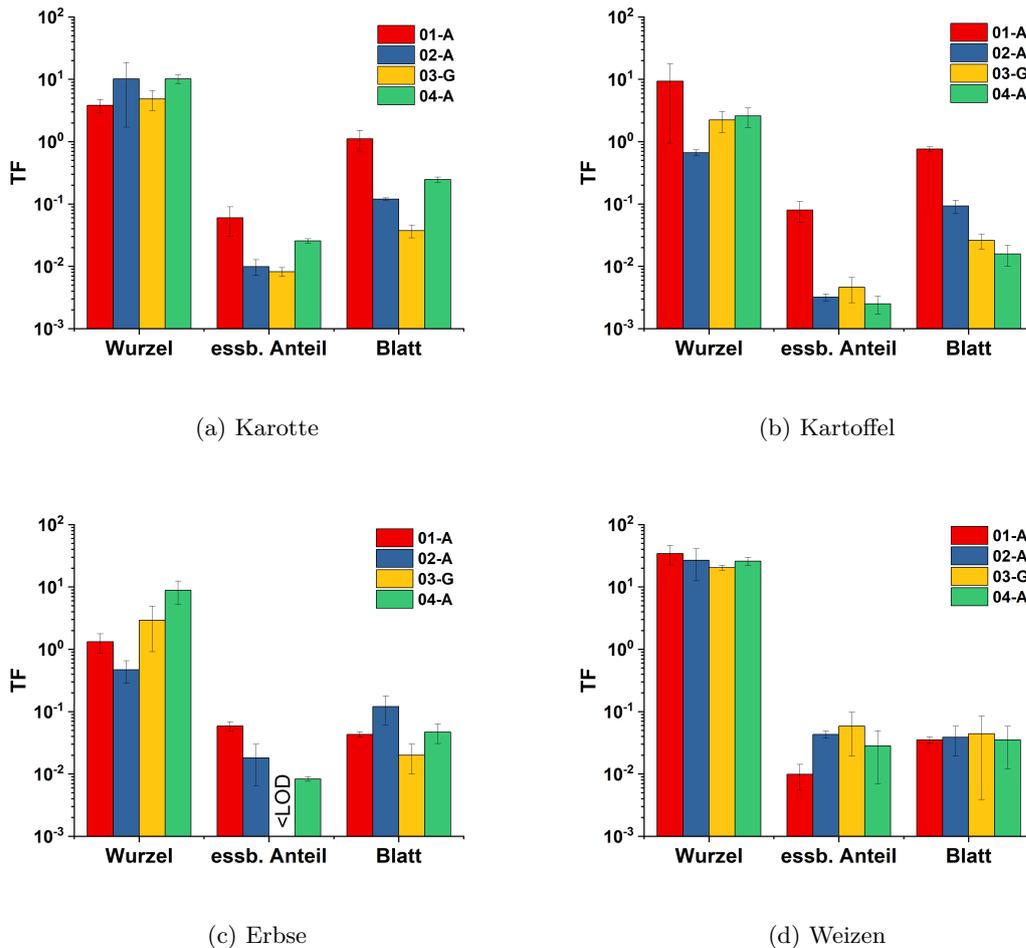


Abbildung 4.14.: Bodenabhängige Transferfaktoren für ^{243}Am in die Kompartimente Wurzel, essb. Anteil und Blatt der verwendeten Gemüse Karotte, Kartoffel, Erbse und Weizen.

Die berechneten Werte liegen in einem mehrere Größenordnungen umfassenden Bereich zwischen $TF = 34,34 \pm 11,84$ (Weizenwurzeln in 01-A) und $TF = 0,003 \pm 0,001$ (essbarer Anteil Kartoffel in 04-A). Auch hier zeigen die Wurzelproben die im Vergleich der Kompartimente höchsten Transferfaktoren und liegen dabei meist deutlich oberhalb eines Wertes von $TF = 1$, die einzigen Ausnahmen dabei bilden Kartoffel- und Erbsenwurzeln in Refe-

4.4. Pflanzenexperimente

Sol 02-A mit $TF = 0,67 \pm 0,07$ und $TF = 0,47 \pm 0,19$. Die im Vergleich der Kompartimente zweithöchsten Transferfaktoren können in den Blattproben festgestellt werden, hier liegen die Werte in einem großen Bereich von $TF = 1,11 \pm 0,41$ (Karotte in RefeSol 01-A) bis $TF = 0,016 \pm 0,006$ (Kartoffel in RefeSol 04-A). Die niedrigsten Transferfaktoren werden für die essbaren Anteile bestimmt, es zeigen sich Werte von $TF = 0,003 \pm 0,001$ (Kartoffel in RefeSol 02-A und 04-A) bis $TF = 0,08 \pm 0,03$ (Kartoffel in RefeSol 01-A). Der beschriebene Trend für die drei Kompartimente wird eingehalten für alle Pflanzen, mit Ausnahme der Erbse in RefeSol 01-A sowie Weizen in 02-A und 03-G, bei denen die Blattproben einen niedrigeren Transferfaktor aufweisen als die essbaren Anteile. Der Trend der höchsten Transferfaktoren in den Wurzeln gilt hingegen uneingeschränkt.

Tabelle 4.10.: Bodenabhängige Transferfaktoren für ^{243}Am in die Kompartimente Wurzel, essb. Anteil und Blatt der verwendeten Gemüse Karotte, Kartoffel, Erbse und Weizen

	01-A		02-A		03-G		04-A	
Karotte	<i>TF</i>	<i>SD</i>	<i>TF</i>	<i>SD</i>	<i>TF</i>	<i>SD</i>	<i>TF</i>	<i>SD</i>
Wurzel	3,83	0,9	10,14	8,44	4,84	1,71	10,17	1,58
essb. Anteil	0,06	0,03	0,01	0,003	0,008	0,001	0,026	0,002
Blatt	1,11	0,41	0,12	0,01	0,04	0,01	0,25	0,02
Kartoffel	<i>TF</i>	<i>SD</i>	<i>TF</i>	<i>SD</i>	<i>TF</i>	<i>SD</i>	<i>TF</i>	<i>SD</i>
Wurzel	9,32	8,38	0,67	0,07	2,22	0,83	2,58	0,89
essb. Anteil	0,080	0,030	0,003	0,001	0,005	0,002	0,003	0,001
Blatt	0,760	0,060	0,093	0,022	0,026	0,007	0,016	0,006
Erbse	<i>TF</i>	<i>SD</i>	<i>TF</i>	<i>SD</i>	<i>TF</i>	<i>SD</i>	<i>TF</i>	<i>SD</i>
Wurzel	1,32	0,45	0,47	0,19	2,92	2,01	8,85	3,58
essb. Anteil	0,06	0,01	0,018	0,012	< LOD		0,008	0,001
Blatt	0,043	0,004	0,12	0,06	0,02	0,01	0,047	0,016
Weizen	<i>TF</i>	<i>SD</i>	<i>TF</i>	<i>SD</i>	<i>TF</i>	<i>SD</i>	<i>TF</i>	<i>SD</i>
Wurzel	34,34	11,84	26,85	14,05	20,33	1,80	25,91	3,93
essb. Anteil	0,010	0,004	0,043	0,006	0,058	0,039	0,028	0,021
Blatt	0,035	0,004	0,038	0,019	0,044	0,040	0,035	0,023

Werden die Pflanzen untereinander verglichen, so zeigt sich, dass innerhalb eines Bodens die Weizenwurzeln stets die höchsten Transferfaktoren aufweisen. Die zugehörigen Weizen-

blätter zeigen ebenfalls in drei der vier Böden die im Vergleich zu den anderen Pflanzen höchsten Transferfaktoren (02-A, 03-G, 04-A). In den essbaren Anteilen der Kartoffel hingegen können die für den jeweiligen Boden niedrigsten Transferfaktoren bestimmt werden, lediglich auf den essbaren Anteil der Kartoffel in 01-A trifft dies nicht zu. Aus dem Vergleich der durch die Bodenbedingungen hervorgerufenen unterschiedlichen Radionuklidaufnahme können im Fall des Americiums keine klaren Trends abgeleitet werden.

4.4.4. Diskussion der Americium-Transferfaktoren

Auch auf das Aktinid Americium können die in Kap. 4.4.2 genannten Einflüsse angewendet werden. So zeigt sich auch hier die klare Abstufung der drei Kompartimente aufgrund der Mobilisierung des Americiums und nachfolgender Aufnahme in die Wurzel. Im Falle des Weizens scheinen für Americium die Bedingungen dafür sehr günstig zu sein, hier werden Transferfaktoren von über 30 erreicht. Dies mag auch ein Effekt der großen Wurzeloberfläche sein, da bei Gräsern im Allgemeinen der Wurzelballen recht ausgeprägt ist. Die Erbsenwurzeln hingegen erreichen keine vergleichbare Oberfläche und liegen somit im Vergleich deutlich unterhalb. Durch die im Vergleich zum Plutonium stärkere Affinität zu organischer Materie ist es möglich, dass die Wurzelexsudate hier einen größeren Einfluss auf die Americiummobilität nehmen. Die Verteilung innerhalb der Pflanze folgt der Tendenz der Abstufung um je etwa eine Größenordnung von den Wurzeln über die Blätter hin zu den essbaren Anteilen, was ebenfalls ein Effekt der Abwehrmechanismen der Pflanze vor Schwermetallen sein könnte. Beim Weizen scheint dies besonders ausgeprägt zu sein, trotz hoher Transferfaktoren in die Wurzel hinein wird die Aktivität nicht in Blätter und Früchte verlagert, was für eine Americiumimmobilisation oder Präzipitation im Wurzelinneren sprechen kann.

Im Rahmen der Inhomogenitäten des Boden- und Pflanzensystems und daraus entstehender Streuung der Transferfaktoren innerhalb der drei Parallelexperimente ist es aber leider auch hier kaum möglich innerhalb der Pflanzen- oder Bodenreihen klare Aussagen über das Transferverhalten des Americiums abhängig von Bodentextur oder Pflanzenart zu tätigen. Umgekehrt kann gesagt werden, dass mögliche Unterschiede aufgrund der Gegebenheiten keine Auswirkungen auf das Transferverhalten von Americium in die Pflanze haben, die Änderungen um Größenordnungen hervorrufen, wie dies bei den Pflanzenkompartimenten der Fall ist.

4.5. Speziation

4.5.1. Pu-Speziationsmodellierung mittels *PHREEQC*

Die modellierte Speziation für Plutonium im Lysimetersystem mit den in Tab. A.2 beschriebenen Eingangsparametern (Plutoniumkonzentration in der Tracerlösung, Temperatur, aus den Lysimeterexperimenten ermittelte Boden-pH-Werte und Redoxpotenziale etc.) ergibt eine klare Aufteilung zwischen den im Modell berücksichtigten Festphasen (Illit, Huminsäuren sowie Mangan- und Eisenoxide), außerdem den gelösten Spezies Pu-DOM (Plutonium an gelöster organischer Materie) und anorganischen Komplexen sowie freien Ionen in Lösung. Auch hier zeigt sich, dass ein überwiegender Anteil des Plutoniums in sorbierter Form vorliegt, es werden Fest-Flüssig-Verteilungskoeffizienten von $K_d = 4310 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$, $449 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ und $9606 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ für die Tiefen 1, 2 und 3 berechnet. Tab. 4.11 zeigt die Aufteilung des sorbierten Plutoniums zwischen den Festphasen.

Tabelle 4.11.: Modellierte Aufteilung des sorbierten Plutoniums zwischen den Festphasen Illit, sorbierten Huminsäuren und hydrierten Mangan- und Eisenoxiden

	Anteil T1	Anteil T2	Anteil T3
	%	%	%
Illit-Pu	99,39	96,49	99,39
HA-Pu	0,61	3,51	0,61
Oxid-Pu	<0,01	<0,01	<0,01

Es zeigt sich eine sehr hohe Affinität des Plutoniums zum Illit unter den Modellierungsbedingungen. Tiefe 1 und Tiefe 3 weisen eine im Rahmen der angegebenen Nachkommastellen identische Verteilung auf, lediglich in Tiefe 2 ist eine höhere Sorption an Huminsäuren feststellbar.

Für die gelösten Spezies ergibt sich ebenfalls ein eindeutiges Bild, hier liegt das Plutonium in Höhe 1 und 3 vorwiegend an gelöster organischer Substanz (DOM) gebunden vor. Es konnten molare Anteile des Pu-DOM am gesamten gelösten Plutonium von 93,5% (Tiefe 1), 23,0% (Tiefe 2) und 85,4% (Tiefe 3) ermittelt werden. Die fünf häufigsten gelösten Spezies des nicht an DOM gebundenen Plutoniums in den drei Lysimetertiefen sind in Tab. 4.12 aufgeführt. Unter den Bedingungen der Tiefe 1 liegt das Plutonium vor allem tetra- aber auch pentavalent vor, in Tiefe 2 vollständig trivalent. In Tiefe 3 ist das Plutonium zwischen den Oxidationsstufen +III und +IV aufgeteilt, zeigt jedoch in geringem Maße

auch pentavalentes Plutonium. Unter den Bedingungen in Tiefe 1 ist die häufigste Spezies das $\text{Pu}(\text{OH})_4$, darauf folgend ein anionischer Carbonatkomplex sowie Hydrolyseprodukte. In Tiefe 2 liegen vor allem Phosphat- und Carbonatspezies vor, aber auch das freie Pu^{3+} -Ion. Auch in Tiefe 3 überwiegen die Hydrolyseprodukte $\text{Pu}(\text{OH})_4$ und $\text{Pu}(\text{OH})_3^+$ sowie phosphatische Spezies. Die im Vergleich zu Tiefe 1 und Tiefe 3 deutlich unterschiedliche Zusammensetzung der Lösungsspezies ist dabei auf den hohen Unterschied im Redoxpotential zurückzuführen, das mit $\text{pe} = -1,0$ in Tiefe 2 einen niedrigeren Wert aufweist als in Tiefe 1 ($\text{pe} = 6,7$) und Tiefe 3 ($\text{pe} = 1,4$)

Tabelle 4.12.: Häufigste Plutoniumspezies ohne gelöste organische Materie in den drei Lysimetertiefen T1, T2 und T3 mit relativen Anteilen

Tiefe 1		Tiefe 2		Tiefe 3	
Spezies	%	Spezies	%	Spezies	%
$\text{Pu}(\text{OH})_4$	73,13	PuPO_4	76,4	$\text{Pu}(\text{OH})_4$	69,4
$\text{Pu}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$	17,9	$\text{Pu}(\text{HPO}_4)^+$	10,9	$\text{Pu}(\text{OH})_3^+$	14,8
$\text{Pu}(\text{OH})^{3+}$	8,81	Pu^{3+}	3,8	$\text{Pu}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2^{2-}$	8,9
PuO_2^+	0,11	$\text{Pu}(\text{SO}_4)^+$	2,3	PuPO_4	4,8
$\text{PuO}_2\text{CO}_3^-$	<0,1	$\text{Pu}(\text{CO}_3)^+$	1,8	$\text{Pu}(\text{HPO}_4)^+$	0,5

4.5.2. Am-Speziationsmodellierung mittels PHREEQC

Bei der Modellierung der Fest-Flüssig-Verteilungskoeffizienten K_d unter Bedingungen der drei Tiefen des Lysimeters (s. Tab. A.3) zeigt sich ebenfalls eine hohe Sorption und K_d -Werte von $K_d = 733 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Tiefe 1), $K_d = 1515 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Tiefe 2) und $K_d = 1289 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Tiefe 3). Die Aufteilung des sorbierten Americiums zwischen den Festphasen ist in Tab. 4.13 aufgeführt. Im Gegensatz zur für Plutonium berechneten Aufteilung zwischen den Festphasen liegt hier das Americium nahezu vollständig an sorbierten Huminsäuren vor. Dies gilt für alle Lysimetertiefen.

4.5. Speziation

Tabelle 4.13.: Modellierete Aufteilung des sorbierten Plutoniums zwischen den Festphasen Illit, sorbierten Huminsäuren und hydrierten Mangan- und Eisenoxiden

	Anteil T1	Anteil T2	Anteil T3
	%	%	%
Illit-Am	<0,1	<0,1	<0,1
HA-Am	99,90	99,96	99,89
Oxid-Am	<0,1	<0,1	0,1

Die Illit- und Eisenoxidfestphasen nehmen hingegen nur eine untergeordnete Rolle ein. Auch in der Verteilung des gelösten Americiums in der flüssigen Phase kann die Affinität zur organischen Materie beobachtet werden, der Anteil des DOM-gebundenen Americiums in den drei Tiefen des Lysimeters beträgt jeweils 99,99%. Dennoch ist die Verteilung der nicht DOM-gebundenen Americiumspezies in Tab. 4.14 gezeigt.

Tabelle 4.14.: Häufigste Americiumspezies ohne gelöste organische Materie in den drei Lysimetertiefen T1, T2 und T3 mit relativen Anteilen

Tiefe 1		Tiefe 2		Tiefe 3	
Spezies	%	Spezies	%	Spezies	%
Am^{3+}	63,2	AmPO_4	74,8	AmPO_4	73,5
AmHPO_4^+	14,6	AmHPO_4^+	13,7	$\text{Am}(\text{PO}_4)_2^{3-}$	6,8
AmSO_4^+	13,7	Am^{3+}	5,0	AmCO_3^+	6,4
AmPO_4	3,9	AmCO_3^+	2,7	AmHPO_4^+	3,9
$\text{AmH}_2\text{PO}_4^{2+}$	3,4	$\text{Am}(\text{HPO}_4)_2^-$	1,2	$\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$	3,6

Während in Tiefe 1 das Am^{3+} dominiert, zeigen sich in Tiefe 2 und Tiefe 3 hohe Anteile des AmPO_4 . Auch treten vor allem phosphatische, Sulfat- und Carbonatspezies auf.

4.5.3. Sequentielle Bodenextraktionen und Bioverfügbarkeit

Die an den vier Referenzböden durchgeführten sequentiellen Extraktionen ergeben die in Abb. 4.15 gezeigte Verteilung der Plutoniumgesamtaktivität über die Extraktionsschritte. Die zugehörigen Zahlenwerte samt Standardabweichungen der drei Parallelproben sind in Tab. 4.15 aufgelistet.

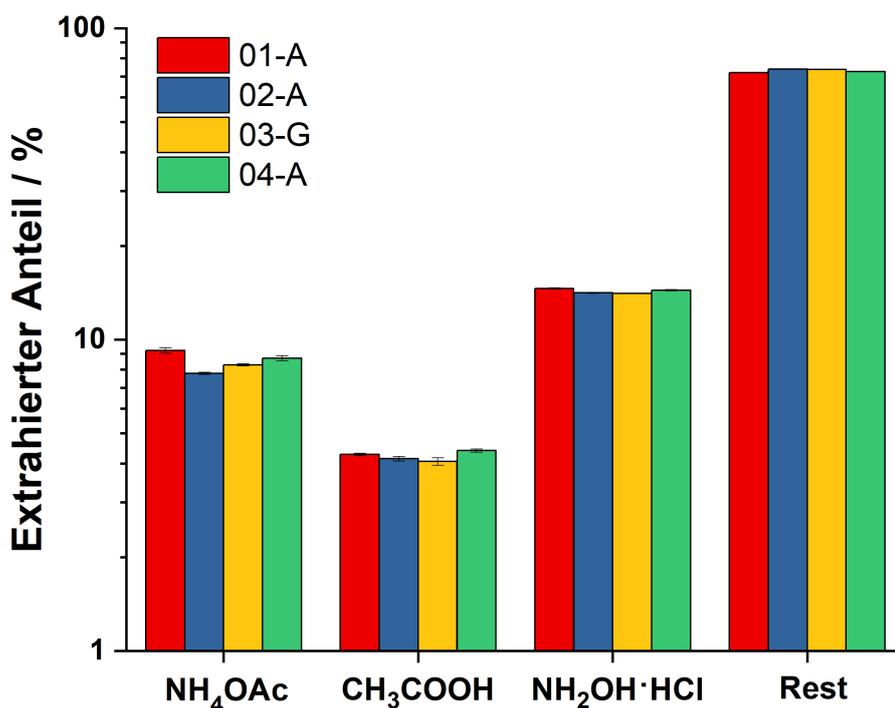


Abbildung 4.15.: Plutoniumanteile der einzelnen Extraktionsschritte Ammoniumacetat, Essigsäure, Hydroxylammoniumchlorid und Rest mit Standardabweichung der drei Parallelen im Vergleich der Böden RefeSol 1 bis 4.

Die Extraktionsschritte im Vergleich der vier Böden untereinander zeigen ähnliche Ergebnisse, die größten Unterschiede lassen sich in der Ammoniumacetatextraktion finden. Sie liefert Anteile von $7,78\% \pm 0,06\%$ (02-A) bis $9,21\% \pm 0,18\%$ der eingesetzten Plutoniumaktivität, im Fall der Essigsäureextraktion liegen die Anteile niedriger, es sind Werte von $4,06\% \pm 0,11\%$ (03-G) bis $4,40\% \pm 0,05\%$ (04-A) zu verzeichnen. Die höchsten Extraktionsausbeuten lassen sich in der Hydroxylammoniumchlorid-Fraktion finden. Die Werte reichen von $14,05\% \pm 0,02$ (03-G) bis $14,57\% \pm 0,08\%$ (01-A) der Plutoniumaktivität.

4.5. Speziation

Tabelle 4.15.: Plutoniumanteile der einzelnen Extraktionsschritte Ammoniumacetat, Essigsäure, Hydroxylammoniumchlorid und Rest mit Standardabweichung der drei Parallelen im Vergleich der Böden RefeSol 1 bis 4

	01-A		02-A		03-G		04-A	
	%	SD	%	SD	%	SD	%	SD
NH₄OAc	9,21	0,18	7,78	0,06	8,29	0,06	8,70	0,15
CH₃COOH	4,27	0,04	4,14	0,07	4,06	0,11	4,40	0,05
NH₂OH·HCl	14,57	0,08	14,12	0,05	14,05	0,02	14,39	0,08
Rest	71,95	0,13	73,95	0,16	73,61	0,06	72,51	0,06

Die Ammoniumacetatfraktion gilt dabei als die Fraktion mit den am wenigsten stark gebundenen Plutoniumspezies (Physisorption). Durch einfachen Ionenaustausch können die Plutoniumionen mobilisiert werden. Somit wird diese Fraktion auch als mobile und leicht nachlieferbare Fraktion bezeichnet. Der Anteil Plutoniums, der mit Hilfe von verdünnter Essigsäure aus den Böden extrahiert werden konnte, ist die säurelösliche Fraktion. Bei dieser ist davon auszugehen, dass Pflanzen durch Absenkung des pH-Wertes in der Wurzelnähe das Plutonium ebenfalls mobilisieren und aufnehmen können. Die an Carbonate gebundenen Plutoniumspezies gehören zu dieser Fraktion. Da Hydroxylammoniumchlorid ein starkes Reduktionsmittel ist, liegt es nahe, dass die Fraktion dieses Extraktionsmittels diejenige ist, die beispielsweise durch Änderung des Oxidationszustandes Plutonium aus den Bindungsverhältnissen an den Mineraloberflächen des Bodens herauslösen kann. Dies erfolgt vor allem bei an Mangan- oder Eisenoxide gebundenen Plutoniumspezies. Zwar gibt es noch wesentlich mehr Extraktionsmöglichkeiten für weitere Informationen der Bindungseigenschaften des Plutoniums im Boden, jedoch sind diese für die Pflanzenverfügbarkeit kaum noch interessant, da solche Extraktionsbedingungen für Pflanzen unerreichbar sind. Die letzten Fraktionen sind somit unter „Rest“, einem Mikrowellen-Druckaufschluss mit HNO₃ (3M) zusammengefasst.

Zwar weisen die betrachteten Böden ähnliche Extraktionsverteilungen auf, dennoch unterscheiden sich die Extraktionen bei näherer Betrachtung etwas voneinander. Es ist auffällig, dass die sandigen Böden 01-A und 04-A in den drei ersten Extraktionsschritten jeweils die höchsten Werte zeigen. Eine geringe spezifische Oberfläche scheint also zu einer im Vergleich niedrigeren Extraktionsausbeute zu führen. Diese Aussagen sind trotz geringer Unterschiede zu tätigen, da in diesen Messungen die Standardabweichungen der drei Parallelextraktionen sehr niedrig waren. Gemeinsamkeiten der Böden sind jedoch die ähnliche Verteilung sowie ein hoher Anteil bioverfügbaren Plutoniums.

5. Fazit

5.1. Vergleich mit Literaturdaten

5.1.1. Sorptionsexperimente

Der direkte Vergleich von Sorptionsexperimenten ist aufgrund des Einflusses diverser Faktoren, wie beispielsweise der Radionuklidkonzentration, Masse-zu-Volumen-Verhältnis, pH-Wert, Schüttelzeitraum, Zusammensetzung der Lösung oder der Plutoniumspeziation (tri- und tetravalentes Plutonium weisen für gewöhnlich höhere K_d -Werte auf als penta- und hexavalentes Plutonium [89]) nur selten möglich. Dennoch können Böden ähnlicher Korngrößenverteilungen und organischer Anteile miteinander verglichen werden. Eine Aufstellung verschiedener Fest-Flüssig-Verteilungskoeffizienten findet sich beispielsweise in [90] und [91]. Die Einteilung der Böden erfolgte dort in sandige, lehmige, Ton- und organische Böden. Da der Organikanteil von RefeSol 03-G und 04-A jedoch nicht für eine Einordnung in diese organischen Böden ausreicht, wird rein nach Korngrößenverteilung eingeordnet, RefeSol 01-A und 04-A sind dementsprechend sandige Böden, 02-A und 03-G lehmige Böden. Für die sandigen Böden sind identische Bereiche der Werte von $K_d = 33 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ bis $K_d = 6865 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ angegeben, für die lehmigen Böden ebenfalls identische Bereiche von $K_d = 100 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ bis $K_d = 9610 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$. RefeSol 01-A liegt im Rahmen der Unsicherheiten in fast allen Fällen innerhalb des Bereiches, lediglich ein Wert übersteigt den Bereich geringfügig. Die Fest-Flüssig-Verteilungskoeffizienten von RefeSol 04-A liegen alle innerhalb der angeführten Spanne. Im Falle von 02-A gibt es ebenfalls einen Wert, der knapp oberhalb des aufgespannten Bereiches zu verorten ist, für RefeSol 03-G liegen alle Werte im angegebenen Bereich. Oben beschriebene Einordnung in Bodengruppen wurde auch für Americium-Sorptionsstudien durchgeführt, hier sind Bereiche von $K_d = 67 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ bis $K_d = 37000 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ für die sandigen Böden, $K_d = 50 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ bis $K_d = 48309 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ für lehmige Böden angeführt [90,91]. Ein Großteil der Fest-Flüssig-Verteilungskoeffizienten befindet sich innerhalb dieser Bereiche, er wird lediglich im Falle von 01-A mit der höchsten Konzentrationsstufe ($K_d = 29 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 1 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$) und 03-G im mittleren Konzentrationsbereich ($K_d = 87931 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1} \pm 5000 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$) unter- bzw. über-

schritten. Bei RAMIREZ-GUINART et al. ist zusätzlich zur oben genannten Einordnung auch der pH-Wert als Parameter aufgeschlüsselt. In der Kategorie von $\text{pH} = 3$ bis $\text{pH} = 6$ beträgt der genannte Bereich für die K_d -Werte des Americiums für lehmige Böden $K_d = 250 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ - $63000 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$. und für sandige Böden $K_d = 67 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ bis $31000 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ [92].

5.1.2. Migrationsexperimente

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Migrationsexperimente mit ^{238}Pu und ^{243}Am liefern vor allem für Plutonium sehr klare Ergebnisse, die auf die Bodenzusammensetzungen zurückzuführen sind. Da dies im experimentellen Vergleich der einzige Unterschied zwischen den Böden ist, liegt es nahe, dass dies auch der Grund für das beobachtete, unterschiedliche Verhalten ist. Eine unterschiedliche Oxidationsstufenverteilung vor Bodenkontakt und folglich eine unterschiedliche Migration kann dementsprechend ausgeschlossen werden. Zudem wurden nicht die Laufzeiten gleich gewählt, sondern das eluierte Volumen, sodass die Tiefenprofile exakt miteinander vergleichbar sind. Werden die Bodenzusammensetzungen miteinander verglichen, kann eine verbesserte Mobilität durch die Anwesenheit von einem hohen Anteil organischen Kohlenstoffs beobachtet werden. Dies ist vermutlich auf eine Erhöhung der Mobilität durch organische Komplexbildung zurückzuführen, wie es auch in der Literatur zu finden ist [93]. Des Weiteren wäre auch ein Transportweg über kolloidale, auch organische, Boden-Kleinstpartikel möglich [94]. Da dieser Effekt jedoch nur im Falle von Plutonium auftritt, scheint dies eher ein minorer Effekt zu sein. Die Experimente zeigen außerdem innerhalb der beiden Böden höherer Anteile organischen Kohlenstoffs eine von den spezifischen Oberflächen abhängige Abstufung. Im Fall von 04-A kann eine hohe Aktivität im Porenwasser nachgewiesen werden, was auf die Kombination von niedriger Wechselwirkung mit Mineraloberflächen und hohem Grad an organischer Komplexbildung zurückzuführen ist. Es wäre zusätzlich auch möglich, dass es im Falle der Böden höherer spezifischer Oberflächen zusätzlich zu der elektrostatischen Wechselwirkung zu einer Reduktion von mobilem Pu(V) zu Pu(IV) kommt [88]. Eine Reduktion wäre aber auch durch organische Materie möglich [95]. Da über die Zusammensetzung der organischen Bestandteile der verschiedenen Referenzböden jedoch nichts weiter bekannt ist, lässt sich darüber keine klare Aussage treffen.

Im Falle des Americiums ist der klare Trend zu einem immobilen Verhalten zu erkennen. Es könnte aber auch sein, dass mögliche Transportprozesse nur in so geringem Maße ablaufen, dass die Nachweistechnik nicht stark genug ist, diese zu detektieren. Der organikassoziierte Transport von Americium wurde zwar in der Literatur beschrieben [96], hier aber nur in 03-G beobachtet. Eine unterschiedliche Zusammensetzung der organischen Bestandteile von 03-G und 04-A könnte dabei erklären, warum dieser Effekt nur in einem der beiden organikreichen Böden auftritt.

5.1.3. Lysimeterexperimente

Trotz der unterschiedlichen Versuchsbedingungen von experimentellen Lysimeter-Aufbauten können diese qualitativ miteinander verglichen werden. Bei KAPLAN et al. [97] lässt sich ein Aufbau finden, bei dem eine feste Pu(IV)-Nitrat-Quelle in einem Sediment aus der *Savannah-River-Site* eingesetzt wurde. Obwohl in der Arbeit im Rahmen des TransLARA-Projektes ein Wassertransport lediglich durch Verdunstung an der Lysimeteroberfläche realisiert wurde und keine Beregnungsereignisse durchgeführt wurden, kann dennoch, auch aufgrund des teils ungesättigten Systems und der ähnlichen Größe, die Plutoniummigration miteinander verglichen werden. So ist in der langen Laufzeit von 12 Jahren eine Strecke von 12 cm zurückgelegt worden (wobei allerdings mehr als 95% des Plutoniums in nicht mehr als 1,25 cm Abstand zur Quelle gefunden wurden). Im Vergleich zu KAPLAN et al. ist die zurückgelegte Strecke bereits in den Experimenten dieser Arbeit höher. Dies hängt jedoch mit der Tracerapplikation zusammen, die zum einen in gelöster Form und zum anderen nicht oxidationsstufenrein erfolgte. Durch die höhere Mobilität der Pu(V)-Spezies durch geringere Interaktion mit Mineraloberflächen kann bereits bei sehr viel kürzerer Laufzeit eine Migration in höhere Bodenschichten nachgewiesen werden.

Im Rahmen einer weiteren Veröffentlichung von KAPLAN et al. [98] wurde dann die Abhängigkeit der Plutoniummigration von der Oxidationsstufe der Quelle untersucht. Dabei zeigte sich eine identische Verteilung im Tiefenprofil für die Pu(III)- und Pu(IV)-Quelle. Die höchste Mobilität zeigte Pu(VI), Pu(V) wurde dort nicht untersucht. Dies deutet ebenfalls auf eine höher oxidierte, mobile Pu-Spezies hin, welche die in Kap. 4.3.4 gezeigte Radionuklidverteilung im Tiefenprofil erklären könnte.

MALOUBIER et al. [99] untersuchten in 3L-Lysimetern und innerhalb einer Laufzeit von drei Jahren den Einfluss natürlicher organischer Materie auf die vertikale Migration einer Pu(V)-Quelle (auf- und abwärts). Es zeigte sich eine stärkere abwärts gerichtete Migration in Abwesenheit von organischer Materie, da es in ihrer Anwesenheit zu einer Reduktion von Pu(V) zu Pu(IV) und folglich zu einer Immobilisation kam. Trotz der Pu(V)-Quelle kam es im betrachteten Zeitraum nur zur Verlagerung eines sehr kleinen Anteils der Gesamtaktivität. Die Immobilisation in Schicht 7 des beprobten Lysimeters dieser Arbeit könnte jedoch eher dadurch erklärt werden, dass eine Reduktion aufgrund der äußeren Bedingungen stattfand, als dass die vorhandene organische Materie lediglich in diesem kleinen Lysimeterbereich zu einer Plutoniumreduktion führte.

Sicherlich lassen sich grundlegende Erkenntnisse auch auf den hier gewählten experimentellen Aufbau übertragen, dennoch gibt es zu den meisten durchaus auch relevante Unterschiede, sodass ein Vergleich nur mit Vorsicht zu tätigen ist.

5.1.4. Boden-Pflanze-Transfer

Aus o.g. Veröffentlichung [91] lassen sich neben den K_d -Werten auch ausgewählte Transferfaktoren entnehmen. Die für diese Arbeit relevanten Vergleichswerte für den niedrigsten und höchsten gefundenen Transferfaktor sowie dem Mittelwert aus den Transferfaktoren der berücksichtigten Veröffentlichungen sind in Tab. 5.1 aufgelistet.

Tabelle 5.1.: Vergleich zwischen Literaturdaten (fett) und ermittelten Transferfaktoren für den Boden-Pflanze-Transfer von Plutonium

Gemüse	Kompartiment	TF_{\min}	TF_{\max}	TF_{mittel}
Wurzelgemüse	essb. Anteil	$2 \cdot 10^{-4}$ $3 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$ $4 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$ $1,9 \cdot 10^{-2}$
	Blätter	$2,5 \cdot 10^{-4}$ $1,3 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$ $3,5 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$ $1,4 \cdot 10^{-1}$
Knollengemüse	Knollen	$3,8 \cdot 10^{-6}$ $5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$ $3,2 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$ $1,2 \cdot 10^{-2}$
Hülsenfrüchte	essb. Anteil	$3,7 \cdot 10^{-5}$ $3 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$ $6,7 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$ $3,1 \cdot 10^{-2}$
	Blätter	$1,1 \cdot 10^{-4}$ $1,6 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$ $6,4 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$ $3,7 \cdot 10^{-2}$
Getreide	Korn	$2 \cdot 10^{-7}$ $4 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$ $5,5 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-6}$ $2,6 \cdot 10^{-2}$
	Blätter	$1,5 \cdot 10^{-7}$ $8 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4}$ $8,1 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$ $3,6 \cdot 10^{-2}$

5.1. Vergleich mit Literaturdaten

Ausgewählte Vergleichswerte für die Transferfaktoren der Pflanzenaufnahme von Americium in Wurzelgemüse, Knollengemüse, Hülsenfrüchte und Getreide finden sich in Tab. 5.2 [91].

Tabelle 5.2.: Vergleich zwischen Literaturdaten (fett) und ermittelten Transferfaktoren für den Boden-Pflanze-Transfer von Americium

Gemüse	Kompartiment	TF_{\min}	TF_{\max}	TF_{mittel}
Wurzelgemüse	essb. Anteil	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$
		$8 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$
Knollengemüse	Knolle	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
		$3 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
Hülsenfrüchte	essb. Anteil	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$
		$8 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$
	Blätter	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$
		$2 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$5,8 \cdot 10^{-2}$
Getreide	Korn	$7,4 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$
		$1 \cdot 10^{-2}$	$5,8 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$
	Blätter	$3 \cdot 10^{-7}$	$5,8 \cdot 10^{-2}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$
		$3,5 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$

Zunächst findet sich die Gemeinsamkeit der höheren Transferfaktoren in den Blättern im Vergleich zu den essbaren Anteilen. Dieser Effekt wird für verschiedene Elemente auch in der Literatur beschrieben [100, 101]. Im Vergleich mit den Literaturdaten zeigt sich aber, dass die in dieser Arbeit experimentell ermittelten Transferfaktoren deutlich höhere Werte aufweisen. Dies gilt sowohl für Plutonium, als auch für Americium. So werden die

Mittelwerte für die Plutoniumtransferfaktoren um mehrere, die Maximalwerte um ein bis zwei Größenordnungen überstiegen. Für die Americium-Transferfaktoren finden sich für die mittleren Transferfaktoren eher zwei bis drei Größenordnungen höhere Werte.

Der Unterschied könnte durch die Art der Radionuklidzugabe bedingt werden. Während viele Radionuklidtransfer-Experimente in bereits über lange Zeiträume kontaminierten, gewachsenen Realböden durchgeführt wurden, wurden in dieser Arbeit die Radiotracer in gelöster, somit gut bioverfügbarer Form zugegeben, was zu einer im Vergleich starken Erhöhung der Transferfaktoren geführt haben könnte. Dies zeigt sich für Plutonium beispielsweise im Vergleich zu statt in Böden in Nährlösung durchgeführten Experimenten mit Paprika- und Kartoffelpflanzen [16, 102], bei denen aufgrund der höheren Bioverfügbarkeit wesentlich höhere Transferfaktoren ermittelt werden konnten. Es ist davon auszugehen, dass mit fortschreitender Zeit nach einem Störfallszenario und der Belastung einer Ackerfläche der Anteil an unlöslichen Plutonium- und Americiumoxiden eher steigt und eine abnehmende Bioverfügbarkeit in landwirtschaftlich genutzten Ökosystemen und folglich eine geringere Anreicherung der Radionuklide in der Nahrungskette zu beobachten ist [103].

Zudem könnte die zur Simulation des bislang in Modellen unberücksichtigten Radionuklid-Eintragspfades durch kapillaren Aufstieg vom Grundwasser, bewusst gewählte Tracerzugabe, ebenfalls einen großen Einfluss gehabt haben, da für die betrachteten Pflanzen das durchwurzelte Volumen im unteren Bereich des Topfes wesentlich höher ist, als nahe der Oberfläche. Eine oberflächliche Deposition von Radionukliden würde somit zu einer geringeren Aufnahme durch die Wurzeln führen, was sich auch in durchgeführten Farbtracerexperimenten gezeigt hat. Der starke Effekt der geringeren Bioverfügbarkeit von Americium und Plutonium in Experimenten auf bereits lange belasteten Flächen zeigt sich auch darin, dass die Transferfaktoren niedrigere Werte aufweisen, obwohl die Pflanzen im Gegensatz zu der hier gewählten Tracerapplikation bereits in anfänglichen Wachstumsstadien in der Lage waren, die Aktinide aufzunehmen.

Ein weiterer Erklärungsansatz der im Vergleich höheren Transferfaktoren basiert ebenfalls auf der Art der Tracerapplikation. Zwar wurden in dieser Arbeit die Transferfaktoren durch direkte Messung der Bodenaktivität durchgeführt, dennoch besteht eine Unsicherheit darin, dass die lokale spezifische Bodenaktivität im Bereich des durch tief liegende Wurzeln gut abgedeckten, unteren Bodenbereich des Topfes aufgrund von Sorptionsprozessen eine wesentlich höhere ist, als im für die Wurzel Aufnahme eher weniger relevanten oberen Bereich. Da der Boden zur Analyse jedoch über alle Höhen homogenisiert wurde, wäre es möglich, dass dadurch die verfügbare relevante Plutoniummenge unterschätzt, der Transferfaktor somit überschätzt wird. Die Auswirkungen dieses Effektes lägen unter der Annahme, dass sich die zugegebene Plutoniumaktivität innerhalb der untersten 10% des verwendeten Bodens befindet, im Bereich einer Überschätzung des Transferfaktors um eine Größenordnung.

5.1.5. Sequentielle Extraktionen

Auch in der Bewertung der Ergebnisse dieses Experimentes stellt sich die Frage nach dem experimentellen Aufbau sowie der Vergleichbarkeit mit anderen Studien, da mitunter für die gleichen Fraktionen unterschiedliche Extraktionsmittel eingesetzt werden [75, 104–106]. Generell finden sich in o.g. Veröffentlichungen eher geringe Anteile in der austauschbaren Fraktion, vergleichbare Anteile in der säurelöslichen Fraktion in Assoziation mit beispielsweise Carbonaten und hohe Anteile, die im Zusammenhang mit der Bindung zum organischen Kohlenstoff stehen (Diese werden hier erst während des Mikrowellenaufschlusses extrahiert). Letzterer Punkt kann in diesem Experiment bestätigt werden, zumeist liegt der Anteil dieser organischen Fraktion oberhalb von 50%. Die Anteile der austauschbaren Fraktion werden hier mit Werten bis hin zu etwa 10% der Gesamtplutoniumaktivität deutlich höher nachgewiesen als in der Literatur. Der Vergleich ist jedoch mit Vorsicht zu tätigen, da in den verschiedenen Veröffentlichungen Material unterschiedlicher Zusammensetzung analysiert wurde und nicht immer die gleichen Extraktionsmittel oder auch bei gleichen Extraktionsmitteln nicht die gleichen Schüttelzeiten oder Stoffkonzentrationen gewählt wurden. Der Vergleich zu der Veröffentlichung, auf deren Methode die hier gewählten Extraktionsmittel aufbauen, gestaltet sich ebenfalls als schwierig, da das Ziel dort ein anderes gewesen ist als in dieser Arbeit.

Dennoch ist ein qualitativer Vergleich zulässig. Als Erklärung für die im Vergleich recht hohen Anteile in der austauschbaren Fraktion könnte der kurze Zeitraum der Aktivitätszugabe anzuführen sein. Um die Plutoniumaktivität in den Boden einzubringen, wurde der Boden ähnlich zu den Batch-Versuchen lediglich eine Woche lang in einer Plutoniumlösung geschüttelt. Es ist zu vermuten, dass die austauschbare Fraktion mit längerer Kontaktzeit abnehmen würde, da es einen Übergang von der elektrostatischen Physisorption zu stärker gebundenen kovalenten Oberflächenkomplexen (Chemisorption) oder eine langsam ablaufende Umverteilung zwischen den Bodenbestandteilen geben könnte. Generell ist eine zeitliche Abhängigkeit der Bindungsverhältnisse zumindest in natürlichen Tonmineralen möglich und nachgewiesen, weswegen es denkbar wäre, ein unterschiedliches Extraktionsergebnis zu einem späteren Zeitpunkt der Extraktion nach Aktivitätszugabe zu erhalten [107]. Es wäre auch denkbar, dass zu einem solchen Zeitpunkt die Extraktionsverteilungen im Vergleich der vier Referenzböden untereinander unterschiedlich wären, da erst nach längeren Zeiträumen der Einfluss der Bodenbestandteile an Einfluss gewinnen könnte.

Im Rahmen der vorliegenden Ergebnisse kann diese Fragestellung jedoch ohne weitergehende Untersuchungen, wie beispielsweise der zeitlichen Abhängigkeit der Plutoniumaufteilung auf die verschiedenen Extraktionsschritte, nicht geklärt werden.

5.2. Vergleich der Experimente untereinander

Werden die Experimente untereinander verglichen, so können die Ergebnisse der hohen Fest-Flüssig-Verteilungskoeffizienten und eine nahezu quantitative Sorption beider Nuklide an den vier verwendeten Referenzböden durch das weitestgehend immobile Verhalten im Säulenversuch bestätigt werden. Auch wenn es zu einem Transport des Plutoniums in höhergelegene Bodenschichten kommt, verbleibt jedoch der überwiegende Großteil im untersten Säulenbereich. Die ermittelten physikochemischen Bodenparameter können gut mit den erhaltenen Plutonium-Ergebnissen überein gebracht werden, zudem zeigt sich auch in RefeSol 02-A, dem Boden mit den höchsten K_d -Werten, die geringste Plutoniumaktivität im Porenwasser sowie der langsamste Transport innerhalb der Säule.

Auch im Lysimeter-Experiment kann ein immobiles Verhalten der beiden Radionuklide beobachtet werden, hier ergibt sich ein ähnliches Bild zu den Migrationsexperimenten. Americium kann auch hier in oberen Bodenschichten nicht nachgewiesen werden, unter anderem weil der unterste Bereich mit den höchsten Radionuklidaktivitäten aus technischen Gründen kaum ohne Beschädigung der Apparatur zu beproben ist. Im Fall des Plutoniums gelangt wiederum nur ein kleiner Teil der eingesetzten Gesamtaktivität in den beprobten Lysimeterbereich. Die ermittelte Akkumulation des Plutoniums im Vergleich zu der darüber und darunter liegenden Bodenschicht in einer Tiefe von 24 cm bis 28 cm könnte die Folge eines Immobilisationsprozesses sein und die Erklärung dafür lässt sich aus den *PHREEQC*-Modellierungen entnehmen. Anhand der im Lysimeter gemessenen Modellierungsparameter wird in der Zusammensetzung der gelösten Plutoniumspezies eine tiefenabhängige Änderung der Speziation festgestellt. Während in Tiefe 3 noch ein geringer Teil des gelösten Plutoniums fünfwertig vorliegen kann, so ist aufgrund der reduzierenden Bedingungen in Tiefe 2 dies kaum noch möglich. Der dort vorherrschende dreiwertige Oxidationszustand zeigt ein wesentlich immobileres Verhalten. Das Laborexperiment sowie die theoretische Berechnung in Kombination lassen an dieser Stelle den Rückschluss auf die Redoxtransformation im Lysimeter zu.

Die sequentiellen Plutonium-Extraktionen liefern im Vergleich zur Literatur erhöhte Anteile der Gesamtplutoniumaktivität in den bioverfügbaren Fraktionen. Die Tracerzugabe in gelöster Form und die kurze Zeitspanne, in der das Plutonium in Kontakt mit dem Boden stand, könnten neben den oben diskutierten Einflüssen ein Grund für die ebenfalls im Vergleich zur Literatur erhöhten Boden-Pflanze-Transferfaktoren sein, die in allen Experimenten der vier Pflanzen in den Referenzböden ermittelt wurden.

5.3. Berechnung von $^{239}\text{Pu}/^{241}\text{Am}$ -Ingestionsfolgedosen

Anhand der in dieser Arbeit ermittelten Boden-Pflanze-Transferfaktoren kann eine Abschätzung der möglichen, effektiven Ingestionsfolgedosen beim Verzehr der essbaren Anteile von Karotte, Kartoffel, Erbse und Weizen erfolgen [108]. Dazu wird gemäß Gl. 5.1 aus dem Produkt von spezifischer Aktivität des belasteten Bodens und experimentell ermitteltem Transferfaktor die spezifische Aktivität im essbaren Pflanzengewebe berechnet:

$$A_{spez}(\text{Pflanze}) = A_{spez}(\text{Boden}) \cdot TF \quad (5.1)$$

Um die jährlich aufgenommene Plutonium-/Americiumaktivität zu berechnen, wird mit Hilfe von Gl. 5.2 die durchschnittliche Verzehrsmenge pro Person und Jahr mit der spezifischen Aktivität des essbaren Anteils der Pflanze multipliziert. Zusätzlich wurde ein Korrekturfaktor eingesetzt, der den Unterschied zwischen dem Bezug zur Trockenmasse (Transferfaktor) und dem Bezug zum Frischgewicht (jährliche Verzehrsmenge) kompensiert:

$$\dot{A}_g = A_{spez}(\text{Pflanze}) \cdot \dot{M}_g \cdot f_T \quad (5.2)$$

Die effektive Ingestionsfolgedosis wird nach Gl. 5.3 durch Multiplikation des Dosiskonversionsfaktors für Ingestion aus [108] mit der resorbierten Aktivität pro Jahr berechnet:

$$E_g = g_{g,E} \cdot \dot{A}_g \quad (5.3)$$

Der Dosiskonversionsfaktor berücksichtigt dabei biokinetische Einflüsse wie die biologische Halbwertszeit des betrachteten Nuklids im Körper, die Art der Strahlung sowie bevorzugte Organe, in denen sich Plutonium/Americium anreichert. Tab. 5.3 zeigt die verschiedenen Parameter und die aus Gl. 5.1 bis Gl. 5.3 berechneten effektiven, jährlichen 50-Jahre-Ingestionsfolgedosen für ^{239}Pu und Töchter, Tab. 5.4 die Ingestionsfolgedosen für ^{241}Am und Töchter. Als spezifische Aktivitäten wurden dabei jeweils $1 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, $10 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ und $100 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ angenommen, als Transferfaktoren die höchsten der experimentell in den vier Böden für eine Pflanze ermittelten. Die Trocken-/Frischgewicht-Korrekturterme wurden gemäß der durchschnittlichen Wassergehalte der essbaren Anteile berechnet.

5.3. Berechnung von $^{239}\text{Pu}/^{241}\text{Am}$ -Ingestionsfolgedosen

Tabelle 5.3.: Berechnete ^{239}Pu -Ingestionsfolgedosen und dafür verwendete Parameter

	$A_{\text{spez}}(\text{Boden})$ $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$	TF	\dot{M}_{g} $\text{kg}\cdot\text{a}^{-1}$	f_{T}	$g_{\text{g,E}} [108]$ $\mu\text{Sv}\cdot\text{Bq}^{-1}$	E_{g} μSv
Karotte	1					0,015
	10	0,04	10,7 [109]	0,14	0,25	0,149
	100					1,498
Kartoffel	1					0,092
	10	0,032	57,4 [110]	0,2	0,25	0,918
	100					9,184
Erbse	1					0,007
	10	0,067	1,3 [109]	0,3	0,25	0,065
	100					0,653
Weizen	1					0,961
	10	0,055	87,4 [111]	0,8	0,25	9,614
	100					96,142

Tabelle 5.4.: Berechnete ^{241}Am -Ingestionsfolgedosen und dafür verwendete Parameter

	$A_{\text{spez}}(\text{Boden})$ $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$	TF	\dot{M}_{g} $\text{kg}\cdot\text{a}^{-1}$	f_{T}	$g_{\text{g,E}} [108]$ $\mu\text{Sv}\cdot\text{Bq}^{-1}$	E_{g} μSv
Karotte	1					0,018
	10	0,06	10,7 [109]	0,14	0,2	0,179
	100					1,798
Kartoffel	1					0,184
	10	0,08	57,4 [110]	0,2	0,2	1,837
	100					18,368
Erbse	1					0,005
	10	0,06	1,3 [109]	0,3	0,2	0,047
	100					0,468
Weizen	1					0,839
	10	0,06	87,4 [111]	0,8	0,2	8,390
	100					83,904

5.3. Berechnung von $^{239}\text{Pu}/^{241}\text{Am}$ -Ingestionsfolgedosen

Der Weizen wurde bei dieser Berechnung als Stellvertreter aller Getreidesorten angenommen, da sich der angegebene jährliche Verzehr auf die Gesamtheit des verzehrten Getreides bezieht.

Im Vergleich der effektiven Jahres-Ingestionsfolgedosen ($A_{spez}(\text{Boden}) = 10 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$) unter Berücksichtigung der durchschnittlichen jährlichen Verzehrsmenge der vier Pflanzen pro Kopf in Deutschland lässt sich im Fall von ^{239}Pu beim Weizen der höchste Wert mit etwa $10 \mu\text{Sv}\cdot\text{a}^{-1}$ erkennen, gefolgt von Kartoffel mit $0,92 \mu\text{Sv}\cdot\text{a}^{-1}$, Karotte mit $0,15 \mu\text{Sv}\cdot\text{a}^{-1}$ und Erbse mit $0,07 \mu\text{Sv}\cdot\text{a}^{-1}$. ^{240}Pu wurde in dieser Beispielrechnung zwar nicht berücksichtigt, kommt jedoch in abgebrannten Kernbrennstoffen vor. Die übrigen Plutoniumisotope sind eher irrelevant für die Betrachtung der Endlagersicherheit.

Da sich lediglich Transferfaktor und Dosiskonversionsfaktor der beiden Nuklide geringfügig unterscheiden, ergibt sich für ^{241}Am ein ähnliches Bild: Hier findet sich für die mittlere spezifische Bodenaktivität von $10 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ der höchste Wert ebenfalls beim Weizen mit $8,39 \mu\text{Sv}\cdot\text{a}^{-1}$, gefolgt von Kartoffel mit $1,84 \mu\text{Sv}\cdot\text{a}^{-1}$, Karotte mit $0,18 \mu\text{Sv}\cdot\text{a}^{-1}$ und schließlich ebenfalls der Erbse mit $0,05 \mu\text{Sv}\cdot\text{a}^{-1}$.

Werden die berechneten Ingestionsfolgedosen ins Verhältnis gesetzt zu der in der „Verordnung über Sicherheitsanforderungen und vorläufige Sicherheitsuntersuchungen für die Endlagerung hochradioaktiver Abfälle“ [112] festgelegten, zusätzlichen effektiven Dosis von $10 \mu\text{Sv}\cdot\text{a}^{-1}$, so ergeben sich für die oben getroffenen Annahmen teils Grenzwertüberschreitungen durch die betrachteten Radionuklide. Dies darf jedoch nicht überbewertet werden, da es sich in diesem Rechenbeispiel lediglich um willkürlich gesetzte spezifische Aktivitäten im Boden handelt. Des Weiteren müssen Untersuchungen zeigen, inwiefern sich die im Vergleich sehr hohen Transferfaktoren der Laborexperimente dieser Arbeit in der realen Bodenumgebung bestätigen lassen. Unberücksichtigt bleibt in dieser Berechnung ebenfalls eine Modellierung des Transportes der Radionuklide aus dem Endlager an die Oberfläche, welche die Antwort auf die Frage liefern könnte, ob die angenommenen spezifischen Plutonium- und Americiumaktivitäten an der Oberfläche realistisch sein könnten.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser in das Verbundprojekt TransLARA eingegliederten Dissertation als Beitrag zur Erforschung langlebiger Radionuklide im System Grundwasser-Boden-Pflanze wurden Sorptions-, Migrations und Pflanzenexperimente mit ^{238}Pu und ^{243}Am an vier deutschen Referenzböden durchgeführt. Zusätzlich dazu wurden auch mit Hilfe von Lysimeterexperimenten die Mobilität der beiden Radionuklide in der vadosen Zone unter Einfluss des Grundwasserspiegels untersucht, die Speziation der beiden Elemente auf Grundlage der in diesem Versuch ermittelten Daten modelliert. Des Weiteren lieferten sequentielle Extraktionen Aufschluss über die Bindungsverhältnisse und Bioverfügbarkeit.

Die Sorptionsexperimente lieferten hohe Fest-Flüssig-Verteilungskoeffizienten, für Plutonium ließ sich keine klare Konzentrationsabhängigkeit feststellen, während beim Americium bei sinkendem pH-Wert klare Trends erkennbar waren, die vor allem von Korngrößenverteilung und Anteil organischen Kohlenstoffs abhingen. Die Plutonium-Sorptionskinetik lieferte ähnliche Kurvenverläufe und einen starken Anstieg im vorderen Bereich der Sorptionsisothermen.

In den Migrationsexperimenten konnten für Plutonium Unterschiede zwischen den betrachteten Böden erkannt werden, die sich gut auf die physikochemischen Bodenparameter zurückführen ließen. Auch im eluierten Porenwasser waren vor allem in den organikhaltigen Böden relevante Mengen an Plutonium nachzuweisen. Die Americiummigration war innerhalb der Säulen-Laufzeit so gering, dass lediglich in RefeSol 03-G in der zweiten Schicht eine Aktivität oberhalb der Nachweisgrenze festgestellt werden konnte.

Als Ergebnis der Boden-Pflanzen-Transferfaktoren konnte ein klarer Trend zwischen den Pflanzenkompartimenten erkannt werden, hier lagen die Transferfaktoren für die essbaren Anteile unterhalb derer für die Blätter. Die höchsten Transferfaktoren und eine starke Anreicherung gegenüber dem Boden wurden in den Wurzeln festgestellt. Zwischen den Pflanzenarten und den verschiedenen Böden waren die Unterschiede eher marginal, auch die hohen Standardabweichungen der drei Parallelproben erschwerten eine Bewertung der Unterschiede zueinander.

Die beispielhafte Ingestionsfolgedosisberechnung für den Verzehr der analysierten Pflanzen anhand des durchschnittlichen Pro-Kopf-Verbrauchs in Deutschland lieferte bei sehr konservativ angenommener Belastung der Ackerfläche sowohl für Plutonium als auch für Ame-

ricium teils Grenzwertüberschreitungen des gesetzlich festgelegten Wertes von $10 \mu\text{Sv}\cdot\text{a}^{-1}$. Ohne Kenntnis über die Plausibilität der angenommenen spezifischen Bodenaktivitäten durch Ausbreitungsrechnung sind die ermittelten Werte jedoch nur begrenzt aussagekräftig.

Im Rahmen der Lysimeterexperimente konnte für Americium keine relevante Verlagerung innerhalb der Bodenschichten beobachtet werden, hier lagen alle analysierten Bodenproben unterhalb der Nachweisgrenze. Aufgrund der nachweisstärkeren Analysetechnik der Alphaspektrometrie konnte im Falle von Plutonium aber eine Migration in höhergelegene Bodenschichten nachgewiesen werden. Im Übergang von der gesättigten Zone zum Luftsauerstoff kam es zu einem Immobilisationseffekt, der vermutlich auf reduzierende Bedingungen durch mikrobielle Aktivität zurückzuführen ist. Die sequentiellen Plutoniumextraktionen zeigten keine großen Unterschiede zwischen den Böden, aber Unterschiede zur Literatur. Vor allem wurde aber ein höherer Anteil bioverfügbaren Plutoniums gefunden, was auf die kurze Schüttelzeit bei der Tracerzugabe zurückzuführen sein könnte.

Die Vielzahl an durchgeführten Experimenten liefern wichtige Erkenntnisse über einen bislang in gängigen Modellen nicht berücksichtigten Eintragspfad der Radionuklide in die Biosphäre, den durch kapillaren Aufstieg. Die hier gewonnenen Informationen über das Verhalten von Plutonium und Americium bei sollten deswegen in weitergehenden Experimenten verfeinert werden. Dabei sollte ein Fokus auf Langzeitexperimenten liegen, um bewerten zu können, ob Langezeiteffekte bezüglich des Verhaltens der Radionuklide im System Boden auftreten. Dabei könnte von Vorteil sein, dass für Americium ebenfalls auf die Methode der Alphaspektrometrie zurückgegriffen wird, um die Nachweisgrenzen deutlich zu verbessern.

Des Weiteren muss geprüft werden, ob das hier untersuchte kapillare Migrationsverhalten zusätzlich zum Eintragspfad der Brunnenbewässerung von landwirtschaftlich genutzten Ackerflächen nicht einen wesentlichen Anteil zur Ausbreitung von Americium und Plutonium in der Biosphäre und durch die Aufnahme in Nutzpflanzen zur Akkumulation in der Nahrungskette leisten kann. Dies könnte bestehende Modellsysteme diesbezüglich ergänzen und folglich die benötigten Risikobetrachtungen für die Langzeitsicherheit eines Endlagers für hochradioaktive Abfälle in diesem Punkt verbessern.

Literaturverzeichnis

- [1] LEE, Youn M. ; KANG, Chul H. ; HWANG, Yong S.: Nuclide release from an HLW repository: Development of a compartment model. In: *Annals of Nuclear Energy* 34 (2007), Nr. 10, S. 782–791. <http://dx.doi.org/10.1016/j.anucene.2007.04.005>. – DOI 10.1016/j.anucene.2007.04.005. – ISSN 03064549

- [2] SELTBORG, Per: *Source efficiency and high-energy neutronics in accelerator-driven systems*, Royal Institute of Technology Stockholm, Doctoral Thesis, 2005

- [3] BECKER, A.: Beitrag zur Erstellung einer Referenzbiosphäre zur Berechnung der in der Nachbetriebsphase eines Endlagers für radioaktive Stoffe hervorgerufenen potentiellen Strahlenexposition unter Berücksichtigung des Klimas / GRS. Köln, 2003. – Forschungsbericht

- [4] VAN DORP, F. ; FAHRENHOLZ, C. ; NOSECK, U.: Ressortforschungsberichte zur kerntechnischen Sicherheit und zum Strahlenschutz - Konzeptuelle Modelle für die physikalische Biosphäre in den Referenzregionen in Nord- und Süddeutschland für mögliche zukünftige Klimazustände / Bundesamt für Strahlenschutz, Gesellschaft für Reaktorsicherheit. 2013. – Forschungsbericht

- [5] STAUDT, C. ; SEMIOCHKINA, N. ; KAISER, J.C.: Ressortforschungsberichte zur kerntechnischen Sicherheit und zum Strahlenschutz - Modellierung des Radionuklidtransports in Biosphärenobjekten - Vorhaben 3609S50005 / Helmholtz Zentrum München - Institut für Strahlenschutz. 2013. – Forschungsbericht

- [6] NOSECK, U. ; BRENDLER, V. ; FLÜGGE, J.: Realistic Integration of Sorption Processes in Transport Codes for Long-Term-Safety Assessments / GRS/HZDR. Köln/Dresden, 2012. – Forschungsbericht

- [7] BLUME, Hans-Peter ; BRÜMMER, Gerhard W. ; HORN, Rainer ; KANDELER, Ellen ;

- KÖGEL-KNABNER, Ingrid ; KRETZSCHMAR, Ruben ; STAHR, Karl ; WILKE, Berndt-Michael: *Scheffer/Schachtschabel: Lehrbuch der Bodenkunde*. Springer-Verlag, 2016
- [8] JENNY, Hans: *Factors of soil formation: a system of quantitative pedology*. Courier Corporation, 1994
- [9] HARTGE, K. H. ; HORN, R.: *Einführung in die Bodenphysik. 2. überarbeitete und erweiterte Auflage*. Stuttgart : F. Encke Verlag, 1993. <http://dx.doi.org/10.1002/jpln.19931560122>. <http://dx.doi.org/10.1002/jpln.19931560122>. ISSN 00443263
- [10] SAUVÉ, Sébastien ; HENDERSHOT, William ; ALLEN, Herbert E.: Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: Dependence on pH, total metal burden, and organic matter. In: *Environmental Science and Technology* 34 (2000), Nr. 7, S. 1125–1131. <http://dx.doi.org/10.1021/es9907764>. – DOI 10.1021/es9907764. – ISSN 0013936X
- [11] STAUNTON, S. ; BARTHÈS, M. ; LECLERC-CESSAC, E. ; PINEL, F.: Effect of sterilization and experimental conditions on the isotopic exchange of nickel in two contrasting soils. In: *European Journal of Soil Science* 53 (2002), Nr. 4, S. 655–662. <http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-2389.2002.00476.x>. – DOI 10.1046/j.1365-2389.2002.00476.x. – ISSN 13510754
- [12] HUBER, Ferdinand ; BERWANGER, Julian ; POLESYA, Svitlana ; MANKOVSKY, Sergiy ; EBERT, Hubert ; GIESSIBL, Franz J.: Chemical bond formation showing a transition from physisorption to chemisorption. In: *Science* 366 (2019), Nr. 6462, S. 235–238. <http://dx.doi.org/10.1126/science.aay3444>. – DOI 10.1126/science.aay3444. – ISSN 10959203
- [13] HINSINGER, Philippe: Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: A review. In: *Plant and Soil* 237 (2001), Nr. 2, S. 173–195. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1013351617532>. – DOI 10.1023/A:1013351617532. – ISSN 0032079X
- [14] HINSINGER, Philippe ; PLASSARD, Claude ; TANG, Caixian ; JAILLARD, Benoît: Origins of root-mediated pH changes in the rhizosphere and their responses to environmental constraints: A review. In: *Plant and Soil* 248 (2003), Nr. 1-2, S. 43–59. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1022371130939>. – DOI 10.1023/A:1022371130939. – ISSN 0032079X

- [15] KESAULYA, Henry ; ZAKARIA, Bandron ; SYAIFUL, Syatrianty A.: Original Research Article The ability phosphate solubilization of bacteria rhizosphere of potato Var . Hartapel from Buru Island. 4 (2015), Nr. 1, S. 404–409
- [16] TAWUSSI, Frank ; GUPTA, Dharmendra K. ; MÜHR-EBERT, Elena L. ; SCHNEIDER, Stephanie ; BISTER, Stefan ; WALTHER, Clemens: Uptake of Plutonium-238 into *Solanum tuberosum* L. (potato plants) in presence of complexing agent EDTA. In: *Journal of Environmental Radioactivity* 178-179 (2017), 186–192. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.08.007>. – DOI 10.1016/j.jenvrad.2017.08.007. – ISSN 18791700
- [17] SCHÜSSLER, Arthur: Struktur, Funktion und Ökologie der arbuskulären Mykorrhiza. In: *Rundgespräche der Kommission für Ökologie: Ökologische Rolle von Pilzen* 37 (2009), S. 97–108
- [18] SEABORG, G T. ; WAHL, A C. ; KENNEDY, J W.: Radioactive Element 94 from Deuterons on Uranium. In: *Phys. Rev.* 69 (1946), apr, Nr. 7-8, 367. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.69.367>. – DOI 10.1103/PhysRev.69.367
- [19] KENNEDY, J W. ; SEABORG, G T. ; SEGRÈ, E ; WAHL, A C.: Properties of 94(239). In: *Phys. Rev.* 70 (1946), Nr. 7-8, 555–556. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.70.555>. – DOI 10.1103/PhysRev.70.555
- [20] LEVINE, Charles A. ; SEABORG, Glenn T.: The Occurrence of Plutonium in Nature. In: *Journal of the American Chemical Society* 73 (1951), jul, Nr. 7, 3278–3283. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01151a085>. – DOI 10.1021/ja01151a085. – ISSN 0002–7863
- [21] KURODA, Paul K.: Fossil nuclear reactor and plutonium-244 in the early history of the solar system. In: *The Oklo Phenomenon*. 1975
- [22] MAMURO, T. ; MATSUNAMI, T.: Plutonium-238 in fallout. In: *Science* 163 (1969), Nr. 3866, S. 465–467. <http://dx.doi.org/10.1126/science.163.3866.465>. – DOI 10.1126/science.163.3866.465. – ISSN 00368075
- [23] JIMÉNEZ-RAMOS, M. C. ; GARCÍA-TENORIO, R. ; VIOQUE, I. ; MANJÓN, G. ; GARCÍA-LEÓN, M.: Presence of plutonium contamination in soils from Palomares (Spain). In: *Environmental Pollution* 142 (2006), Nr. 3, S. 487–492. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2006.03.011>

- doi.org/10.1016/j.envpol.2005.10.030. – DOI 10.1016/j.envpol.2005.10.030. – ISSN 02697491
- [24] SCHNEIDER, Stephanie ; WALTHER, Clemens ; BISTER, Stefan ; SCHAUER, Viktoria ; CHRISTL, Marcus ; SYNAL, Hans A. ; SHOZUGAWA, Katsumi ; STEINHAUSER, Georg: Plutonium release from Fukushima Daiichi fosters the need for more detailed investigations. In: *Scientific Reports* 3 (2013), S. 1–5. <http://dx.doi.org/10.1038/srep02988>. – DOI 10.1038/srep02988. – ISSN 20452322
- [25] LACHNER, Johannes ; CHRISTL, Marcus ; BISINGER, Tanja ; MICHEL, Rolf ; SYNAL, Hans A.: Isotopic signature of plutonium at Bikini atoll. In: *Applied Radiation and Isotopes* 68 (2010), Nr. 6, 979–983. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apradiso.2010.01.043>. – DOI 10.1016/j.apradiso.2010.01.043. – ISSN 09698043
- [26] LEHTO, Jukka ; HOU, Xiaolin: *Chemistry and Analysis of Radionuclides*. Wiley VCH, 2011
- [27] NIKONOV, M. V. ; GOGOLEV, A. V. ; TANANAEV, I. G. ; MYASOEDOV, B. F.: On the highest oxidation states of plutonium in alkali solutions in the presence of ozone. In: *Radiochemistry* 46 (2004), Nr. 4, S. 340–342. <http://dx.doi.org/10.1023/B:RACH.0000039108.13731.5b>. – DOI 10.1023/B:RACH.0000039108.13731.5b. – ISSN 10663622
- [28] LEMIRE, Robert J. ; OTHERS: *Chemical thermodynamics of neptunium and plutonium*. Elsevier, 2001
- [29] CHOPPIN, Gregory R.: Solution Chemistry of the Actinides. In: *Radiochimica Acta* 32 (1983), Nr. 1-3, S. 43–54. <http://dx.doi.org/10.1524/ract.1983.32.13.43>. – DOI 10.1524/ract.1983.32.13.43. – ISSN 21933405
- [30] CLEVELAND, Jesse M.: *Chemistry of Plutonium*. 1979
- [31] PEARSON, Ralph G.: Hard and Soft Acids and Bases. In: *Journal of the American Chemical Society* 85 (1963), Nr. 22, S. 3533–3539. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00905a001>. – DOI 10.1021/ja00905a001. – ISSN 15205126
- [32] CONRADSON, Steven D. ; ABNEY, Kent D. ; BEGG, Bruce D. ; BRADY, Erik D. ; CLARK, David L. ; DEN AUWER, Christophe ; DING, Mei ; DORHOUT, Peter K. ; ESPINOSA-FALLER, Francisco J. ; GORDON, Pamela L. ; HAIRE, Richard G. ; HESS,

- Nancy J. ; HESS, Ryan F. ; KEOGH, D. W. ; LANDER, Gerard H. ; LUPINETTI, Anthony J. ; MORALES, Luis A. ; NEU, Mary P. ; PALMER, Phillip D. ; PAVIET-HARTMANN, Patricia ; REILLY, Sean D. ; RUNDE, Wolfgang H. ; TAIT, C. D. ; VEIRS, D. K. ; WASTIN, Franck: Higher Order Speciation Effects on Plutonium L3 X-ray Absorption Near Edge Spectra. In: *Inorganic Chemistry* 43 (2004), Nr. 1, S. 116–131. <http://dx.doi.org/10.1021/ic0346477>. – DOI 10.1021/ic0346477. – ISSN 00201669
- [33] KIMURA, Takaumi ; CHOPPIN, Gregory R.: Luminescence study on determination of the hydration number of Cm(III). In: *Journal of Alloys and Compounds* 213-214 (1994), oct, 313–317. [http://dx.doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90921-0](http://dx.doi.org/10.1016/0925-8388(94)90921-0). – DOI 10.1016/0925-8388(94)90921-0. – ISSN 09258388
- [34] MATONIC, J. H. ; SCOTT, B. L. ; NEU, M. P.: High-yield synthesis and single-crystal x-ray structure of a plutonium(III) aquo complex: $[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_9][\text{CF}_3\text{SO}_3]_3$. In: *Inorganic Chemistry* 40 (2001), Nr. 12, S. 2638–2639. <http://dx.doi.org/10.1021/ic015509p>. – DOI 10.1021/ic015509p. – ISSN 00201669
- [35] ANTONIO, M. R. ; SODERHOLM, L. ; WILLIAMS, C. W. ; BLAUDEAU, J. P. ; BURSTEN, B. E.: Neptunium redox speciation. In: *Radiochimica Acta* 89 (2001), Nr. 1, S. 17–25. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2014.12.021>. – DOI 10.1016/j.gca.2014.12.021. – ISSN 00338230
- [36] MORSS, Lester R. (Hrsg.) ; EDELSTEIN, Norman M. (Hrsg.) ; FUGER, Jean (Hrsg.): *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*. Dordrecht : Springer Netherlands, 2006. <http://dx.doi.org/10.1007/1-4020-3598-5>. <http://dx.doi.org/10.1007/1-4020-3598-5>. – ISBN 978-1-4020-3555-5
- [37] GUILLAUMONT, Robert ; MOMPEAN, Federico J. ; OTHERS: *Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium*. Bd. 5. Elsevier Amsterdam, 2003
- [38] CHOPPIN, G. R.: Actinide speciation in the environment. In: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 273 (2007), Nr. 3, S. 695–703. <http://dx.doi.org/10.1007/s10967-007-0933-3>. – DOI 10.1007/s10967-007-0933-3. – ISSN 02365731
- [39] POWELL, Brian A. ; FJELD, Robert ; KAPLAN, Daniel I. ; COATES, John ; SERKIZ, Steve: Plutonium Oxidation State Geochemistry in the SRS Subsurface Environment

- / Clemson University, Westinghouse Savannah River Company. 2002. – Forschungsbericht
- [40] RUNDE, Wolfgang: Geochemical Interactions of Actinides in the Environment. In: *Los Alamos Science* 103 (2000), Nr. 26, S. 392–411. <http://dx.doi.org/10.2136/sssaspecpub59.c2>. – DOI 10.2136/sssaspecpub59.c2
- [41] KNOPP, R. ; NECK, V. ; KIM, J. I.: Solubility, hydrolysis and colloid formation of plutonium(IV). In: *Radiochimica Acta* 86 (1999), Nr. 3-4, S. 101–108. <http://dx.doi.org/10.1524/ract.1999.86.34.101>. – DOI 10.1524/ract.1999.86.34.101. – ISSN 00338230
- [42] ROTHE, Jörg ; WALTHER, Clemens ; DENECKE, Melissa A. ; FANGHÄNEL, Th: XAFS and LIBD investigation of the formation and structure of colloidal Pu(IV) hydrolysis products. In: *Inorganic Chemistry* 43 (2004), Nr. 15, S. 4708–4718. <http://dx.doi.org/10.1021/ic049861p>. – DOI 10.1021/ic049861p. – ISSN 00201669
- [43] WALTHER, C. ; ROTHE, J. ; BRENEBACH, B. ; FUSS, M. ; ALTMAIER, M. ; MARQUARD, C. M. ; BÜCHNER, S. ; CHO, H. R. ; YUN, J. I. ; SEIBERT, A.: New insights in the formation processes of Pu(IV) colloids. In: *Radiochimica Acta* 97 (2009), Nr. 4-5, S. 199–207. <http://dx.doi.org/10.1524/ract.2009.1595>. – DOI 10.1524/ract.2009.1595. – ISSN 00338230
- [44] ASANUMA, Noriko ; HARADA, Masayuki ; IKEDA, Yasuhisa ; TOMIYASU, Hiroshi: New approach to the nuclear fuel reprocessing in non-acidic aqueous solutions. In: *Journal of Nuclear Science and Technology* 38 (2001), Nr. 10, S. 866–871. <http://dx.doi.org/10.1080/18811248.2001.9715107>. – DOI 10.1080/18811248.2001.9715107. – ISSN 00223131
- [45] GRENTHE, Ingmar ; GAONA, Xavier ; PLYASUNOV, Andrey ; RAO, Linfeng ; RUNDE, Wolfgang H. ; GRAMBOW, Bernd ; KONINGS, Rudy ; SMITH, Anna L. ; MOORE, Emily ; RAGOSSI, Maria-Eleni (Hrsg.) ; MARTINEZ, Jesus (Hrsg.) ; COSTA, Davide (Hrsg.): *Second Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium*. 14. 2020
- [46] TOPIN, Sylvain ; AUPIAIS, Jean ; MOISY, Philippe: Direct determination of plutonium(V) and neptunium(V) complexation by carbonate ligand with CE-ICP-sector field MS. In: *Electrophoresis* 30 (2009), Nr. 10, S. 1747–1755. <http://dx.doi.org/10.1002/elps.200900107>. – DOI 10.1002/elps.200900107. – ISSN 0722-8832

//dx.doi.org/10.1002/elps.200800656. – DOI 10.1002/elps.200800656. – ISSN 01730835

- [47] RAI, Dhanpat ; MOORE, Dean A. ; FELMY, Andrew R. ; ROSSO, Kevin M. ; BOLTON, Harvey: PuPO₄(cr, hyd.) solubility product and Pu³⁺ complexes with phosphate and ethylenediaminetetraacetic acid. In: *Journal of Solution Chemistry* 39 (2010), Nr. 6, S. 778–807. <http://dx.doi.org/10.1007/s10953-010-9541-x>. – DOI 10.1007/s10953-010-9541-x. – ISSN 00959782
- [48] RAI, Dhanpat ; XIA, Yuanxian ; RAO, Linfeng ; HESS, Nancy J. ; FELMY, Andrew R. ; MOORE, Dean A. ; MCCREADY, David E.: Solubility of (UO₂)₃(PO₄)₂·4H₂O in H⁺ + Na⁺ + OH⁻ + H₂PO₄⁻ + HPO₄²⁻ + PO₃⁴⁻ + H₂O and its comparison to the analogous PuO₂+2 system. In: *Journal of Solution Chemistry* 34 (2005), Nr. 4, S. 469–498. <http://dx.doi.org/10.1007/s10953-005-5216-4>. – DOI 10.1007/s10953-005-5216-4. – ISSN 00959782
- [49] RUNDE, W. ; REILLY, S. D. ; NEU, M. P.: Spectroscopic investigation of the formation of PuO₂Cl⁺ and PuO₂Cl₂ in NaCl solutions and application for natural brine solutions. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (1999), Nr. 19-20, S. 3443–3449. [http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00275-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00275-6). – DOI 10.1016/S0016-7037(99)00275-6. – ISSN 00167037
- [50] REILLY, Sean D. ; RUNDE, Wolfgang ; NEU, Mary P.: Solubility of plutonium(VI) carbonate in saline solutions. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 (2007), Nr. 11, S. 2672–2679. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2007.02.020>. – DOI 10.1016/j.gca.2007.02.020. – ISSN 00167037
- [51] CLEVELAND, Jess M.: Critical Review of Plutonium Equilibria of Environmental Concern. In: *ACS Symposium Series* (1979), Nr. 93, S. 321–338. <http://dx.doi.org/10.1021/bk-1979-0093.ch016>. – DOI 10.1021/bk-1979-0093.ch016. – ISBN 0841204799
- [52] NAIR, G M. ; JOSHI, J K.: Stability constants of some carboxylate complexes of plutonium (III) and samarium (III). In: *Journal of the Indian Chemical Society* 58 (1981), Nr. 4, S. 311–314
- [53] MOSKVIN, A I.: COMPLEX FORMATION OF ACTINIDES WITH ANIONS OF ACIDS IN AQUEOUS SOLUTIONS. (1969)

- [54] MAGON, L. ; PORTANOVA, R. ; CASSOL, A.: Complex of plutonyl ion with acetate. In: *Inorganica Chimica Acta* 2 (1968), Nr. C, S. 237–240. [http://dx.doi.org/10.1016/s0020-1693\(00\)87034-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0020-1693(00)87034-6). – DOI 10.1016/s0020-1693(00)87034-6. – ISSN 00201693
- [55] BOUKHALFA, Hakim ; REILLY, Sean D. ; SMITH, Wayne H. ; NEU, Mary P.: EDTA and mixed-ligand complexes of tetravalent and trivalent plutonium. In: *Inorganic Chemistry* 43 (2004), Nr. 19, S. 5816–5823. <http://dx.doi.org/10.1021/ic035484p>. – DOI 10.1021/ic035484p. – ISSN 00201669
- [56] CAUCHETIER, Philippe: DES COMPLEXES DES IONS DU PLUTONIUM AVEC I' EDTA. In: *J. Inorg. nucl. Chem.* 37 (1975), Nr. V, S. 1771–1778
- [57] LUKŠIENE, Benedikta ; DRUTEIKIENE, Ru ta ; PEČIULYTE, Dalia ; BALTRUNAS, Dalis ; REMEIKIS, Vidmantas ; PAŠKEVIČIUS, Algimantas: Effect of microorganisms on the plutonium oxidation states. In: *Applied Radiation and Isotopes* 70 (2012), Nr. 3, S. 442–449. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apradiso.2011.11.016>. – DOI 10.1016/j.apradiso.2011.11.016. – ISSN 09698043
- [58] SEABORG, Glenn T. ; JAMES, Ralph A. ; MORGAN, Leon O.: *The new element Americium (atomic number 95)*. Technical Information Division, Oak Ridge Directed Operations, 1948
- [59] BOURGES, J. Y. ; GUILLAUME, B. ; KOEHLI, G. ; HOBART, D. E. ; PETERSON, J. R.: Coexistence of Americium in Four Oxidation States in Sodium Carbonate-Sodium Bicarbonate Medium. In: *Inorganic Chemistry* 22 (1983), Nr. 8, S. 1179–1184. <http://dx.doi.org/10.1021/ic00150a007>. – DOI 10.1021/ic00150a007. – ISSN 1520510X
- [60] KROT, N.: Preparation of americium in heptavalent state / AN SSSR, Moscow (USSR). Inst. Fizicheskoy Khimii. 1974. – Forschungsbericht
- [61] SILVA, R J. ; BIDOGLIO, G ; ROBOUCH, P B. ; PUIGDOMÈNECH, I ; WANNER, H ; RAND, M H.: *Chemical thermodynamics of americium (Vol. 2)*. NEA OECD. 1995
- [62] CARNALL, W.T.: Crystal field analysis of LaCl₃:Am³⁺ and AmCl₃ and its relationship to the spectra of frozen solutions of Am³⁺(aquo). In: *Journal of the Less Common Metals* 156 (1989), dec, Nr. 1-2, 221–235. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088\(89\)90421-9](http://dx.doi.org/10.1016/0022-5088(89)90421-9). – DOI 10.1016/0022-5088(89)90421-9. – ISSN 00225088

- [63] RUNDE, W. ; VAN PELT, C. ; ALLEN, P. O.: Spectroscopic characterization of trivalent f-element (Eu, Am) solid carbonates. In: *Journal of Alloys and Compounds* 303-304 (2000), S. 182–190. [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00665-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00665-4). – DOI 10.1016/S0925-8388(00)00665-4. – ISSN 09258388
- [64] BRADBURY, M. H. ; BAEYENS, B.: Sorption modelling on illite. Part II: Actinide sorption and linear free energy relationships. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (2009), Nr. 4, 1004–1013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2008.11.016>. – DOI 10.1016/j.gca.2008.11.016. – ISSN 00167037
- [65] KŘEPELOVÁ, A. ; SACHS, S. ; BERNHARD, G.: Influence of humic acid on the Am(III) sorption onto kaolinite. In: *Radiochimica Acta* 99 (2011), Nr. 5, S. 253–260. <http://dx.doi.org/10.1524/ract.2011.1829>. – DOI 10.1524/ract.2011.1829. – ISSN 00338230
- [66] LEE, Myung H. ; JUNG, Euo C. ; SONG, Kyuseok ; HAN, Yun H. ; SHIN, Hyun S.: The influence of humic acid on the pH-dependent sorption of americium(III) onto kaolinite. In: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 287 (2011), Nr. 2, S. 639–645. <http://dx.doi.org/10.1007/s10967-010-0899-4>. – DOI 10.1007/s10967-010-0899-4. – ISBN 1096701008994
- [67] SAMADFAM, M. ; JINTOKU, T. ; SATO, S. ; OHASHI, H. ; MITSUGASHIRA, T. ; HARA, M. ; SUZUKI, Y.: Effects of humic acid on the sorption of Am(III) and Cm(III) on kaolinite. In: *Radiochimica Acta* 88 (2000), Nr. 9-11, S. 717–721. <http://dx.doi.org/10.1524/ract.2000.88.9-11.717>. – DOI 10.1524/ract.2000.88.9-11.717. – ISSN 00338230
- [68] MA, Feng ; JIN, Qiang ; LI, Ping ; CHEN, Zongyuan ; LU, Jiachun ; GUO, Zhijun ; WU, Wangsuo: Experimental and modelling approaches to Am(III) and Np(V) adsorption on the Maoming kaolinite. In: *Applied Geochemistry* 84 (2017), Nr. Iii, 325–336. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.07.002>. – DOI 10.1016/j.apgeochem.2017.07.002. – ISSN 18729134
- [69] STUMPF, Th ; HENNIG, C. ; BAUER, A. ; DENECKE, M. A. ; FANGHÄNEL, Th: An EXAFS and TRLFs study of the sorption of trivalent actinides onto smectite and kaolinite. In: *Radiochimica Acta* 92 (2004), Nr. 3, S. 133–138. <http://dx.doi.org/10.1524/ract.92.3.133.30487>. – DOI 10.1524/ract.92.3.133.30487. – ISSN 00338230

- [70] DEGUELDRE, C. ; ULRICH, H. J. ; SILBY, H.: Sorption of ^{241}Am onto Montmorillonite, Illite and Hematite Colloids. In: *Radiochimica Acta* 65 (1994), Nr. 3, S. 173–180. <http://dx.doi.org/10.1524/ract.1994.65.3.173>. – DOI 10.1524/ract.1994.65.3.173. – ISSN 21933405
- [71] TICKNOR, K. V. ; VILKS, P. ; VANDERGRAAF, T. T.: The effect of fulvic acid on the sorption of actinides and fission products on granite and selected minerals. In: *Applied Geochemistry* 11 (1996), Nr. 4, S. 555–565. [http://dx.doi.org/10.1016/0883-2927\(96\)00011-X](http://dx.doi.org/10.1016/0883-2927(96)00011-X). – DOI 10.1016/0883-2927(96)00011-X. – ISSN 08832927
- [72] NAGASAKI, Shinya ; TANAKA, Satoru ; SUZUKI, Atsuyuki: Affinity of finely dispersed montmorillonite colloidal particles for americium and lanthanides. In: *Journal of Nuclear Materials* 244 (1997), Nr. 1, S. 29–35. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115\(96\)00727-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115(96)00727-1). – DOI 10.1016/S0022-3115(96)00727-1. – ISSN 00223115
- [73] KOZAI, Naofumi ; YAMASAKI, Shinya ; OHNUKI, Toshihiko: Application of simplified desorption method to study on sorption of americium(III) on bentonite. In: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 299 (2014), Nr. 3, S. 1571–1579. <http://dx.doi.org/10.1007/s10967-013-2799-x>. – DOI 10.1007/s10967-013-2799-x. – ISSN 15882780
- [74] MURALI, M. S. ; MATHUR, J. N.: Sorption characteristics of Am(III), Sr(II) and Cs(I) on bentonite and granite. In: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 254 (2002), Nr. 1, S. 129–136. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1020858001845>. – DOI 10.1023/A:1020858001845. – ISSN 02365731
- [75] PETERSEN, Roongrat ; HOU, Xiaolin ; HANSEN, Elo H.: Evaluation of the re-adsorption of plutonium and americium in dynamic fractionations of environmental solid samples. In: *Journal of Environmental Radioactivity* 99 (2008), Nr. 7, S. 1165–1174. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2008.01.017>. – DOI 10.1016/j.jenvrad.2008.01.017. – ISSN 0265931X
- [76] BORS, J. ; ERTEN, H. ; MARTENS, R.: Sorption Studies of Radioiodine on Soils with Special References to Soil Microbial Biomass. In: *Radiochimica Acta* 52-53 (1991), Nr. 2, S. 317–326. <http://dx.doi.org/10.1524/ract.1991.5253.2.317>. – DOI 10.1524/ract.1991.5253.2.317. – ISSN 21933405
- [77] HOAGLAND, D R. ; SNYDER, W C.: Nutrition of strawberry plants under controlled conditions: (a) Effects of deficiencies of boron and certain other elements; (b)

- Susceptibility to injury from sodium salts. In: *Proceedings of the American Society of Horticultural Science* 30 (1933), S. 288–294
- [78] HORWITZ, E. P. ; DIETZ, Mark L. ; CHIARIZIA, Renato ; DIAMOND, Herbert ; MAXWELL, Sherrod L. ; NELSON, Matthew R.: Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: application to the characterization of high-level nuclear waste solutions. In: *Analytica Chimica Acta* 310 (1995), Nr. 1, S. 63–78. [http://dx.doi.org/10.1016/0003-2670\(95\)00144-0](http://dx.doi.org/10.1016/0003-2670(95)00144-0). – DOI 10.1016/0003-2670(95)00144-O. – ISSN 00032670
- [79] *Guide to the expression of uncertainty in measurements (corrected and reprinted, 1995)*. BIPM International Bureau of Weights and Measures, 1995
- [80] *DIN ISO 11929 - Bestimmung der charakteristischen Grenzen (Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Grenzen des Überdeckungsintervalls) - Grundlagen und Anwendungen*. Berlin : Beuth Verlag, 2011
- [81] SCHNEIDER, Stephanie: *Untersuchung von Bodenproben aus Fukushima in Bezug auf Pu-Isotopenverteilung mittels AMS*, Leibniz Universität Hannover, Diss., 2013
- [82] https://de.wikibooks.org/wiki/Physikalische_Grundlagen_der_Nuklearmedizin/_Szintillationszähler#/media/Datei:Photomultipliertube-de.svg
(03.03.2021). <https://de.wikibooks.org/wiki/Physikalische{ }Grundlagen{ }der{ }Nuklearmedizin/{ }Szintillationsz{ä}hler{#}/media/Datei:Photomultipliertube-de.svg>
- [83] PETERS, Linda: *Charakteristische Grenzen nach DIN ISO 11929*, Leibniz Universität Hannover, Diss., 2012
- [84] GROSS, Jürgen H.: Massenanalysatoren. Version: 2019. http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-58635-8_{ }10. In: *Massenspektrometrie*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2019, 97–103
- [85] ZAVARIN, Mavrik ; ZHAO, Pihong ; DAI, Zurong ; KERSTING, Annie B.: Plutonium sorption and precipitation in the presence of goethite at 25 and 80°C. In: *Radiochimica Acta* 102 (2014), Nr. 11, S. 983–997. <http://dx.doi.org/10.1515/ract-2013-2188>. – DOI 10.1515/ract-2013-2188. – ISSN 00338230
- [86] CONROY, Nathan A. ; ZAVARIN, Mavrik ; KERSTING, Annie B. ; POWELL, Bri-

- an A.: Effect of Natural Organic Matter on Plutonium Sorption to Goethite. In: *Environmental Science and Technology* 51 (2017), Nr. 1, S. 699–708. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.6b03587>. – DOI 10.1021/acs.est.6b03587. – ISSN 15205851
- [87] ROUSSEL-DEBET, Sylvie: Experimental values for ^{241}Am and $^{239+240}\text{Pu}$ K d's in French agricultural soils. In: *Journal of Environmental Radioactivity* 79 (2005), Nr. 2, S. 171–185. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2004.06.004>. – DOI 10.1016/j.jenvrad.2004.06.004. – ISSN 0265931X
- [88] HIXON, Amy E. ; POWELL, Brian A.: Plutonium environmental chemistry: mechanisms for the surface-mediated reduction of Pu (v/vi). In: *Environmental Science: Processes & Impacts* 20 (2018), Nr. 10, S. 1306–1322
- [89] SKIPPERUD, L. ; OUGHTON, D. ; SALBU, B.: The impact of Pu speciation on distribution coefficients in Mayak soil. In: *Science of the Total Environment* 257 (2000), Nr. 2-3, S. 81–93. [http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00443-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00443-5). – DOI 10.1016/S0048-9697(00)00443-5. – ISSN 00489697
- [90] GIL-GARCÍA, C. ; TAGAMI, K. ; UCHIDA, S. ; RIGOL, A. ; VIDAL, Miquel: New best estimates for radionuclide solid-liquid distribution coefficients in soils. Part 3: Miscellany of radionuclides (Cd, Co, Ni, Zn, I, Se, Sb, Pu, Am, and others). In: *Journal of Environmental Radioactivity* 100 (2009), Nr. 9, S. 704–715. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2008.12.001>. – DOI 10.1016/j.jenvrad.2008.12.001. – ISSN 0265931X
- [91] BALONOV, M ; BARNETT, C L. ; BELLI, M ; BERESFORD, N A. ; BERKOVSKY, V ; BOSSEW, P ; BRITTAIN, J E. ; CALMON, P ; CARINI, F ; CHOI, Y H. ; OTHERS: Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments. (2010)
- [92] RAMÍREZ-GUINART, Oriol ; KAPLAN, Daniel ; RIGOL, Anna ; VIDAL, Miquel: Deriving probabilistic soil distribution coefficients (Kd). Part 3: Reducing variability of americium Kd best estimates using soil properties and chemical and geological material analogues. In: *Journal of Environmental Radioactivity* 223-224 (2020), Nr. April, 106378. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106378>. – DOI 10.1016/j.jenvrad.2020.106378. – ISSN 18791700
- [93] SYLWESTER, E: Effect of EDTA on plutonium migration. In: *Jour-*

- nal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 250 (2001), Nr. 1, S. 47–53. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1023/a:1013260029269>. – DOI <https://doi.org/10.1023/a:1013260029269>
- [94] SCHÄFER, Thorsten ; ARTINGER, Robert ; DARDENNE, Kathy ; BAUER, Andreas ; SCHUESSLER, Wolfram ; IL KIM, Jae: Colloid-borne americium migration in Gorleben groundwater: Significance of iron secondary phase transformation. In: *Environmental Science and Technology* 37 (2003), Nr. 8, S. 1528–1534. <http://dx.doi.org/10.1021/es015832r>. – DOI 10.1021/es015832r. – ISSN 0013936X
- [95] PAN, Chao ; JIAO, Yongqin ; KERSTING, Annie B. ; ZAVARIN, Mavrik: Plutonium Redox Transformation in the Presence of Iron, Organic Matter, and Hydroxyl Radicals: Kinetics and Mechanistic Insights. In: *Environmental Science and Technology* (2021). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.0c08195>. – DOI 10.1021/acs.est.0c08195. – ISSN 15205851
- [96] MAES, Norbert ; WANG, Lian ; HICKS, Tim ; BENNETT, David ; WARWICK, Peter ; HALL, Tony ; WALKER, Gareth ; DIERCKX, Ann: The role of natural organic matter in the migration behaviour of americium in the Boom Clay - Part I: Migration experiments. In: *Physics and Chemistry of the Earth* 31 (2006), Nr. 10-14, S. 541–547. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pce.2006.04.006>. – DOI 10.1016/j.pce.2006.04.006. – ISSN 14747065
- [97] KAPLAN, Daniel I. ; POWELL, Brian A. ; DEMIRKANLI, Deniz I. ; FJELD, Robert A. ; MOLZ, Fred J. ; SERKIZ, Steven M. ; COATES, John T.: Influence of oxidation states on plutonium mobility during long-term transport through an unsaturated subsurface environment. In: *Environmental Science and Technology* 38 (2004), Nr. 19, S. 5053–5058. <http://dx.doi.org/10.1021/es049406s>. – DOI 10.1021/es049406s. – ISSN 0013936X
- [98] KAPLAN, Daniel I. ; POWELL, Brian A. ; DUFF, Martine C. ; DEMIRKANLI, Deniz I. ; DENHAM, Miles ; FJELD, Robert A. ; MOLZ, Fred J.: Influence of sources on plutonium mobility and oxidation state transformations in vadose zone sediments. In: *Environmental Science and Technology* 41 (2007), Nr. 21, S. 7417–7423. <http://dx.doi.org/10.1021/es0706302>. – DOI 10.1021/es0706302. – ISSN 0013936X
- [99] MALOUBIER, Melody ; EMERSON, Hilary ; PERUSKI, Kathryn ; KERSTING, Annie B. ; ZAVARIN, Mavrik ; ALMOND, Philip M. ; KAPLAN, Daniel I. ; POWELL, Brian A.: Impact of Natural Organic Matter on Plutonium Vadose Zone Migration from an

- NH₄Pu(V)O₂CO₃(s) Source. In: *Environmental Science & Technology* 54 (2020), mar, Nr. 5, 2688–2697. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.9b05651>. – DOI 10.1021/acs.est.9b05651. – ISSN 0013–936X
- [100] BARNETT, CL ; BELLI, M ; BERESFORD, NA ; P, Bossew. ; BOYER, P: Quantification of Radionuclide Transfers in Terrestrial and Freshwater Environments for Radiological Assessments (IAEA TECDOC-1616) / IAEA. Vienna, 2009. – Forschungsbericht
- [101] FRISSEL, MJ ; VAN BERGELJK, KE: Sixth Report of the IUR Working Group on soil-to-Plant Transfer Factors / RIVM. Bilthoven, 1989. – Forschungsbericht. – 24–26 S.
- [102] TAWUSSI, Frank: *Einfluss der Speziation auf die Radionuklid Aufnahme von Pflanzen*, Leibniz Universität Hannover, Diss., 2017
- [103] FRISSEL, MJ: An update of the reference soil-to-plant transfer factors of ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs and transuranics - 8th Report of the Working Group Meeting on Soil-to-Plant Transfer Factors / IUR. Saint-Paul-lez-Durance, 1992. – Forschungsbericht
- [104] TESSIER, A. ; CAMPBELL, P. G. ; BISSON, M.: Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. In: *Analytical Chemistry* 51 (1979), Nr. 7, S. 844–851. <http://dx.doi.org/10.1021/ac50043a017>. – DOI 10.1021/ac50043a017. – ISSN 15206882
- [105] LITAOR, M I. ; IBRAHIM, S A.: Plutonium Association with Selected Solid Phases in Soils of Rocky Flats, Colorado, Using Sequential Extraction Technique. In: *Journal of Environmental Quality* 25 (1996), sep, Nr. 5, 1144–1152. <http://dx.doi.org/10.2134/jeq1996.00472425002500050030x>. – DOI 10.2134/jeq1996.00472425002500050030x. – ISSN 0047–2425
- [106] SCHULTZ, Michael K. ; BURNETT, William C. ; INN, Kenneth G.: Evaluation of a sequential extraction method for determining actinide fractionation in soils and sediments. In: *Journal of Environmental Radioactivity* 40 (1998), Nr. 2, S. 155–174. [http://dx.doi.org/10.1016/S0265-931X\(97\)00075-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0265-931X(97)00075-1). – DOI 10.1016/S0265–931X(97)00075–1. – ISSN 0265931X
- [107] LUJANIENE, Galina ; BENEŠ, Petr ; ŠTAMBERG, Karel ; ŠČIGLO, Tomas: Kinetics of plutonium and americium sorption to natural clay. In: *Journal of Environmen-*

- tal Radioactivity* 108 (2012), S. 41–49. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2011.07.012>. – DOI 10.1016/j.jenvrad.2011.07.012. – ISSN 0265931X
- [108] VOGT, Hans-Gerrit ; VAHLBRUCH, Jan-Willem: *Grundzüge des praktischen Strahlenschutzes, 7. überarbeitete Auflage*. München : Carl Hanser Verlag, 2019
- [109] BUNDESMINISTERIUM FÜR ERNÄHRUNG UND LANDWIRTSCHAFT: Bericht zur Landwirtschaftlichen Statistik 2018 - Pro-Kopf-Verbrauch von Gemüse nach Arten. Berlin, 2018. – Forschungsbericht
- [110] BUNDESMINISTERIUM FÜR ERNÄHRUNG UND LANDWIRTSCHAFT: Versorgungsbilanz Kartoffeln in den Wirtschaftsjahren 2003/2004 bis 2019/2020. Berlin, 2020. – Forschungsbericht
- [111] BUNDESMINISTERIUM FÜR ERNÄHRUNG UND LANDWIRTSCHAFT: Bericht zur Markt- und Versorgungslage Getreide 2018. Berlin, 2019. – Forschungsbericht
- [112] BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND NUKLEARE SICHERHEIT: Verordnung über Sicherheitsanforderungen und vorläufige Sicherheitsuntersuchungen für die Endlagerung hochradioaktiver Abfälle. Berlin, 2020. – Forschungsbericht

A. Anhang

Tabelle A.1.: Zusammensetzung der HOAGLAND-Nährlösung (pH = 5,5) [77]

Salz	$c_m / \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
KNO ₃	102
Ca(NO ₃) ₂ ·4 H ₂ O	70,8
MgSO ₄ ·7 H ₂ O	49
NH ₄ H ₂ PO ₄	2,88
H ₃ BO ₃	0,286
MnCl ₂ ·4 H ₂ O	0,181
CuSO ₄ ·5 H ₂ O	0,008
H ₂ MoO ₄ ·H ₂ O	0,009
ZnSO ₄ ·7 H ₂ O	0,022

Tabelle A.2.: Eingangsparameter der Plutonium-*PHREEQC*-Modellierungen

Parameter	Einheit	Tiefe 1	Tiefe 2	Tiefe 3
K_d	L·kg ⁻¹	4310	449	9606
m_{Boden}	kg	1	1	1
$m_{\text{H}_2\text{O}}$	kg	0,29	0,29	0,29
pH	-	7,4	6,99	7,14
pe	-	6,7	-1,0	1,4
I	mol·L ⁻¹	$9,99\cdot 10^{-3}$	$9,20\cdot 10^{-3}$	$4,10\cdot 10^{-2}$
T	°C	15	15	15
$c_m(\text{Fe})$	mg·L ⁻¹	$2,26\cdot 10^{-3}$	$7,41\cdot 10^{-3}$	$8,97\cdot 10^{-4}$
$c_m(\text{Al})$	mg·L ⁻¹	$3,89\cdot 10^{-3}$	$6,42\cdot 10^{-3}$	$1,74\cdot 10^{-3}$

Tabelle A.3.: Eingangsparameter der Americium-*PHREEQC*-Modellierungen

Parameter	Einheit	Tiefe 1	Tiefe 2	Tiefe 3
K_d	$L \cdot kg^{-1}$	733	1515	1289
m_{Boden}	kg	1	1	1
$m_{\text{H}_2\text{O}}$	kg	0,29	0,29	0,29
pH	-	5,49	6,8	7,38
pe	-	4,0	3,7	2,1
I	$mol \cdot L^{-1}$	$8,59 \cdot 10^{-3}$	$8,98 \cdot 10^{-3}$	$4,17 \cdot 10^{-2}$
T	$^{\circ}C$	15	15	15
$c_m(\text{Fe})$	$mg \cdot L^{-1}$	$5,38 \cdot 10^{-3}$	$1,13 \cdot 10^{-3}$	$5,89 \cdot 10^{-4}$
$c_m(\text{Al})$	$mg \cdot L^{-1}$	$1,36 \cdot 10^{-1}$	$1,09 \cdot 10^{-2}$	$9,24 \cdot 10^{-5}$

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe. Ich versichere, dass ich keine anderen als die angegebenen Quellen benutzt und alle wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommenen Aussagen als solche gekennzeichnet habe und dass die eingereichte Arbeit weder vollständig noch in wesentlichen Teilen Gegenstand eines anderen Prüfungsverfahrens gewesen ist.

Hannover, den 1. Juli 2021

Simon Pottgießer

Wissenschaftlicher Werdegang

- 10/2011 - 04/2015 Bachelorstudium Chemie an der Georg-August-Universität zu Göttingen
- 12/2014 - 04/2015 Bachelorarbeit am Institut für Organische und Biomolekulare Chemie unter Anleitung von Prof. Dr. U. DIEDERICHSEN zum Thema „*Synthese eines neuen Bis-(2-Sulfanylethyl)-Amido-Bausteins als Thioester-Vorläufer zur nativen chemischen Ligandation*“
- 04/2015 - 10/2015 Masterstudium Chemie an der Georg-August-Universität zu Göttingen
- 10/2015 - 11/2017 Masterstudium Analytik an der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
- 05/2017 - 11/2017 Masterarbeit am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz unter Anleitung von Prof. Dr. C. WALTHER zum Thema „*Bestimmung von Sr-90 und Plutonium in norddeutschen Trinkwassergewinnungsgebieten*“
- seit 11/2017 Promotion am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz unter Anleitung von Prof. Dr. C. WALTHER zum Thema „*Untersuchung der Speziation und des Transferverhaltens von Plutonium und Americium im System Boden-Pflanze zur Dosisabschätzung beim Anbau von Nutzpflanzen*“

Sonstiges

- 04/2016 - 10/2016 Tätigkeit als wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie
- 10/2016 - 04/2017 Stipendiat des „Niedersachsenstipendiums“
-