

11
102
1004

Leibniz
Universität
Hannover



Leibniz Universität Hannover

NATURWISSENSCHAFTLICHE FAKULTÄT

Institut für Radioökologie und Strahlenschutz

Mobilitäts- und Sorptionsverhalten von Plutonium in deutschen Referenzböden

Masterarbeit

von

Artur Brittner

Matrikelnummer 2727830

März 2021

Prüfer: Prof. Dr. Clemens Walther
Prof. Dr. Georg Steinhauser
Betreuer: M.Sc. Simon Pottgießer

Artur Brittner:

Mobilitäts- und Sorptionsverhalten von Plutonium in deutschen Referenzböden

Masterarbeit, 17. März 2021

Ehrenwörtliche Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Masterarbeit ohne Hilfe Dritter und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die wörtlich oder inhaltlich aus den Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht worden. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Hannover, den 17.03.2021

.....

Artur Brittner

Danksagung

Zunächst bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Clemens Walther und Herrn Prof. Dr. Georg Steinhauser für die Möglichkeit diese Masterarbeit anfertigen zu können. Ein besonderer Dank gilt Simon Pottgießer, der mich während der Masterarbeit tatkräftig unterstützt hat. Weiterhin danke ich meiner Partnerin Johanna für die Unterstützung und Motivation während der Arbeit. Schließlich möchte ich mich bei meinen Eltern für mein Leben und für die stetige finanzielle Unterstützung danken.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	7
2 Theoretische Grundlagen	9
2.1 Radioökologie	9
2.2 Plutonium	10
2.2.1 Physikalische Eigenschaften	10
2.2.2 Chemische Eigenschaften	11
2.3 Boden	15
2.3.1 Entstehung und Eigenschaften	15
2.3.2 Sorption	17
3 Material und Methoden	19
3.1 Deutsche Referenzböden	19
3.2 Sequentielle Extraktion	19
3.3 Alphaspektrometrie	20
3.3.1 TEVA	22
3.3.2 DOWEX 1x4	23
3.3.3 Elektrodeposition	24
3.4 ICP-MS	25
4 Versuchsdurchführung	28
4.1 Batchversuche	28
4.2 Sequenzielle Extraktion	29
4.3 Säulenversuche	29
4.4 Lysimeter	31
4.5 Extraktion von Plutonium	33

5 Ergebnisse und Diskussion	36
5.1 Konzentrationsabhängige Batchversuche	36
5.2 Zeitabhängige Batchversuche	38
5.3 Sequenzielle Extraktion	40
5.4 Säulenversuche	42
5.5 Lysimeterversuche	45
6 Fazit	49
Literaturverzeichnis	50

1 Einleitung

Diese Arbeit ist Teil des Verbundprojektes „Transport- und Transferverhalten langlebiger Radionuklide entlang der kausalen Kette Grundwasser-Boden-Oberfläche-Pflanze unter Berücksichtigung langfristiger klimatischer Veränderungen“ (TRANS-LARA). Das Projekt wird durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie mit der Fördernummer 02 NUK 0 51A-E gefördert. Das Logo des Projekts ist in Abbildung 1 dargestellt. In diesem Projekt werden die Folgen möglicher Migration und Akkumulation von Radionukliden aus Endlagern für radioaktive Abfälle sowie deren Aufnahme in Pflanzen untersucht, um eine bessere Risikoabschätzung für Mensch und Umwelt zu ermöglichen.

Die Experimente beschränken sich in dieser Arbeit auf das Element Plutonium. Teil des Projektes sind aber auch Experimente mit Americium, Iod und Technetium. Die Vorgänge und Bedingungen im Boden bestimmen das Verhalten des Plutoniums bezüglich Transport, Mobilität und Bioverfügbarkeit. Somit sind gesonderte Untersuchungen zum Mobilitätsverhalten der Radionuklide im Boden nötig, um ein besseres Verständnis über das Verhalten von Plutonium in einem möglichen Störfallszenario zu erlangen. Es muss auch die Möglichkeit der Migration langlebiger Radionuklide aus Endlagern in Betracht gezogen werden. Dies hätte zur Folge, dass sich aktive Nuklide im Boden akkumulieren und über das Grundwasser oder auch über den Pflanzentransfer in die Nahrungskette des Menschen gelangt. Durch die hohen Halbwertszeiten des Plutoniums und vieler anderer Nuklide sollten Endlager in der Lage sein, durch zum einen geologische Barrieren sowie zusätzliche Schutzmaßnahmen, innerhalb von einer Million Jahre der Bevölkerung keine relevante zusätzliche Dosis durch austretende Radionuklide zuzufügen. So werden Untersuchungen der Umwelt in der Nähe von Endlagern auch noch in ferner Zukunft ein wichtiges Thema bleiben, sodass jegliches Verständnis hierzu eine wichtige Rolle in der Radioökologie einnimmt. In Abbildung 2 ist die Thematik in einer Grafik zusammenfasst.

In dieser Arbeit werden Sorptions- und Migrationsexperimente in Form von Batch-, Säulen- und Lysimeterversuchen durchgeführt um Aussagen über das Sorptions- und Mobilitätsverhalten in vier gut charakterisierten Referenzböden treffen zu können. Zusätzlich wird die Bioverfügbarkeit mit Hilfe von sequentiellen Extraktionen abgeschätzt. Zum besseren Verständnis ist im nächsten Kapitel eine Übersicht über den benötigten theoretischen Hintergrund bezüglich der Themen Plutoniumchemie, Boden und Sorption gegeben. Darauf folgt eine Auflistung und Beschreibung der verwendeten Materialien und Methoden, bevor dann in Kapitel 4 die genaue Versuchsdurchführung folgt. Anschließend werden die Ergebnisse dargestellt und diskutiert. Diese werden dann im Fazit noch einmal zusammengefasst und in Bezug zur ursprünglichen Fragestellung gebracht, um dann über mögliche Perspektiven zu mutmaßen.

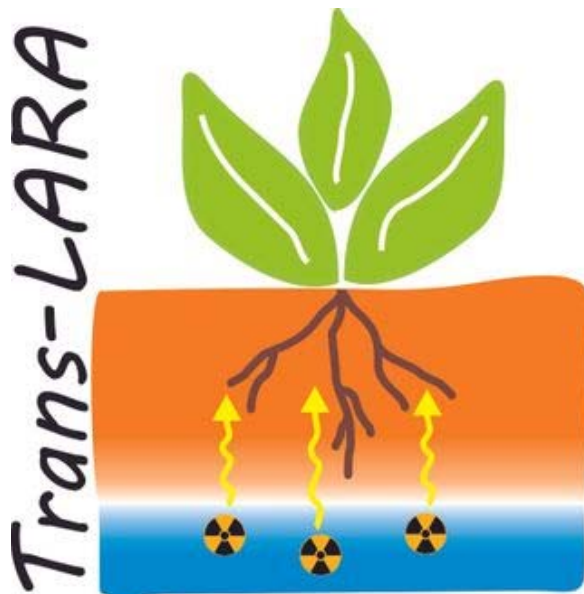


Abbildung 1: Logo des Projektes „Transport- und Transferverhalten langlebiger Radionuklide entlang der kausalen Kette Grundwasser-Boden-Oberfläche-Pflanze unter Berücksichtigung langfristiger klimatischer Veränderungen“ (TRANS-LARA). ^[1]

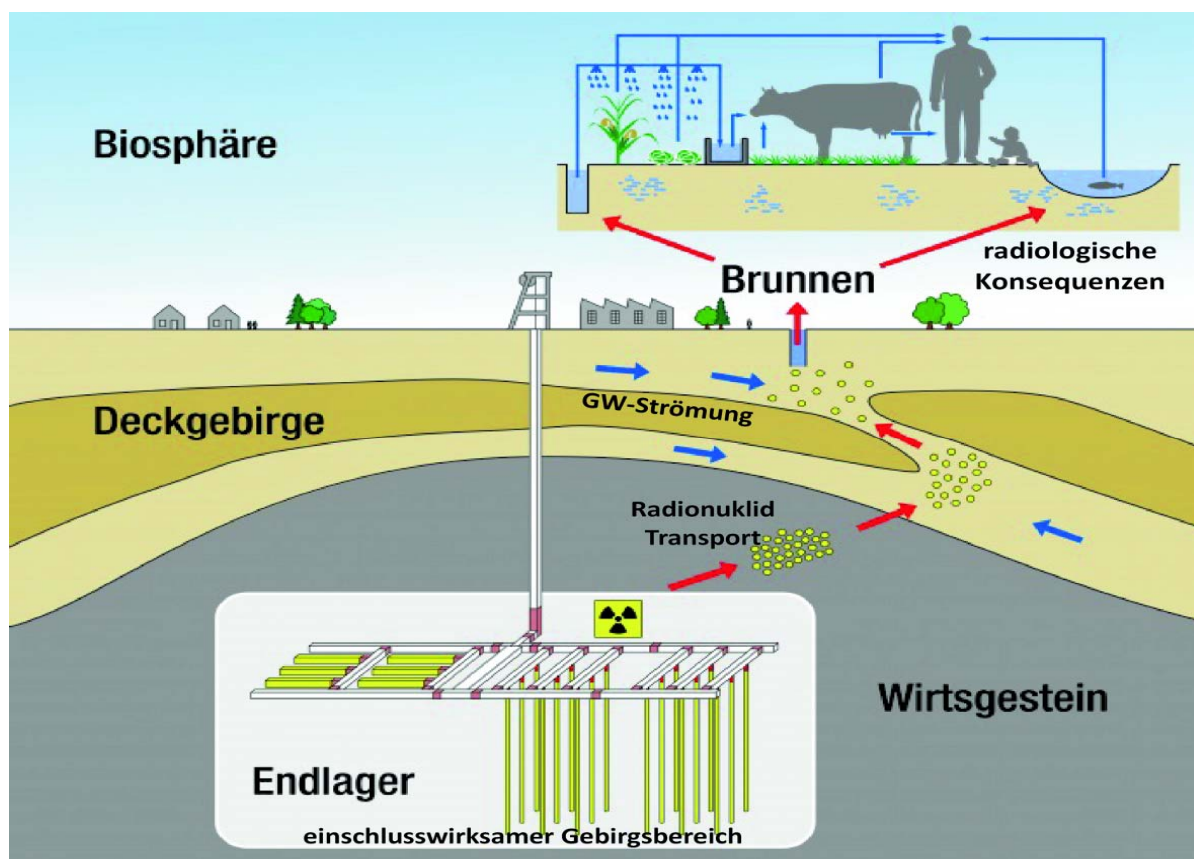


Abbildung 2: Schematische Darstellung des möglichen Expositionsweges von radioaktiven Stoffen bis in die Nahrungskette des Menschen. Aus den Endlagern heraus können Diffusionsvorgänge im Wirtsgestein Radionuklide in den Boden tragen. Sorptionsvorgänge im Boden immobilisieren Radionuklide und diese akkumulieren dann. Durch mobilisierende Komplezierungen und Redoxvorgänge können diese in Trink- und Nutzwasser des Menschen gelangen. Von dort aus verteilt es sich dann in den Nahrungsmitteln und kann sich in diesen anhäufen. Nahrungsaufnahme kann dann zur Exposition führen ^[2]

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Radioökologie

Die Radioökologie ist eine multidisziplinäre und relativ junge Wissenschaft. Ihren Ursprung hat sie in den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts, als die militärische und zivile Nutzung der Kernspaltung eine hohe Bedeutung erlangte. Die Radioökologie beschäftigt sich mit dem Vorkommen, der Entstehung und dem Verbleib von Radionukliden in der Umwelt. Es werden insbesondere die Wechselwirkungen zwischen Radionukliden und der belebten und auch unbelebten Umwelt untersucht. Zu diesem Forschungsfeld gehört auch die Strahlenexposition von Menschen und daraus resultierend der Strahlenschutz. Durch regelmäßige atmosphärische Kernwaffentests, Reaktorunfälle wie 1957 in Sellafield (UK), Kyshtym (UdSSR), 1986 in Chernobyl (UdSSR) und 2011 in Fukushima (JP), vor allem aber durch die Herausforderung der Entsorgung kerntechnischer Abfälle gewinnt dieses Themengebiet an Bedeutung.

Radioaktivität liegt dann vor, wenn ein instabiles Mutternuklid sich durch Emission von Teilchen oder auch elektromagnetischer Strahlung in ein stabiles oder instabiles Tochternuklid transformiert. Dabei kann das Nuklid drei Arten von Strahlung generieren. Ein α -Zerfall liegt vor, wenn das Nuklid ein Teilchen emittiert, das aus zwei Protonen und zwei Neutronen besteht. Dies entspricht einem ^4He -Kern. Somit verringert sich die Ordnungszahl bei der Umwandlung in das Tochternuklid um einen Wert von zwei und die Massezahl um einen Wert von vier. α -Strahlung hat eine Reichweite von wenigen Zentimetern in Luft und eine geringe Eindringtiefe in fester Materie. Die Energien von α -Zerfällen liegen in einem Bereich von vier bis neun Megaelektronenvolt. Dahingegen besteht β -Strahlung aus einem Elektron oder einem Positron. Dementsprechend wird unterschieden zwischen β^- - und β^+ -Zerfällen. Beim Erstgenannten zerfällt im Nuklid ein Neutron in ein Proton, Elektron sowie ein Antineutrino, wobei das Elektron und das Antineutrino emittiert werden. Daraus resultiert eine Erhöhung der Ordnungszahl um einen Wert von eins. Bei der β^+ -Strahlung zerfällt im Mutternuklid ein Proton in ein Neutron, Positron sowie Neutrino, wobei das Positron und das Neutrino emittiert werden. Hierbei wird die Ordnungszahl um einen Wert von eins erniedrigt. Die Reichweite von β -Strahlung liegt je nach Energie der emittierten Strahlung bei wenigen Zentimetern bis zu einigen Metern in Luft. In den meisten Fällen des α - und β -Zerfalls verbleibt das Tochternuklid in einem energetisch angeregten Zustand. Der angeregte Kern kann durch Emission eines hochenergetischen γ -Photons in den Grundzustand zurückkehren (γ -Strahlung). Deren Energie liegt im Bereich mehrerer Kiloelektronenvolt bis zu einigen Megaelektronenvolt. Da die genannten Strahlungsarten in der Lage sind, Materie zu ionisieren, werden sie auch ionisierende Strahlung genannt. Gleichung 1 zeigt das Gesetz des radioaktiven Zerfalls. Die Einheit der Aktivität ist Becquerel (Bq). Ein Becquerel entspricht einem Zerfall pro Sekunde.

$$A(t) = A_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad (1)$$

In Gleichung 1 ist A die Aktivität, λ die Zerfallskonstante und t die Zeit. Die Menge des Mutternuklids nimmt durch den radioaktiven Zerfall exponentiell ab. Um Radionuklide anhand ih-

rer Aktivität zu quantifizieren, wird die Halbwertszeit gebraucht. Die Halbwertszeit ist die Zeitspanne, nach deren Ablauf die Hälfte des Radionuklids zerfallen ist. Nach einer weiteren Halbwertszeit ist nur noch ein Viertel der Menge des Mutternuklids vorhanden. Die Halbwertszeit ist eine Kerneigenschaft und kann je nach Nuklid um viele Größenordnungen variieren. Sie ist in Gleichung 2 definiert. [3]

$$t_{1/2} = \frac{\lambda}{\ln 2} \quad (2)$$

2.2 Plutonium

2.2.1 Physikalische Eigenschaften

Plutonium ist das Element mit der Ordnungszahl 94 und gehört zu den Aktiniden. Es wurde 1940 zum ersten Mal durch Transmutation synthetisiert. Hierzu wurde Uran mit Deuteronen beschossen und es wurde Neptunium erzeugt, was schließlich unter Emission eines Elektrons zu Plutonium zerfällt, wie in den folgenden Reaktionsgleichungen dargestellt.



Im Jahr 1941 wurde ein weiteres Plutonium-Isotop synthetisiert. In diesem Fall geschah es durch Neutronenbeschuss von Uran. [4]



Ein weiteres Jahr später, also 1942, konnte Plutonium in der Natur nachgewiesen werden. Es kommt in natürlichen Uranerzen in Spurenkonzentrationen vor. In diesem Jahr bekam Plutonium seinen Namen. Es wurde systematisch nach dem Zwergplaneten Pluto benannt. [5] Plutonium wird hauptsächlich zur Nutzung in Kernwaffen oder in Kernkraftwerken hergestellt. Eine außergewöhnliche Verwendung für Plutonium findet sich in der Raumfahrt. Hier wird Plutonium als Brennstoff in sogenannten *Radioisotope Thermoelectric Generators* verwendet. Diese Generatoren sind ideal für den Einsatz in unbemannten Erkundungsfahrzeugen und Satelliten außerhalb der Erde, da sie weitestgehend unabhängig von äußeren Einflüssen konstant und für eine lange Zeit Energie liefern. Der natürliche Anteil an Plutonium auf der Erde ist jedoch im Vergleich zum anthropogenen Anteil verschwindend gering. Es wird geschätzt, dass 4,2 t Plutonium durch 541 oberirdische Tests von nuklearen Sprengkörpern auf der Erdoberfläche verteilt wurden. Das Isotop ${}_{94}^{239}\text{Pu}$ ist durch thermische Neutronen spaltbar und kommt in Kernwaffen und der kerntechnischen Energieerzeugung zum Einsatz. Die kritische Masse von unmoderiertem Plutonium beträgt 10,2 kg. [6] Das $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ in Lösung ist hingegen schon bei einer Masse von 530 g kritisch. So ist Plutonium das in größter Menge synthetisch hergestellte Element. Im Jahr 2005 existierten ungefähr 2000 Tonnen Plutonium auf der Erde mit einem

Zuwachs von 70 Tonnen pro Jahr. ^[7] Zusätzlich zur chemischen Toxizität des Schwermetalls Plutonium, birgt die Inkorporation des α -Strahlers das Risiko der Schädigung der inneren Organe, vor allem des Knochenmarks. Die wichtigsten Isotope des Plutoniums sind im Folgenden mit einigen Kenndaten tabellarisch dargestellt.

Tabelle 1: Auswahl von Plutonium-Isotopen mit ihren Eigenschaften Halbwertszeit, spezifische Aktivität, Strahlungsart und Zerfallsenergien mit zugehörigen Wahrscheinlichkeiten. ^[8]

Nuklid	Halbwertszeit [a]	spez. Aktivität [Bq/g]	Zerfallsenergie [MeV]	Strahlung
^{238}Pu	87,7	$6,34 \cdot 10^{11}$	5,499 (70,9 %) 5,456 (29%)	α
^{239}Pu	24110	$2,3 \cdot 10^9$	5,157 (70,77 %) 5,144 (17,11%) 5,106 (11,94%)	α
^{240}Pu	6561	$8,4 \cdot 10^9$	5,168 (72,8%) 5,124 (27,1%)	α
^{241}Pu	14,41	$3,82 \cdot 10^{14}$	0,021 (99,99%)	β
^{242}Pu	375000	$1,46 \cdot 10^8$	4,902 (76,49%) 4,856 (23,48 %)	α

Tabelle 1 zeigt, dass die meisten Plutoniumisotope einen α -Zerfall mit hohen Halbwertszeiten vorweisen. Das Isotop ^{241}Pu bildet eine Ausnahme und ist ein β -Strahler mit einer relativ geringen Halbwertszeit von 14,41 Jahren.

2.2.2 Chemische Eigenschaften

Plutonium ist ein Metall und es sind sechs stabile Modifikationen bekannt. Der Schmelzpunkt liegt bei 629,5 °C und der Siedepunkt ist 3235 °C. Die Dichte beträgt 19,8 g/mL. Die Elektronenkonfiguration ist $[\text{Rn}]5f^67s^2$ und ist somit im mittleren Teil der Periode der Aktiniden im Periodensystem der Elemente angesiedelt. Hier nimmt Plutonium eine besondere Grenzstellung in der Periode der Aktinide ein. Betrachtet man in dieser Periode die Elemente links von Plutonium, fällt auf, dass sich die 5f-Elektronen in der Valenzschale aufhalten und sie zum Teil bindenden Charakter haben und diese Elemente chemisch den Übergangsmetallen ähneln. Bei den Elementen rechts des Plutoniums verhalten sich die 5f-Elektronen ähnlich den 4f-Elektronen und verbleiben näher am Atomkern. So haben diese Elektronen antibindenden Charakter und es resultiert eine geringere Erhöhung des Atomradius im Vergleich zu den Elementen mit niedrigerer Ordnungszahl dieser Periode (analog zur Lanthanidenkontraktion). Das chemische Verhalten ähnelt dementsprechend den Lanthaniden. Die Elektronen befinden sich in einem einzigartigen Zustand, indem sie zum Teil lokalisiert und zum anderen Teil delokalisiert sind. Daraus ergeben sich für Plutonium außergewöhnliche chemische und auch physikalische Eigenschaften. Man spricht hier auch vom Übergang von leichten Aktiniden zu schweren Aktiniden. ^[9] Metallisches Plutonium reagiert stark mit Sauerstoff und bildet an der Luft eine Oxidschicht auf der Oberfläche aus. Außerdem kann es zur spontanen Selbstzündung kommen, ist das Metall in der Luft fein verteilt.

Plutonium ist in der Lage, fünf stabile Oxidationsstufen auszubilden. Das dreiwertige und vierwertige Plutoniumkation sind in saurer Lösung stabil und liegen hydratisiert vor. Bei Konzentrationen von vierwertigem Plutonium oberhalb von einem Mikrogramm pro Liter kann es unter bestimmten Konditionen zur Hydrolyse und Polymerisation kommen. Diese agglomerieren dann mit fortschreitender Reaktion zu Kolloiden. Diese sind sich in der Gesamtheit zwar sehr ähnlich, können sich aber im einzelnen Fall stark voneinander unterscheiden, was die Menge und die Verteilung der funktionellen Gruppen angeht. Das fünfwertige Kation ist bei pH-Werten nahe sieben stabil und liegt als Plutonylion (PuO_2^+) vor. Das sechswertige und siebenwertige Plutoniumion ist in alkalischen und oxidierenden Lösungen stabilisiert und liegt ebenso als Plutonylion (PuO_2^{2+} bzw. $PuO_4(OH)_2^{3-}$) vor, wobei letzteres in Umweltsystemen nicht relevant ist. Die Strukturen der einzelnen Spezies sind in Abbildung 3 dargestellt.

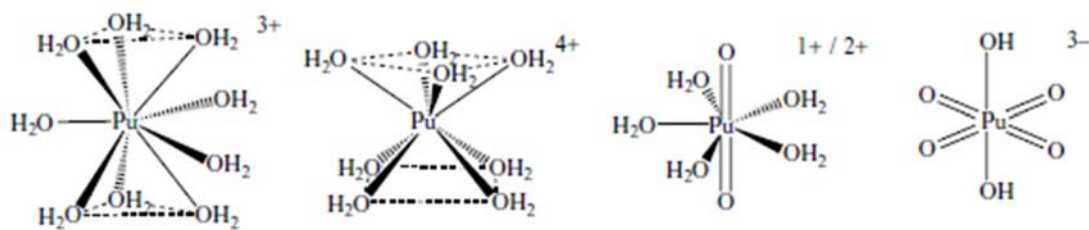
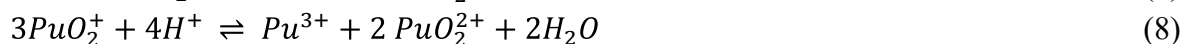
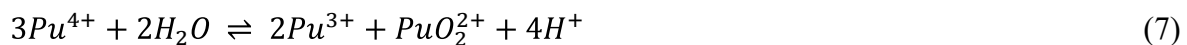
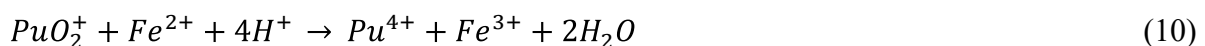


Abbildung 3: Es sind die in Lösung vorliegenden Strukturen der Plutoniumkationen dargestellt..^[8]

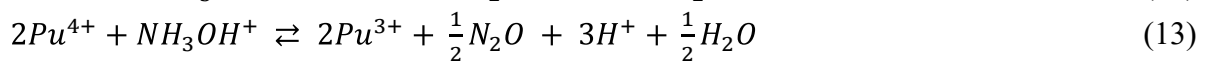
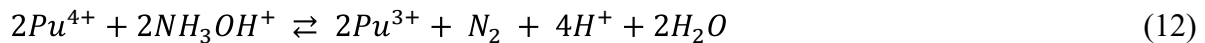
Plutonium zeigt ein äußerst komplexes Redoxverhalten. Da die Redoxpotentiale der einzelnen Ionenspezies auf einem ähnlichen Niveau liegen (nahe 1 V), liegen in der Regel mehrere Oxidationsstufen gleichzeitig in Lösung vor. Es zeigt sich auch daran, dass das vier- und fünfwertige Kation Dismutationsreaktionen vorweisen, welche im Folgenden vereinfacht dargestellt sind:



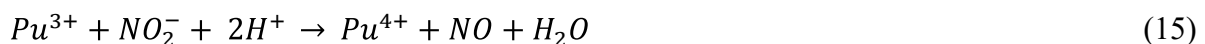
Das Element Plutonium kann mit vielen verschiedenen Ionen Redoxreaktionen durchführen. Aus Gründen der chemischen Aufbereitung von Plutonium, welche schon 1943 im Manhattan Projekt entwickelt wurde, ist die saure Redoxchemie des Plutoniums im Nitratsystem gut erforscht. ^[10] Hier haben sich vor allem Eisen und Hydroxylamin als Reduktionsmittel durchgesetzt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind hierbei oft vom pH-Wert und eventuell vorliegenden, komplexierenden Liganden abhängig. Das zweiwertige Eisen vermag es, sechswertiges Plutonium in einzelnen Schritten bis zum dreiwertigen Plutonium zu reduzieren. Auch wenn ein Überschuss an Eisen eingesetzt wird, so bleibt immer ein gewisser Anteil an vierwertigen Plutoniumionen in Lösung übrig. ^[11]



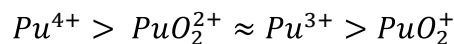
Die Reduktion mit Hydroxylamin bietet einige Vorteile. Das Reagenz ist nichtmetallisch und die Flüchtigkeit der Reaktionsprodukte schiebt das Gleichgewicht der Reaktion auf die Produktseite. Kinetische Untersuchungen ergaben, dass die Reaktion idealerweise in einem zwei- bis dreimolaren Nitratsystem durchgeführt werden sollte, da ein Nitratkomplex des Plutoniums die Reaktionskinetik erhöht. ^[12] Die möglichen Reaktionen lassen sich wie folgt in Bilanz darstellen:



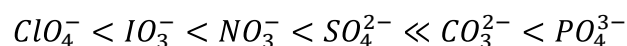
Die Oxidation von Plutoniumionen kann mit den gängigen Reagenzien erreicht werden. Im Folgenden sind die Reaktionsgleichungen der Oxidation von Plutonium mit Wasserstoffperoxid und Nitritanionen dargestellt:



Plutoniumkationen sind harte Lewis-Säuren und bilden präferiert mit harten Lewis-Basen, wie Wasser, Hydroxylanionen und Fluoridionen Komplexe aus. Da die Komplexchemie von Plutonium die Löslichkeit in wässrigen Lösungen erhöhen kann, ist die Betrachtung dessen von enormer Wichtigkeit, um Aussagen über die Plutoniumchemie in der Umwelt treffen zu können. Die Affinität der einzelnen Oxidationsstufen zur Bildung von Komplexen ist unterschiedlich, wie die folgende Anordnung zeigt:



In den meisten Fällen sind die Liganden in Plutoniumkomplexen ionisch gebunden. Die Struktur der Komplexe wird hauptsächlich durch sterische Aspekte, also durch Ligand-Ligand Abstoßungen, der koordinierten Liganden bestimmt. Im Folgenden ist eine Anordnung der Stabilität von Plutoniumkomplexen mit einer Auswahl an häufig vorkommenden Oxoanionen dargestellt: ^[13]



Obwohl Nitrat ein vergleichsweise schwacher Ligand ist, sind die Nitratkomplexe des Plutoniums gut bekannt, da diese zu Aufarbeitungsprozessen des Plutoniums eine besondere Rolle einnehmen. In der Regel bindet das Nitrat anion bidentat an das Kation unter Beibehaltung seiner planaren Struktur. Es ist auch möglich, dass das Nitrat nur monodentat koordiniert. So sind eine Vielzahl von Plutoniumnitratkomplexen mit gemischten mono- und bidentat gebundenen Liganden bekannt. Ionenaustauscherharze zeigen eine hohe Affinität zum Plutoniumhexanitratkomplex ($\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$). Hierauf wird im nächsten Kapitel (Material und Methoden) etwas näher eingegangen.

Vielzählige Parameter wie beispielsweise Redoxpotentiale, pH-Wert oder Lösungszusammensetzungen haben Einfluss auf das Verhalten von Plutonium in der Umwelt. In natürlichen Gewässern herrschen im Normalfall milde Konditionen, also pH-Werte im Bereich von fünf bis neun, Redoxpotentiale (Eh) bewegen sich in einem Bereich von -300 bis +500 mV und es lassen sich Anionen wie zum Beispiel Hydroxid- und Carbonatanionen als Liganden finden. Diese Faktoren bestimmen die Oxidationsstufe des Plutoniums in natürlichen Gewässern. Generell lässt sich sagen, dass sechswertiges Plutonium in alkalischer Lösung eine erhöhte Löslichkeit aufweist im Vergleich zu den anderen Ionenspezies des Plutoniums. Um die thermodynamische Stabilität von Oxidationsstufen in Metall-Elektrolyt-Systemen zu beschreiben, ist das POURBAIX-Diagramm hilfreich. In diesem werden die Übergänge der dominanten, stabilen Oxidationsstufen in einem Diagramm eingezeichnet, indem die Abszisse die Acidität (pH) und auf der Ordinate das Potential (Eh) aufgetragen wird. Für Plutonium ist solch ein Diagramm in Abbildung 4 dargestellt. In dieser ist grundsätzlich zu erkennen, dass die höheren Oxidationsstufen auch mit höheren (oxidierenden) Redoxpotentialen auftreten. Außerdem zeigt diese Abbildung, dass Fluoridverbindungen nur in sauren Bereichen (ab pH 5) und nur bei vierwertigem und sechswertigem Kationen dominant sind. Hydroxidverbindungen sind eher bei höheren pH-Werten zu finden und jede Ionenspezies vermag es, solche Verbindungen zu bilden. Da sich Carbonate in saurer Lösung zersetzen und als CO₂ ausgetrieben werden, dominieren die Carbonatkomplexe von höherwertigen Plutoniumionen (+V und +VI) bei mittleren pH-Werten. Des Weiteren lässt sich dem Diagramm entnehmen, dass das Plutonium in der Oxidationsstufe sechs keine dominante Rolle einnimmt im Bereich der in der Natur vorkommenden Gewässerkonditionen. Die Oxidationsstufe fünf des Plutoniums ist die dominante Form in Regenwasser und Flüssen, während im Grundwasser die Oxidationsstufe vier dominiert. In Ozeanen sind je nach Redoxpotential das fünf- beziehungsweise vierwertige Kation dominant. ^[14]

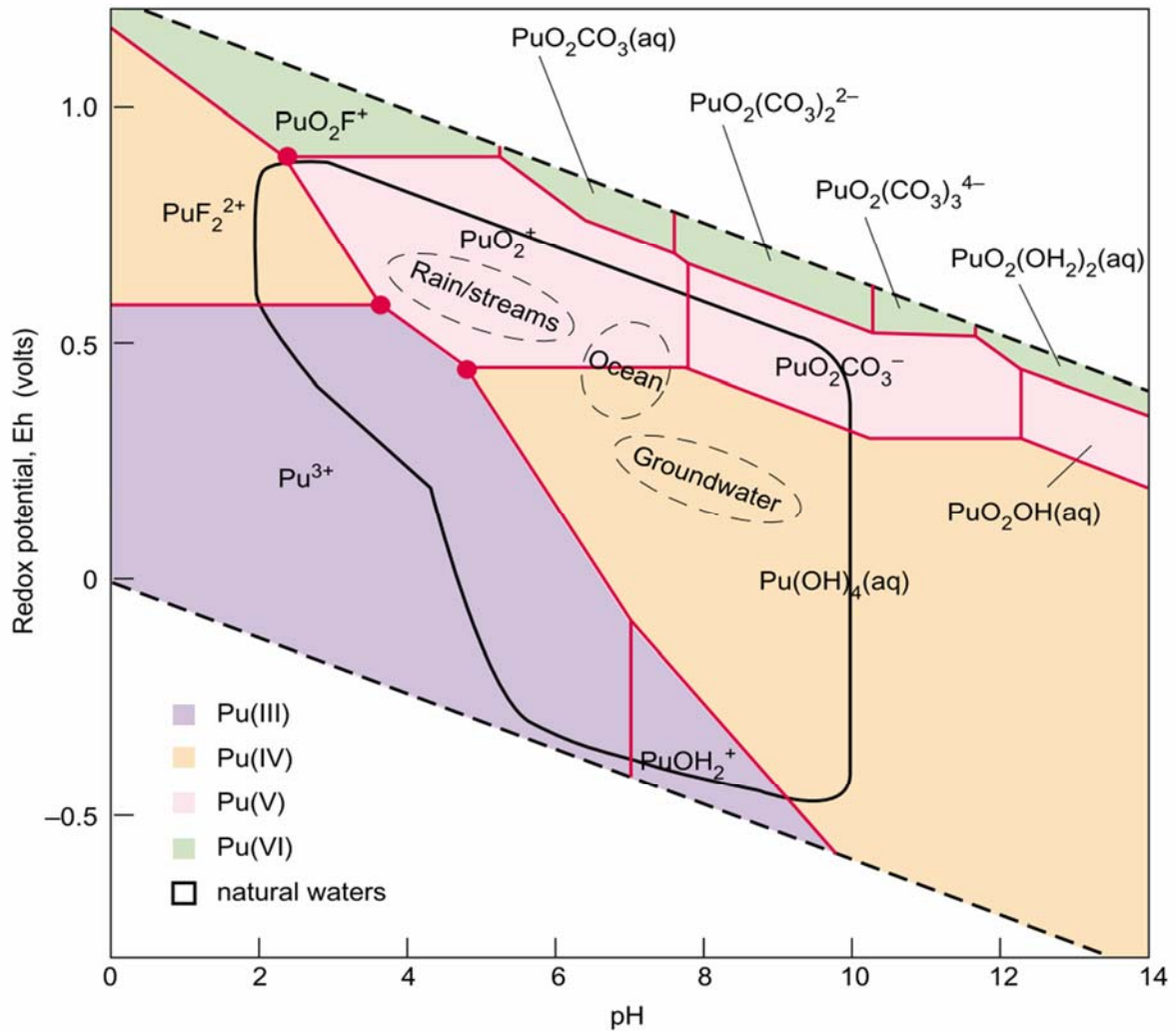


Abbildung 4: Es ist das berechnete Pourbaix-Diagramm für Plutonium in Wasser dargestellt. Das Wasser enthält Hydroxide, Carbonate und Fluoride. Die Konzentrationen entsprechen den gefundenen Konzentrationen des Brun- nens J-13 in Yucca Mountain. Die rote Linie zeigt die Übergänge zwischen den Oxidationsstufen. Die roten Punkte stellen Tripelpunkte dar, bei denen drei Oxidationsstufen im Gleichgewicht vorliegen. Die durchgehende Schwarze Linie zeigt den Bereich von natürlichen Gewässern an. Die gestrichelte schwarze Linie zeigt die Berei- che der einzelnen unterschiedlichen Gewässertypen (Regen/Flüsse, Ozean und Grundwasser) an. ^[14]

2.3 Boden

2.3.1 Entstehung und Eigenschaften

Der belebte Teil der obersten Erdkruste ist allgemein als Boden bekannt. Der Radius der Erde beträgt 6370 km. Der Boden hingegen ist wenige Zentimeter bis zu 100 m tief. Dieser Vergleich zeigt, dass der Boden tatsächlich nur die oberste und dünnste Schicht der Erde ist. Boden ent- steht auf Gesteinen oder Reliefe, unter bestimmten klimatischen Voraussetzungen, zum Teil mit Hilfe von Lebewesen. Mögliche bodenbildenden Prozesse sind im Folgenden aufgezählt und kurz erläutert:

- Verwitterung und Mineralbildung:
Die Zersetzung und Veränderung von Mineralen durch äußere Einflüsse, wie Temperaturschwankungen kann zur Bildung von sekundären Mineralen führen.
- Humifizierung:
Die Zersetzung von Zellbestandteilen durch lebende Organismen führt zur Bildung von Huminstoffen.
- Lessivierung:
Dieser Begriff beschreibt die Tonverlagerung in tiefere Bodenschichten über das Sickerwasser.
- Podsolierung:
Metallkomplexe werden über das Sickerwasser in tiefere Schichten getragen. Dort kann sich der pH-Wert ändern, wodurch die Komplexe zerfallen und die Bestandteile präzipitieren.
- Turbation:
Dies ist die mechanische Vermischung des Bodens durch Tiere, Frost und Landwirtschaft. Dadurch können Redoxvorgänge beeinflusst werden. In tieferen Schichten herrscht in der Regel Sauerstoffmangel und somit reduzierende Bedingungen. Durch Belüftung werden dann Oxidationen ermöglicht.

Der Boden besteht in der Regel aus Mineralien und organischer Materie (Humus). Diese bilden ein Bodengefüge, indem sich eine Vielzahl an verschiedenen stark ausgeprägten Porensysteme befinden, aus. Diese beinhalten Bodenlösung, Bodenluft und den belebten Teil des Bodens, also Wurzeln, Tiere und Mikroorganismen. ^[15] Die Bodenlösung ist die wässrige Phase des Bodens, welche hauptsächlich durch das Regenwasser gespeist wird. Es ist aber auch möglich, dass Grundwasser durch Kapillarkräfte in trockene Bodenbereiche aufsteigt. So lassen sich vorwiegend Chlorid-, Natrium-, Magnesium-, Kalium-, Calcium-, Sulfat-, Nitrat-, Ammonium- und Hydrogencarbonationen, sowie Kieselsäuren im Bodenwasser finden. Diese lassen sich in Konzentrationen von 0,1 Mikrogramm pro Liter bis 500 Milligramm pro Liter finden. Die Bodenlösung beinhaltet zudem auch eine Vielzahl an organischen Stoffen. Neben den Kohlenhydraten sind auch hydrophobe Polymere, wie Huminsäuren, die durch Zersetzung von Pflanzenresten entstehen, enthalten. Besonderes Interesse gilt hier jedoch den hydrophilen, komplexbildenden Carbonsäuren wie Essigsäure, Oxalsäure und Citronensäure, da diese durch Komplexbildung die Löslichkeit von Schwermetallionen erhöhen. Die Bodenluft unterscheidet sich in der Zusammensetzung von der Atmosphärenluft hauptsächlich im Kohlenstoffdioxid- und im Sauerstoffanteil. Durch Lebendaktivitäten im Boden sinkt der Sauerstoffanteil und steigt der Kohlenstoffdioxidanteil signifikant. Dieser Unterschied zeigt sich in tieferen Bodenschichten deutlicher. Durch mikrobielle Aktivitäten gelangen noch Treibhausgase, wie Methan und Lachgas in die Bodenluft. Des Weiteren sind auch Spurengase, wie Stickoxide, Kohlenmonoxid und Ammoniak enthalten. ^[16]

Im Ökosystem der Erde nimmt der Boden eine besondere Stellung ein. Er dient Pflanzen und Tieren als Wurzel- beziehungsweise Lebensraum und versorgt diese mit Wasser und Nährstoffe. Zudem nimmt er durch Bindung und Transformation Einfluss auf deren Schadstoffhaushalt. Für den Menschen bietet der Erdboden Rohstoffe, Baugrund, sowie die Nutzung von

Forst- und Landwirtschaft. Durch Sorptionsvorgänge können Schadstoffe im Boden akkumuliert werden. Aufgrund des möglichen Stofftransfers aus dem Boden in die Nahrung, das Grundwasser, Oberflächengewässer und auch in die Atmosphäre besteht die Gefahr, dass in der Nähe eines Endlagerstandortes, aus dem gegebenenfalls Radionuklide austreten und in der Nahrungskette angereichert werden und zu einer zusätzlichen Ingestionsdosis für den Menschen führen, wie in Abbildung 2 dargestellt.

2.3.2 Sorption

Adsorption und Desorption sind Vorgänge, bei denen ein Stoff, genannt Sorbat, an einer Festphase, genannt Sorbens, mit der Oberfläche elektrostatisch wechselwirkt, wodurch es zur Bindung, aber auch zum Austausch des Sorbates kommen kann. Der noch nicht sorbierte Stoff heißt Sorptiv. Dies ist in Abbildung 5 schematisch dargestellt. Es kann je nach Vorgang und Bindungsstärke in zwei Sorptionstypen unterschieden werden. Die Physisorption entsteht durch elektrostatische Anziehung von geladenen beziehungsweise partiell geladenen Ionen und Stoffen, die von entgegengesetzt geladenen Oberflächen angezogen werden. Diese Vorgänge haben eine schnelle Kinetik und schwache Bindungsenergien von bis zu $80 \frac{kJ}{mol}$. Die Adsorption mittels Physisorption kann zur Bildung mehrerer Sorptionsschichten führen, wobei die Bindungsenergien mit jeder Schicht weiter abnehmen. Somit liegen die Bindungsenergien der Physisorption in der Größenordnung von Wasserstoffbrückenbindungen. Im Gegensatz dazu findet bei der Chemisorption eine starke Bindung mit reaktiven Oberflächengruppen statt. Diese Bindungen bilden sich mit einer langsamen Kinetik und haben hohe Bindungsenergien bis zu $800 \frac{kJ}{mol}$, vergleichbar mit kovalenten Bindungen. Aufgrund der Natur der Chemisorption ist diese nur in der ersten Schicht möglich. [17]

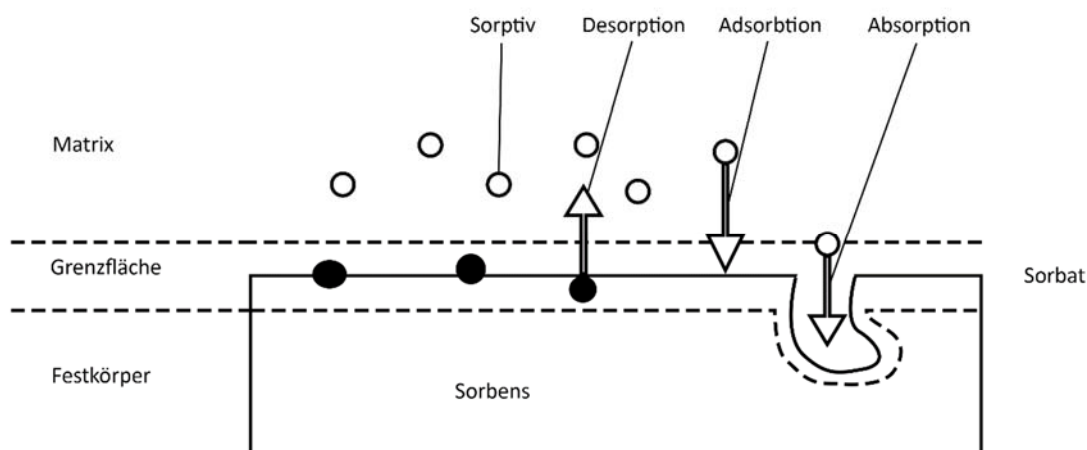


Abbildung 5: Schematische Darstellung von Sorptionsvorgängen.

Die Menge und die Möglichkeiten des Sorbens, Sorbat zu sorbieren, hängt ab von dessen Art, Oberfläche und im Wesentlichen von der Porosität ab. Hierzu ist das charakterisierende Maß die spezifische Oberfläche, die in $\frac{m^2}{g}$ angegeben wird. Aus der Messung einer Adsorptionsisotherme für Stickstoff bei 77,4 K kann über verschiedene Modelle die spezifische Oberfläche

berechnet werden. Aus der Tabelle 2 ist zu entnehmen, dass die Spezifische Oberfläche eines Bodens eher von den kleineren Bodenpartikeln des Schluffs und des Tons abhängt, da deren Werte, die des Sandes um Größenordnungen übersteigt. Eine weitere wichtige Größe zur Charakterisierung von Sorptionsvorgängen in Böden ist die Kationenaustauschkapazität (*KAK*), typischerweise angegeben in [$\frac{cmol}{kg}$]. Dieser Wert ist gleich der Summe aller negativen Ladungen an der Oberfläche und ist somit ein Maß für die Menge an möglichen Sorptionsplätzen für Kationen. Der Wert berechnet sich, wie in Gleichung (16) angegeben. In dieser Gleichung ist *k* die Gesamtzahl an Arten der beteiligten Kationen, n_i die Stoffmenge des Kations *i*, z_i die Wertigkeit des Kations *i* und *m* die Referenzmasse. ^[18]

$$KAK = \sum_{i=1}^k \frac{n_i \cdot z_i}{m} \quad (16)$$

Tabelle 2: Einordnungen von mineralischen Bodenpartikeln anhand ihrer Korngrößen und spezifischen Oberflächen. ^[19]

Bodentyp	Korngrößen [μm]	Spezifische Oberfläche [$\frac{m^2}{g}$]
Sand	2000 - 63	<0,1
Schluff	63 - 2	0,1 – 1
Ton	<2	5 - 500

Der Transferfaktor B_v ist ein Maß für die Aufnahme des Plutoniums vom Boden in die Pflanze und errechnet sich aus folgender Formel:

$$B_v = \frac{A_{spez.(Pflanze)}}{A_{spez.(Boden)}} \quad (17)$$

Um eine Maßangabe für die Menge des Sorbats zu erhalten, wurde der Sorptionsverteilungskoeffizient K_d definiert.

$$K_d = \frac{c_{ads.}}{c_{solv.}} \quad (18)$$

Aus dieser Definition ergibt sich, dass kleine K_d -Werte gleichbedeutend mit geringer Sorption sind.

3 Material und Methoden

3.1 Deutsche Referenzböden

Die in dieser Arbeit verwendeten Referenzböden sind vom Umweltbundesamt anerkannte Böden für Testverfahren nach Bundes-Bodenschutz-Gesetz/Verordnung. Sie wurden vom Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und angewandte Ökologie in Zusammenarbeit mit der Abteilung Physische Geographie und Landschaftsökologie der Leibniz Universität Hannover ausgewählt und getestet. Diese Böden eignen sich für die Methodenentwicklung und Validierung, der Bestimmung von Abbau, Sorption und Mobilität von Stoffen und für Bodenbiologische Tests. Die hier verwendeten Böden sind RefeSol 01A (R1), RefeSol 02A (R2), RefeSol 03G (R3) und RefeSol 04A (R4).^[20] Der Buchstabe „A“ in der Bodenbezeichnung gibt an, dass es sich um Ackerboden handelt, während das „G“ für Grünlandboden steht. Die charakteristischen Eigenschaften der verwendeten Referenzböden wurden im Institut bestimmt und sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Es sind die verwendeten Böden aufgeführt mit Gehaltsangaben von Sand, Schluff, Ton, organischen Kohlenstoffs (c_{org}). Des Weiteren sind noch die chemischen Eigenschaften angegeben, nämlich: pH-Wert und die effektive Kationenaustauschkapazität (KAK).

Boden	Typ	Sand [%]	Schluff [%]	Ton [%]	pH	c_{org} [%]	KAK [$\frac{mmolc}{kg}$]
R1	Braunerde	74,8	20,7	4,5	5,8	0,98	11,6
R2	Pseudovergleyte Parabraunerde	6,2	79,3	14,6	6,3	1,04	81,2
R3	Braunerde	26,8	52,6	20,5	5,9	4,22	115,2
R4	Gley-Podsol	83,8	10,6	5,6	5,3	2,93	82,4

Die vier Referenzböden wurden ausgewählt, sodass ein möglichst breites Spektrum an Eigenschaften und mineralischen Korngrößenverteilung abgedeckt ist.

3.2 Sequenzielle Extraktion

Die Sequenzielle Extraktion ist ein Verfahren zur Untersuchung der Sorption von Spurenmetallen in Böden und wird seit ungefähr 1970 angewandt. Hierzu werden in dieser Arbeit über Batchexperimente Boden mit einer Lösung vermengt, die das zu untersuchende Metall beinhaltet. Nachdem sich das Sorptionsgleichgewicht eingestellt hat, wird der Boden nach einem bestimmten Extraktionsschema, ebenso über das Batchverfahren, behandelt. Untersucht man nun das Extrakt auf das zuvor hinzugegebene Metall, so lassen sich Aussagen über dessen Bioverfügbarkeit und Bindungsverhältnisse treffen. Die bekannten Extraktionsschemata sind von der Auswahl der Reagenzien her unterschiedlich, jedoch liegt ihnen allen eine grundlegende Aufteilung in fünf Fraktionen zu Grunde.^[21]

1. Die austauschbare Fraktion:
In dieser Fraktion lassen sich die an mineralischen und organischen Oberflächen schwachgebundenen Anteile finden, welche durch Ionenaustauschprozesse freigesetzt werden. Hier werden meist Metallchloride oder Salze der Essigsäure verwendet.
2. Die säurelösliche Fraktion:
Hier lassen sich die an Carbonaten gebundenen Metalle finden. Carbonate lösen sich im sauren Milieu auf und setzen das Sorbat frei. Als Extraktionsmittel wird in der Regel eine Essigsäurelösung genutzt.
3. Die reduzierbare Fraktion:
An Eisen- und Manganoxiden gebundene Metalle, lassen sich durch reduzierende Bedingungen freisetzen. Es kommen Dithionite oder Hydroxylamin zum Einsatz
4. Die oxidierbare Fraktion:
Mit Oxidationsmitteln, wie Wasserstoffperoxid, kann organische Materie leicht zersetzt werden. Dadurch werden die daran gebundenen Metalle freigesetzt.
5. Rückstand:
Bei den in der Festphase verbliebenen Anteilen, wird davon ausgegangen, dass diese in natürlichen Systemen keine Desorption zeigen.

Ein bekanntes Problem bei dieser Methode ist die Readsorption. Darunter versteht man, dass desorbiertes Material noch vor der Abtrennung aus der Lösung zurück an die feste Phase bindet. Dies führt dazu, dass die Menge in Lösung geringer gemessen wird als sie tatsächlich ist und umgekehrt bei der Festphase. Es konnte gezeigt werden, dass Readsorption besonders stark in der austauschbaren und oxidierbaren Fraktion auftritt. ^[22] Zur Lösung dieses Problems werden dynamische Extraktionsverfahren diskutiert. ^[23]

3.3 Alphaspektrometrie

Für diese Arbeit wird ein kommerziell erhältliches Spektrometer der Marke *CANBERRA* (Modell 7200 Alpha Analyst Alpha Spectrometer) genutzt. Dieses besteht aus einer evakuierbaren Kammer, in der sich ein Probenhalter und ein Halbleiterdetektor befindet. Der Aufbau ist in Abbildung 6 schematisch dargestellt. Der Detektor besteht aus passiviertem, implantiertem und planarem Silizium. Dieses Silizium wird einseitig mit Borionen beschossen, um eine p-leitende Schicht zu generieren. Die andere Seite wird mit Arsenionen beschossen, um eine n-leitende Schicht zu erzeugen. Die Schäden aus dem Ionenbeschuss werden durch Sintern ausgeheilt. Emittierte α -Teilchen erzeugen im Detektor Elektronen-Lochpaare, welche im elektrischen Feld separiert werden. Die Ladungen sammeln sich an den Kontakten des Detektors an und werden durch einen Vorverstärker in messbare Spannungsimpulse umgewandelt. Die Ladung ist dabei proportional zur im Detektor deponierten Zerfallsenergie des Teilchens. Der Abstand zwischen Detektor und Probe muss genau gewählt werden. Um eine hohe Zähleffizienz zu erreichen, sollte die Probe möglichst nahe am Detektor liegen. Ist der Abstand zwischen Probe und Detektor zu klein, kann es zu starken Peakverbreiterungen im Spektrum führen. In diesem Fall wird ein Abstand von 1,5 cm gewählt. Auf dem Weg zum Detektor können α -Teilchen Energie durch Ionisationsvorgänge verlieren. Dies kann im Spektrometer durch Öldämpfe aus der Vakuumpumpe oder durch Selbstabsorption bei zu dicken Proben entstehen. Es führt dazu,

dass die gemessenen Peaks zu kleineren Energien verschoben oder verbreitert werden. Die Messung dauert je nach zu erwartender Aktivität mehrere Tage bis wenige Wochen. Im Spektrum werden die Nettoimpulszahlen in Abhängigkeit der Energie dargestellt. Um eine Quantifizierung durchführen zu können, wird bei jeder Messung ein Untergrundspektrum von der gemessenen Zählrate abgezogen. In Abbildung 7 ist beispielhaft ein α -Spektrum einer Plutoniumprobe dargestellt. Da die jeweiligen Plutoniumnuklide mit unterschiedlich wahrscheinlichen Energien zerfallen (siehe Tabelle 1), ist bei den Peaks jeweils ein Satellit vorhanden.

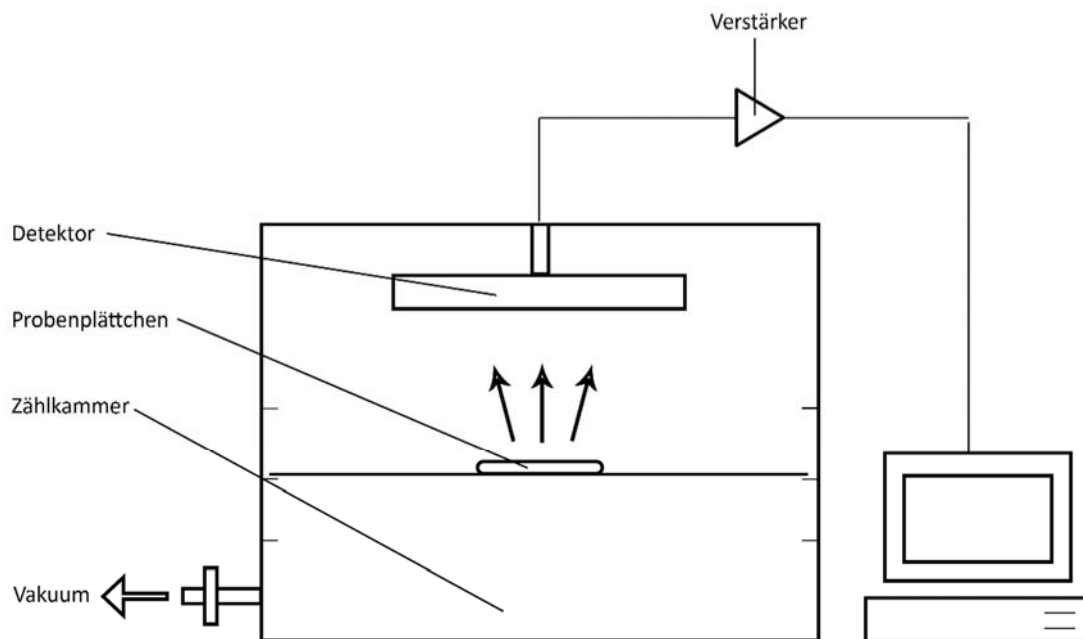


Abbildung 6: Schematischer Aufbau eines Alphaspektrometers.

Um Interferenzen zu beseitigen, ist ein Präparat notwendig, das masselos ist und nur Plutonium enthält. Dies kann mit den Techniken Festphasenextraktion und Elektrodeposition erreicht werden, auf die im Folgenden näher eingegangen wird. Mit der Festphasenextraktion ist es möglich, Plutonium aus einem Lösungsgemisch zu extrahieren und dessen Konzentration zu erhöhen. Zur Trennung werden Chromatographiesäulen *TEVA* (*TEtra Valent Actinides*) resin cartridges des Herstellers Triskem International, sowie *DOWEX* Harz des Herstellers Dow Chemical, genutzt. Die beiden Verfahren sind sich in der Durchführung ähnlich, unterscheiden sich aber deutlich in den Punkten Säurekonzentration und Redoxreagenzien, weshalb die beiden Methoden im Folgenden einzeln beschrieben werden.

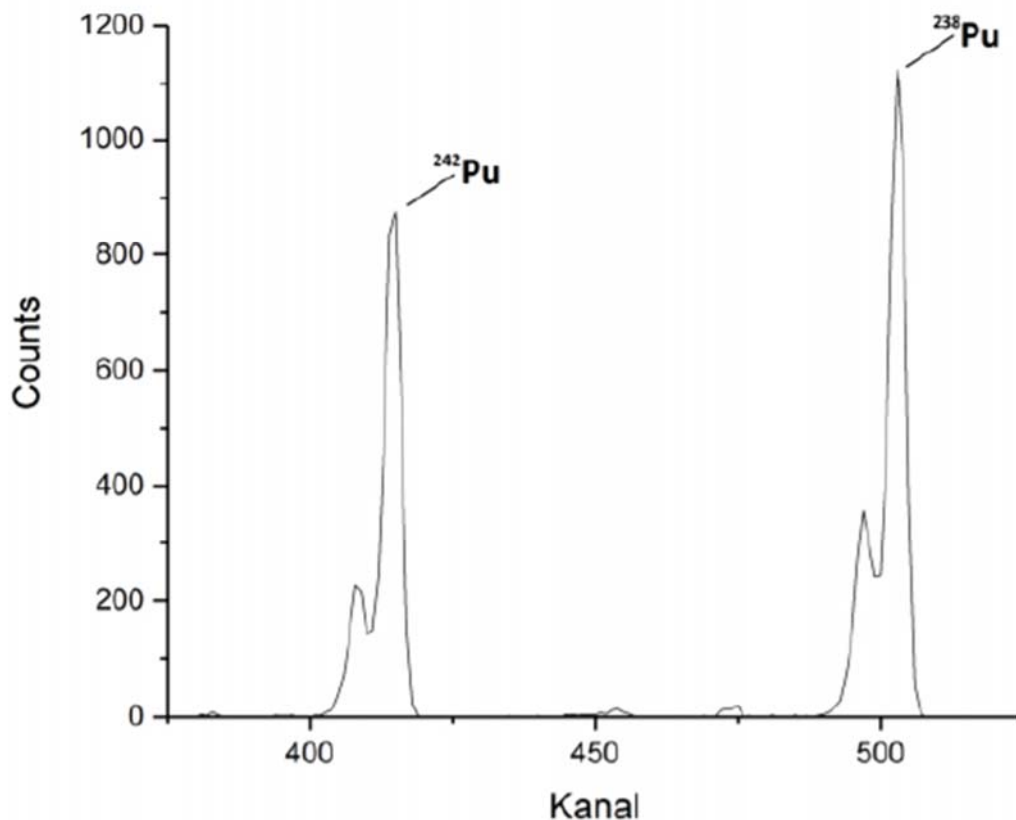


Abbildung 7: Beispielhaftes α -Spektrum einer Plutonium-Modelllösung, die ^{242}Pu und ^{238}Pu beinhaltet.

3.3.1 TEVA

Die stationäre Phase besteht aus Harz, dessen Oberfläche mittels Trialkylmethylammoniumnitrat oberflächenfunktionalisiert wurde und weist Eigenschaften eines starken Basenaustauschsystems auf. Die Partikel haben eine Größe von 50 bis 100 μm . Das Säulenbett hat ein Volumen von 2 mL. Die Abkürzung *TEVA* steht für Tetra Valent Actinides und beschreibt die Gruppe der Zielelemente. Somit werden vierwertige Aktinide extrahiert. Zur Erreichung der Oxidationsstufe +IV aller Plutoniumionen wird die Lösung zunächst mit Eisensulfamat ($c = 0,6 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) versetzt. Das Eisensulfamat reduziert alle Plutoniumionen auf die Oxidationsstufe +III (Gleichungen (9), (10), und (11)). Um die Oxidationsstufe +IV zu erhalten, wird die Lösung nun mit einer 3,5 molaren Natriumnitrit-Lösung behandelt (Gleichung (15)). Abbildung 8 zeigt die Kapazitätsfaktoren verschiedener Aktinide, sowie Technetium, in Abhängigkeit zur verwendeten Salpeter- und Salzsäurekonzentration. Es zeigt sich, dass die maximale Retention von vierwertigem Plutonium bei einer Salpetersäure-Konzentration von $3 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ erreicht wird. Ausserdem ist gezeigt, dass durch Überführung in ein Chlorid-System die Aktinide Thorium und Americium eluiert werden können und das Plutonium an der stationären Phase verbleibt. Da dreiwertiges Plutonium keine Retention zeigt, kann schließlich durch Reduktion mit Hydroxylamin das Plutonium eluiert werden. Die Reaktionsgleichungen hierzu sind in Gleichungen (12) und (13) dargestellt.

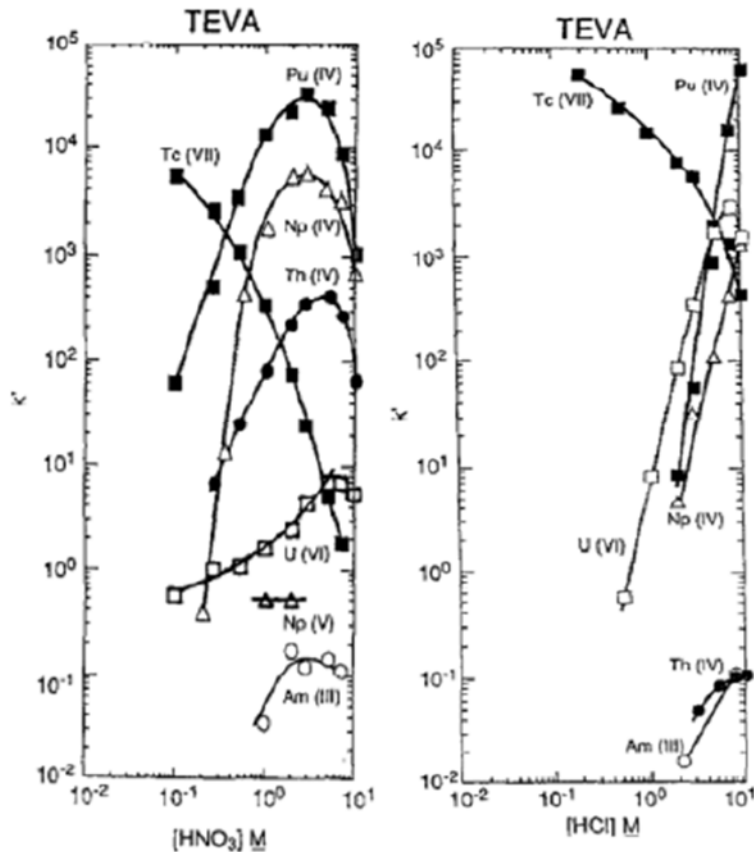


Abbildung 8: Kapazitätsfaktoren in Abhängigkeit der Konzentration von Salpetersäure beziehungsweise Salzsäure bei Nutzung der TEVA Chromatographiesäule. [24]

3.3.2 DOWEX 1x4

Das Anionenaustauscherharz *DOWEX 1x4* besteht aus Styrolpolymer welches in einer Gelmatrix aus Styrol-divinylbenzol kommerziell erhältlich ist. Es zeichnet sich durch eine schnelle Elutionskinetik und eine hohe Absorptionsrate des Plutoniums im Vergleich zu anderen kommerziell erhältlichen Ionenaustauscherharzen aus. Analog zum TEVA-Verfahren bindet das vierwertige Plutonium als Hexanitratkomplex an das Harz. Hierfür sind jedoch viel höhere Nitratkonzentrationen notwendig, wie in Abbildung 9 gezeigt wird. Somit wird hierfür eine Salpetersäurekonzentration von sieben bis acht $\frac{mol}{L}$ genutzt. Zur Einstellung der Oxidationsstufe wird hier der Einsatz von Wasserstoffperoxid empfohlen. Aufgrund der hohen Acidität der Säurelösungen, muss davon ausgegangen werden, dass das Plutonium innerhalb von einigen Stunden zum sechswertigen Kation oxidiert. Daher ist unbedingt zu beachten, dass die Einstellung der Oxidationsstufe zeitlich direkt vor der Trennung stattfindet. Die Elution erfolgt auch hier über Reduktion, mit Hilfe von Hydroxylamin und der damit einhergehenden Zersetzung des Plutoniumnitratkomplexes. [25]

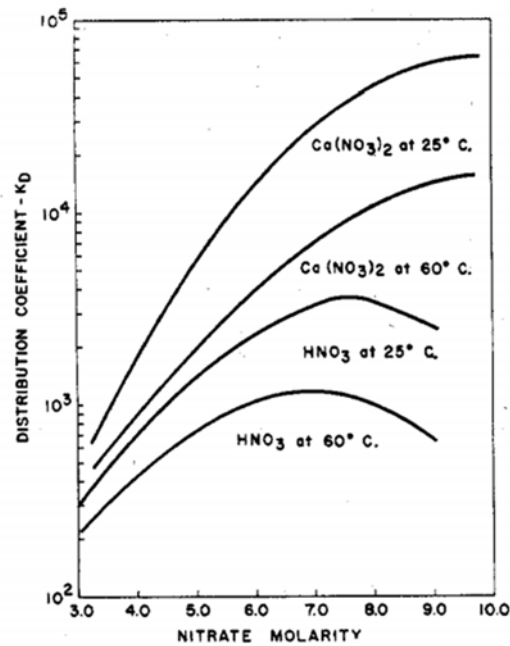


Abbildung 9: Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit der Konzentration von Salpetersäure und Calciumnitrat bei zwei verschiedenen Temperaturen (25 °C beziehungsweise 60 °C) zur Nutzung von *DOWEX* Anionenaustauscherharz. Plutonium zeigt zwar in Calciumnitratlösung ein höheres Sorptionsaufkommen, jedoch führen die damit auftretenden signifikant geringeren Reaktionsgeschwindigkeiten zur bevorzugten Nutzung von Salpetersäurelösungen. [25]

3.3.3 Elektrodeposition

Mit der Elektrodeposition ist es möglich, ein homogenes, masseloses Präparat herzustellen. Für die Elektrodeposition ist eine spezielle Lösung notwendig, bestehend aus 43 g Ammoniumoxalat, 53 g Ammoniumsulfat, 18 g Hydroxylaminsulfat, 2 g Diethylentriaminpentaessigsäure und einem Liter Wasser. Die Lösung wird mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, bis der pH-Wert 1,8 erreicht ist. Die Elektrodepositionszelle besteht aus einem Boden, in dem sich eine Aussparung befindet, welches ein Edelstahlplättchen fasst. Auf den Boden wird ein Körper aufgeschraubt, in den ein Polypropylentrichter passt und mit kreisrunden Ringen aus Gummi abgedichtet werden kann. Der Trichter und die Dichtringe werden bei jeder Elektrodeposition ausgetauscht, um Kreuzkontaminationen vorzubeugen. Auf den Trichter kommt ein Deckel. Dieser Deckel weist kleine Löcher auf, um Gase entweichen zu lassen und um eine Anode aus Platin in die Zelle einzulassen. Die Anode wird so in der Zelle positioniert, dass nur wenige Millimeter Platz zwischen Anode und Kathode, die aus dem Edelstahlplättchen besteht, verbleiben. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 10 schematisch dargestellt. Es wird eine Spannungsquelle angeschlossen und der Strom auf 950 mA eingestellt. Der Strom bleibt für zwei Stunden angelegt. Währenddessen kommt es im Bereich der Kathode zur Bildung von molekularem Wasserstoff. Dies erzeugt ein alkalisches Milieu, in dem sich Plutoniumhydroxide auf dem Edelstahlplättchen abscheiden. Um das Auflösen der Plutoniumhydroxide zu verhindern, wird kurz vor dem Ende der Elektrodeposition durch ein kleines Loch im Deckel die Elektrodepositionslösung mit konzentrierter Ammoniaklösung alkalisch eingestellt. Durch Erhitzen lassen sich die Plutoniumhydroxide an der Luft in ihre wesentlich stabileren Oxide überführen. Die Aktivität des Präparates kann nun im α -Spektrometer bestimmt werden. [26]

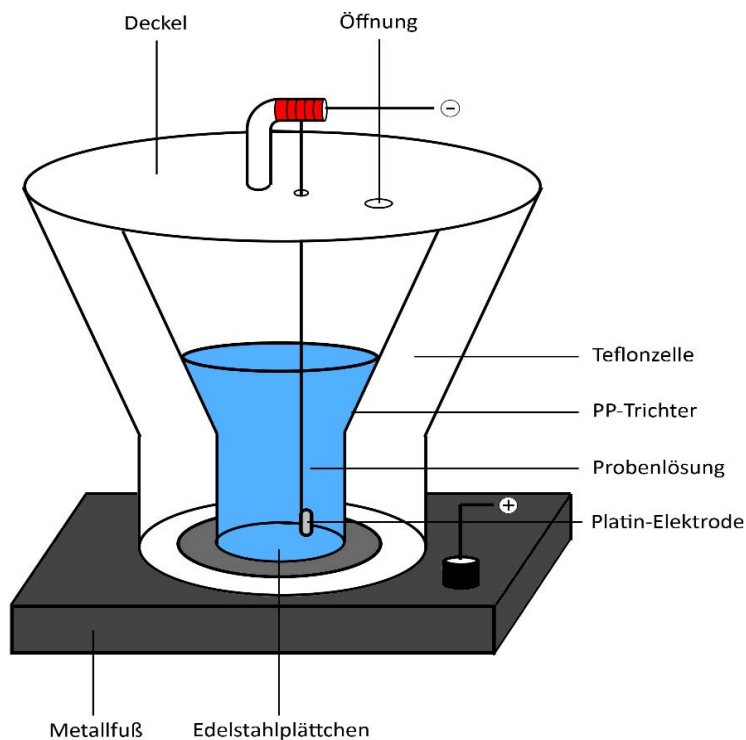


Abbildung 10: Schematischer Aufbau der verwendeten Elektrodepositions-Zelle.

3.4 ICP-MS

Die Massenspektrometrie im Allgemeinen, ist eine seit den 1920er Jahren eingesetzte Methode zur qualitativen und quantitativen Analyse von anorganischen und organischen Substanzen und Mischungen, Bestimmung von Isotopenverhältnissen und Strukturaufklärung auf molekularer Ebene. Hierfür wird der in Lösung vorliegende Analyt in gasförmige Ionen transformiert und diese werden auf Grund ihres Masse-zu-Ladungsverhältnisses getrennt. Im Grunde besteht ein Massenspektrometer aus einer Ionenquelle, einem Massenanalysator und einem Detektor. Als Ionenquelle haben sich verschiedenste Arten durchgesetzt und werden je nach Methode und des zu untersuchenden Analyten eingesetzt. Neben den traditionelleren Varianten, wie Elektronenionisation, Feldionisation und der chemischen Ionisation, wurde in den 1980er Jahren das hier verwendete *induktiv gekoppelte Plasma* (ICP-MS steht für „*inductively coupled plasma mass spectrometry*“) als Ionenquelle entwickelt. Hierfür wird aus einem Argongasstrom mit Hilfe eines hochfrequenten elektromagnetischen Feldes ein Plasma erzeugt, das eine Temperatur bis 10000 K erreichen kann. Der Aufbau ist in Abbildung 11 schematisch dargestellt.

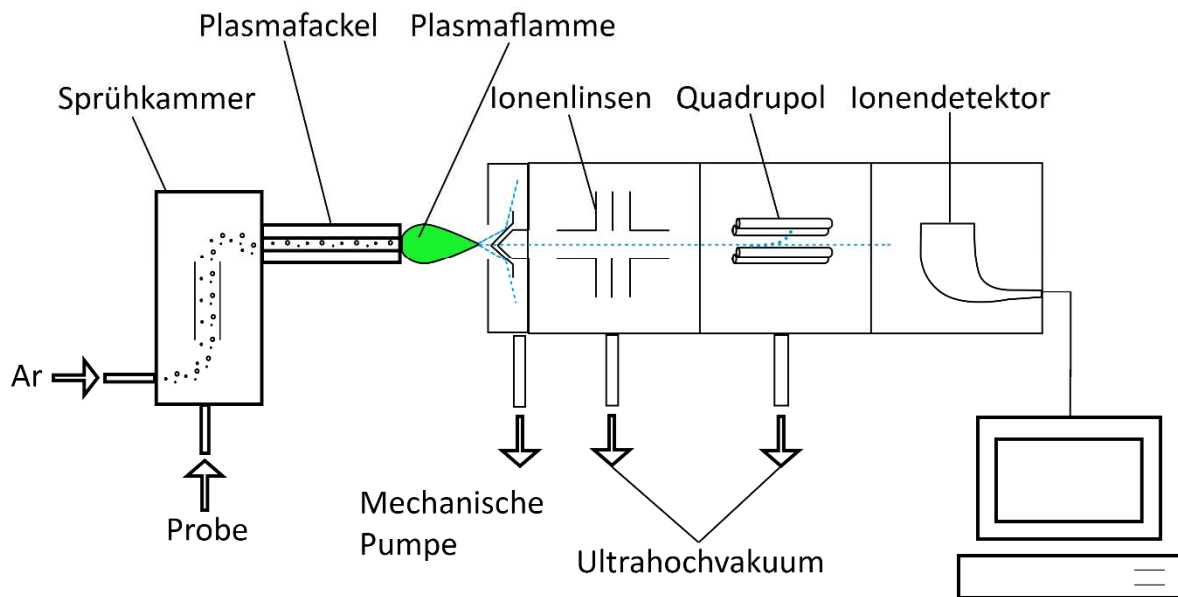


Abbildung 11: Schematischer Aufbau der verwendeten ICP-MS. Die Probe gelangt in die Sprühkammer und wird über einen Argongasstrom in die Ionenquelle (Plasmaflamme) geleitet, in der sie atomisiert und ionisiert wird. Der Ionenstrahl wird über Ionenlinsen gebündelt und der Analyt wird im Quadrupol gefiltert und anschließend von einem Ionendetektor in ein Signal umgewandelt.

In einer Sprühkammer wird aus der Probe ein Aerosol generiert, das im Plasma verdampft, atomisiert und ionisiert wird. Aufgrund der hohen Temperatur der Ionenquelle ist diese nur für die Spurenelementanalytik geeignet, da organische Substanzen, wie zum Beispiel Proteine, im Plasma komplett zersetzt werden. Hier hat sich in letzter Zeit auf Grund des Preises, der Größe und Stabilität der Quadrupol-Massenfilter durchgesetzt. Dieser bringt den ionisierten Analyten durch elektrostatische Kräfte und des Masse-zu-Ladungsverhältnisses der Ionen auf eine bestimmte Spiralbahn, genannt stabile Trajektorie, die zum Detektor führt. Haben die Ionen ein nicht resonantes Masse-zu-Ladungsverhältnis, so werden diese auf eine unbestimmte Bahn gelenkt, die nicht zum Detektor führt, genannt instabile Trajektorie. Welche Masse-zu-Ladungsverhältnisse zu stabilen Trajektorien führen, kann durch die angelegte Spannung eingestellt werden. Der Massenanalysator besteht aus vier zylindrischen Metallstäben, die an einer variablen Gleichstromquelle angeschlossen sind. Die jeweils gegenüberliegenden Stäbe sind am gleichen Pol der Stromquelle angeschlossen, sodass bei Anlegen der Spannung ein elektrostatischer Quadrupol entsteht. Der Detektor besteht aus einem Elektronenvervielfacher, der analog zum Photomultiplier funktioniert. Er besteht aus Dynoden, welche eine Kupfer/Beryllium-Oberfläche vorweisen, die in einer bestimmten Anordnung (Abbildung 12) vorliegen. Die Dynoden sind so angeordnet, dass in der ersten Dynode an der Eintrittsöffnung, bei Kontakt mit einem Kation, Elektronen freigesetzt werden, welche zur nächsten Dynode gelangen, in der dann wiederum mehr Elektronen freigesetzt werden und eine Elektronenlawine entsteht. So kann ein Stromverstärkungsfaktor bis zu einem Wert von 10^7 erreicht werden. [27]

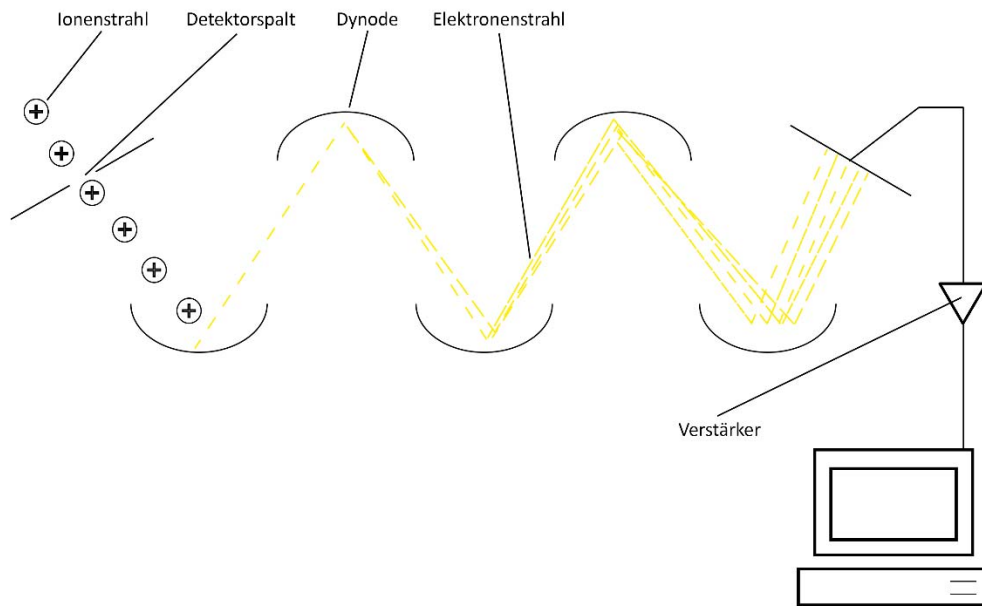


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Elektronenvervielfachers.

4 Versuchsdurchführung

4.1 Batchversuche

Zur Durchführung der konzentrationsabhängigen Batchversuche wurden jeweils zwei Gramm Boden (R1, R2, R3, R4) in ein Zentrifugengefäß aus Polyethylen eingewogen. Anschließend wurde das Gefäß mit 20 mL $0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CaCl_2 -Lösung, die mit einer salpetersauren Stammlösung von ^{242}Pu kontaminiert wurde, befüllt. Die Menge an Stammlösung wurde so gewählt, dass die Massenanteile an Plutonium 0,5 ppb (beziehungsweise 1; 2; 5; 10; 15; 20; und 25 ppb) betragen. Dabei wurden je Boden und Massenanteil drei Parallelen angefertigt, um ein genaueres Ergebnis ermitteln zu können. Die befüllten Zentrifugengefäße wurden für drei Wochen maschinell geschüttelt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 13 schematisch dargestellt. Nachdem sich das Sorptionsgleichgewicht eingestellt hat, wurden die Proben für 15 min bei 3000 Umdrehungen pro Minute zentrifugiert. Anschließend wurde der Überstand an Lösung mittels einer Spritze aufgenommen und durch einen Spritzenvorsatzfilter ($0,45 \mu\text{m}$) in ein Probenröhrchen filtriert. Hierbei wurde für jede Probe eine neue Spritze und ein neuer Filter verwendet, um Kreuzkontamination zu verhindern. Zur Durchführung der kinetischen Batchversuche wurden ebenso zwei Gramm Boden in ein Zentrifugengefäß eingewogen. Es wurden auch hier 20 mL $0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CaCl_2 -Lösung eingesetzt. Der Massenanteil an ^{242}Pu betrug 1 ppb. Die Zeit, die die Proben auf dem Schüttler verbracht haben, wurde variiert. Es wurden je Boden drei Proben nach 1 h (beziehungsweise 1; 3; 7; 14; 21; 28 und 35 d) vom Schüttler genommen und wie oben beschrieben gefiltert. Der Plutoniumgehalt der Proben wurde mittels ICP-MS ermittelt. Aus messtechnischen Gründen wurden Proben, in denen eine höhere Aktivität erwartet wurde (ab 10 ppb beziehungsweise ab 7 d), mit einem Probenanteil von 1:10 in zweiprozentiger Salpetersäurelösung verdünnt. Vor jeder Probe wurde eine Analytfreie zweiprozentige Salpetersäurelösung als Untergrund gemessen. Zusätzlich wurde für die Berechnung der K_d -Werte eine Messung der Kontaminationslösungen durchgeführt.

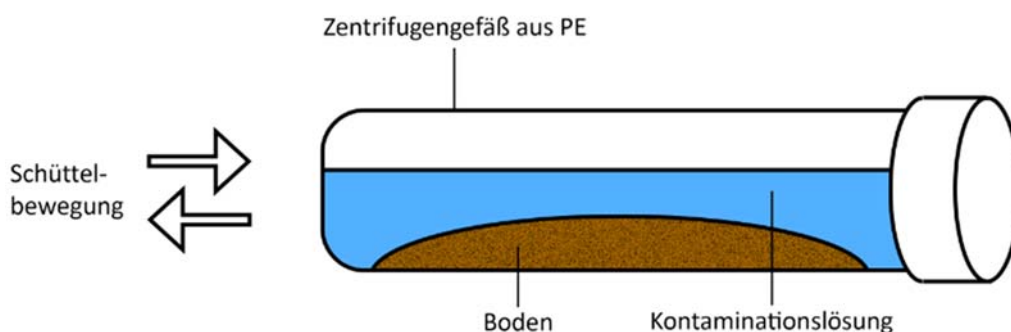


Abbildung 13: Schematische Darstellung des Batchversuches mit Angabe der Lage des Zentrifugengefäßes auf dem Schüttler.

4.2 Sequenzielle Extraktion

Für die Sequenzielle Extraktion wurde je Referenzboden drei mal zwei Gramm in ein Zentrifugegefäß gewogen und mit einer 1 ppb ^{242}Pu enthaltenden $0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ CaCl_2 -Lösung geschüttelt. Nach einer Woche erfolgte die erste Probenahme, welche hier analog zu den anderen Batchversuchen (zentrifugieren, filtrieren) erfolgte. Anschließend wurde der erste Extraktionsschritt mit 20 mL einmolarer Ammoniumacetatlösung durchgeführt. Hierfür wurde die Lösung zu den kontaminierten Böden gegeben und für zwei Stunden geschüttelt. Anschließend erfolgten die Probennahme und das Auswaschen des Extraktionsmittels mit Wasser. Zum Waschen wurde der Rückstand mit sieben Millilitern Wasser versetzt und für 15 min geschüttelt, zentrifugiert und filtriert. Der Waschvorgang wurde wiederholt, sodass eine Waschlösung von 14 mL je Probe erhalten wurde. Diese wurde mit der dazugehörigen Extraktionslösung vereinigt und bis zur Trockne unter einer Wärmelampe eingedampft. Für den zweiten Extraktionsschritt wurden 30 mL einer 0,11 molaren Essigsäurelösung zu den Böden gegeben und für 20 Stunden über Nacht geschüttelt. Danach wurde wie oben beschrieben zentrifugiert, gefiltert und gewaschen. Der dritte Schritt wurde mit 30 mL einer 0,1 molaren Hydroxylaminhydrochloridlösung durchgeführt und analog zu den anderen Schritten für 20 h geschüttelt, zentrifugiert, gefiltert und gewaschen. Die Proben und der Rückstand wurden gesammelt und unter der Heizlampe bis zur Trockne eingedampft. Als letzten Extraktionsschritt wurde der Bodenrückstand aufgeschlossen. Hierfür wurde der Rückstand in zehn Millilitern dreimolarer Salpetersäure aufgenommen und in ein Teflongefäß gegeben. Die verwendeten Bechergläser wurden jeweils zwei Mal mit 2,5 mL Säure ausgespült. Die Spüllösung wurde ebenso in das Teflongefäß gegeben. Diese wurden fest verschlossen und in einem speziellen Mikrowellenofen unter Druck auf $160\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, sodass das Probenmaterial sich in der Säure komplett gelöst hat. Die Lösungen wurden danach mit einer Saugschlitznutsche filtriert und in Bechergläsern bis zur Trockne eingedampft. Die eingedampften Proben aus den Extraktionen und aus dem Aufschluss wurden in zehn Millilitern zweiprozentiger Salpetersäure aufgenommen und in ein Probenröhrchen gegeben. Auch hier wurden zwei Mal 2,5 mL der Säure zum Ausspülen der Bechergläser verwendet, sodass insgesamt 15 mL Lösung je Probe angefallen ist. Die Lösungen aus dem Aufschluss wurden, aufgrund der zu erwartenden relativ hohen Aktivität, mit einem Probenanteil von 1:100 verdünnt. Vor jeder Probe wurde eine Analytfreie zweiprozentige Salpetersäurelösung als Untergrund gemessen. Zusätzlich wurde für die Berechnung der K_d -Werte eine Messung der Kontaminationslösung durchgeführt. Zusätzlich wurde zur Bestimmung des Plutoniumgehalts in der Messlösung eine Standardreihe mit den ^{242}Pu -Massenanteilen 10; 100; 200; 300; 400; 500; 600; 700; 800; 900 und 1000 ppt gemessen.

4.3 Säulenversuche

Für die Migrationsversuche wurden zylinderförmige PMMA-Säulen mit einer Edelstahlverschraubung an beiden Enden verwendet. Die Höhe betrug 32 cm und der Radius 2,6 cm. Die Verschraubung hatte in der Mitte ein kleines Loch aus dem ein Teflonschlauch führte. Die Säulen wurden an einem Ende zugeschraubt, und es wurde zunächst eine Sandschicht von zwei

Zentimetern Dicke in die Säulen gegeben. Der Aufbau ist in Abbildung 14 dargestellt. Zur Befüllung wurden Markierungen in zwei Zentimetern Abstand an der Außenwand angebracht und mit deren Hilfe die in Tabelle 4 angegebenen Massen abgewogen, um eine gleichmäßige Beladung der Säulen zu gewährleisten. Die einzelnen Schichten wurden bis zur Markierung verdichtet und die Oberfläche angeraut, um die Bildung von Grenzflächen zu vermeiden. Die letzte Schicht wurde wie am anderen Ende mit Sand befüllt.

Tabelle 4: Verwendete Dichten und Massen zur Befüllung der Säulen.

Boden	Dichte [$\frac{g}{cm^3}$]	Masse pro Schicht [g]
R1	1,6	67,3
R2	1,4	60,5
R3	1,2	56,9
R4	1,5	63,1

Im Anschluß wurden die Säulen senkrecht aufgehängt und mittels der Schläuche und einer perestaltischen Pumpe von unten mit einer Lösung aus synthetischem Bodenwasser, mit der in Tabelle 5 angegebenen Zusammensetzung, aufgesättigt. Die Flussrate betrug $34 \frac{\mu L}{min}$. Nach einer Woche wurde das synthetische Bodenwasser gegen eine ^{238}Pu -Lösung (2,5 kBq) ersetzt und das von nun an durchgelaufene Porenwasser wurde aufgefangen. Nach dem Durchlaufen der Kontaminationslösung wurde wieder eine Flasche mit synthetischem Bodenwasser angeschlossen und für zwei Wochen durch die Säulen gepumpt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 14 schematisch dargestellt.

Tabelle 5: Ionenzusammensetzung des verwendeten synthetischen Bodenwassers.^[28]

Ion	Konzentration [$\frac{mmol}{L}$]
Ca^{2+}	6,86
Mg^{2+}	1,81
Na^+	6,48
K^+	2,46
SO_4^{2-}	1,81
Cl^-	13,71
NO_3^-	8,92

Nach Beendigung des Versuchs wurde die Säule direkt eingefroren. Im Frostzustand wurden die Säulen beidseitig geöffnet und von der Bodenwasserabfuhrseite aus mit einem Stempel herausgedrückt, sodass mit einem Messer und einem Lineal der Boden in definierte Schichten aufgeteilt werden konnte. Die ersten zehn Zentimeter des Bodens wurden in fünf äquidistante Schichten von jeweils zwei Zentimetern aufgeteilt. Danach folgten zwei drei Zentimeter dicke Schichten und der Rest wurde in drei Schichten je vier Zentimeter aufgeteilt. Die Säulenversuche wurden in dieser Arbeit mit den Böden R2 und R3 durchgeführt, da die Daten für die Böden R1 und R4 schon vorhanden waren. Die erhaltenen Böden wurden bis zur Gewichtskonstanz bei 105 °C getrocknet und homogenisiert. Anschließend wurden je Schicht und Boden ein Gramm für die Analyse abgewogen und in 15 mL drei molarer Salpetersäure aufgenommen.

Die Emulsionen wurden jeweils mit 100 mBq ^{242}Pu getracert und in ein Teflongefäß gegeben. Dieses wurden fest verschlossen und in einem speziellen Mikrowellenofen unter Druck auf 160 °C erhitzt, sodass das Probenmaterial sich in der Säure komplett gelöst hat. Die Lösungen wurden danach in Bechergläsern bis zur Trockne eingedampft, und anschließend wieder in zehn Millilitern drei molarer Salpetersäure aufgenommen. Das Plutonium wurde über *TEVA* Chromatographiesäulen getrennt (siehe Kapitel 4.5), elektrodeponiert und mittels Alphaspektrometrie die Aktivität bestimmt.

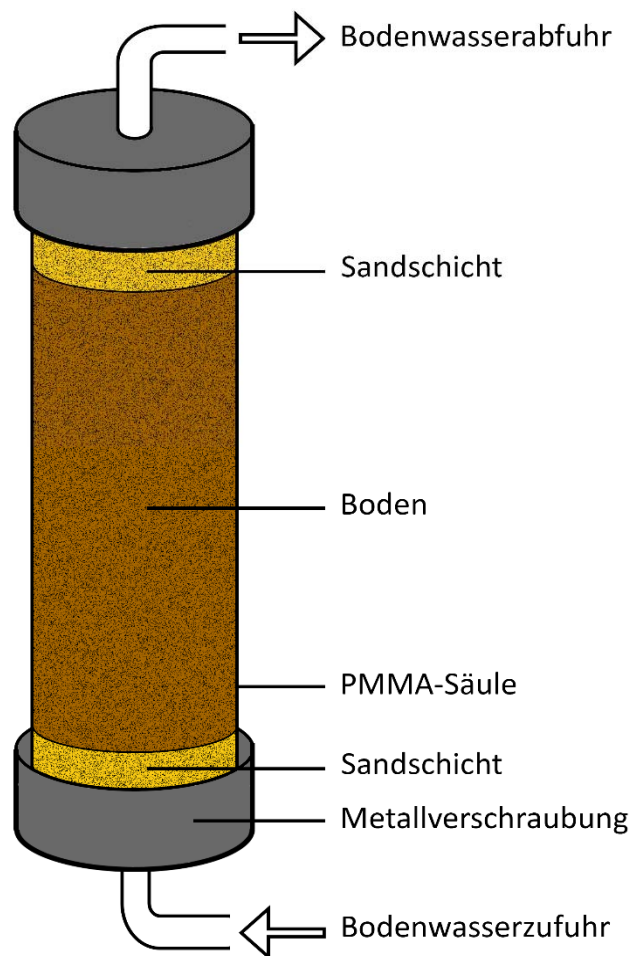


Abbildung 14: Schematischer Versuchsaufbau der Säulenexperimente.

4.4 Lysimeter

Der Lysimeter-Langzeitversuch wurde in einem zylindrischen und transparenten PVC-Hohlkörper mit einer Höhe von 0,5 m und einem Durchmesser von 0,3 m durchgeführt. Das Fundament ist durch eine porösen Bodenplatte mit dem Hohlkörper verbunden. In den Seitenwänden wurden Löcher gebohrt, um diese an bestimmten Positionen mit Messsonden zur Erfassung der pH-Wertes, Bodenfeuchte und Redoxpotentiale zu bestücken. Um sicher zu stellen, dass

die Lysimeter gleichmäßig befüllt werden, wurde die Feuchtigkeit des eingesetzten Bodens bestimmt und dementsprechende Mengen an Boden pro zwei Zentimeter Schichtdicke abgewogen, sodass eine Dichte von $1,55 \frac{g}{mL}$ erreicht wurde. Die erste Schicht betrug aus apparativen Gründen jedoch drei Zentimeter. Jede Schichtgrenze wurde außen an der Seitenwand markiert und mit dessen Hilfe wurden die Schichten mit einem Plastikstempel verdichtet. Nach jeder Schicht wurden die obersten Millimeter der Oberfläche aufgeraut, um der Bildung von Grenzflächen zwischen den Schichten vorzubeugen. Die letzte Schicht reichte bis zu einer Höhe von 45 cm. Es wurde RefeSol 01-A verwendet. Anschließend wurden die Sonden an den vorgebohrten Stellen eingebaut. Die Anzahl und Positionen der Sonden sind in Tabelle 6 aufgeführt. Zur Aufsättigung wurde eine mit synthetischem Bodenwasser gefüllte Mariottesche Flasche an den Lysimeterboden angeschlossen, sodass der Wasserspiegel des Lysimeters auf acht Zentimeter eingestellt wurde. Zudem wurde dabei beachtet, dass die Flasche immer befüllt war, um so der an der Lysimeteroberfläche vorkommenden Verdampfung entgegen zu wirken. Das synthetische Bodenwasser konnte aus der Mariotteschen Flasche nachfließen und mittels kapillaren Aufstiegs die eingestellte Höhe erreichen.

Tabelle 6: 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

Während der gesamten Laufzeit des Versuchs von 553 Tagen wurden die gemessenen Werte der Sonden mit Hilfe eines DataLoggers jede halbe Stunde erfasst und gespeichert. Nach 386 Tagen wurde das Lysimeter mit einer Lösung aus 200 mL synthetischem Bodenwasser $125 \text{ kBq } ^{238}\text{Pu}$ kontaminiert. Hierzu wurde die Lösung in einen Scheidetrichter gegeben und durch ein Drei-Wege-Ventil und ein Teflonschlauch in die Lysimeter geleitet. Dabei war der Scheidetrichter an einer höheren Position im Vergleich zum Wasserstand des Lysimeters angebracht. Die Lösung gelangte innerhalb eines Tages inklusive zweimaligem Nachspülen mit synthetischem Bodenwasser in das Lysimeter. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 15 schematisch dargestellt. Nach weiteren 167 Tagen wurde aus dem Lysimeter mittels eines Rohres ein Bohrkern entnommen. Dieser wurde in zehn gleich lange Abschnitte je 4 cm unterteilt. Diese wurden bis zur Gewichtskonstanz bei $105 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet und für den Aufschluss in 25 mL drei

molarer Salpetersäure aufgenommen. Die Emulsionen wurden jeweils mit 500 mBq ^{242}Pu getracert und in ein Teflongefäß gegeben. Diese wurden fest verschlossen und in einem speziellen Mikrowellenofen unter Druck auf 160 °C erhitzt. Die Lösungen wurden in Bechergläsern bis zur Trockne eingedampft, und anschließend wieder in zehn Millilitern drei molarer Salpetersäure aufgenommen. Das Plutonium wurde über DOWEX 1x4 Harz getrennt (siehe Kapitel 4.5), elektrodeponiert und mittels Alphaspektrometrie die Aktivität bestimmt.

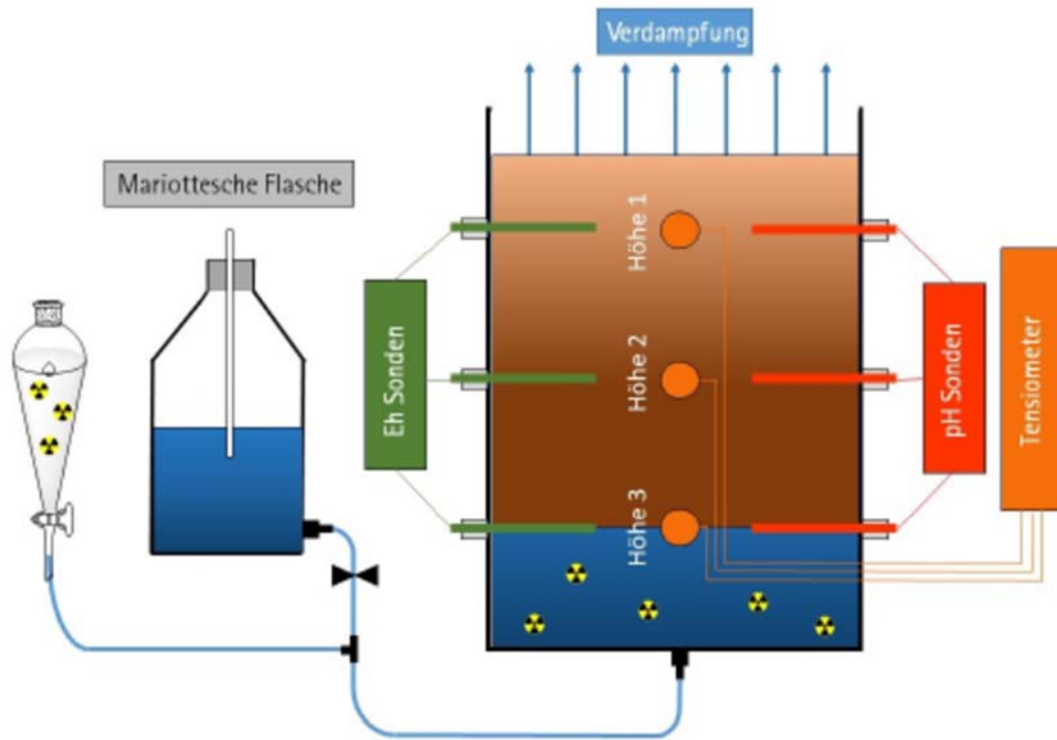


Abbildung 15: Schematischer Versuchsaufbau des Lysimeterexperimentes.

4.5 Extraktion von Plutonium

Die für die Trennung von Plutonium benötigten *TEVA* Harz Chromatographiesäulen wurden im einsatzbereiten Zustand geliefert. Das *DOWEX* 1x4 Harz musste jedoch zur Verwendung noch präpariert werden. Hierfür wurde es mit einer 20 %igen Ethanol-Wasser-Lösung in einer Flasche versetzt und für einen Tag geschüttelt. Die Lösung wurde dekantiert und das Harz wurde zwei Mal mit Wasser gewaschen. Das Waschwasser wurde ebenso durch Dekantieren aus der Flasche entfernt. Anschließend wurde das Harz mit einer zwei molaren Natronlauge vermengt und für einen Tag geschüttelt. Danach wurde das erhaltende Harz sechs Mal mit zweiprozentiger Salpetersäure und sechs Mal mit Wasser gewaschen. Zum Befüllen der Säulen wurde das Harz mit Spülsäure (2% HNO_3) versetzt und die Säule mit einer Filtrertablette versehen. Die Harzemulsion wurde in die Säule hineinpipettiert, sodass die Säure unten aus der Säule floss und sich das Harz in der Säule über der Filtrertablette verdichtet hat. Die Säule wurde bei Erreichen des Füllstandes mit einer zweiten Filtrertablette abgeschlossen.

Die Fetsphasenextraktion erfolgte in einer Vakuumbox (siehe Abbildung 16). Hierzu wurden Bechergläser in die Vakuumbox gestellt. Der Deckel der Vakuumbox besaß kleine Bohrungen,

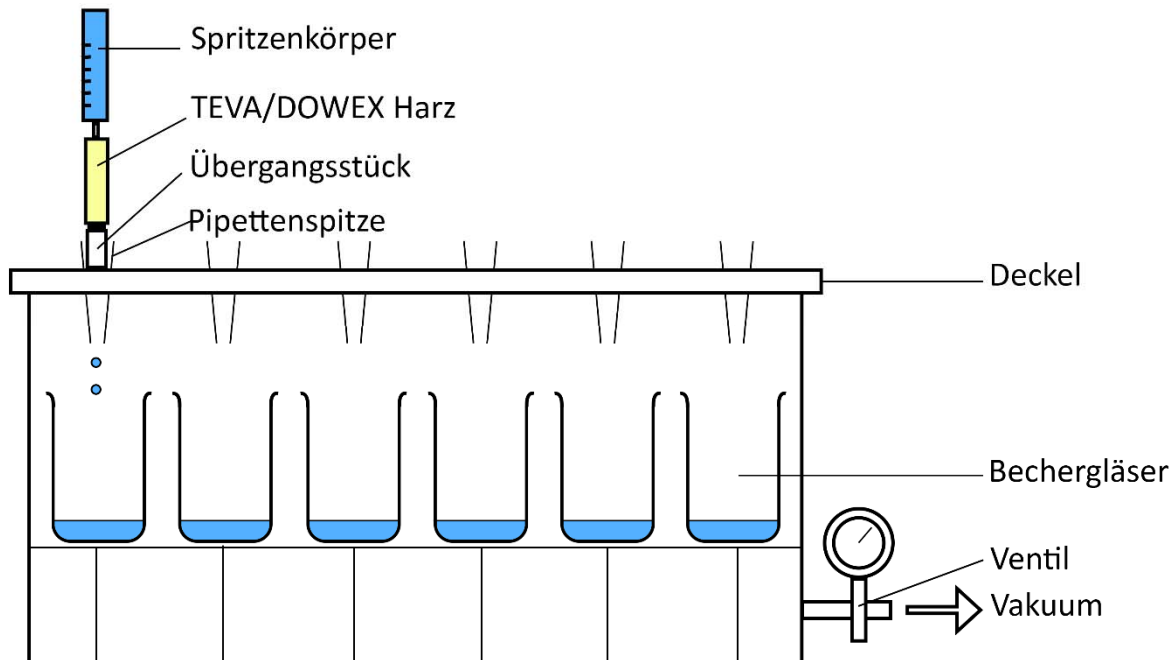


Abbildung 16: Schematischer Aufbau der Vakuumbox, die zur Plutoniumtrennung genutzt wurde.

in die Pipettenspitzen eingeführt werden konnten, sodass die Bechergläser in der Box befüllt wurden. Auf die Spitzen wurden die Chromatographiesäulen gesetzt und auf diese wiederum wurden Spritzenkörper gesteckt, sodass sie als Vorratsgefäß für die Säulen dienten. Die Box wurde evakuiert und die Proben, die mit *TEVA* getrennt wurden, wurden mit zwei Millilitern Eisensulfamatlösung ($0,6 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) versetzt. Es wurden 5 Minuten gewartet und anschließend wurden die Proben mit $0,5 \text{ mL}$ Natriumnitrit ($3,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) versetzt. Hierbei war zu beachten, dass im geschlossenen Abzug gearbeitet wurde, da bei dieser Reaktion nitrose Gase entstanden (siehe Gleichung 13). Die Probengefäße wurden für 20 Minuten im Wasserbad erhitzt, um eventuell verbliebende nitrose Gase zu entfernen. Die Proben, die mit *DOWEX* getrennt wurden, wurden mit einem Milliliter 30%iger Wasserstoffperoxid Lösung versetzt und vorsichtig erhitzt bis das Zersetzen des Peroxids begann (Blasenbildung beachten). Die Temperaturstufe wurde gehalten bis das Auftauchen der Gasblasen ausblieb (ungefähr 20 min). Dieser Vorgang wurde ein Mal wiederholt. Nach dem Abkühlen wurden die Probenlösungen über Saugschlitznutschen filtriert. Die Bechergläser wurden zwei mal mit drei Millilitern dreimolarer Salpetersäure ausgespült. Das Filtrat wurde dann zur Festphasenextraktion genutzt. Hierfür wurden zunächst die Chromatographiesäulen mit jeweils 5 mL dreimolarer (*TEVA*) beziehungsweise achtmolarer (*DOWEX*) Salpetersäure konditioniert. Danach wurde die Probelösung in die Spritzen eingefüllt und die Durchflussgeschwindigkeit auf $0,5 \text{ mL/min}$ eingestellt. Die Durchflussgeschwindigkeit

konnte über ein Zuluftventil am Anschluss der Vakuumpumpe zur Vakuumbbox geregelt werden. Die Bechergläser wurden auch hier zwei mal mit drei Millilitern dreimolarer Salpetersäure ausgespült und in die Spritze gegeben. Nachdem die Probenlösung eluierte, wurden 20 mL dreimolare beziehungsweise achtmolare Salpetersäure in die Spritze gegeben und die Durchflussgeschwindigkeit auf 3 mL/min eingestellt. Anschließend wurden fünf Milliliter neunmolare Salzsäure (*TEVA*) beziehungsweise 30 mL achtmolare Salpetersäure (*DOWEX*) mit der gleichen Durchflussgeschwindigkeit in die Säule gegeben, um Thoriumreste, Eisen und Americium zu entfernen. An dieser Stelle wurden die Bechergläser in der Vakuumbbox ausgetauscht und die erhaltene Zwischenfraktion verworfen. Um das Plutonium zu eluieren, wurden 5 mL einer 0,1%igen Hydroxylaminlösung (*TEVA*) beziehungsweise 0,01 molaren, salpetersauren Hydroxylammoniumchloridlösung hinzugefügt. Die Durchflussgeschwindigkeit wurde auf 0,5 mL/min gesenkt.

Die erhaltenen Fraktionen wurden für die Elektrodeposition bis zur Trockne eingedampft und in 10 mL Elektrodepositionslösung aufgenommen. Die Proben wurden für wenige Minuten erhitzt, bis der Rückstand komplett gelöst war. Währenddessen wurde für die Elektrodeposition ein Edelstahlplättchen von dessen Folie befreit und die Oberfläche mit Wasser, Ethanol und schließlich Aceton abgespült und mit einem fusselreien Tuch getrocknet. Die Elektrodepositionszelle wurde nach dem Aufbau einer Dichtigkeitsprüfung mit destilliertem Wasser unterzogen. Danach wurde die Probenlösung in die Zelle eingefüllt und das Becherglas zwei mal mit einem Milliliter Elektrodepositionslösung ausgespült. Nachdem die Platinelektroden im Deckel der Zelle befestigt wurden, startete die Elektrodeposition durch Anlegen eines elektrischen Stroms von 950 mA. Die Spannung stellte sich hier bei einem Wert zwischen sechs und neun Volt ein. Nach zwei Stunden Elektrolyse wurde ein Milliliter konzentrierte Ammoniaklösung hinzugegeben und eine Minute gewartet. Nach Abschalten der Stromquelle wurde die Lösung in der Zelle verworfen, die Zelle abgebaut und das beschichtete Edelstahlplättchen geborgen. Das Plättchen wurde mit 5%iger Ammoniaklösung und danach mit Ethanol und Aceton gespült. Anschließend wurden die Proben auf einer Heizplatte bei 300 °C für 30 Minuten erhitzt. Nach dem Abkühlen war die Probe bereit für die Messung im Alphaspektrometer.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Konzentrationsabhängige Batchversuche

Für die Berechnungen der K_d -Werte mit Hilfe der ICP-MS-Analysen wurde zunächst der vor jeder Probe gemessene Untergrund abgezogen und das Ergebnis wurde durch den Verdünnungsfaktor dividiert. Aus den Ergebnissen der drei Parallelen wurde der Mittelwert gebildet. Die Fehlerwerte ergeben sich aus der Berechnung des Standardfehlers des Mittelwertes. Die K_d -Werte wurden berechnet, indem der Mittelwert der Proben von den Zählwerten der Kontaminationslösung subtrahiert (c_{ads}) und dies dann durch den Mittelwert (c_{solv}) geteilt wurde. Anschließend wurde noch mit dem Faktor zehn multipliziert, um das Massenverhältnis (10 mL Lösung kommen auf 1 g Feststoff) miteinzubeziehen.

Die konzentrationsabhängigen K_d -Werte sind in Tabelle 7 dargestellt. Es ist darin zu sehen, dass die K_d -Werte in allen vier Fällen mit zunehmenden Tracermassenanteil steigen und wieder abfallen, sodass sich ein Maximum bei 15 ppb (R1) beziehungsweise 10 ppb (R2 und R4) und 5 ppb (R3) ausbildet. Das höchste Maximum liefert der Referenzbodens R2 mit 28000 ± 19000 . Das kleinste Maximum ergibt sich mit 4700 ± 500 bei R4, während die beiden anderen Böden sich mit 16000 ± 11000 (R1) und 13000 ± 5000 (R3) im mittleren Bereich wiederfinden lassen. Des Weiteren fällt auf, dass beim höchsten untersuchten Plutoniummassenanteil (25 ppb) der K_d -Wert von R2 mit 800 ± 700 weit unter dem Wert liegt, der bei der kleinsten Konzentration (0,5 ppb) mit 2100 ± 500 erhalten wurde. Die Werte für R3 in kleineren Konzentrationsbereichen (0,5 bis 2 ppb) bewegen sich in einem relativ geringen Bereich von 1600 bis 1800 und zeigen dort nur kleine Änderungen der K_d -Werte. Schließlich ist noch auffällig, dass die angegebenen Standardabweichungen relativ hoch sind und bis zu 60 % des Wertes betragen können. Somit liefern diese Ergebnisse nur eine grobe Einschätzung der K_d -Werte. Diese sind noch einmal in Abbildung 17 in einem Säulendiagramm grafisch dargestellt. Hierbei ist zu beachten, dass die Ordinate mit einer logarithmischen Skalierung dargestellt wurde.

Der Boden R1 zeigt im Vergleich ein hohes K_d -Maximum, obwohl die Kationenaustauschkapazität gering und der Sandanteil hoch ist. Da der Organikanteil in diesem Boden jedoch gering ist und somit weniger Liganden zur Komplexierung der Plutoniumionen zur Verfügung stehen, deuten die Ergebnisse darauf hin, dass dieser Faktor einen erheblichen Einfluss auf das Sorptionsverhalten ausübt. Die Ergebnisse des Bodens R2 bestätigen diesen Eindruck, da hier ein geringer Organikanteil, kombiniert mit einer hohen Kationenaustauschkapazität zum höchsten K_d -Maximum führt. Der Boden R3 hat sowohl den höchsten KAK -Wert, als auch Organikanteil. Hier sind viele Sorptionsplätze verfügbar, aber auch viele komplexierende Liganden, die das Plutonium in Lösung stabilisieren und somit eine Sorption verhindern. Das K_d -Maximum für R3 im mittleren Bereich widerspricht dem nicht. Schließlich zeigt R4 das kleinste Maximum, was im Zusammenhang mit der geringen Kationenaustauschkapazität und einem hohen Organikanteil ebenso bedeuten könnte, dass das Sorptionsverhalten von Plutonium im Wesentlichen durch dessen Komplexchemie und der spezifischen Oberfläche des Sorbens beeinflusst wird.

Tabelle 7: Ergebnisse der konzentrationsabhängigen Batchversuche in tabellarischer Form.

w [ppb]	K _d -Werte R1 [$\frac{mL}{g}$]	K _d -Werte R2 [$\frac{mL}{g}$]	K _d -Werte R3 [$\frac{mL}{g}$]	K _d -Werte R4 [$\frac{mL}{g}$]
0,5	2600 ± 300	2100 ± 500	1800 ± 1100	400 ± 200
1	3400 ± 400	6200 ± 1600	1800 ± 700	1200 ± 400
2	5700 ± 1100	6000 ± 900	1600 ± 700	2000 ± 100
5	7400 ± 700	15900 ± 1000	13000 ± 5000	2800 ± 700
10	9600 ± 2300	28000 ± 19000	3800 ± 1000	4700 ± 500
15	16000 ± 11000	14000 ± 4000	2400 ± 1000	4200 ± 1400
20	5900 ± 2800	12000 ± 3000	2600 ± 300	4000 ± 600
25	5800 ± 2700	800 ± 700	3000 ± 1400	1900 ± 1000

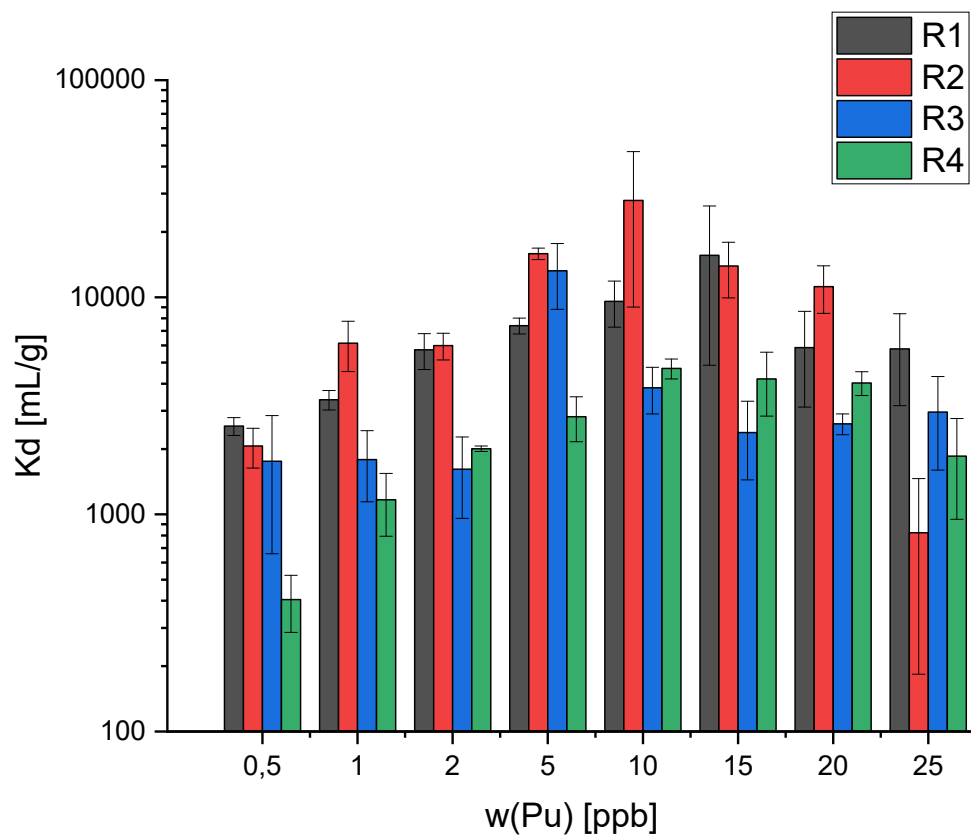


Abbildung 17: Grafische Darstellung der Ergebnisse der konzentrationsabhängigen Batchversuchen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde eine logarithmische Skalierung der Ordinate durchgeführt. Die Schüttelzeit beträgt in diesem Fall 21 Tage.

Der pH-Wert der Kontaminationslösungen wurde zwar nicht gemessen, jedoch ist festzuhalten, dass dieser mit höherem Plutoniumgehalt sinkt, da die Stammlösung säurehaltig war und somit der Säuregehalt proportional zum Plutoniumgehalt steigt. Somit sind Aussagen zum Verlauf der Werte schwierig zu interpretieren, da hier ein pH-Einfluss auf die Löslichkeit des Plutoniums nicht ausgeschlossen werden kann. Die Vergleichbarkeit der Werte zwischen den Referenzböden innerhalb einer Konzentrationsstufe bleibt aber erhalten. Zumeist zeigen K_d -Werte

mit steigender Konzentration einen abfallenden Trend, da mehr Plutonium in Lösung vorliegt, aber nicht mehr Sorptionsplätze zur Verfügung stehen. Dieser Trend ist in diesem Experiment nur in den höheren Konzentrationsstufen zu beobachten.

Tabelle 8: In der Literatur ^[29] angegebene K_d -Werte für Plutonium in verschiedenen Böden.

Boden	Mittelwert K_d $[\frac{mL}{g}]$	Minimum	Maximum
Alle	740 ± 4	32	9600
Sand	400 ± 4	33	6900
Ton + Lehm	1100 ± 4	100	9600
Organik	760 ± 4	90	3000

Der Vergleich mit Literaturwerten in Tabelle 8 zeigt, dass hier alle Böden, bis auf R4, teilweise deutlich höhere K_d -Werte vorweisen, als in der Literatur angegeben. Die Werte für R4 (410 bis 4700) sind im Bereich dessen, was für sandige Böden in der Literatur ^[29] angegeben ist (33 bis 6900). Der Literaturwert ist ein Mittelwert aus verschiedenen Studien unterschiedlicher Plutoniumkonzentrationen, experimenteller Bedingungen und Bodenmaterial, weswegen der Vergleich erschwert ist.

5.2 Zeitabhängige Batchversuche

Die Berechnungen wurden analog zu Kapitel 5.1 durchgeführt. Die Ergebnisse der zeitabhängigen Batchversuche sind in Tabelle 9 aufgelistet und in Abbildung 17 in einem Punktdiagramm grafisch dargestellt. Sie zeigen, dass bei allen vier untersuchten Böden die K_d -Werte mit höheren Schüttelzeiten ansteigen und ab einer Zeit von 504 h (21 d) ein Plateau ausbilden in dem nur noch geringfügige Veränderungen der K_d -Werte zu beobachten sind. Der Boden R2 ragt hier heraus und zeigt deutlich höhere Werte, im Vergleich zu den anderen drei Böden. Das Maximum ist hier mit $11000 \pm 3000 \frac{mL}{g}$ erreicht, welches dem dreifachen des zweithöchsten Wertes von $3000 \pm 200 \frac{mL}{g}$ (R1) entspricht. Bei R3 fällt auf, dass hier die kleinsten Werte erzeugt werden. Schließlich ist noch auffällig, dass die angegebenen Fehlerbereiche teilweise in einem relativ hohen Bereich sind und bis zu 60% des Wertes betragen können. Somit liefern diese Ergebnisse nur eine grobe Einschätzung der K_d -Werte.

Auch in diesem Batchexperiment könnten die hohen Werte, die der Boden R2 zeigt, durch dessen hohe Oberfläche und geringen Organikanteil erklärt werden. Beide Eigenschaften begünstigen eine Sorption des Plutoniums. Der Boden R1 hat einen geringen Organikanteil und eine geringe Oberfläche und zeigt wie in Kapitel 5.1 die zweithöchsten K_d -Werte. Die Böden R3 und R4 zeigen ähnliche Werte im unteren Bereich, wobei die Werte von R3 noch unter denen von R4 liegen. Diese Böden zeichnen sich durch einen hohen Organikanteil aus, was im Zusammenhang mit den niedrigen Werten auf einen starken Einfluss der Komplexbildung auf die Sorption hinweisen könnte. Des Weiteren fällt auf, insbesondere bei Betrachtung von Abbildung 18, dass das Bodenpaar R2 und R3 beziehungsweise R1 und R4, zwar unterschiedliche Werte zeigen, der Verlauf der Kurven insgesamt aber ähnlich ist. Beim ersteren steigen die

Werte bis zum Plateau an und sinken in der letzten Woche leicht. Die Gemeinsamkeit der beiden liegt in dem hohen Sandanteil beider Böden. Das zweite Bodenpaar mit ähnlichem Kurvenverlauf, zeigt einen stetigen Anstieg in der ersten Woche und in der zweiten Woche ist in beiden Fällen ein leichter Abfall zu erkennen. Danach steigen beide Kurven wieder leicht aber stetig. Die beiden Böden haben einen hohen Schluff- und Tonanteil. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass die Einstellung des Sorptionsgleichgewichts bei Böden mit hohen spezifischen Oberflächen eine längere Zeit in Anspruch nimmt, als bei Böden mit kleineren Oberflächen.

Tabelle 9: Ergebnisse der zeitabhängigen Batchversuche in tabellarischer Form.

t [h]	K_d -Werte R1 [$\frac{mL}{g}$]	K_d -Werte R2 [$\frac{mL}{g}$]	K_d -Werte R3 [$\frac{mL}{g}$]	K_d -Werte R4 [$\frac{mL}{g}$]
1	170 ± 100	120 ± 40	20 ± 2	200 ± 40
24	370 ± 70	1300 ± 200	66 ± 1	420 ± 3
72	1000 ± 40	4500 ± 900	260 ± 60	900 ± 600
168	2800 ± 1100	7400 ± 900	800 ± 200	1900 ± 700
336	2100 ± 300	8800 ± 1400	1500 ± 200	1500 ± 500
504	2700 ± 300	11000 ± 2000	1700 ± 200	1900 ± 200
672	2800 ± 500	11000 ± 2700	1900 ± 200	2000 ± 200
840	3000 ± 200	9700 ± 1500	800 ± 800	2100 ± 300

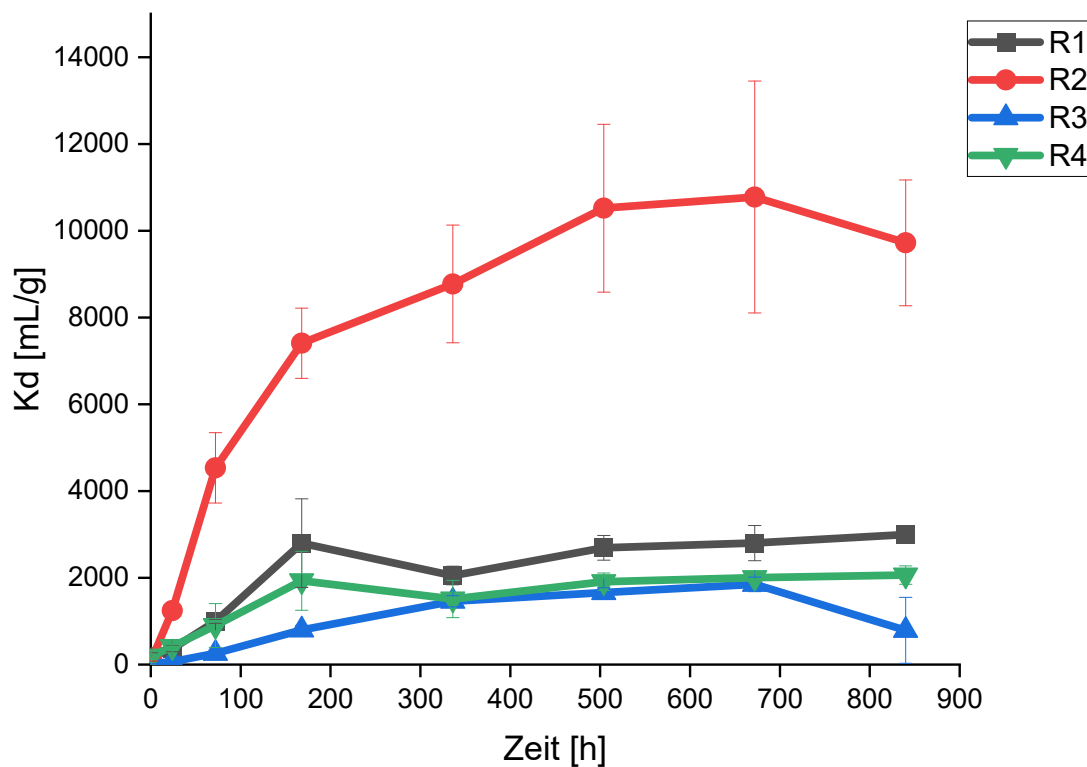


Abbildung 18. Grafische Darstellung der Ergebnisse der zeitabhängigen Batchversuche in einem Punktdiagramm. Der Massenanteil an Plutonium in der Kontaminationslösung beträgt hier 1 ppb.

Beim Vergleich dieser Werte mit Literaturwerten in Tabelle 8, ist zu erkennen, dass R1 und R4 Werte zeigen, die in den angegebenen Wertebereich für sandige Böden passen. Der bestimmte K_d -Wert für R3 ist ebenso im Bereich für Ton- und Lehmböden wiederzufinden. Nur die Werte für R4 übersteigen den in der Literatur angegebenen Maximalwert für Tonböden leicht. Innerhalb der Fehlertoleranzen ist der Wert jedoch mit der Literatur vereinbar.

5.3 Sequenzielle Extraktion

Der vorher gemessene Untergrund wurde von den Bruttozählraten subtrahiert und gegebenenfalls durch den Verdünnungsfaktor dividiert. Aus den Nettozählraten der gemessenen Standardreihe wurde eine Regressionsgerade erstellt und mit Hilfe der Geradengleichung der Plutoniummassenanteil berechnet. Aus den Ergebnissen der drei Parallelen wurde der Mittelwert gebildet. Die Fehlerwerte ergeben sich aus der Berechnung der Standardabweichung. Mit Hilfe der Masse der Proben wurde auf die Menge an Plutonium in der jeweiligen Fraktion geschlossen und in Mengenanteile umgerechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 aufgelistet und zum Vergleich nochmal in Abbildung 19 grafisch in einem Säulendiagramm dargestellt. Die Aktivitätsanteile in der ersten Fraktion zeigen mittlere Werte von $7,78 \pm 0,06\%$ (R2) bis $9,21 \pm 0,18\%$ (R1). Die zweite Fraktion zeigt hier die kleinsten Werte von $4,06 \pm 0,11\%$ (R3) bis $4,40 \pm 0,05\%$ (R4). Die dritte Fraktion zeigt die höchsten Werte (mit Ausnahme des Vollaufschlusses) von $14,05 \pm 0,02\%$ (R3) und $14,57 \pm 0,08\%$ (R1). Die ermittelten Standardabweichungen liegen in diesem Fall in niedrigen Bereichen unter zehn Prozent des Wertes.

In der ersten (austauschbaren) Fraktion werden hauptsächlich physisorbierte Anteile des Plutoniums gefunden. Diese werden durch organischen Liganden, wie in diesem Fall das Acetat, ausgetauscht. In der zweiten Fraktion werden durch Erniedrigung des pH-Wertes Carbonate im Boden zersetzt und an diesen Mineralen gebundenes Plutonium wird dadurch freigesetzt. Die kleinen Aktivitätsanteile in dieser Fraktion könnten darauf hindeuten, dass die hier untersuchten Böden nur über einen geringen Carbonatgehalt verfügen. Dies könnte die geringen Aktivitätsanteile in dieser Fraktion erklären. Die reduzierbare Fraktion enthält das an Eisen- und Manganoxiden sorbierte Plutonium. Diese fällt hier sehr hoch aus, was durch die allgemein hohen Eisenoxidanteile in Böden erklärt werden könnte.

Mit fast zehn Prozent der Gesamtaktivität ist mit der austauschbaren Fraktion eine relevante Bioverfügbarkeit des Plutoniums gegeben. Jedoch könnte der Wert auch etwas überschätzt sein, da es auch möglich wäre, dass das Plutonium als Kolloid sorbieren könnte. Kolloidales Plutonium würde mehr Sorptionsplätze belegen, als es die ionischen Spezies tun würden und somit einen überbewerteten K_d -Wert erzeugen. Pflanzen können im Boden komplexierende Organische Moleküle in den Boden freisetzen und so nur mit schwacher Bindungsenergie sorbiertes Plutonium mobilisieren und über die Wurzel aufnehmen. Zudem können Pflanzen auch Protonen im Boden anreichern um Nährstoffe zu lösen. Somit ist davon auszugehen, dass die säurelösliche Fraktion ebenso Bioverfügbar ist. Da Pflanzen weder stark oxidierende, noch stark reduzierende Reagenzien in den Boden leiten können wird davon ausgegangen, dass die reduzierbare Fraktion und die (hier im Vollaufschluss enthaltene) oxidierbare Fraktion, keine Bioverfügbarkeit mitbringt. Der Rückstand enthält generell nur durch starke Reagenzien zu extrahierende Anteile und trägt somit ebenso nichts zur Bioverfügbarkeit des Plutoniums bei.

Tabelle 10: Ergebnisse der sequenziellen Extraktion in tabellarischer Form.

Extraktionsmittel	Anteil Aktivität R1 [%]	Anteil Aktivität R2 [%]	Anteil Aktivität R3 [%]	Anteil Aktivität R4 [%]
NH ₄ OAc	9,21 ± 0,18	7,78 ± 0,06	8,29 ± 0,06	8,70 ± 0,15
CH ₃ COOH	4,27 ± 0,04	4,14 ± 0,07	4,06 ± 0,11	4,40 ± 0,05
NH ₂ OH * HCl	14,57 ± 0,08	14,12 ± 0,05	14,05 ± 0,02	14,39 ± 0,08
HNO ₃ -Aufschluss	71,95 ± 0,13	73,95 ± 0,16	73,61 ± 0,06	72,51 ± 0,06

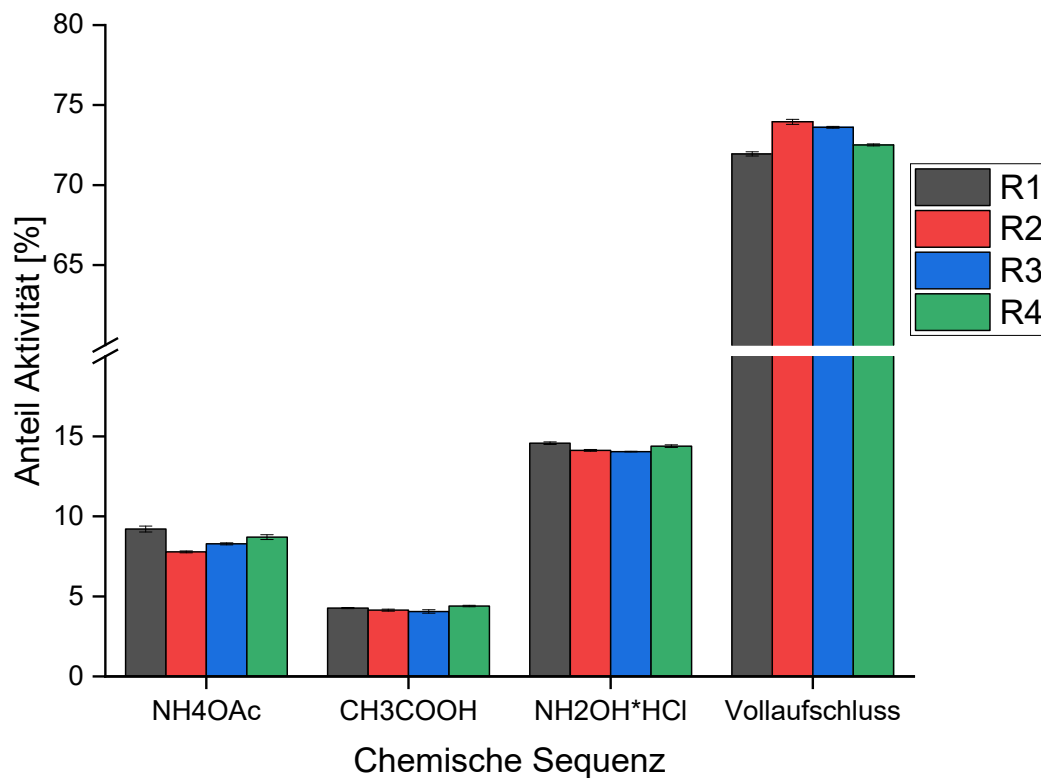


Abbildung 19: Grafische Darstellung der Ergebnisse der sequenziellen Extraktion in einem Säulendiagramm. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde der Bereich des Anteils an Aktivität von 20 % bis 60 % nicht dargestellt.

Die Böden zeigen untereinander nur geringfügige Unterschiede in den extrahierten Anteilen, sodass es sein könnte, dass die Bodenzusammensetzung eine eher geringe Rolle spielt bei der Betrachtung der Bioverfügbarkeit von Plutonium. Jedoch lässt sich hier die hohe Sorptionsfähigkeit des Bodens R2, dessen Hinweise schon in Kapitel 5.1 und 5.2 erläutert wurden, wiederfinden. In der letzten Fraktion zeigt der Boden R2 die höchsten Anteile im Vergleich zu den anderen Böden. Hier lässt sich das auch wieder über den geringen Organikanteil und die hohe Oberfläche erklären. Der Vergleich mit Literaturwerten in Tabelle 11 zeigt, dass je nach Methode der sequentiellen Extraktion und je nach untersuchtem Medium sehr stark unterschiedliche Werte auftreten können und ein direkter Vergleich der Werte höchstens qualitativ erfolgen kann. Die letzte Fraktion ist in fast allen Fällen die, welche am meisten Plutonium beinhaltet, wie die hier erzeugten Werte auch zeigen. Des Weiteren fällt auf, dass die reduzierbare und die

austauschbare Fraktion auch relativ hohe Werte zeigen und die säurelösliche Fraktion eher geringe Plutoniumanteile vorweisen. Dies ist in diesem Experiment genauso wiederzufinden.

Tabelle 11: Literaturwerte zur sequentiellen Extraktion von Plutonium. Die Angaben sind in Prozent.

Literaturstelle	Austauschbar	Säurelöslich	Reduzierbar	Rest
Qiao ^[30] Thule	0,7	0,5	41	57,5
Qiao ^[30] CEZ	6	6	4	82
Qiao ^[30] Irish Sea Sed.	0,5	1	14	84
Petersen ^[23] Batch	39	0,1	0,5	61
Petersen ^[23] Dynamic	30	1	0,5	68,5
Lucey ^[31] River Esk Sed.	29	45	5	21

5.4 Säulenversuche

Die Berechnungen der spezifischen Aktivität aus der Alphaspektrometrie wurden über eine interne Auswertedatei ^[32], basierend auf DIN ISO 11929, durchgeführt. Durch Eingabe der Messzeit, Zählereignissen des Ausbeutetracers ²⁴²Pu, Zählereignissen des Analyten ²³⁸Pu, Hintergrundzählrate der Nullmessung und der eingewogenen Masse der Proben konnten die spezifischen Aktivitäten der verschiedenen Proben ermittelt werden. Hierbei wurde bereits berücksichtigt, dass herstellungsbedingt in der Lösung des verwendeten Ausbeutetracers ²⁴²Pu ein gewisser Anteil ²³⁸Pu vorliegt.

Die Ergebnisse der Bestimmung der Aktivität in den Säulen wurde in Tabelle 12 tabellarisch aufgelistet. Es ist zu erkennen, dass in allen vier Fällen der Großteil der Aktivität (circa 95%) in den ersten beiden Zentimetern verbleibt. In der darauffolgenden Schicht sind dann noch etwa ein bis anderthalb Prozent der Aktivität zu finden. Die Schicht von vier bis sechs Zentimetern enthält nur noch etwa 0,5% der Aktivität. In den weiteren Schichten sinkt die Aktivität fortlaufend herab bis das Detektionslimit bei der Schicht 16-20 cm erreicht wird. Der Boden R2 fällt in der Schicht 6-8 cm stärker ab und erreicht die Nachweisgrenze schon in der Schicht 8-10 cm. Die Aktivitäten des Porenwassers der Säulen sind in Tabelle 13 aufgelistet und variieren je nach Boden relativ stark. Der Aktivitätsanteil beträgt hier von $0,22 \pm 0,03\%$ (R2) bis $36,16 \pm 1,7\%$ (R4). Der Aktivitätsanteil des Porenwassers von R1 liegt mit $2,07 \pm 0,09\%$ in einem höheren Bereich, während das Porenwasser des Bodens R3 mit $0,19 \pm 0,09\%$ einen relativ kleinen Wert vorweist. Die Ergebnisse der Bestimmung der Aktivität in den Säulen ist in Abbildung 20 in einem Säulendiagramm grafisch dargestellt, während die Ergebnisse der Bestimmung der Aktivitätsanteile im Porenwasser in Abbildung 21 in einem Säulendiagramm gezeigt sind.

Tabelle 12: Ergebnisse der Bestimmung der Aktivität in den Säulen. Hier ist zu beachten, dass die Ergebnisse von R1 und R4 aus einer anderen Arbeit^[33] stammen und hier zum einfacheren Vergleich und zur Vollständigkeit mit aufgeführt wurden.

Säulenabschnitt [cm]	Anteil Aktivität R1 [%]	Anteil Aktivität R2 [%]	Anteil Aktivität R3 [%]	Anteil Aktivität R4 [%]
0-2	96,05 ± 3,30	97,73 ± 21,84	97,43 ± 21,77	94,11 ± 3,88
2-4	1,42 ± 0,09	1,53 ± 0,39	0,88 ± 0,29	0,95 ± 0,09
4-6	0,61 ± 0,07	0,37 ± 0,11	0,45 ± 0,18	0,32 ± 0,06
6-8	0,31 ± 0,04	0,09 ± 0,08	0,39 ± 0,17	0,27 ± 0,04
8-10	0,27 ± 0,04	< LOD	0,33 ± 0,07	0,36 ± 0,03
10-13	0,26 ± 0,04	< LOD	0,15 ± 0,02	0,17 ± 0,05
13-16	0,27 ± 0,04	< LOD	0,12 ± 0,04	0,21 ± 0,05
16-20	0,19 ± 0,05	< LOD	< LOD	< LOD
20-24	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
24-28	0,30 ± 0,06	< LOD	< LOD	< LOD

Die Aktivitätsanteile der Säulenversuche zeigen einen zu erwartenden Verlauf. Das Plutonium wurde von unten eingetragen, sorbiert dort dann an den Kornoberflächen des Bodens und wird immobilisiert. So lässt sich auch in allen vier Fällen der überwiegende Teil (> 90 %) des Plutoniums in den ersten beiden Zentimetern der Säule finden. Hier lässt sich ebenso die hohe Sorptionsfähigkeit des Bodens R2 finden. Die Werte hierfür fallen schnell ab und erreichen schon nach acht Zentimetern die Nachweisgrenze. Dies lässt sich auch in der geringen Plutoniumaktivität des Porenwassers der mit R2 gefüllten Säule wiederfinden. Der Wert zeigt deutlich die Immobilisierung von erheblichen Anteilen des Plutoniums in R2. Die Anteile für R1 (kleine Oberfläche, geringer Organikanteil) zeigen hier noch messbare Werte in den letzten Schichten (bis auf der vorletzten). Auch die relativ hohe Aktivität im Porenwasser deutet auf ein vergleichsweise mobiles Verhalten des Plutoniums in R1. Bei R3 zeigt sich der Unterschied, den der erhöhte Organikanteil ausmacht, im Vergleich zu R2 deutlich. Es sind beides Böden mit einer hohen Kationenaustauschkapazität und so zeigt sich bei beiden ein höheres Sorptionsaufkommen in der ersten Schicht im Vergleich zu den anderen beiden Böden R1 und R4. Bei R3 jedoch sieht man, an den höheren Werten in den weiteren Schichten im Vergleich zu R2, dass ein noch messbarer Anteil an Aktivität, durch den Organikanteil mobilisiert wird.

Tabelle 13: Anteile der Plutoniumaktivität im Porenwasser des Säulenexperiments. Hier ist zu beachten, dass die Ergebnisse von R1 und R4 aus einer anderen Arbeit¹ stammen und hier zum einfacheren Vergleich und zur Vollständigkeit mit aufgeführt wurden.

R1 [‰]	R2 [‰]	R3 [‰]	R4 [‰]
2,07 ± 0,15	0,22 ± 0,03	1,94 ± 0,15	36,16 ± 1,7

Auch das Porenwasser von R3 hat einen ungefähr zehnfachen Aktivitätsanteil, als das Porenwasser von R2. Dies könnte durch das erhöhte Vorliegen komplexierender Liganden begründet sein. In R4 (hoher Organikanteil, geringe Oberfläche) bestätigt sich dieser Trend, da der Anteil in der ersten Schicht mit etwa 94 % deutlich unter den Anteilen der anderen Böden in dieser Schicht liegt. Auch die weiteren Schichten zeigen erhöhte Werte und das Porenwasser hat hier

mit Abstand den höchsten Wert. Dies deutet auf einen erhöhten Anteil an Plutonium, der in komplexierter Form gelöst vorliegt, im Boden R4 hin.

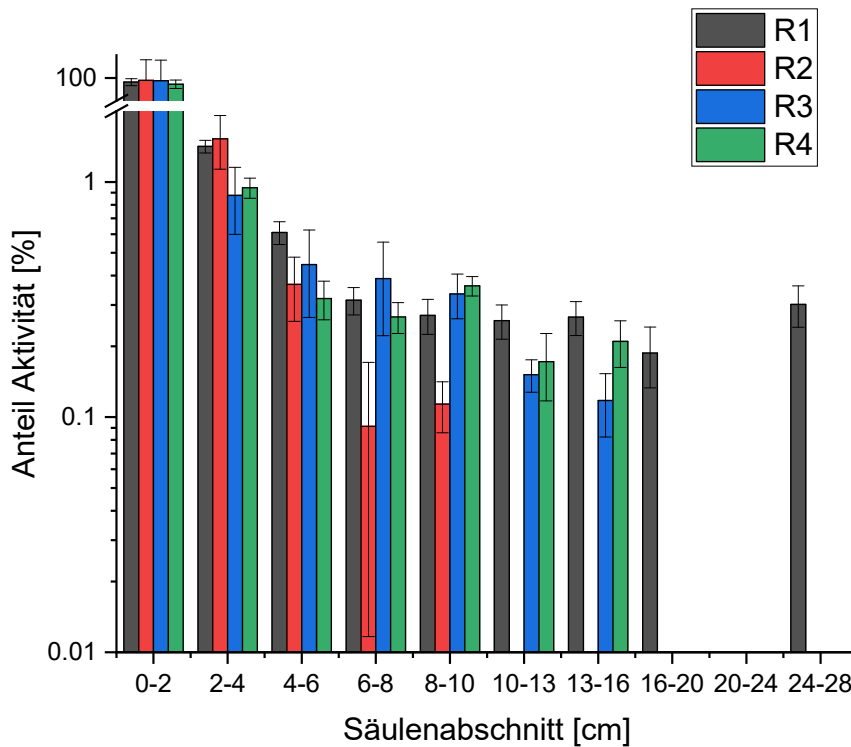


Abbildung 20: Grafische Darstellung der Bestimmung der Aktivität in den Säulen als Säulendiagramm. Die Ordinate ist zur besseren Übersicht in einer logarithmischen Skalierung dargestellt. Werte, die nicht aufgeführt sind liegen unter der Nachweisgrenze. Hier ist zu beachten, dass die Ergebnisse von R1 und R4 aus einer anderen Arbeit stammen und hier zum einfacheren Vergleich und zur Vollständigkeit mit aufgeführt wurden.

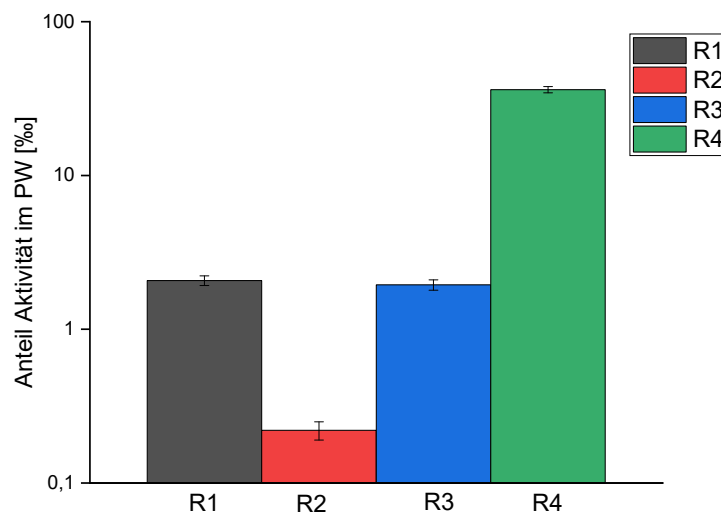


Abbildung 21: Grafische Darstellung der Bestimmung der Aktivität in dem Porenwasser der Säulen als Säulendiagramm. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist die Ordinate in einer logarithmischen Skalierung dargestellt. Hier ist zu beachten, dass die Ergebnisse von R1 und R4 aus einer anderen Arbeit stammen und hier zum einfacheren Vergleich und zur Vollständigkeit mit aufgeführt wurden.

5.4 Lysimeterversuche

Die Berechnungen wurden analog zu Kapitel 5.3 durchgeführt. Die Ergebnisse der Bestimmung der Aktivität im Lysimeter wurde in Tabelle 14 dargestellt. Die oberen Schichten (0 – 16 cm Tiefe) des Lysimeters zeigen geringe Werte unterhalb der Nachweisgrenze für die Aktivitätskonzentration. Des Weiteren zeigt sich, dass in tieferen Schichten des Lysimeters auch höhere Werte für die Aktivitätskonzentration im Boden zu finden sind. Hier fällt die Schicht bis 28 cm besonders auf, die eine deutlich höhere Aktivitätskonzentration von $12,63 \pm 0,91 \frac{\text{mBq}}{\text{g}}$. Die Ergebnisse sind in Abbildung 22 grafisch in einem Säulendiagramm dargestellt.

Die Aktivitätskonzentrationen des entnommenen Bohrkerns zeigen zunächst (40 bis 32 cm Tiefe) wie zu erwarten einen abnehmenden Trend. Da die gemessenen Aktivitäten im Vergleich zur zugegebenen Tracermenge äußerst gering sind, ist davon auszugehen, dass sich ein Großteil der eingesetzten Plutoniumaktivität in dem aus technischen Gründen nicht beprobten Lysimeterbereich von 40 bis 45 Zentimetern Tiefe befindet. Der zunächst abnehmende Trend der Aktivitätskonzentrationen, in den Schichten von 32 bis 40 Zentimetern Tiefe, deutet auch auf einen relativ hohen Wert in der letzten Lysimeterschicht hin.

Tabelle 14: Tabellarische Darstellung der Ergebnisse der Bestimmung der Aktivität im Lysimeter.

Lysimetertiefe [cm]	Aktivitätskonzentration $[\frac{\text{mBq}}{\text{g}}]$	Unsicherheit $[\frac{\text{mBq}}{\text{g}}]$
4	< LOD	< LOD
8	< LOD	< LOD
12	< LOD	< LOD
16	< LOD	< LOD
20	0,99	$\pm 0,45$
24	0,53	$\pm 0,11$
28	12,63	$\pm 0,91$
32	0,65	$\pm 0,10$
36	0,87	$\pm 0,11$
40	1,75	$\pm 0,19$

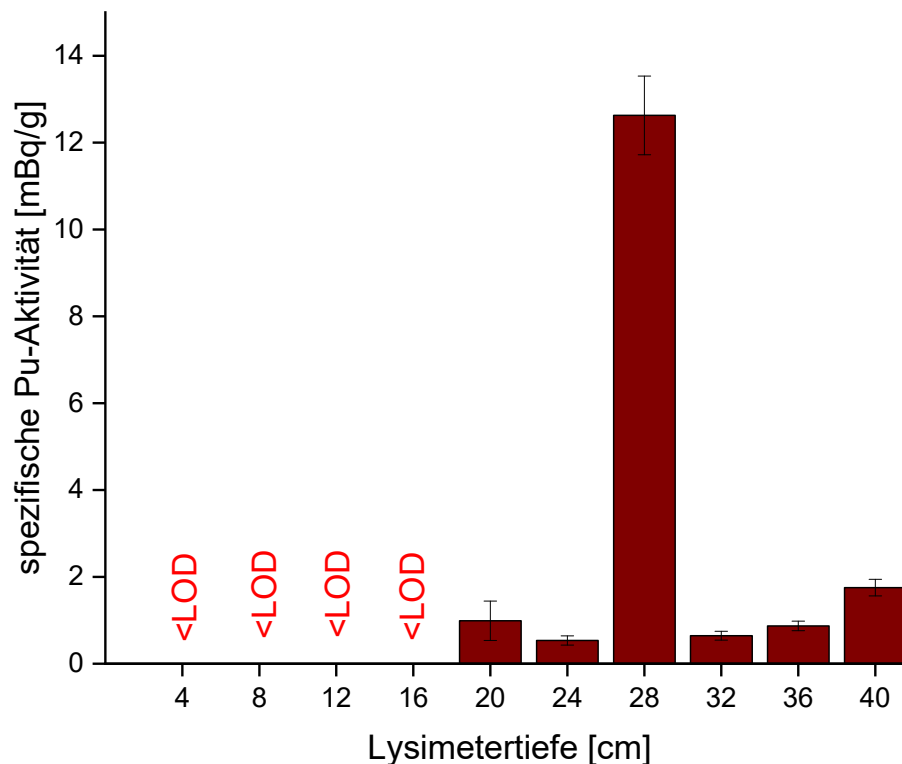


Abbildung 22: Grafische Darstellung der Ergebnisse der Bestimmung der Aktivität im Lysimeter als Säulendiagramm.

In Abbildung 23 und Abbildung 24 sind die von den Sonden gemessenen Redoxpotentiale beziehungsweise pH-Werte dargestellt. Die Werte beginnen mit dem ersten Tag der Lysimeterlaufzeit und reichen bis zum letzten Versuchstag. Sie sind zudem tiefenabhängig und lassen sich mit Hilfe von Tabelle 6 der Lysimetertiefe zuordnen. Werden diese Abbildungen mit dem POURBAIX-Diagramm in Abbildung 4 verglichen, so lassen sich die einzelnen Tiefen des Lysimeters grob einordnen. Die Tiefe 1 mit Redoxpotentialen von ungefähr 0,5 V und einem pH-Wert von circa 7,5 lässt sich genau in dem Bereich anordnen, in dem das Diagramm die Ozeane einteilt. Somit ist davon auszugehen, dass in diesem Bereich des Lysimeters Pu(V) in Form von PuO_2^+ und Pu(IV) in Form von $\text{Pu}(\text{OH})_4$ die dominanten Spezies in Lösung wären, falls Plutonium vorliegen würde. Die beiden anderen Tiefen lassen sich etwas unterhalb des im POURBAIX-Diagramm eingezeichneten Bereichs für das Grundwasser wiederfinden. Hier ist davon auszugehen, dass Pu(IV) in Form von $\text{Pu}(\text{OH})_4$ die dominante Spezies ist. In einer Tiefe von 28 cm ist ein deutlicher Anstieg der Aktivität zu erkennen. Wird hierzu die Abbildung 23 betrachtet, so ist zu erkennen, dass in den ersten 200 Tagen oberhalb der Schicht zu stark reduzierenden Bedingungen gekommen ist, die durch mikrobielle Aktivitäten entstanden sein könnten. Negative Redoxpotentiale, können zur Reduktion von mobilem Pu(V) führen, was zu den stärker mit den Mineraloberflächen wechselwirkenden und somit immobileren Spezies von Pu(III) und Pu(IV) führen könnte. Die mobilen Spezies könnten durch kapillaren Aufstieg vertikal migriert sein und bei negativen Redoxpotentialen wieder zur immobilen Spezies reduziert worden sein.

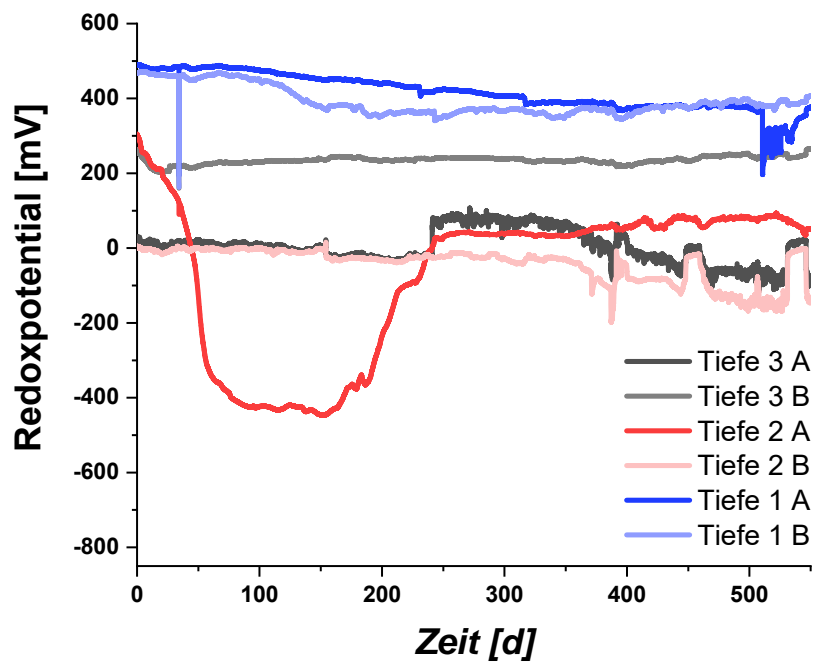


Abbildung 23: Grafische Darstellung der gemessenen Redoxpotentiale während der Laufzeit des Lysimeterversuchs.

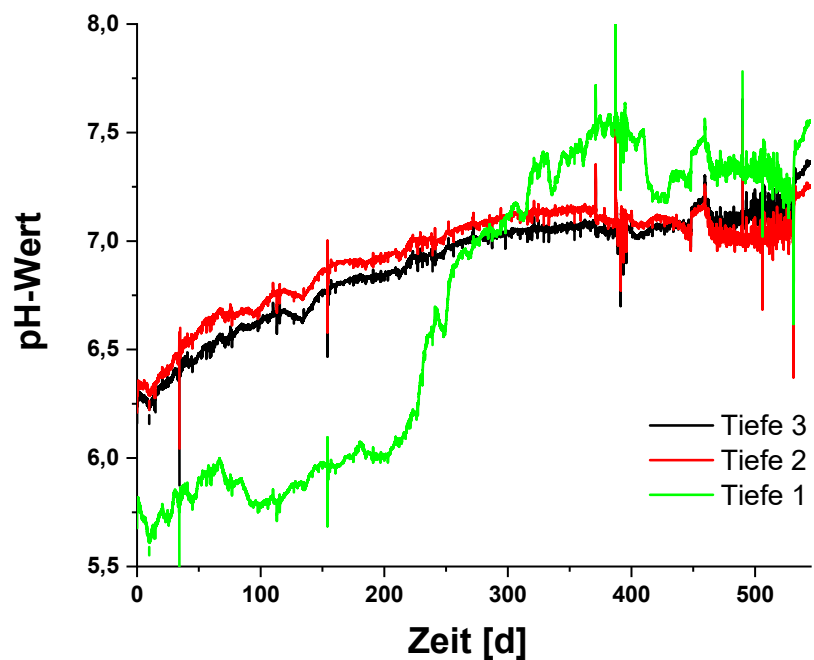


Abbildung 24: Grafische Darstellung der gemessenen pH-Werte während der Laufzeit des Lysimeterversuchs.

Zwar liegen die gemessenen negativen Redoxpotentiale in den ersten Monaten des Lysimeterbetriebs, in einer höheren Schicht als die Schicht in der die erhöhte Aktivität gefunden wurde,

jedoch kann davon ausgegangen werden, dass durch Bodenneubildung im Lysimeter starke Inhomogenitäten entstehen können. Diese hätten eine ungleichmäßige horizontale und vertikale Bewegung des Grundwassers im Lysimeter zur Folge, wodurch es in Folge verschiedener höhenabhängiger Bodenbildungsprozesse auch möglich wäre, dass bereits in niedrigeren Bodenschichten reduzierende Bedingungen vorgefunden werden können. Eine Entnahme von Bohrkernen an mehreren Stellen und dessen Untersuchung auf Aktivität könnte hierzu weitere Erkenntnisse liefern.

6 Fazit

In dieser Arbeit wurde mit Hilfe von Batchexperimenten das Sorptionsverhalten von Plutonium untersucht. Die Ergebnisse der konzentrationsabhängigen Batchversuche deuten an, dass die Sorption von Plutonium erheblich von der Zusammensetzung des Bodens abhängt. So scheinen große spezifische Oberflächen die Sorption zu begünstigen, während die Ergebnisse Hinweise dafür liefern, dass hohe Anteile an organisch gebundenen Kohlenstoffs das Plutonium an der Sorption hindern. Dieser Trend konnte in zeitabhängigen Batchexperimenten reproduziert werden und die Ergebnisse zeigen zudem, dass die Einstellung des Sorptionsgleichgewichts bei hohen spezifischen Oberflächen eine längere Zeit in Anspruch nehmen kann. Für die Abschätzung der Bindungsverhältnisse des Plutoniums im sorbierten Zustand und der damit in Verbindung stehenden Bioverfügbarkeit wurden sequenzielle Extraktionen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche zeigen, dass für ein nicht zu vernachlässigenden Anteil des sorbierten Plutoniums die theoretische Möglichkeit besteht, in Pflanzensysteme einzudringen. Zudem deuten die Ergebnisse an, dass die Bioverfügbarkeit von Plutonium unabhängig von der Zusammensetzung des Bodens ist. Des Weiteren wurde mit Säulenversuchen und einem Lysimeteraufbau das Migrationsverhalten des Plutoniums untersucht. Hier konnte gezeigt werden, dass hohe Sorption zu einem immobilem Verhalten des Plutoniums führt. Der Boden R2 besitzt eine hohe Oberfläche und einen geringen Anteil an organisch gebundenen Kohlenstoff und Plutonium zeigt in diesem Medium eine vergleichsweise hohe Sorption beziehungsweise geringe Mobilität. Der Boden R4 hingegen zeichnet sich durch eine geringe Oberfläche und vergleichsweise hohen Anteil an organisch gebundenen Kohlenstoffs aus und zeigt genau den gegenläufigen Trend, den die Ergebnisse des Bodens R2 liefert. Zusammenfassend kann Plutonium insgesamt als ein immobiles Element mit langsamen Migrationsgeschwindigkeiten charakterisiert werden. Insbesondere die Ergebnisse des Lysimeterversuches deuten darauf hin, da hier in oberen Schichten nur äußerst geringe Aktivitätskonzentrationen gefunden werden konnten. Im Hinblick auf die Endlagerung von Plutonium, ist davon auszugehen, dass es eher in der unmittelbaren Umgebung der Depositionsstelle zu finden ist. Jedoch konnte durch Untersuchungen von Böden in der Nähe eines Kernwaffentestgeländes, festgestellt werden, dass Plutonium dazu in der Lage ist bis zu 43 Meter pro Jahr durch Boden und Gestein zurückzulegen. ^[34] Dies lässt den Schluss zu, dass noch weitere Faktoren das Migrationsverhalten des Plutoniums signifikant beeinflussen. Zum Beispiel könnte die Bildung von Kolloiden Plutonium mobilisieren und die Migration fördern. Auch das reduzierende Milieu in tieferen und somit sauerstoffärmeren Schichten kann zu mobilem Pu(III) führen. So kann es trotzdem zu einer Gefährdung von Mensch und Umwelt bei der Endlagerung von Plutonium kommen. Um genauere Aussagen über das Migrationsverhalten von Plutonium in natürlichen Systemen zu erlangen, sind Untersuchungen zu Bildung, Löslichkeit und Migration von Plutoniumkolloiden nötig. Zusätzlich ist das Migrations- und Löslichkeitsverhalten von Plutoniumkomplexen zum kompletten Verständnis der Migration von Plutonium nötig. Außerdem sollte dabei beachtet werden, eine hohe Anzahl an Versuchsp parallelen bei den Untersuchungen durchzuführen, da in dieser Arbeit, vor allem in den Untersuchungen zum Sorptionsverhalten, eine hohe Streuung, der Ergebnisse zu beobachten war. Eine hohe Zahl an parallelen Versuchen, würde zu genaueren Ergebnissen führen.

Quellenverzeichnis

- (1) <https://www.trans-lara.de/>
- (2) Lersow, M.: *Grundlagen der Endlagerung radioaktiver Abfälle und Rückstände*, Springer, 2018, Kap. 3.8.3
- (3) Cinelli, G., De Cort, M., Tollefsen, T. (Eds.): *European Atlas of Radiation*, Publication Office of the European Union, Luxembourg, 2019
- (4) Seaborg, G. T.; McMillan, E. M.; Kennedy, J. W.; Wahl, A. C.: *Radioactive Element 94 from Deuterons on Uranium*. Phys. Rev. 69 1946, Nr. 7/8, S. 366–367
- (5) Seaborg, G. T.; Perlman, M. L.: *Search for Elements 94 and 93 in Nature. Presence of 94239 in Pitchblende*. Am. Chem. Soc. J. 70 1948, S. 1571–1573
- (6) Clark H. K.: *Subcritical Limits for Plutonium Systems*, Nuclear Science and Engineering, 79:1, 1981 S.65-84,
- (7) Lieser, K. H.: *Radionuclides in the Geosphere: Sources, Mobility, Reactions in Natural Waters and Interactions with Solids*. Radiochim. Acta 70/71 1995, S. 355–375
- (8) David, L. C.; Hecker, S. S.; Jarvinen, G. D.; Neu, M. P.: *The Chemistry of Actinides and Transactinide Elements Volume 2* 2014, S. 813ff
- (9) Hecker, S. S.: *The Magic of Plutonium: 5f Electrons and Phase Instability*, Met. Mat. Trans. A Volume 35, 2004
- (10) Baker R. D., Hecker S.S., Harbur D. R.: *Plutonium A Wartime Nightmare but a Metallurgist's Dream*, Los Alamos Science 4/7 1983, S. 143
- (11) Rabideau, S. W., Asprey, L. B., Keenan, T. K., Newton, T. W.: *Recent Advances in the Basic Chemistry of Plutonium, Americium and Curium*, N. P., 1958
- (12) Barney, G. S., *A Kinetic Study of the Reaction of Plutonium(IV) with Hydroxylamine*, Journal of Inorg. Nucl. Chem. 38/9 1967 S. 1677 -1681
- (13) Lemire, R. J.: *Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium*, Chemical thermodynamics 4 Elsevier 2001 S. 53ff.
- (14) Runde, W.: *The Chemical Interactions of Actinides in the Environment*, Los Alamos Science 26, 2000, S. 392-410

- (15) Blume H. P. et al.: *Einleitung: Böden – die Haut der Erde*. In: Scheffer/Schachtschabel: Lehrbuch der Bodenkunde, Springer Spektrum, Berlin 2010
- (16) Berner, E., R. Berner: *Global Environment: Water, Air and Geochemical Cycles*, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey 1996
- (17) Amelung W. et al.: *Scheffer/Schachtschabel: Lehrbuch der Bodenkunde Kapitel 5.5*, Springer 2018.
- (18) Kümmel R., Worch E.: *Adsorption aus wässrigen Lösungen*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1990
- (19) Amelung W. et al.: *Scheffer/Schachtschabel: Lehrbuch der Bodenkunde Kapitel 6.1*, Springer 2018
- (20) <https://refesol.de>
- (21) Tessier A. Campbell P. G. C., Bisson M.: *Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals*, Analytical Chem. 51/7 1979 S. 844-850
- (22) Schultz M. K., Burnett C. Kenneth G. W.: *Evaluation of a Sequential Extraction Method for Determining Actinide Fractionation in Soils and Sediments*, Journal of Environmental Radioactivity 40/2 1998 S. 155-174
- (23) Petersen R., Hou X., Hansen E. H.: *Evaluation of the Readsorption of Plutonium and Americium in Dynamic Fractionations of Environmental Solid Samples*, Journal of Environmental Radioactivity 99 2008 S. 1165-1174
- (24) Dietz M.; Chiarizia R.; Diamond H.; Maxwell S.; Nelson M.; Horwitz, E. *Separation and Preconcentration of Actinides by Extraction Chromatography Using a Supported Liquid Anion Exchanger: Application to the Characterization of High-Level Nuclear Waste Solutions*. Analytica Chimica Acta, 310 1995 S. 63-78.
- (25) Ryan J. L., Weelwright E. J.: *The Recovery, Purification and Concentration of Plutonium by Anion Exchange in Nitric Acid*, Industrial and Engineering Chemistry ACS Publications 1959
- (26) Kressin I. K.: *Electrodeposition of Plutonium and Americium for High Resolution Alpha Spectrometry*, Analytical Chemistry 48/6 ACS Publications 1977 S. 842-845
- (27) Houk R. S., Fassel V. A., Flesch G. D., Svec H. J., Gray A. L., Taylor E. C.: *Inductively Couple Argon Plasma as an Ion Source for Mass Spectrometric Determination of Trace Elements*, Analytical Chemistry 52, ACS Publications 1980, S. 2283-2289

- (28) Bors J., Erten H., Martens R.: *Sorption Studies of Radioiodine on Soils with Special References to Soil Microbial Biomass*, *Radiochimica Acta* 53-53/2, 1991 S. 317-326
- (29) International Atomic Energy Agency, *Handbook of Parameter Values for the Prediction of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater Environments*, S. 35, Wien, 2010.
- (30) Qiao J., Hou X.: *Fractionation of Plutonium in Environmental and Bio-Shielding Concrete Samples using Dynamic Sequential Extraction*, *Journal of Environmental Radioactivity* 101, Elsevier 2010, S. 244-249
- (31) Lucey J. A., Gouzy A., Boust D., Leon Vintro L., Bowden L., Finegan P. P., Kershaw P. J., Mitchell P. I.: *Geochemical Fractionation of Plutonium in Anoxic Irish Sea Sediments Using an Optimised Sequential Extraction Protocol*, *Applied Radiation and Isotopes* 60/2-4, Elsevier 2004, S. 379-385
- (32) Schenider S.: *Untersuchung von Bodenproben aus Fukushima in Bezug auf Pu Isotopenverteilung mittels AMS*, Masterarbeit, Leibniz Universität Hannover, 2013
- (33) Pottgießer S.: *Untersuchung der Speziation und des Transferverhaltens von Plutonium und Americium im System Boden-Pflanze zur Dosisabschätzung beim Anbau von Nutzpflanzen*, Doktorarbeit, Leibniz Universität Hannover, 2021
- (34) Kersting A. B., Efurud D. W., Finnegan D. L., Rokop D. J., Smith D. K., Thompson J. L.: *Migration of Plutonium in Ground Water at the Nevada Test Site*, *Nature* 397, 1999 S. 56-59