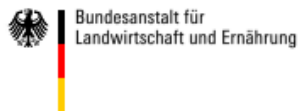


# **Abschlussbericht**

zum Forschungsvorhaben

## **„Sorptionsverhalten von Uran im Boden und daraus resultierende Schlussfolgerungen für den Einsatz von Phosphat-Düngemitteln in der Pflanzenernährung“**

für die



Aktenzeichen: 514-06.01- 2809HS024

Laufzeit: 01.07.2010 – 30.06.2013

Berichtszeitraum: 01.07.2010 – 31.10.2013

Justus-Liebig-Universität Gießen

Institut für Landschaftsökologie und Ressourcenmanagement

Professur für Abfall- und Ressourcenmanagement

**Gießen, den**

Prof. Dr. Stefan Gäth  
(Projektleiter)

---

<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</b>	<b>IV</b>
<b>TABELLENVERZEICHNIS</b>	<b>VI</b>
<b>1 ZIELE UND AUFGABENSTELLUNG DES VORHABENS</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Planung und Ablauf des Vorhabens</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde</b>	<b>3</b>
1.2.1 Uran-Einträge in den Boden	3
1.2.2 Sorptionsverhalten von Uran im Boden	4
1.2.3 Urantransfer in Pflanzen	5
<b>2 MATERIAL UND METHODEN</b>	<b>7</b>
<b>2.1 Sorptionsexperimente</b>	<b>7</b>
2.1.1 Herkunft des Probenkollektivs	7
2.1.2 Chemisch-physikalische Analyse der Bodensubstrate	7
2.1.3 Charakterisierung des Probenkollektivs	8
2.1.3.1 Probenkollektiv des Hauptexperiments	8
2.1.3.2 Probensatz des Nebenexperiments	10
2.1.4 Batch-Sorptionsexperimente	11
2.1.4.1 Hauptexperiment	11
2.1.4.2 Nebenexperiment	12
2.1.5 Datenaufbereitung	13
2.1.6 Statistische Auswerteverfahren	14
<b>2.2 Gefäßversuche zur Uran-Aufnahme</b>	<b>14</b>
2.2.1 Versuchsböden	14
2.2.2 Versuchsaufbau	16
2.2.3 Chemische Analyse des Pflanzenmaterials	18
2.2.4 Datenaufbereitung	19
<b>2.3 Elutionsversuche</b>	<b>20</b>
2.3.1 Versuchskonzept	20
2.3.2 Versuchsdurchführung	20
<b>3 ERGEBNISSE</b>	<b>23</b>
<b>3.1 Ausführliche Darstellung der wichtigsten Ergebnisse</b>	<b>23</b>
3.1.1 Sorptionsverhalten von Uran im Boden	23

---

3.1.1.1	Uran-Status des Probenkollektivs	23
3.1.1.2	Sorptionsexperimente - Hauptexperiment	23
3.1.1.2.1	Lineare Regressionsanalyse – Freundlich Sorptionskoeffizient	26
3.1.1.2.2	Multiple Regressionsanalyse – Freundlich Sorptionskoeffizient	27
3.1.1.3	Effekt von CaCO <sub>3</sub> auf das Sorptionsverhalten von Uran	30
3.1.2	Gefäßversuche zur Uran-Aufnahme	34
3.1.2.1	Chemisch-physikalische Bodeneigenschaften	34
3.1.2.2	Uran-Aufnahme durch Weidelgras	38
3.1.2.2.1	Biomassertrag	38
3.1.2.2.2	Uran-Konzentrationen der Biomasse	40
3.1.2.2.3	Uran-Entzug der Biomasse	43
3.1.2.2.4	Bewertung der Gefäßversuche	45
3.1.2.3	Transfer Boden – Pflanze	51
3.1.2.4	Relative Uran-Aufnahme von Weidelgras	53
3.1.3	Elutionsversuche	55
3.1.3.1	Eluate	55
3.1.3.2	Bodenextrakte	57
3.1.3.3	Bewertung der Säulenversuche	58
<b>3.2</b>	<b>Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse</b>	<b>59</b>
<b>4</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>60</b>
<b>5</b>	<b>GEGENÜBERSTELLUNG DER URSPRÜNGLICH GEPLANTEN ZU DEN TATSÄCHLICH ERREICHTEN ZIELEN</b>	<b>63</b>
<b>5.1</b>	<b>Gesamtziel</b>	<b>63</b>
<b>5.2</b>	<b>Wissenschaftliche und/oder technische Ziele</b>	<b>63</b>
<b>6</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>65</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Box-Whisker-Plot der chemisch-physikalischen Bodenparameter pH, $C_{org}$ , $CaCO_3$ , $Fe_{ox}$ , $Mn_{ox}$ und $Al_{ox}$ des Probenkollektivs aus dem Hauptexperiment.....	9
Abbildung 2-2: Korngrößenverteilung des Probenkollektivs der Hauptexperimente.....	10
Abbildung 2-3: Anzucht von Weidelgras im Gewächshaus (oben links), Ernte der oberirdischen Pflanzenteile (oben rechts), Verwerfung des Wurzelansatzes (unten links) sowie manuelles Herauspräparieren von anorganischen Verunreinigungen der Wurzeln (unten rechts).....	18
Abbildung 2-4: Einbau der Bodensäulen.....	21
Abbildung 2-5: Verswuchsaufbau der Säulenexperimente.....	22
Abbildung 3-1: Box-Whisker-Plot der Uran-Gesamt- ( $U_{tot}$ ) [A] und Hintergrundgehalte ( $U_H$ ) [B].....	23
Abbildung 3-2: Sechs Beispiele typischer Freundlich Sorptionsisotherme der Batch-Experimente. Die dargestellten Isothermen repräsentieren den typischen $K_F$ -Wertebereich der Untersuchungen.....	24
Abbildung 3-3: Box-Whisker-Plot des Freundlich Sorptionskoeffizienten ( $K_F$ ) und Exponenten ( $m$ ) sowie Bestimmtheitsmaße ( $R^2$ ) alle untersuchen Böden.....	25
Abbildung 3-4: Zusammenhang zwischen Freundlich Sorptionskoeffizient ( $K_F$ ) und pH Wert für alle Versuchsböden ( $n = 105$ ) untergliedert in $pH > 6$ , $pH < 5,5$ und $5,5 > pH < 6$ . Als Ausreißer (Kreuze) wurde Datenpunkte definiert, deren standardisiertes Residuum größer als die dreifache Standardabweichung aller Residuen war.....	27
Abbildung 3-5: Durch unterschiedliche $CaCO_3$ -Konzentrationen verursachte Mobilisierung als Faktor des $Ca(NO_3)_2$ extrahierbaren Urans ( $U_H$ ) bei unterschiedlichen $CaCO_3$ -Konzentrationen (0,05 – 5%) in Relation zum jeweiligen Grundsubstrat ohne Zugabe von $CaCO_3$ .....	31
Abbildung 3-6: Der Einfluss unterschiedlicher $CaCO_3$ -Konzentrationen (0 – 5%) auf den Verlauf von Freundlich Sorptionsisotherme bei Boden 18001 (A) und Boden 18002 (B).....	32
Abbildung 3-7: Mittelwerte ( $n=4$ ) und Standardabweichungen (Fehlerbalken) der $U_{tot}$ - und $P_{tot}$ -Konzentrationen beider Bodensubstrate (Sand, Lehm) bei unterschiedlichen TSP-Applikationsraten ( $TSP_0$ , $TSP_{50}$ , $TSP_{150}$ ).....	35
Abbildung 3-8: Mittlere pH-Werte und Standardabweichungen ( $n=4$ ) der Bodensubstrate (Sand, Lehm) in Abhängigkeit von TSP-Applikation ( $TSP_0$ , $TSP_{50}$ , $TSP_{150}$ ) und $CaCO_3$ -Konzentration ( $K_0$ , $K_{0,1}$ , $K_{0,25}$ , $K_2$ ).....	36
Abbildung 3-9: Mittelwerte und Standardabweichungen der $U_{CN}$ -Konzentrationen in Abhängigkeit von Substrat (Sand, Lehm), $CaCO_3$ -Konzentration ( $K_0$ , $K_{0,1}$ , $K_{0,25}$ , $K_2$ ) und TSP-Applikation ( $TSP_0$ , $TSP_{50}$ , $TSP_{150}$ ) mit den jeweiligen pH-Werten.....	38

Abbildung 3-10: Trockenmasseertrag der oberirdischen Pflanzenteile (Schnitt 1 und Schnitt 2) und der Pflanzenwurzeln. Dargestellt sind Mittelwert (n=4) und Standardabweichung in Abhängigkeit von Bodensubstrat (Sand, Lehm), CaCO <sub>3</sub> -Konzentration (K <sub>0</sub> , K <sub>0,1</sub> , K <sub>0,25</sub> , K <sub>2</sub> ) und TSP-Applikation (TSP <sub>0</sub> , TSP <sub>50</sub> , TSP <sub>150</sub> ) .	39
Abbildung 3-11: Mittlere U-Konzentrationen und Standardabweichungen der oberirdischen Pflanzenteile (Schnitt 1 und Schnitt 2) in Abhängigkeit von Bodensubstrat (Sand, Lehm), TSP-Dünger-Applikation (TSP <sub>0</sub> , TSP <sub>50</sub> , TSP <sub>150</sub> ) und CaCO <sub>3</sub> -Konzentration (K <sub>0</sub> , K <sub>0,1</sub> , K <sub>0,25</sub> , K <sub>2</sub> ).	40
Abbildung 3-12: Mittlere U-Konzentrationen und Standardabweichungen der Pflanzenwurzeln in Abhängigkeit von Bodensubstrat (Sand, Lehm), TSP-Dünger Applikation (TSP <sub>0</sub> , TSP <sub>50</sub> , TSP <sub>150</sub> ) und CaCO <sub>3</sub> -Konzentration (K <sub>0</sub> , K <sub>0,1</sub> , K <sub>0,25</sub> , K <sub>2</sub> ).	42
Abbildung 3-13: Mittlere U-Entzüge und Standardabweichungen der oberirdischen Pflanzenteile (Schnitt 1 und Schnitt 2) in Abhängigkeit von Bodensubstrat (Sand, Lehm), TSP-Dünger Applikation (TSP <sub>0</sub> , TSP <sub>50</sub> , TSP <sub>150</sub> ) und CaCO <sub>3</sub> -Konzentration (K <sub>0</sub> , K <sub>0,1</sub> , K <sub>0,25</sub> , K <sub>2</sub> ).	44
Abbildung 3-14: Mittlere U-Entzüge und Standardabweichungen der Pflanzenwurzeln in Abhängigkeit von Bodensubstrat (Sand, Lehm), TSP-Dünger Applikation (TSP <sub>0</sub> , TSP <sub>50</sub> , TSP <sub>150</sub> ) und CaCO <sub>3</sub> -Konzentration (K <sub>0</sub> , K <sub>0,1</sub> , K <sub>0,25</sub> , K <sub>2</sub> ).	45
Abbildung 3-15: Zusammenhang zwischen pH-Wert im Boden und U-Konzentration der Wurzeln untergliedert in Gruppen gleicher CaCO <sub>3</sub> -Konzentrationen (A) und TSP-Konzentrationen (B).	49
Abbildung 3-16: Zusammenhang zwischen U-Konzentration in den Pflanzenwurzeln und U <sub>CN</sub> -Gehalt im Boden.	51
Abbildung 3-17: Quotienten aus Konzentration an Uran (U) und jeweils Cadmium (Cd), Nickel (Ni) und Zink (Zn) (= Elementfaktor) in den Kompartimenten Boden, Wurzel und oberirdische Pflanzenteile.	54
Abbildung 3-18: Mittlere U-Lösungskonzentration der Eluate aus den Säulenversuchen (n=2) für den Lehm- (A) und Sandboden (B). Fehlerbalken repräsentieren jeweils den Min/Max-Wertebereich.	56
Abbildung 3-19: Mittels 0,01 M Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -extrahierbarer Uran-Gehalt in der jeweiligen Bodenschichten in den Säulenexperimenten.	57

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1: Uran-Konzentrationen verschiedener Phosphordünger .....	3
Tabelle 2-1: Labormethoden zur Bestimmung der chemisch-physikalischen Bodenparameter aller Versuchsböden. ....	8
Tabelle 2-2: Chemisch-physikalische Eigenschaften pH, $C_{org}$ , $Fe_{ox}$ , $Mn_{ox}$ , $Al_{ox}$ und Korngößenzusammensetzung (Sand, Schluff, Ton) der Versuchsböden für das Nebenexperiment.....	11
Tabelle 2-3: Zugabestufen (I – VI) der Batch-Sorptionsexperimente.....	12
Tabelle 2-4: $CaCO_3$ -Konzentrationen der Böden für das Nebenexperiment. ....	12
Tabelle 2-5: Labormethoden zur Charakterisierung der Versuchsböden.....	15
Tabelle 2-6: Chemisch-physikalische Bodeneigenschaften der Grundsubstrate aus den Gefäßversuchen. ....	16
Tabelle 2-7: Übersicht der Versuchsvariationen in den Gefäßversuchen (n=4). ....	17
Tabelle 2-8: Einwaagen der Zugabestoffe der Gefäßversuche bezogen auf 700g Bodensubstrat. ....	17
Tabelle 2-9: Versuchsvariationen der Elutionsversuche.....	20
Tabelle 3-1: Freundlich Sorptionskoeffizient ( $K_F$ ), Freundlich Exponent ( $m$ ), Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) und berücksichtigte Zugabestufen der Isothermen aus Abbildung 3-2.....	24
Tabelle 3-2: Der Einfluss unterschiedlicher $CaCO_3$ -Konzentrationen auf den Freundlich Koeffizient ( $K_F$ ) und den pH-Wert zweier Böden (18001/18002). ....	32
Tabelle 3-3: Freundlich Sorptionskoeffizienten ( $K_F$ ) und korrespondierende pH-Werte der acht Versuchsböden aus Fragestellung (B) bei unterschiedlichen $CaCO_3$ -Konzentrationen (0 - 5 %). ....	33
Tabelle 3-4: Boden-Pflanze Transferfaktoren (TF) in Abhängigkeit von Bodensubstrat, $CaCO_3$ -Konzentration und TSP-Düngung für die oberirdischen Pflanzenteile (Schnitt 1 und Schnitt 2) und die Pflanzenwurzeln.....	52

# 1 Ziele und Aufgabenstellung des Vorhabens

## 1.1 Planung und Ablauf des Vorhabens

Konkreter Bedarf besteht aus Sicht des *Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz* an einer wissenschaftlich fundierten Beschreibung der Bodenvorgänge, an denen Uran beteiligt ist. Die natürlichen Bodengehalte schwanken erheblich, je nach Entstehungsgeschichte der Böden können die mittleren Gehalte zwischen 0,5 und 4,2 mg kg<sup>-1</sup> Boden variieren. Unklar ist derzeit, in welcher Menge Uranverbindungen an festen Bodenbestandteilen gebunden werden können und welche Menge in der Bodenlösung verbleibt. Da Uran als Spurenstoff auch durch Phosphor-Düngemittel eingetragen wird, ist eine differenzierte Betrachtung des gebundenen und des nicht gebundenen Anteils im Boden erforderlich. Die Beschreibung des Sorptionsverhaltens von Uran im Boden ist daher ein wesentliches Ziel des Vorhabens.

Aus den Ergebnissen des Forschungsvorhabens wird eine belastungsfähige Auswertung erwartet, die künftigen Abschätzungen zum Mobilitätspotenzial von phosphat-begleitenden Uranverbindungen eine hinreichende Sicherheit gibt. Diese sind für Weiterentwicklungen im Düngerecht erforderlich.

Für die Bewertung des Verhaltens von Uran im Boden waren laut Vorhabensbeschreibung vier Arbeitsschritte geplant:

- I. Erstellung von Sorptionsisothermen für Böden mit verschiedenen stabilen und labilen Bodeneigenschaften
- II. Ableitung von Pedotransferfunktionen
- III. Modellierung des Uran-Haushaltes von Böden bei Anwendung phosphorhaltiger Düngemittel mit dem Modell ATOMIS
- IV. Validierung des Modells anhand von Phosphor-Düngeversuchen

Das Forschungsprojekt wurde innerhalb des Projektzeitraums um einen Arbeitsschritt erweitert:

- V. Elutionsversuche

### Zu I.

In diesem Arbeitsschritt ist es geplant, bei einer Vielzahl verschiedener Bodenproben (ca. 50-100) mit unterschiedlichen chemisch-physikalischen Eigenschaften, Sorptionsexperimente im Batch-Verfahren durchzuführen. Dabei werden parallel Proben des gleichen Bodens mit

steigenden Konzentrationen an Uran versetzt und bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes geschüttelt. Nach Abtrennung von Bodenfestphase und Flüssigphase erfolgt die Bestimmung der Uran-Konzentration in der Lösungsphase mittels ICP-MS. Anhand der Differenz aus Zugabemenge und Konzentration in der Bodenlösung kann auf die sorbierte Uran-Festphasenkonzentration geschlossen werden.

Mit Hilfe von Extraktionsverfahren soll zusätzlich zu den Sorptionsversuchen die Verfügbarkeit und Mobilität von Uran im Boden abgeschätzt werden. Der Uran-Gesamtgehalt wird dabei durch Königswasseraufschluss (nach DIN ISO 11466) ermittelt. Die sorbierte (potenziell pflanzenverfügbare) Uranfraktion soll durch Extraktion mit EDTA, die leicht lösliche Fraktion durch Extraktion mit Kalziumnitrat analysiert werden (REIHER 2008).

### Zu II.

Auf Basis der Sorptionsversuche und den daraus ableitbaren Sorptionsisothermen nach Freundlich sollen Pedotransferfunktionen unter Berücksichtigung der sorptionsbestimmenden Bodeneigenschaften statistisch abgeleitet werden. In Abhängigkeit vom mathematischen Regressionsmodell und dem Bestimmtheitsmaß soll damit die Möglichkeit geschaffen werden, Freundlich Sorptionskoeffizienten zu schätzen, anhand deren eine Ableitung der Bodenlösungskonzentrationen von Uran möglich ist.

### Zu III.

Mit dem vom Antragsteller entwickelten Modell ATOMIS (Assessment Tool of Metals in Soils) soll im dritten Arbeitsschritt der Uranhaushalt von Böden bilanziert und prognostiziert werden.

### Zu IV.

In Gefäßversuchen mit zwei verschiedenen Böden soll vergleichend geprüft werden, ob und in welchem Ausmaß Uran von Pflanzen aufgenommen wird. Dabei bietet sich zugleich die Möglichkeit die in den Sorptionsexperimenten erlangten Kenntnisse zu verwenden, um mögliche „Szenarien“ in den Gefäßversuchen umzusetzen.

### Zu V.

In einer Pilotstudie sollten erste Erkenntnisse zum Elutionsverhalten von Uran in geschütteten Bodensäulen erzielt werden. Die Konzeption der Experimente greift die Ergebnisse der Sorptions- und Gefäßversuche unmittelbar auf.



## 1.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

### 1.2.1 Uran-Einträge in den Boden

Die natürlichen Gehalte von Uran im Boden liegen zwischen 0,5 und 4,2 mg kg<sup>-1</sup> und damit im Bereich der Uran-Gehalte der Erdkruste. Je nach Ausgangssubstrat und Entstehungsgeschichte der Böden können die Urangelhalte erheblich schwanken. Die vorherrschenden Oxidationsstufen von Uran im Boden sind U<sup>6+</sup> und U<sup>4+</sup>. In primären Mineralen sowie unter reduzierenden Bedingungen herrscht U<sup>4+</sup> vor und ist dann meist in stabilen Komplexen (z.B. Uraninit, Uran-Phosphat/-Sulfat) gebunden. In der Bodenlösung ist Uran zu 80-90 % als U<sup>6+</sup> vorhanden, wobei das so genannte freie Uranyl UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> neben verschiedenen Hydroxyl-Uranylen dominiert (Ebbs et al., 1998).

Neben dem Ausgangssubstrat können anthropogene Uran-Einträge einen erheblichen Einfluss auf die Uran-Gehalte im Boden haben. Außerhalb von Uran-Abbaugebieten können Deponien und kerntechnische Anlagen wesentliche Punktquellen darstellen. Ein bedeutender Eintragspfad auf landwirtschaftlichen Flächen ist die Phosphor-Düngung. Die phosphathaltigen Ein- und Mehrnährstoffdünger ((Triple)Superphosphat, NP-, PK-, NPK-Dünger) weisen Uran-Konzentrationen zwischen < 0,05 bis 208 mg kg<sup>-1</sup> auf (Tabelle 1-1). Durch deren Einsatz können somit relevante Uran-Frachten in Agrarökosysteme eingetragen werden. Kratz et al. (2008) berechneten bei einer Phosphor-Düngung von 22 kg ha<sup>-1</sup> mittlere jährliche Uran-Einträge zwischen 2,3 – 22 g ha<sup>-1</sup>, die Verwendung eines stark belasteten Düngers kann den Uran-Eintrag auf > 50 g ha<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup> erhöhen.

**Tabelle 1-1: Uran-Konzentrationen verschiedener Phosphor-Dünger (zusammengefasst nach Kratz et al., 2008).**

Düngertyp	Uran-Konzentration [mg kg <sup>-1</sup> ]
Superphosphat	1,8 – 172
Triplesuperphosphat	14,7 – 208
NP-Dünger	0,62 – 165
PK-Dünger	31,2 – 163
NPK-Dünger	< 0,05 – 113

Untersuchungen zeigten jedoch, dass die Uran-Akkumulation und -Mobilität im Boden durch zahlreiche Faktoren (wie Bodentyp und Bodeneigenschaften, Düngemengen, Qualität des Düngemittels etc.) beeinflusst werden (Takeda et al., 2006; Heshmati-Rafsanjani, 2009; Yamaguchi et al., 2009). Es kann keineswegs generell von steigenden Urangelhalten im Boden ausgegangen werden, wenn uranhaltige Phosphor-Dünger auf landwirtschaftliche Nutzflächen

aufgebracht werden. Dies macht die Untersuchung des Sorptionsverhaltens von Uran in Abhängigkeit der beeinflussenden Faktoren notwendig.

### 1.2.2 Sorptionsverhalten von Uran im Boden

Die poröse Bodenmatrix besteht in unterschiedlicher Menge aus Mineralien und organischer Substanz (Humus). Der Porenraum ist gefüllt mit einer wässrigen Phase, der Bodenlösung, und einer gasförmigen Phase, der Bodenluft. An den Grenzflächen (fest-gasförmig, fest-flüssig, flüssig-gasförmig) finden vielfältige Reaktionen statt, die das Verhalten von Stoffen im Boden und ihre Mobilität in Ökosystemen bestimmen. Wenn es sich um Stoffumwandlungen handelt, sind diese Reaktionen chemischer Natur, wenn es sich um Oberflächenreaktionen handelt, vorwiegend physikalischer Natur. Letztere umfassen die Adsorption (Anlagerung) und die Desorption (Abgabe) von der Grenzfläche, die u.a. entscheidend sind für das Rückhaltevermögen im Boden und das Ausmaß der Reaktion in der Bodenlösung. Für den Verbleib von Schwermetallen in der Bodenlösung können Adsorptions-/Desorptionsvorgänge an festen Bodenbestandteilen entscheidend sein.

Uran sorbiert im Boden an Tonminerale, Huminstoffe und Sesquioxide. Der Verteilungskoeffizient  $K_D$ , der die Mobilität von Elementen im Boden beschreibt, liegt für Uran zwischen 0,03 (Sandböden) bis 20.000 (Tonböden) (Echevarria et al., 2001). Thibault et al. (1990) stellten  $K_D$ -Werte bis knapp 400.000 in tonigen und organischen Böden fest. Diese große Spannweite verdeutlicht die extreme Variabilität der Uran-Sorption in Abhängigkeit von Bodeneigenschaften sowie dem Uran-Gehalt eines Bodens.

Die Sorption von Uran an Tonminerale zeigt beispielsweise eine starke Abhängigkeit von der Bodenreaktion, wobei das Maximum bei pH-Werten zwischen 5 und 8 liegt. Bei sinkenden Werten unter pH 5 steigt die Uran-Mobilität infolge der reduzierten Sorption an Tonminerale erheblich an. In diesem sauren pH-Bereich werden die an Tonmineralen gebundenen Kationen durch  $H^+$  verdrängt und gehen in Lösung. Im alkalischen Bereich führt die Anwesenheit von Karbonaten zur Bildung negativ geladener Uranyl-Karbonat-Komplexe. Diese können aufgrund elektrostatischer Abstoßung nicht an Tonminerale binden und setzen dadurch die Uransorption an Tonminerale herab. Die *U.S. Environmental Protection Agency* (US-EPA, 1999) veröffentlichte lineare Sorptionskoeffizienten ( $K_D$ -Werte) für Böden, Tonminerale und Gesteinsmaterialien. Demnach ist der  $K_D$ -Wert bei pH 3 niedrig, steigt schnell mit steigendem pH-Wert von pH 3 auf 5 an, erreicht ein Maximum in einem pH-Bereich von pH 5 bis 8 und nimmt mit steigendem pH-Wert wieder ab. Die Streuung der  $K_D$ -Werte bei einem bestimmten

pH-Wert erhöht sich von etwa drei Größenordnungen bei pH-Werten  $< 5$ , auf etwa 3 bis 4 Größenordnungen von pH 5 bis 7 und etwa 4 bis 5 Größenordnungen bei pH-Werten von 7 bis 9. Bei niedrigen Ionenstärken und geringen Uran-Konzentrationen ist die Uran-Adsorption sehr hoch. Das Sorptionsgleichgewicht wird dabei bestimmt durch Kationenaustausch- und Adsorptionsprozesse. Mit steigender Ionenstärke werden sorbierte Uran-Ionen zunehmend durch andere Metallionen wie  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{K}^+$  von den Austauschern verdrängt und in Lösung gebracht. Ab pH-Werten  $> 6$  kommt es vermehrt zur Bildung stabiler, sehr gut löslicher Uranyl-Karbonat-Komplexe, die die Aktivität von Uran zusätzlich herabsetzen und die Lösungskonzentration erhöhen (US-EPA, 1999; Barnett et al., 2002). Dagegen bildet Uran mit Phosphaten schwer lösliche Komplexe, die sowohl in Böden als auch in Pflanzen ausfallen können (Knox et al., 2008; Misson et al., 2009). Die Uran-Sorption an organisches Material im Boden erfolgt überwiegend durch die Bindung an Carboxylgruppen, teilweise auch an phenolische Gruppen von Huminstoffen. Yamaguchi et al. (2009) zeigten für landwirtschaftlich genutzte Böden, dass eingetragenes Uran oftmals an die organische Bodensubstanz gebunden oder darin eingebaut wird. Auch die Fällung mit schwach kristallinen Fe- und Al-Mineralen findet statt. Weitere Studien weisen darauf hin, dass der organische Kohlenstoffgehalt und die Konzentration an Eisenoxiden bedeutende Faktoren für die Uran-Akkumulation im Boden und den  $K_D$ -Wert sind (Takeda et al., 2006; Vandenhove et al., 2007b).

### 1.2.3 Uran-Transfer in Pflanzen

In der Bodenlösung vorliegendes Uranyl ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) und mobile Uranyl-Komplexe können von Pflanzen und Bodenorganismen aufgenommen werden und gelangen somit in die Nahrungskette. Vandenhove et al. (2007a) zeigten, dass Uranyl-Karbonate und -Phosphate in Pflanzen aufgenommen und teilweise eingelagert werden können. In Abhängigkeit der Elementspezies und -konzentration sowie den Organismen selbst, besitzt Uran eine spezifische Bioverfügbarkeit und Toxizität (Ribera et al., 1996; Oygard & Gjengedal, 2009).

Die Nähr- und Schadstoffaufnahme von Pflanzen wird anhand des Transferfaktors (TF) quantifiziert. Dieser berechnet sich nach Bliefert (2002) aus dem Quotient aus der Konzentration in der Pflanze ( $C_P$ ) und der Konzentration im Boden ( $C_B$ ) (beide in Bezug auf die Trockenmasse):

$$\mathbf{TF} = \frac{\mathbf{C}_{\text{Pflanze}}}{\mathbf{C}_{\text{Boden}}} \quad \text{Gl. 1}$$

mit

TF:	Transferfaktor [-]
$C_{\text{Pflanze}}$ :	Konzentration des Stoffes in der Pflanze [ $\text{mg kg}^{-1}$ ]
$C_{\text{Boden}}$ :	Konzentration des Stoffes im Boden [ $\text{mg kg}^{-1}$ ]

Generell steigen die Transferfaktoren für Uran von Ton- über Lehm- zu Sandböden an und werden tendenziell kleiner mit steigendem Gehalt an organischer Bodensubstanz (Sheppard et al., 1989; Mortvedt, 1994). Shahandeh & Hossner (2002) stellten fest, dass die Uran-Aufnahme von Sonnenblumen (*Helianthus annuus*) und Braunem Senf (*Brassica juncea*) auf tonreichen, sauren Böden mit hohen Gehalten an Eisen, Mangan und organischer Bodensubstanz am niedrigsten und auf kalkreichen Böden am höchsten ist. Dabei wurden bis zu 100-fache Konzentrationsunterschiede zwischen den untersuchten Böden festgestellt. Tendenzuell haben Blattgemüse höhere Transferfaktoren als Wurzelgemüse, Früchte und Getreide. Vandenhove et al. (2007a) geben in Abhängigkeit von Pflanzenart und Umweltbedingungen Transferfaktoren zwischen 0,0001 – 1 an. Für Weidelgras wurden Transferfaktoren von 0,0003 - 0,034 festgestellt (Vandenhove et al., 2007a). Sheppard et al. (2008) untersuchten ebenfalls verschiedene Pflanzenarten und ermittelten Transferfaktoren von 0,0001 bis 0,2. Vandenhove et al. (2009) verdeutlichten, dass zwar zahlreiche Untersuchungen zum Uran-Transfer vom Boden in Pflanzen vorliegen, das Transferverhalten jedoch wesentlich durch die Bodeneigenschaften beeinflusst wird, welche oftmals vernachlässigt oder nicht dokumentiert wurden. Zur Abschätzung der Aufnahme von Uran durch Pflanzen sind daher neben Uran-Gehalten in Boden und Pflanze auch die beeinflussenden Bodeneigenschaften zu berücksichtigen. Die recht unterschiedlichen Ergebnisse verschiedener Studien machen deutlich, dass die Mobilität von Uran im Boden und die Aufnahme in Pflanzen sehr komplexen Einflüssen unterliegen, die bisher nicht umfassend geklärt werden konnten.

## 2 Material und Methoden

### 2.1 Sorptionsexperimente

Die Sorptionsexperimente gliedern sich inhaltlich in zwei Teile: Im **Hauptexperiment** wurden mit einer großen Bodenstichprobe Batch-Sorptionsexperimente durchgeführt. Die ermittelten Sorptionsisotherme wurden anschließend auf systematische Zusammenhänge zwischen verschiedenen stabilen und labilen Bodeneigenschaften identifiziert.

Innerhalb der Untersuchungen hat sich der Karbonat-Gehalt des Bodens als ein wichtiger einflussnehmender Parameter herauskristallisiert. In einem **Nebenexperiment** wurde deshalb weiterführend der Effekt unterschiedlicher Kalziumkarbonat-Konzentrationen auf das Sorptionsverhalten von Uran untersucht.

#### 2.1.1 Herkunft des Probenkollektivs

Zwischen 1997 – 2008 wurde an der Universität Gießen der von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (DFG) geförderte *Sonderforschungsbereich 299 „Landnutzungskonzepte für periphere Regionen“* durchgeführt. Während des Projektzeitraums wurde ein umfangreiches Probenkollektiv (*SFB 299 Bodendatenbank*) angelegt, auf das in der vorliegenden Arbeit zurückgegriffen wurde. Das Probenkollektiv der *SFB 299 Bodendatenbank* wurde im gesamten Bundesgebiet erhoben. Die Probenahme erfolgte horizontweise bzw. nach standortspezifisch definierten Entnahmetiefen (z.B. 0 – 10, 0 – 30 cm). Alle Proben wurden homogenisiert, bei Raumtemperatur bzw. im Trockenschrank bei maximal 40°C getrocknet, auf eine Korngröße  $\leq 2$  mm gesiebt und anschließend in luftdicht verschlossenen Kunststoffbehältern bei Raumtemperatur gelagert. Für weitere Informationen zu Probenahmegebiete und -prozedur wird an dieser Stelle auf Horn (2003), Reiher (2008) und Zörner (2010) verwiesen.

#### 2.1.2 Chemisch-physikalische Analyse der Bodensubstrate

Die chemisch-physikalisch Charakterisierung des Probenkollektivs der *SFB 299 Bodendatenbank* erfolgte im Rahmen mehrerer Dissertationen an der Universität Gießen. Die Daten wurden in einer *Microsoft-Access-Datenbank* innerhalb der Dissertationen weiterführend veröffentlicht. In der vorliegende Arbeit wurde die *SFB 299 Bodendatenbank* von Zörner (2010) übernommen.

Der Gehalt an pedogenen amorphen Oxiden ( $\text{Fe}_{\text{ox}}$ ,  $\text{Mn}_{\text{ox}}$ ,  $\text{Al}_{\text{ox}}$ ), der Königswasserextrahierbare (Pseudo-)U-Gesamtgehalt ( $U_{\text{tot}}$ ), die leicht lösliche (mittels 0,01 M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -extrahierbare) U-Fraktion ( $U_{\text{CN}}$ ) und die U-Hintergrundkonzentration der Sorptionsversuche

( $U_H$ ) wurden durch Analysen innerhalb der vorliegenden Arbeit bestimmt. Die Bodenreaktion (pH), die Bodentextur sowie die Gehalte an Karbonat ( $CaCO_3$ ) und organischem Kohlenstoff ( $C_{org}$ ) wurden der SFB 299 Bodendatenbank entnommen bzw. bei nicht Vorhandensein selbst bestimmt.

Die Methoden der Bodenanalysen der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Bodenparameter sind in Tabelle 2-1 dargestellt. Die Laboranalysen wurden mit auf  $\leq 2$  mm gesiebttem Feinboden (pH,  $U_{CN}$ ,  $U_H$ , Bodentextur) oder mittels Planetenmühle homogenisiertem Probematerial ( $CaCO_3$ ,  $C_{org}$ ,  $Fe_{ox}$ ,  $Mn_{ox}$ ,  $Al_{ox}$ ,  $U_{tot}$ ) jeweils in zweifacher Wiederholung durchgeführt. Die Elementaranalyse sämtlicher Extrakte erfolgte per ICP-MS<sup>1</sup>.

**Tabelle 2-1: Labormethoden zur Bestimmung der chemisch-physikalischen Bodenparameter aller Versuchsböden.**

Bodenparameter	Methode
<b>Bodenreaktion (pH)</b>	potentiometrisch mit 0,01 M $CaCl_2$ [DIN 19684 Teil 1]
<b>Karbonat (<math>CaCO_3</math>)</b>	SCHEIBLER-Apparatur [DIN 19684-5]
<b>Organischer Kohlenstoff (<math>C_{org}</math>)</b>	C/N-Analyser [DIN ISO 10694]
<b>Bodentextur</b>	Pipettverfahren nach Köhn [DIN 18123]
<b>Amorphe pedogene Oxide (<math>Fe_{ox}</math>, <math>Mn_{ox}</math>, <math>Al_{ox}</math>)</b>	Extraktion mittels Ammoniumoxalat <sup>2</sup> (Schlichting et al., 1995)
<b>Uran-Pseudo-Gesamtgehalt (<math>U_{tot}</math>)</b>	Extraktion mittels Königswasser [DIN ISO 11466]
<b>Leicht lösliche Uran-Fraktion (<math>U_{CN}</math>)</b>	Extraktion mittels 0,01 M $Ca(NO_3)_2$ BLV = 1:10 geändert nach Zeien (1995)
<b>Hintergrundkonzentration der Sorptionsversuche (<math>U_H</math>)</b>	Extraktion mittels 0,01 M $Ca(NO_3)_2$ BLV = 1:2,5 (Schug et al., 2000)

### 2.1.3 Charakterisierung des Probenkollektivs

Im Folgenden werden die wichtigsten Bodenparameter des Probenkollektivs zusammenfassend vorgestellt. Eine detaillierte Tabelle mit allen Bodeneigenschaften ist in Tabelle A5 im Anhang zusammengestellt.

#### 2.1.3.1 Probenkollektiv des Hauptexperiments

Es wurde mit 105 Böden der *SFB 299 Bodendatenbank* Batch-Sorptionsexperimente durchgeführt. Da sich die Studie im Schwerpunkt mit dem Verhalten von düngerbürtigem Uran in landwirtschaftlich genutzten Böden beschäftigt, wurden ausschließlich Proben ackerbaulich ( $n = 96$ ) und grünlandwirtschaftlich ( $n = 9$ ) genutzter Flächen berücksichtigt und hauptsächlich dem Oberboden ( $n = 95$ ) entnommen. Um den Wertebereich einzelner Bodenparameter

<sup>1</sup> ICP-MS, Agilent 7500ce, Agilent Technologies, Waldbronn (D)

<sup>2</sup> Oxalsäure-dihydrat p.A., Merck, Darmstadt (D)

zu erweitern (z.B. pH,  $C_{\text{org}}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ), wurden zusätzlich einige Unterböden ( $n = 10$ ) in die Studie einbezogen.

Die Wertebereiche der wichtigsten chemisch-physikalischen Parameter des Probenatzes sind in Abbildung 2-1 zusammenfassend dargestellt. Die pH-Werte der Böden variieren in einem Bereich von pH 4,0 – 7,9, bei einem Median von pH 6,4. Aufgrund der überwiegend ackerbaulichen Nutzung haben 50% der Böden pH-Werte im leicht sauren bis neutralen pH-Bereich (25 – 75% Quartil). Die  $C_{\text{org}}$ -Gehalte der Versuchsböden weisen eine relativ geringe Streuung auf. Der 1,5-fache Interquartilsabstand (IQA) der Verteilung (entspricht hier 93%) liegt zwischen 0,1 – 3,2 %, bei einem Median von 1,5 %. Um den  $C_{\text{org}}$ -Wertebereich zu erweitern, wurden zusätzlich 6 Grünlandböden mit Gehalten zwischen 3,4 – 6,5 % in die Experimente aufgenommen (Ausreißer). Bei insgesamt 49 Versuchsböden konnten Karbonatgehalte festgestellt werden. Davon weisen 43 Böden Gehalte  $< 4,9$  % auf. Aufgrund des besonderen Einflusses auf die Uran-Spezifizierung bzw. das Sorptionsverhalten von Uran im Boden (Langmuir, 1978; Zheng et al., 2003), wurden sechs Böden mit sehr hohen Karbonatgehalten ( $> 10$  %) zusätzlich untersucht (Ausreißer). Die ammoniumoxalatlöslichen Eisen- ( $\text{Fe}_{\text{ox}}$ ), Mangan- ( $\text{Mn}_{\text{ox}}$ ) und Aluminiumgehalte ( $\text{Al}_{\text{ox}}$ ) variieren zwischen 0,29 – 3,83  $\text{g kg}^{-1}$  ( $\text{Fe}_{\text{ox}}$ ), 0,0051 – 1,88  $\text{g kg}^{-1}$  ( $\text{Mn}_{\text{ox}}$ ) und 0,391 – 13,2  $\text{g kg}^{-1}$ , mit Medianen von 1,15  $\text{g kg}^{-1}$  ( $\text{Fe}_{\text{ox}}$ ), 0,47  $\text{g kg}^{-1}$  ( $\text{Mn}_{\text{ox}}$ ) und 0,91  $\text{g kg}^{-1}$  ( $\text{Al}_{\text{ox}}$ ).

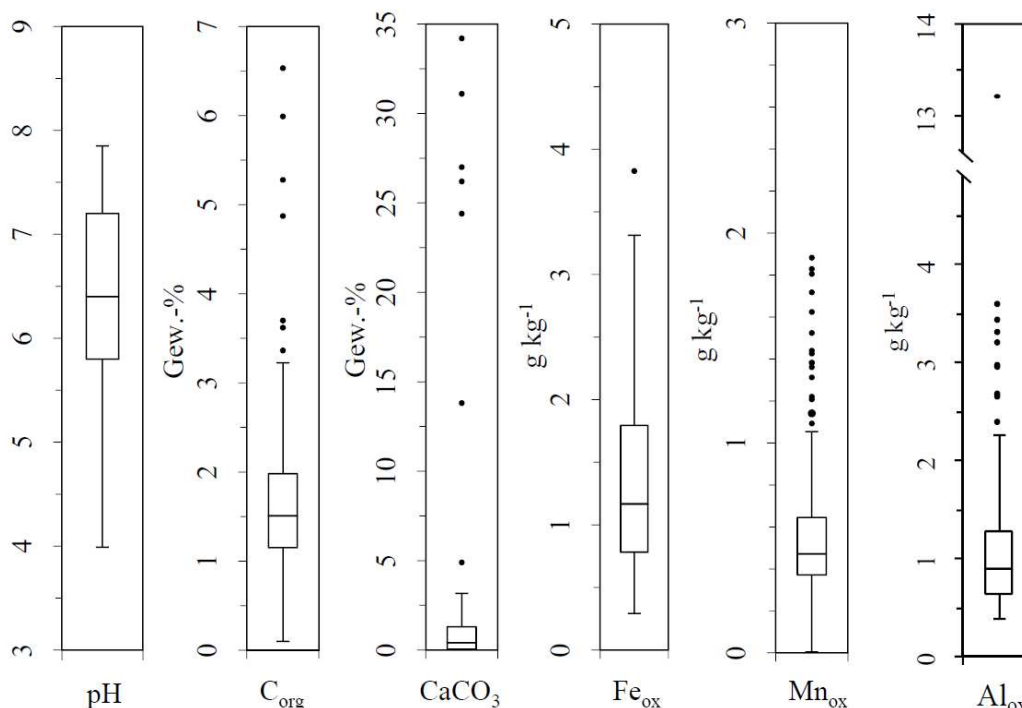


Abbildung 2-1: Box-Whisker-Plot der chemisch-physikalischen Bodenparameter pH,  $C_{\text{org}}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Fe}_{\text{ox}}$ ,  $\text{Mn}_{\text{ox}}$  und  $\text{Al}_{\text{ox}}$  des Probenkollektivs aus dem Hauptexperiment (Querbalken = Median; Box = 25 – 75% Quartil; Whisker = 1,5-facher Interquartilsabstand (IQA) bei Vorhandensein von Ausreißern (Werte  $> 1,5$  IQA), sonst Maximalwert der Verteilung; Punkte = Ausreißer).

Das Probenkollektiv weist eine sehr heterogene Korngrößenzusammensetzung auf (Abbildung 2-2). Die prozentualen Anteile der Korngrößen Sand, Schluff und Lehm sind in einem Wertebereich von 1,5 – 80 %, 13,8 – 86,9 % bzw. 4,4 – 62,7 %, bei Medianen von 15,5 %, 59,2 % und 21,5 %.

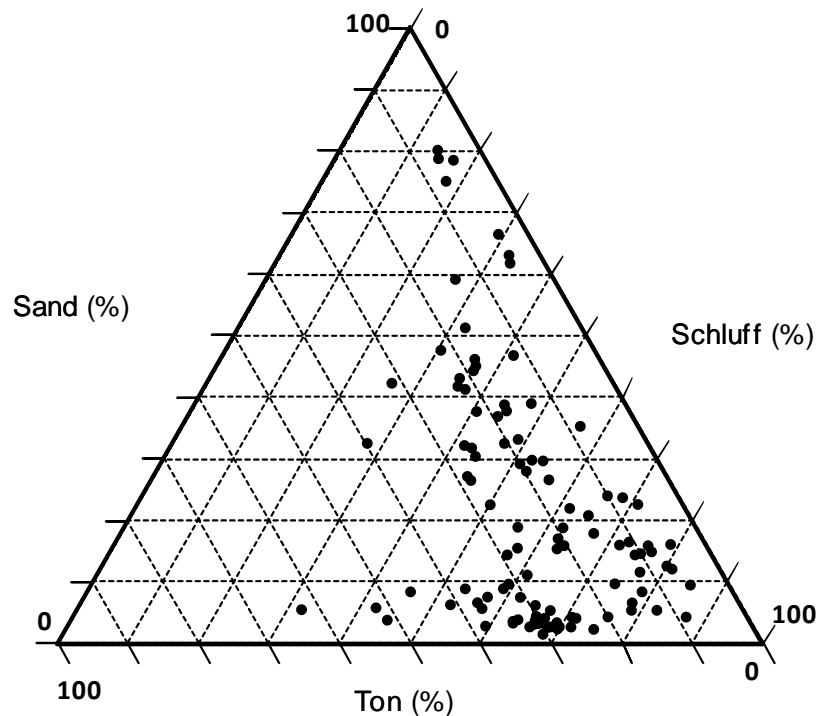


Abbildung 2-2: Korngrößenverteilung des Probenkollektivs der Hauptexperimente.

### 2.1.3.2 Probensatz des Nebenexperiments

In einem Nebenexperimente wurde der Effekt unterschiedlicher  $\text{CaCO}_3$ -Konzentrationen im Boden auf das Sorptionsverhalten von Uran untersucht. Die Fragestellung wurde mit sechs Proben der *SFB 299 Bodendatenbank* Sorptionsexperimente durchgeführt. Das Probenkollektiv sollte ein breites Wertespektrum der potentiell sorptionsbestimmenden Bodenparameter (pH,  $C_{\text{org}}$  und Ton) abdecken und gleichzeitig keinen bodenbürtigen Karbonatgehalt aufweisen. Zusätzlich wurde dieser Versuchsansatz mit zwei Böden durchgeführt, welche im späteren Verlauf des Projekts zur Untersuchung des Uran-Aufnahmepotentials von Weidelgras, ebenfalls unter dem Einfluss unterschiedlicher  $\text{CaCO}_3$ -Gehalte, verwendet wurden. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurden die Variationen der späteren Gefäßversuche festgelegt. Eine detaillierte Beschreibung dieser Proben erfolgt in Kapitel 2.2.1. In Tabelle 2-2 sind die wichtigsten Bodenparameter des Probenkollektivs zusammengestellt. Die Böden variieren in einem Bereich zwischen pH 4,7 – 6,9 bei  $C_{\text{org}}$ -Konzentrationen zwischen 0,75 % und 3,36 % und Tongehalten zwischen 4,7 % und 18,3 %.



**Tabelle 2-2: Chemisch-physikalische Eigenschaften pH, C<sub>org</sub>, Fe<sub>ox</sub>, Mn<sub>ox</sub>, Al<sub>ox</sub> und Korngößenzusammensetzung (Sand, Schluff, Ton) der Versuchsböden für das Nebenexperiment.**

<b>Boden ID</b>	<b>pH</b> -	<b>C<sub>org</sub></b> [Gew.-%]	<b>Fe<sub>ox</sub></b> [g kg <sup>-1</sup> ]	<b>Al<sub>ox</sub></b> [g kg <sup>-1</sup> ]	<b>Mn<sub>ox</sub></b> [g kg <sup>-1</sup> ]	<b>Sand</b> [Gew.-%]	<b>Schluff</b> [Gew.-%]	<b>Ton</b> [Gew.-%]
10022	6,0	0,75	1,04	0,55	0,42	63,1	32,4	4,7
04101	5,9	1,51	1,42	0,96	0,34	35,3	56,4	8,3
08001	4,9	0,76	0,54	0,43	0,09	78,5	16,8	4,7
04060	6,9	3,36	1,95	1,70	0,38	9,5	84,9	5,6
12007	6,2	1,81	1,91	1,53	0,91	37,8	44,7	17,5
17018	5,6	0,88	1,29	0,57	0,63	33,2	48,7	18,2
18001	4,7	2,68	0,52	1,27	0,11	89	1	10
18002	6,5	1,28	1,93	0,60	0,39	39,5	42,2	18,3

### 2.1.4 Batch-Sorptionsexperimente

Anhand von Laborversuchen ist es möglich, qualitative Aussagen über das Sorptionsvermögen von Böden gegenüber einer Substanz zu treffen. Eine etablierte Methode stellen hier Batch-Sorptionsexperimente dar. Dabei wird nach Einstellen eines Gleichgewichtszustands die Bodenlösungskonzentration für verschiedene Zugabemengen bestimmt und der jeweiligen Konzentration in der Bodenfestphase gegenübergestellt (OECD, 2000).

#### 2.1.4.1 Hauptexperiment

Eine Suspension aus 10 g Boden ( $\emptyset \leq 2$  mm) und 25 ml 0,01 M Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>3</sup> wurde mit sechs verschiedenen Konzentrationen Uran<sup>4</sup> im Bereich 0,005 – 50 mg kg<sup>-1</sup> (Tabelle 2-3) dotiert. Die Suspension wurde über 16 Stunden bei 175 rpm horizontal bis zur Gleichgewichtseinstellung geschüttelt<sup>5</sup>. Die Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung orientierte sich an Arbeiten von Barnett et al. (2000), Bednar et al. (2007), Dong et al. (2005) und Mishra et al. (2012) und wurden durch eigene Vorstudien bestätigt. Nach der Gleichgewichtseinstellung wurde die Bodenlösungsphase durch Zentrifugation<sup>6</sup> (20 Minuten, 3000 rpm) und anschließender Mikrofiltration über 0,45 µm Polypropylen-Filter<sup>7</sup> abgetrennt. Die Lösungsphase wurde zur Stabilisierung mit 100 µL HNO<sub>3</sub> auf einen pH-Wert < 3 eingestellt und bis zur ICP-MS-Analyse bei mindestens -20°C gelagert. Alle Sorptionsexperimente wurden in zweifacher Wiederholung durchgeführt.

<sup>3</sup> Calciumnitrat-4-hydrat p.a., Merck, Darmstadt (D)

<sup>4</sup> Uranium oxide analytical standard diluted in 1 % HNO<sub>3</sub>; Co. Ultra Scientific

<sup>5</sup> Schüttler Typ SM25, Edmund Bühler, Tübingen (D)

<sup>6</sup> Heraeus Cryofuge 8000, Kendro Laboratory Products GmbH, Hanau (D)

<sup>7</sup> Whatman Puradisc 25 PP, Florham Park, NJ, USA

Tabelle 2-3: Zugabestufen (I – VI) der Batch-Sorptionsexperimente.

Zugabestufe	Uran-Konzentration [mg kg <sup>-1</sup> ]
Kontrolle	-
I	0,005
II	0,05
III	0,5
IV	5
V	25
VI	50

#### 2.1.4.2 Nebenexperiment

Für Fragestellung **(B)** wurden Batch-Sorptionsexperimente nach der Methodik des Hauptexperiments durchgeführt. Aufgrund der Ergebnisse aus den Hauptexperimenten wurde Zugabestufe I (Tabelle 2-3) nicht berücksichtigt. Die jeweiligen Grundsubstrate wurden auf verschiedene CaCO<sub>3</sub><sup>8</sup>-Konzentrationen eingestellt. Tabelle 2-4 zeigt die in dem Versuch berücksichtigten Konzentrationsbereiche. Die ausgewählten CaCO<sub>3</sub>-Konzentrationen orientierten sich an zuvor durchgeführten pH-Messungen (siehe Anhang: Tabelle A1). Bei der Auswahl der Konzentrationsstufen sollte möglichst eine pH-Änderung zwischen den Stufen erkennbar sein. Neben den Grundsubstraten wurden bei allen Versuchsböden jeweils 0,25 %, 2 % und 5 % CaCO<sub>3</sub> zugegeben. Aufgrund der pH-Wert-Änderung bei geringer CaCO<sub>3</sub>-Zugabe wurden bei den Substraten 08001, 17018, 10022, 18001 und 18002 zusätzlich eine 0,1 % CaCO<sub>3</sub>-Variante und bei den Böden 08001 und 10022 eine 0,05 % CaCO<sub>3</sub>-Stufe etabliert.

Tabelle 2-4: CaCO<sub>3</sub>-Konzentrationen der Böden für das Nebenexperiment.

Boden ID	Kontrolle	0,05 % CaCO <sub>3</sub>	0,1 % CaCO <sub>3</sub>	0,25 % CaCO <sub>3</sub>	2 % CaCO <sub>3</sub>	5 % CaCO <sub>3</sub>
08001	x	x	x	x	x	x
04101	x	-	-	x	x	x
04060	x	-	-	x	x	x
10022	x	x	x	x	x	x
17018	x	-	x	x	x	x
12007	x	-	-	x	x	x
18001	x	-	x	x	x	x
18002	x	-	x	x	x	x

<sup>8</sup> Calciumcarbonat p.A., Merck, Darmstadt (D)

### 2.1.5 Datenaufbereitung

Es ist davon auszugehen, dass die in Batch-Sorptionsexperimenten ermittelten Lösungskonzentrationen von den bodenbürtig im Boden sorbierten und an den Sorptionsprozessen beteiligten Schwermetallen (SM) beeinflusst werden (Reiher, 2008). Bei der Erstellung von Sorptionsisothermen hat sich deshalb bewährt, die sorbierte SM-Konzentration um die bodenbürtig sorbierten SM-Gehalte zu korrigieren. Schulte & Beese (1994) sowie Filius et al. (1998) konnten für Cadmium zeigen, dass sich diese Fraktion durch Extraktion mittels 0,025 M EDTA (**E**thyl**e**n**D**iamin**T**etra**E**ssigsäure) sehr gut erfassen lässt. Welp & Brümmer (1999), Schug et al. (2000) und Horn (2003) etablierten diese Methode auch für andere Schwermetalle (Nickel, Kupfer und Zink). Schönbuchner (2002) und Schönwiese (2007) dagegen konnten nachweisen, dass Uran durch EDTA nicht effektiv komplexiert werden kann. Auch Ebbs et al. (1998) stellten nach Zugabe des Komplexbildners HEDTA (**H**ydrox**e**thyl**e**n**D**iamin**T**etra**E**ssigsäure) keine höheren Uran-Lösungsgehalte in einem kontaminierten Boden fest. Es ist möglich, dass aufgrund sterischer Hinderung EDTA die jeweiligen Uran-Spezies nicht komplexieren kann. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit der bodenbürtig sorbierte Uran-Gehalt in Form der 0,01 M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -extrahierbaren Hintergrundkonzentrationen ( $U_H$ ) berücksichtigt und bei jedem einzelnen Datensatz nach Gl. 2 der berechneten sorbierten Uran-Konzentration hinzuaddiert:

$$U_{\text{sorb}} = U_{\text{dot}} + U_H - U_{\text{Lsg}} \quad (\text{Gl. 2})$$

mit

$$\begin{array}{ll} U_{\text{sorb}} = \text{Uran-Festphasenkonzentration [mg kg}^{-1}] & U_H = 0,01\text{M Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-extrahierbares Uran [mg kg}^{-1}] \\ U_{\text{dot}} = \text{Dotiertes Uran [mg kg}^{-1}] & U_{\text{Lsg}} = \text{Urankonzentration in der Bodenlösung [mg kg}^{-1}] \end{array}$$

Das Verteilungsgleichgewicht zwischen der Festphasen- ( $C_{\text{sorb}}$ ) und der Flüssigphasenkonzentration ( $C_{\text{Lsg}}$ ) wurde anschließend durch das Freundlich Sorptionsmodell mathematisch beschrieben (Gl. 3). Dabei wurde die Uran-Lösungskonzentration der jeweiligen Uran-Zugabestufe ( $U_{\text{Lsg}}$ ) um den Uran-Gehalt der Kontrollvariante korrigiert. Die Berechnung der Freundlich Sorptionsisotherme erfolgte nach:

$$C_{\text{sorb}} = K \cdot C_{\text{liq}}^m \quad (\text{Gl. 3})$$

mit

$$\begin{array}{ll} C_{\text{sorb}} = \text{Festphasenkonzentration [mg kg}^{-1}] & K = \text{Koeffizient [-]} \\ C_{\text{liq}} = \text{Flüssigphasenkonzentration [mg L}^{-1}] & m = \text{Freundlich Exponent [-]} \end{array}$$

In doppellogarithmischer Darstellung wird aus der Funktion eine Gerade, wobei  $m^{-1}$  die Steigung der Geraden und  $\log K$  den Achsenabschnitt definiert (Gl. 4):

$$\log C_{\text{sorb}} = \log K + 1 \cdot m^{-1} \cdot \log C_{\text{liq}} \quad (\text{Gl. 4})$$

Der Zahlenwert von  $\log K$  wird als Freundlich Sorptionskoeffizient ( $K_F$ ) bezeichnet und gibt die Festphasenkonzentration in  $\text{mg kg}^{-1}$  bei einer Flüssigphasenkonzentration von  $1 \text{ mg L}^{-1}$  an. Bei  $m = 1$  nimmt die Freundlich Isotherme einen linearen Verlauf an und der  $K_F$ -Wert entspricht dem  $K_D$ -Wert.

### 2.1.6 Statistische Auswerteverfahren

Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte mit den Mittelwerten der Bodenparametern (Sorptionsisotherme, chemisch-physikalische Bodeneigenschaften). Zur Quantifizierung simultaner Effekte unterschiedlicher Bodenparameter auf die Variation der Sorptionskoeffizienten wurden multiple Regressionsmodelle durch die Option der "schrittweisen Aufnahme" der Prädiktorvariablen erstellt. Als Aufnahmekriterium wurde eine signifikante Erhöhung des Bestimmtheitsmaßes ( $p < 0,05$ ), als Ausschlusskriterium eine signifikante Verminderung des Bestimmtheitsmaßes ( $p > 0,10$ ) festgelegt. Datenpunkte, deren standardisiertes Residuum größer als die dreifache Standardabweichung aller Residuen war, wurden als Ausreißer definiert. Zur Vermeidung von Multikollinearität wurden alle Variablen eines Modells mit einem VIF (Variance Inflation Factor)  $> 10$  ausgeschlossen.

## 2.2 Gefäßversuche zur Uran-Aufnahme

### 2.2.1 Versuchsböden

Die Gefäßversuche wurden mit zwei Böden durchgeführt. Boden 18001 wurde während eines vom *Bundesministerium für Bildung und Forschung* (BMBF) und vom *Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit* (BMU) geförderten Forschungsprojekts „*Kreislaufwirtschaft für Pflanzennährstoffe - insbesondere Phosphor*“ erhoben. Bei dem Bodensubstrat handelt es sich um den Ap-Horizont (0 – 30 cm) einer seit 15 Jahren ungenutzten Ackerbrache in der Nähe der Ortschaft Düşhorn, die sich etwa 60 km nördlich von Hannover befindet (Waida, 2012). Eine detaillierte Beschreibung von Probenahmegebiet und -prozedur sind in Waida (2012) zu finden. Boden 18002 wurde während Baumaßnahmen eines Forschungsprojekts des *Instituts für Landschaftsökologie und Ressourcenmanagement* der Universität Gießen in der Ortschaft Bodes, 90 km nordöstlich von Gießen erhoben und entstammt dem Oberboden einer landwirtschaftlich genutzten Ackerfläche. Das Substrat

wurde vor den Gefäßversuchen über mehrere Wochen luftgetrocknet, von Vegetationsrückständen sowie groben Gesteinsmaterialien ( $\varnothing \geq 1\text{cm}$ ) befreit und anschließend auf eine Partikelgröße von  $\leq 2\text{ mm}$  gesiebt. Beide Böden wurden auf die in Tabelle 2-5 zusammengestellten Bodenparameter analysiert. Sämtliche Laboranalysen wurden mit auf  $\leq 2\text{ mm}$  gesiebttem Feinboden (pH,  $U_{\text{CN}}$ , Bodentextur) oder mittels Planetenmühle homogenisiertem Probenmaterial ( $\text{CaCO}_3$ ,  $C_{\text{ges}}$ ,  $C_{\text{org}}$ ,  $\text{Fe}_{\text{ox}}$ ,  $\text{Mn}_{\text{ox}}$ ,  $\text{Al}_{\text{ox}}$ ,  $U_{\text{tot}}$ ) jeweils in zweifacher Wiederholung durchgeführt.

Tabelle 2-5: Labormethoden zur Charakterisierung der Versuchsböden.

Parameter	Methode
<b>Bodenreaktion (pH)</b>	potentiometrisch mit 0,01 M $\text{CaCl}_2$ [DIN 19684 Teil 1]
<b>Karbonatgehalt (<math>\text{CaCO}_3</math>)</b>	SCHEIBLER-Apparatur [DIN 19684-5]
<b>Gesamtkohlenstoff (<math>C_{\text{ges}}</math>)</b>	C/N-Analyser <sup>9</sup> [DIN ISO 10] <sup>10</sup>
<b>Organischer Kohlenstoff (<math>C_{\text{org}}</math>)</b>	Differenz aus $C_{\text{ges}}$ und $\text{CaCO}_3$
<b>Bodentextur</b>	Pipettverfahren nach Köhn [DIN 18123] <sup>10</sup>
<b>Amorphe pedogene Oxide (<math>\text{Fe}_{\text{ox}}</math>, <math>\text{Mn}_{\text{ox}}</math>, <math>\text{Al}_{\text{ox}}</math>)</b>	Extraktion mittels Ammoniumoxalat <sup>11</sup> [Schlichting et al., 1995]
<b>U-Gesamtgehalt (<math>U_{\text{tot}}</math>)</b>	Königswasseraufschluss [DIN ISO 11466]
<b>Leicht lösliche U Fraktion (<math>U_{\text{CN}}</math>)</b>	0,01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Extrakt; BLV = 1:10; 16 h; 0,45 $\mu\text{m}$ [geändert nach (Zeien, 1995)]

Die wichtigsten Bodenparameter beider Böden sind in Tabelle 2-6 dargestellt. Mit einem Sandgehalt von 89 % ist Boden 18001 laut Blume et al. (2010) als Reinsand (Ss) zu klassifizieren. Neben dem sehr hohen Sandgehalt zeichnet sich das Substrat durch einen sehr niedrigen pH-Wert (4,9) und einen relativ hohen  $C_{\text{org}}$ -Gehalt (2,7 %) aus. Auffällig ist weiterhin der recht hohen Gehalt an amorphen pedogenen Aluminiumoxiden ( $1,27\text{ g kg}^{-1}$ ). Mit einem Tongehalt von 18 % und einem Schluffanteil von 42 % ist Boden 18002 laut Blume et al. (2010) als schwach sandiger Lehm (Ls2) zu bezeichnen. Der Boden weist einen neutralen bis leicht sauren pH-Wert (6,8), einen mittleren  $C_{\text{org}}$ -Gehalt (1,2 %) und einen relativ hohen Gehalt an amorphen pedogenen Eisenoxiden ( $1,93\text{ g kg}^{-1}$ ) auf.

Beide Böden werden ihren Hauptbodenarten entsprechend innerhalb der Arbeit als Sandboden (Boden 18001) und als Lehmboden (Boden 18002) bezeichnet und in Abbildungen und Tabellen mit Sand und Lehm abgekürzt.

<sup>9</sup> NA 1500, Carlo Erba

<sup>10</sup>  $C_{\text{ges}}$  und Bodentextur aus Waida (2012)

<sup>11</sup> Oxalsäure-dihydrat p.A., Merck, Darmstadt (D)

Tabelle 2-6: Chemisch-physikalische Bodeneigenschaften der Grundsubstrate aus den Gefäßversuchen.

Probencode	Abkürzung	CaCO <sub>3</sub>	pH	Sand	Schluff	Ton	C <sub>org</sub>	Fe <sub>ox</sub>	Mn <sub>ox</sub>	Al <sub>ox</sub>
		[Gew.-%]	[-]		[Gew.-%]			[g kg <sup>-1</sup> ]		
18001	Sand	-	4,9	89	1	10	2,7	0,52	0,11	1,27
18002	Lehm	0.17	6,8	39,5	42,2	18,3	1,3	1,93	0,39	0,60

### 2.2.2 Versuchsaufbau

Neben dem Einfluss verschiedener Bodensubstrate sollten der Effekt unterschiedlicher CaCO<sub>3</sub>-Konzentrationen im Boden und der Effekt einer Applikation von mineralischem Phosphor-Dünger auf die Uran-Aufnahme von Weidelgras untersucht werden. Hierfür wurden folgende Versuchsvariationen etabliert:

Es wurde beiden Böden neben einer Kontrollvariante (K<sub>0</sub> - ohne Zugabe von CaCO<sub>3</sub>) jeweils 0,1 % (K<sub>0,1</sub>), 0,25 % (K<sub>0,25</sub> - nur Sandboden) und 2 % CaCO<sub>3</sub><sup>12</sup> (K<sub>2</sub>) zugegeben. Bei der Auswahl der Zugabemengen wurden die sich nach der CaCO<sub>3</sub>-Gabe einstellenden pH-Bedingungen der Böden berücksichtigt. Aufgrund des niedrigen pH-Wertes des Sandbodens fiel die pH-Änderung wesentlich stärker aus, weshalb hier mit 0,25 % CaCO<sub>3</sub> eine zusätzliche Zwischenkonzentration etabliert wurde.

Den jeweiligen CaCO<sub>3</sub>-Varianten wurde neben einer Kontrollvariante (TSP<sub>0</sub> - ohne Zugabe von Phosphor-Dünger) jeweils 50 mg P kg<sup>-1</sup> (TSP<sub>50</sub>) und 150 mg P kg<sup>-1</sup> (TSP<sub>150</sub>) in Form eines mineralischen Phosphor-Düngers zugegeben. Als Dünger wurde ein handelsüblicher Triple Superphosphat-Dünger (TSP) verwendet. Der Dünger wurde vorab auf den Königswasser-extrahierbaren Uran- und Phosphor-Gehalt (bezogen auf die Trockenmasse) analysiert. Der Phosphor-Gehalt des Düngers ist mit 207 g P kg<sup>-1</sup> sehr hoch, liegt aber in einer vergleichbaren Größenordnung wie andere TSP-Dünger (Waida, 2012). Die Uran-Konzentration des Düngers ist mit 165 mg U kg<sup>-1</sup> ebenfalls vergleichsweise hoch und bewegt sich in dem oberen zu erwartenden Konzentrationsbereich mineralischer Phosphor-Dünger (Kratz et al., 2008). Der düngerbürtige Uran-Eintrag liegt somit bei einer Applikationsrate von 50 mg P kg<sup>-1</sup> (TSP<sub>50</sub>) bei 39,3 µg kg<sup>-1</sup> und bei einer Düngerate von 150 mg P kg<sup>-1</sup> (TSP<sub>150</sub>) bei 118,0 µg U kg<sup>-1</sup>.

Insgesamt wurden bei den Gefäßversuchen 21 unterschiedliche Versuchsansätze etabliert. Jede Versuchsvariante wurde in vierfacher Wiederholung angesetzt. Eine Übersicht der Substratvariationen ist in Tabelle 2-7 dargestellt.

<sup>12</sup> Calciumcarbonat p.A., Merck, Darmstadt (D)

Tabelle 2-7: Übersicht der Versuchsvariationen in den Gefäßversuchen (n=4).

	<b>K<sub>0</sub></b>			<b>K<sub>0,1</sub></b>			<b>K<sub>0,25</sub></b>			<b>K<sub>2</sub></b>		
	TSP <sub>0</sub>	TSP <sub>50</sub>	TSP <sub>150</sub>	TSP <sub>0</sub>	TSP <sub>50</sub>	TSP <sub>150</sub>	TSP <sub>0</sub>	TSP <sub>50</sub>	TSP <sub>150</sub>	TSP <sub>0</sub>	TSP <sub>50</sub>	TSP <sub>150</sub>
Sand	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Lehm	x	x	x	x	x	x	-	-	-	x	x	x

Die Einarbeitung sämtlicher Additive erfolgte für jedes Versuchsgefäß einzeln. Es wurden jeweils 700 g Grundsubstrat in eine Kunststoffschüssel eingewogen und den Versuchsvariationen entsprechend fein gemahlener Phosphor-Dünger und CaCO<sub>3</sub>-Pulver zugegeben (Tabelle 2-8). Um eine ausreichende Nährstoffversorgung zu gewährleisten, wurden einheitlich jeder Versuchsvariation 250 mg kg<sup>-1</sup> Kalium als Kaliumnitrat (KCl), 150 mg kg<sup>-1</sup> Stickstoff als Ammoniumnitrat (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) und 100 mg kg<sup>-1</sup> Magnesium als Magnesiumsulfat (MgSO<sub>4</sub>) zugegeben (Tabelle 2-8). Die Additive wurden gründlich mit dem Bodensubstrat vermischt, dem dann jeweils eine Mischprobe von 100 g entnommen wurde. Von den Bodenproben wurde vor Versuchsbeginn der pH-Wert sowie die mittels 0,01 M Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- (U<sub>CN</sub>) und Königswasser-extrahierbare Uran-Fraktion (U<sub>tot</sub> - nur bei 1 aus 4 Wiederholungen) gemessen (siehe Tabelle 2-5).

Tabelle 2-8: Einwaagen der Zugabestoffe der Gefäßversuche bezogen auf 700g Bodensubstrat.

	<b>Phosphor-Dünger</b>			<b>CaCO<sub>3</sub></b>				<b>Nährstoffe</b>		
	TSP <sub>0</sub>	TSP <sub>50</sub>	TSP <sub>150</sub>	K <sub>0</sub>	K <sub>0,1</sub>	K <sub>0,25</sub>	K <sub>2</sub>	KCl	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	MgSO <sub>4</sub>
Einwaage [mg]	-	167	501	-	700	1750	1400	333	600	710

Die Aufzucht von Weidelgras (*Lolium perenne*) erfolgte von Januar bis März 2012 im Gewächshaus des *Interdisziplinären Forschungszentrums* (IFZ) der *Justus-Liebig-Universität* in Gießen. Die Gefäßversuche wurden in handelsüblichen Kunststoff-Pflanztöpfen mit einem Fassungsvermögen von ~960 cm<sup>3</sup> durchgeführt. Pro Pflanzentopf wurden 3 g Grassamen gleichmäßig auf dem Boden verteilt und anschließend mit einer 0,5 - 1,0 cm dicken Bodenschicht bedeckt und leicht angedrückt. Die Lufttemperatur während der Versuchsphase betrug tagsüber mindestens 20°C und wurde in der Nacht auf 16°C reduziert. Der Bodenwassergehalt wurde während der Wachstumsphase im Bereich 50 % der Wasserhaltekapazität (WHK) gehalten. Hierfür wurden im zweitägigen Rhythmus mindestens ein Viertel der Pflanzentöpfe gewogen und die mittlere fehlende Wassermenge in Form von Regenwasser nachgefüllt. Bei Bedarf wurde überschüssiges Gießwasser, welches sich in den Untertöpfen gesammelt hatte, mit dem Gießwasser zurückgeführt, um eine Auswaschung von Nähr- oder Schadelementen zu verhindern. Die räumliche Anordnung der Pflanzentöpfe wurde einmal wöchentlich gewechselt um unterschiedliche Wachstumsbedingungen aufgrund von Beleuchtungsunter-

schieden zu minimieren. Die Ernte der oberirdischen Biomasse erfolgte in zwei Schnitten (Schnitt 1 und Schnitt 2), jeweils nach einer 18-tägigen Wachstumsperiode. Die oberirdischen Pflanzenteile wurden einen Zentimeter über der Grasnarbe abgeschnitten. Die Pflanzenwurzeln wurden nach Versuchsende unter fließendem Wasser aus dem Boden herausgewaschen, anschließend in destilliertem Wasser eingelegt und mittels Pinzette von sämtlichen verbliebenen Boden- und Gesteinspartikeln gereinigt. Der Wurzelansatz wurde beim Herauspräparieren der Biomasse verworfen. Alle Pflanzenteile wurden bei 105 °C getrocknet, deren Trockenmasse bestimmt und in luftdicht verschließbaren Glasbehältern bis zur nasschemischen Extraktion bei Raumtemperatur aufbewahrt.



Abbildung 2-3: Anzucht von Weidelgras im Gewächshaus (oben links), Ernte der oberirdischen Pflanzenteile (oben rechts), Verwerfung des Wurzelansatzes (unten links) sowie manuelles Herauspräparieren von anorganischen Verunreinigungen der Wurzeln (unten rechts).

### 2.2.3 Chemische Analyse des Pflanzenmaterials

Das Extraktionsverfahren der pflanzlichen Biomasse orientierte sich an den Herstellerangaben des Analysegeräts. Ein Aliquot von 200 mg getrocknetem und gemahlenem Pflanzenmaterial (falls weniger vorhanden war, wurde das vorhandene Pflanzenmaterial vollständig extrahiert) wurde in Aluminium-Wägeschiffchen eingewogen und quantitativ in Teflon Aufschlussbehälter überführt. Die Probe wurde mit 5 ml  $\text{HNO}_3$  behandelt und nach einstündiger Reaktionszeit



mit 2 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt. Das Gemisch wurde unter Anwendung eines gekoppelten Leistungs- (0 – 600 Watt) und Temperaturprogramms (200 – 600 °C) mikrowellenunterstützt<sup>13</sup> extrahiert. Das Extrakt wurde quantitativ in 25 ml Messkolben überführt und mit deionisiertem Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt. Von jeder Probe wurde, falls ausreichend Pflanzenmaterial zur Verfügung stand, eine Doppelextraktion durchgeführt. Die Elementaranalyse erfolgte massenspektrometrisch mittels ICP-MS.

#### 2.2.4 Datenaufbereitung

Die Ergebnisse der Pflanzenextrakte wurden zunächst auf Ausreißer überprüft (Ausreißertest nach Nalimov). Als Ausreißer identifizierte Werte wurden für die anschließenden Mittelwertvergleiche nicht berücksichtigt. Hierfür wurden die Daten auf Normalverteilung (Shapiro-Wilk-Test) überprüft und anschließend jeweils nach den Effektgruppen Bodensubstrat, CaCO<sub>3</sub>-Konzentration und Phosphor-Düngung auf signifikante Unterschiede getestet. Die Mittelwertunterschiede zwischen den einzelnen Gruppen wurden bei Varianzhomogenität durch einfaktorielle Varianzanalyse (ANOVA), bei Varianzinhomogenität mittels Welch-Test ermittelt. Der paarweise Vergleich erfolgte anschließend durch Scheffe- (Varianzhomogenität) bzw. Dunette-T3-Tests (Varianzinhomogenität) bei einer 2-seitigen Fragestellung und einem  $p < 0,05$ .

Die Schwermetallaufnahme von Pflanzen aus dem Boden wird durch den Transferfaktor (TF) charakterisiert. Anhand des Transferfaktors wird das Migrationsverhalten von Schadstoffen vom Boden in die Pflanzen unter Berücksichtigung des Schadstoffangebots im Boden normiert und ermöglicht so einen Vergleich von Ergebnissen, die unter verschiedenen Kontaminationslevels erzielt wurden. Die Transferfaktoren für Uran wurden in der vorliegenden Arbeit nach **Gl. 1** bestimmt.

Zur Bewertung der Schadstoffmobilität in der Umwelt stellen Quervergleiche mit ähnlichen Schadstoffen eine gute Möglichkeit dar, die Dimension der Aufnahme in Relation zueinander zu setzen. In der vorliegenden Arbeit wurde das Migrationsverhalten von Uran in direkten Vergleichen zu den Schwermetallen (SM) Cadmium (Cd), Nickel (Ni) und Zink (Zn) gesetzt. Hierfür wurden in den Kompartimenten Boden, Wurzel und oberirdische Pflanzenteile jeweils die Quotienten aus Uran- und Schwermetall-Konzentration gebildet. Die resultierenden Elementfaktoren ( $EF_{U/SM}$ ) berechnen sich nach:

---

<sup>13</sup> MLS 1200 Mega

$$EF_{U/SM} = \frac{C_{U - \text{Kompartiment I}}}{C_{SM - \text{Kompartiment I}}} \quad (\text{Gl. 5})$$

mit

EF:	Elementfaktor [-]
$C_U$ :	Uran-Konzentration in Kompartiment I [ $\text{mg kg}^{-1}$ ]
$C_{SM}$ :	SM-Konzentration in Kompartiment I [ $\text{mg kg}^{-1}$ ]

## 2.3 Elutionsversuche

### 2.3.1 Versuchskonzept

Es wurde eine ca. acht Zentimeter hohe Bodenschichten mit einer 0,01 M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung über 113 Stunden eluiert. Jeweils nach 24 Stunden erfolgte eine Beprobung der Eluate. Nach Versuchsende wurde die Bodensäule in vier Schichten unterteilt und erneut mittels 0,01 M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung extrahiert. Die Elutionsversuche wurden mit dem Sand- und Lehmboden aus den Gefäßversuchen durchgeführt (vgl. 2.2.1). In die Bodensäulen wurde in die oberste Schicht (in Fließrichtung) eine „kontaminierte“ Bodenschicht eingebaut, um den Effekte einer Phosphor-Dünger- und/oder  $\text{CaCO}_3$ -Applikation zu quantifizieren. Beide Böden wurden jeweils mit vier Versuchsvariationen bewertet (Tabelle 2-9). Es wurden neben einer Kontrolle (ohne Zugabe von Additiven) jeweils die maximalen  $\text{CaCO}_3$ - oder Phosphor-Dünger-Varianten der Gefäßversuche untersucht. Hierfür wurden  $150 \text{ mg P kg}^{-1}$  ( $\text{TSP}_{150}$ ) in Form eines handelsüblichen Triple-Superphosphat-Düngers sowie zwei Prozent Kalziumkarbonat als laborreines  $\text{CaCO}_3$ -Pulver ( $\text{K}_2$ ) zugegeben (vgl. 2.2.2). Zusätzlich wurde eine Versuchsvariante unter Zugabe beider Additive ( $\text{TSP}_{150}/\text{K}_2$ ) untersucht. Alle Versuchsvariationen wurden in zweifacher Wiederholung durchgeführt.

Tabelle 2-9: Versuchsvariationen der Elutionsversuche.

	Kontrolle (-)	$\text{TSP}_{150}$ ( $150 \text{ mg P kg}^{-1}$ )	$\text{K}_2$ (2 % $\text{CaCO}_3$ )	$\text{TSP}_{150}/\text{K}_2$ ( $150 \text{ mg P kg}^{-1} / 2 \text{ \% CaCO}_3$ )
<b>Sand</b>	n = 2	n = 2	n = 2	n = 2
<b>Lehm</b>	n = 2	n = 2	n = 2	n = 2

### 2.3.2 Versuchsdurchführung

Die Bodenschichten wurden beidseitig mit einer zweiteiligen Filterschicht umgeben. Hierfür wurde der Säulenausgang zunächst mit ca. 5 g Glaswolle abgedichtet und mit deionisiertem Wasser vollständig getränkt. Anschließend wurde eine zweite Filterschicht aus laborreinem Quarzsand (0,6-1,2 mm) eingebaut. Dafür wurden 200 g Quarzsand portionsweise in die geflutete Säule gegeben und durch Klopfen rund um die Säulenwände alle Unebenheiten sowie Rillen beseitigt. Dann folgt eine 200 g Bodenschicht, die jeweils zu 150 g aus Grund-

substrat und zu 50 g aus „kontaminiertem“ Bodenmaterial entsprechend der Versuchsvariationen bestand. Auch der Boden wurde in geflutete Säulen portionsweise mit klopfender Bewegung in die Säule eingestreut. Nach dem vollständigen Einbau des Bodens wurde das überstehende Wasser mit einer Einwegspritze herausgezogen, um das Aufschwimmen der Feinsubstanz des Bodens in die höheren Schichten der Säule zu verhindern. Nach dem Einbau der Bodenschicht wurden erneut 300 g Quarzsand-Filterschicht und ca. 5 g Glaswolle in die Säule gefüllt. Zum Schluss wurde die Säule bis an den Rand mit Wasser befüllt, um die Bildung von Luftblasen beim Anschließen der Pumpe zu vermeiden. Um die Dichtigkeit der Säule während des Versuches zu gewährleisten, wurde das Ende des Säulenverschlusses mit Teflonband (3-4-lagig) ummantelt. Die Säule wurde dicht mit dem Säulendeckel verschraubt und das Luftvolumen im Deckel mit dem fehlenden Wasser über die obere Öffnung der Säule aufgefüllt.



**Abbildung 2-4: Einbau der Bodensäulen.**

An die Säulenenden wurden Zu- und Ablaufleitungen montiert. Um eine Sorption an den Schlauchwänden weitestgehend auszuschließen, wurden ausschließlich Teflon-Schläuche verwendet. Die 0,01 M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Elutionslösung wurde aus einem 10L-Teflon-Kanister über eine Acht-Kanal-Pumpe mit Tygon-Schläuchen und einer Fließgeschwindigkeit von  $0,6 \text{ ml min}^{-1}$  durch die Bodensäulen gepumpt und in einer 2 L Gasflasche aufgefangen. Die Elution der Säulen erfolgte dabei von Unten nach Oben.

Von den Eluaten wurde jeweils ein Aliquot von 100 ml entnommen und durch Mikrofiltrationen von restlichen Bodenpartikeln befreit. Das Eluat wurde anschließend mit  $100 \mu\text{l HNO}_3$  auf einen pH-Wert  $< 3$  eingestellt und bis zur ICP-MS-Analyse bei mindestens  $-20^\circ\text{C}$  gelagert.

Nach Versuchsende wurde der Bodenkern in vier ca. zwei cm dicke Schichten den Säulen entnommen. Der Lehmboden konnte durch Druckspülung in einem Stück entnommen und in vier gleiche Teile zerteilt werden. Der Sandboden wurde mittels Löffel und Spatel aus den Säulen heraus präpariert. Alle Bodenproben wurden zunächst über zwei Tage an der Luft und anschließend im Trockenschrank bei 40°C getrocknet. An allen Bodenproben erfolgte erneut eine Extraktion mittels 0,01 M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung. Hierfür wurde eine Suspension aus 5 g Boden ( $\varnothing \leq 2$  mm) und 50 ml 0,01 M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ <sup>14</sup> über 16 Stunden bei 175 rpm horizontal geschüttelt<sup>15</sup>. Anschließend wurde die Bodenlösungsphase durch Zentrifugation<sup>16</sup> (20 Minuten, 3000 rpm) und anschließender Mikrofiltration über 0,45 µm Polypropylen-Filter<sup>17</sup> abgetrennt. Die Lösungsphase wurde zur Stabilisierung mit 100 µL  $\text{HNO}_3$  auf einen pH-Wert < 3 eingestellt und bis zur ICP-MS-Analyse bei mindestens -20°C gelagert. Alle Bodenextraktionen wurden in zweifacher Wiederholung durchgeführt.



Abbildung 2-5: Versuchsaufbau der Säulenexperimente.

<sup>14</sup> Calciumnitrat-4-hydrat p.a., Merck, Darmstadt (D)

<sup>15</sup> Schüttler Typ SM25, Edmund Bühler, Tübingen (D)

<sup>16</sup> Heraeus Cryofuge 8000, Kendro Laboratory Products GmbH, Hanau (D)

<sup>17</sup> Whatman Puradisc 25 PP, Florham Park, NJ, USA

### 3 Ergebnisse

#### 3.1 Ausführliche Darstellung der wichtigsten Ergebnisse

##### 3.1.1 Sorptionsverhalten von Uran im Boden

###### 3.1.1.1 Uran-Status des Probenkollektivs

Eine Zusammenfassung der mittels Königswasser- ( $U_{\text{tot}}$ ) und 0,01 M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -extrahierbaren Uran-Gehalte ( $U_{\text{H}}$ ) aller Versuchsböden ist in Abbildung 3-1 dargestellt. Die  $U_{\text{tot}}$ -Gehalte der untersuchten Böden variieren in einem Wertebereich von 0,39 – 3,98  $\text{mg kg}^{-1}$  bei einem Median von 1,02  $\text{mg kg}^{-1}$ . Das Datenkollektiv zeigt insgesamt eine relativ geringe Streuung. Bei 86 Böden (82 %) liegen die  $U_{\text{tot}}$ -Gehalte zwischen 0,59 – 1,51  $\text{mg kg}^{-1}$ . Lediglich ein Boden zeigt mit 3,98  $\text{mg kg}^{-1}$  eine vergleichsweise hohe Konzentration. Die  $U_{\text{H}}$ -Gehalte des Probenkollektivs liegen im Bereich  $< 0,02$  bis 4,95  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , bei einem Median von 0,23  $\mu\text{g kg}^{-1}$ . Bei 85 % der Versuchsböden konnten Gehalte  $< 1,0 \mu\text{g kg}^{-1}$  nachgewiesen werden. Die im Vergleich zu den  $U_{\text{tot}}$ -Gehalten relativ große Spannbreite der  $U_{\text{H}}$ -Konzentrationen deutet an, dass die Verfügbarkeit von Uran im Boden nicht ausschließlich durch den Uran-Gesamtgehalt bestimmt wird. Die Größenordnung der  $U_{\text{H}}$ -Konzentrationen liegt in einem vergleichbaren Wertebereich zu Literaturangaben.

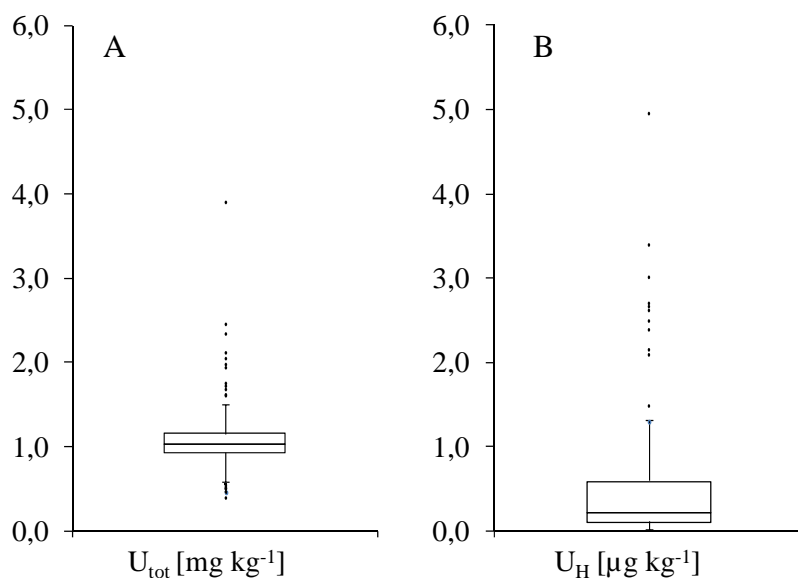


Abbildung 3-1: Box-Whisker-Plot der Uran-Gesamt- ( $U_{\text{tot}}$ ) [A] und Hintergrundgehalte ( $U_{\text{H}}$ ) [B] (Box-Whisker-Plot: Querbalken = Median; Box = 25 – 75% Quantil; Whisker = 1,5-facher Interquartilsabstand (IQA) bei Vorhandensein von Ausreißern (Werte  $> 1,5$  IQA) sonst Maximalwert der Verteilung; Punkte = Ausreißer).

###### 3.1.1.2 Sorptionsexperimente - Hauptexperiment

Abbildung 3-2 zeigt den Verlauf sechs typischer Freundlich Sorptionsisotherme. Die entsprechenden Gleichungsparameter und die jeweils berücksichtigten Zugabestufen sind in Tabel-

le 3-1 angegeben. Die ausgewählten Isothermen repräsentieren den in der vorliegenden Untersuchung ermittelten  $K_F$ -Wertebereich. Bei 68 Böden wurde in der Lösungsphase zwischen der niedrigsten ( $0,005 \text{ mg kg}^{-1}$ ) bzw. bei 22 Böden zwischen den zwei niedrigsten ( $0,005 - 0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ ) Konzentrationsstufen und der jeweiligen Hintergrundkonzentration ( $U_H$ ) kein signifikanter Unterschied festgestellt. Bei diesen Böden wurde das jeweils dotierte Uran fast vollständig vom Boden adsorbiert und es konnte kein Verteilungsgleichgewicht bestimmt werden. Demensprechend wurden diese Datenpunkte nicht in die Isotherme integriert und die resultierenden Gleichungsparameter ( $K_F$ -Wert und  $m$ ) gelten daher nur für die jeweils berücksichtigten Konzentrationsbereiche.

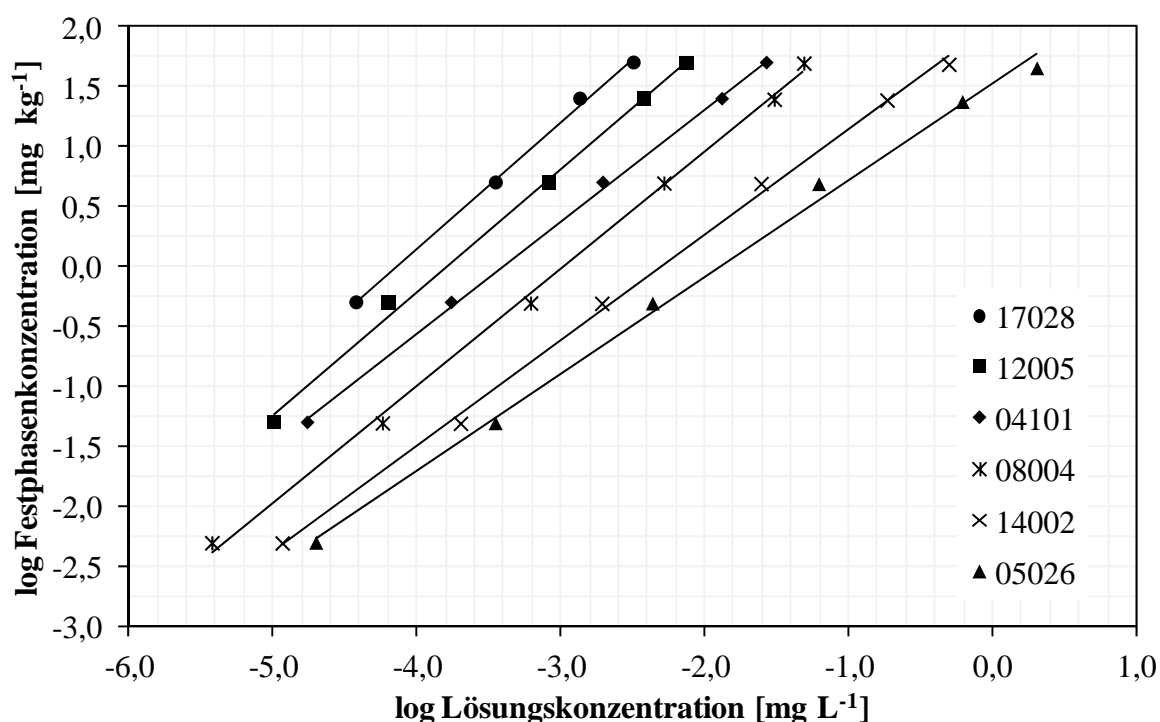


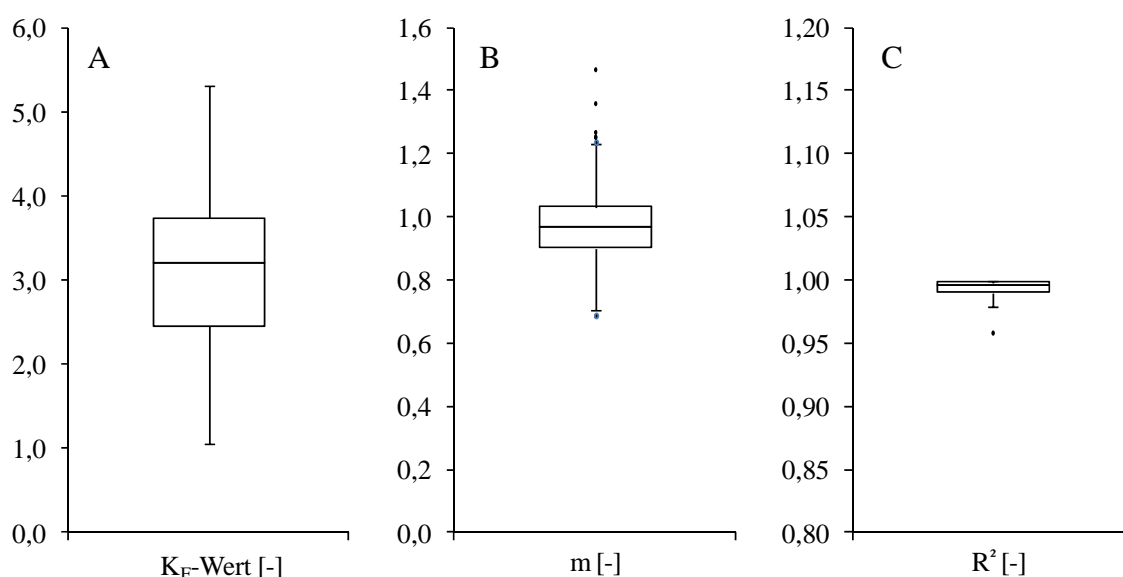
Abbildung 3-2: Sechs Beispiele typischer Freundlich Sorptionsisotherme der Batch-Experimente. Die dargestellten Isothermen repräsentieren den typischen  $K_F$ -Wertebereich der Untersuchungen.

Tabelle 3-1: Freundlich Sorptionskoeffizient ( $K_F$ ), Freundlich Exponent ( $m$ ), Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) und berücksichtigte Zugabestufen der Isothermen aus Abbildung 3-2.

	17028	12005	04101	08004	14002	05026
$K_F$ -Wert	4,37	3,82	3,18	2,91	2,03	1,53
$m$	1,06	1,00	0,93	0,98	0,88	0,81
$R^2$	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
Zugabestufe	III - VI	II - VI	II - VI	I - VI	I - VI	I - VI

Die Abbildung 3-3 zeigt zusammenfassend die Freundlich Sorptionskoeffizienten ( $K_F$ ), die Freundlich Exponenten ( $m$ ) und die Bestimmtheitsmaße ( $R^2$ ) aller Sorptionsisothermen. Bei

97 Böden wurde eine Lösungskonzentration von  $1 \text{ mg L}^{-1}$  nicht erreicht, sodass die entsprechenden  $K_F$ -Werte durch Extrapolation ermittelt wurden. Die  $K_F$ -Werte aller Versuchsböden variieren um vier Zehnerpotenzen (in delogarithmierter Form, denn  $K_F = \log K$ ) im Bereich  $1,06 - 5,31$ , bei einem Median von  $3,21$ . Die große Spannweite der  $K_F$ -Werte verteilt sich homogen über die gesamte Spannweite mit 53 Böden innerhalb ( $K_F$   $2,45 - 3,74$ ) und jeweils 26 Böden unter- ( $K_F$   $3,74 - 5,31$ ) und oberhalb ( $K_F$   $1,06 - 2,45$ ) der Quartile. Im Vergleich zu Literaturwerten sind die ermittelten  $K_F$ -Werte zum Teil deutlich höher. Sorptionsstudien mit Flusssedimenten von Dong et al. (2005) ergaben  $K_F$ -Werte von  $1,08 - 1,38$ . Barnett et al. (2000) bestimmten bei Sorptionsstudien mit Unterböden  $K_F$ -Werte von  $2,36 - 2,68$ . Schönbuchner (2002) führte Batch-Sorptionsexperimente mit Uran-belasteten Haldeböden durch und erreichte  $K_F$ -Werte von  $1,32 - 2,87$ .



**Abbildung 3-3:** Box-Whisker-Plot des Freundlich Sorptionskoeffizienten ( $K_F$ ) und Exponenten ( $m$ ) sowie Bestimmtheitsmaße ( $R^2$ ) alle untersuchten Böden (Strich = Querbalken; Box = 25 – 75% Quartil; Whisker = 1,5-facher Interquartilsabstand (IQA) bei Vorhandensein von Ausreißern (Werte > 1,5 IQA), sonst Maximalwert der Verteilung; Punkte = Ausreißer).

Der Freundlich Exponent  $m$  ist ein Maß für die konzentrationsabhängige Verschiebung des Sorptionsgleichgewichtes. Bei der vorliegenden Studie wurde eine sehr heterogene  $m$ -Wertezusammensetzung ermittelt (Abbildung 3-3). Dabei wurden für  $m$  sowohl Werte > 1 als auch < 1 ermittelt. Laut Sposito (1984) ist für einen nicht-linearen Sorptionsverlauf eine abnehmende Sorbent/Sorbat-Affinität bei zunehmender Sorptionsstärke charakteristisch. Nach Barnett et al. (2000) lässt sich die Abnahme der Uran-Sorption auf unterschiedliche

Bindungstypen in Abhängigkeit der zur Verfügung stehenden Sorptionsplätze zurückführen. Dies äußert sich durch ein Abflachen der Sorptionsisothermen bei zunehmender Systemkonzentration, entsprechend wird  $m < 1$ . Dieser Kurvenverlauf konnte bei 46 Böden ermittelt werden mit  $m$ -Werten zwischen 0,68 – 0,95. Sowohl Barnett et al. (2000) als auch Dong et al. (2005) erzielten bei Sorptionsstudien mit Fluss- bzw. Untergrundsedimenten vergleichbare Werte für  $m$  im Bereich 0,56 – 0,67 bzw. 0,80 – 0,88. Auch Zheng et al. (2003) beschreiben für zwei Böden eine Abnahme des linearen Sorptionskoeffizienten ( $K_D$ ) bei zunehmender Systemkonzentration, ohne für die Daten jedoch eine Isotherme abzuleiten.

Bei 34 Böden wurden Werte für  $m$  zwischen 0,95 – 1,05 ermittelt. Hier stellt sich (unter der Annahme einer versuchsbedingten Unsicherheit im Bereich  $\pm 0,05$ ) ein konzentrationsunabhängiges, konstantes Sorptionsgleichgewicht ein und der resultierende  $K_F$ -Wert entspricht dem linearen Verteilungskoeffizienten  $K_D$ .

Nimmt  $m$  Werte  $> 1$  an, verschiebt sich das Sorptionsgleichgewicht mit zunehmender Systemkonzentration auf die Festphase, die Sorption nimmt also relativ zu. Eine derartige Gleichgewichtsverschiebung konnte bei 25 Böden ( $m > 1,05$ ) festgestellt werden. Prinzipiell ist ein derartiger Sorptionsverlauf für die Adsorption von Metallen an Bodenpartikel ungewöhnlich. Es bedeutet, dass bei diesen Böden die Affinität von Uran mit steigender Systemkonzentration bzw. zunehmender Oberflächenbeladung zunimmt. Hemond & Fechner-Levy (2000) führen Freundlich Exponenten  $> 1$  auf eine durch die Anlagerung des Sorbents verursachte Änderung der Oberflächeneigenschaften zurück, die eine weitere Anlagerung begünstigt. Stucker et al. (2011) führten Sorptionsstudien mit künstlichen Adsorberharzen durch, um diese als passive Sammler in Grundwasserleitern einzusetzen. Von den vier untersuchten Harzen konnte bei einem Harz (auch nach Versuchswiederholung) ebenfalls eine Zunahme der Uran-Sorption mit steigender Uran-Systemkonzentration festgestellt werden ( $m = 1,6$ ). Eine Erklärung dieses Phänomens konnten die Autoren jedoch nicht geben.

#### 3.1.1.2.1 Lineare Regressionsanalyse – Freundlich Sorptionskoeffizient

Durch Identifikation systematischer Zusammenhänge zwischen Sorptionskoeffizienten und leicht verfügbaren Bodeneigenschaften sollen Ableitungsfunktionen generiert werden, um die Phasenverteilung von Uran im Boden abschätzen zu können. Im ersten Auswertungsschritt wurden hierfür einfache lineare Regressionsmodelle mit log-transformierten Daten erstellt. Dabei konnte zwischen dem  $K_F$ -Wert und den Parametern Ton,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{C}_{\text{org}}$ ,  $\text{Fe}_{\text{ox}}$ ,  $\text{Al}_{\text{ox}}$ ,  $\text{Mn}_{\text{ox}}$ ,  $U_{\text{H}}$  und  $U_{\text{tot}}$  kein signifikanter Zusammenhang für die 105 Versuchsböden festgestellt werden.



Aufgrund des Einflusses des pH-Wertes auf die Uran-Speziierung und die Ladungseigenschaft potentieller Bodenaustauscher stellt der pH-Wert einen Schlüsselparameter zur Erklärung des Sorptionsverhaltens von Uran im Boden dar. Abbildung 3-4 trägt die  $K_F$ -Werte aller Böden gegen die entsprechenden pH-Werte auf. Die niedrigsten  $K_F$ -Werte sind bei Böden mit pH-Werten  $> 7$  zu finden (mit Ausnahme zweier Böden mit pH 4,1 und pH 4,3, bei denen es sich um Unterböden mit sehr geringem  $C_{org}$ -Gehalt handelt). Im Bereich pH 5,5 – 7 verteilt sich der  $K_F$ -Wert heterogen über einen Wertebereich von 2,3 – 5,2. Unterhalb von pH 5,5 ist ein leicht abnehmender Trend der  $K_F$ -Werte zu beobachten.

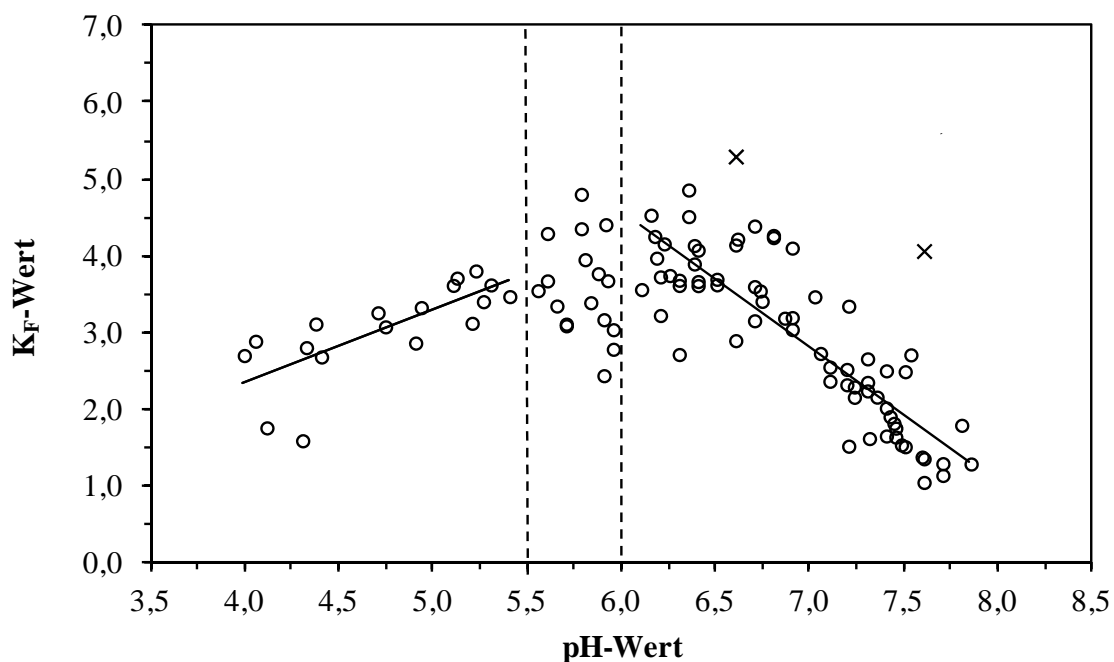


Abbildung 3-4: Zusammenhang zwischen Freundlich Sorptionskoeffizient ( $K_F$ ) und pH-Wert aller Versuchsböden ( $n = 105$ ) untergliedert in  $pH > 6$ ,  $pH < 5,5$  und  $5,5 > pH < 6$ . Als Ausreißer (Kreuze) wurde Datenpunkte definiert, deren standardisiertes Residuum größer als die dreifache Standardabweichung aller Residuen war.

Um die pH-Abhängigkeit der  $K_F$ -Werte mittels einfacher linearer Regression mathematisch beschreiben zu können, muss das Datenkollektiv in drei Gruppen untergliedert werden. Nach Gl. 6 können für Böden mit pH-Werten  $> 6$  75% der  $K_F$ -Variation über den pH-Wert erklärt werden. Demnach sinkt der  $K_F$ -Wert mit steigendem pH-Wert. Bei Böden mit einem pH-Wert  $< 5,5$  lässt sich ein gegensätzlicher Trend beobachten. Hier werden die  $K_F$ -Werte mit sinkendem pH-Wert kleiner, wobei lediglich 56 % der  $K_F$ -Variation durch die pH-Werte erklärt werden können (Gl. 7). Wie in Abbildung 3-4 zu erkennen, streuen die  $K_F$ -Werte im Bereich pH 5,5 – 6 über zwei Größenordnungen ( $K_F$  2,80 – 4,82). Dieser Übergangsbereich konnte in

keine der beiden Regressionsfunktionen integriert werden, ohne dabei die Modellgüte deutlich zu verschlechtern.

Böden mit pH-Werten > 6:

**Regression:**  $K_F = -1,75 \text{ pH} + 15,05$  (Gl. 6)

Modellgüte:  $R^2 = 0,75$

Probenanzahl:  $n = 68$

mit

$K_F$  = Freundlich Koeffizient [-]

pH = -Log  $H^+$  Konzentration [-]

Böden mit pH-Werten < 5,5:

**Regression:**  $K_F = 0,95 \text{ pH} - 1,47$  (Gl. 7)

Modellgüte:  $R^2 = 0,56$

Probenanzahl:  $n = 18$

mit

$K_F$  = Freundlich Koeffizient [-]

pH = -Log  $H^+$  Konzentration [-]

Die pH-Abhängigkeit kann durch zwei unterschiedliche Prozesse erklärt werden: Durch pH-abhängige Ladungsträger im Boden (Tonminerale, pedogene Oxide, organische Bodensubstanz) wird die Ionenaustauschkapazität von Böden maßgeblich durch die pH-Bedingungen mitbestimmt (Blume et al., 2010). Gleichzeitig haben die pH-Bedingungen entscheidenden Einfluss auf die Spezierung von Uran. Bei pH-Werten < 5,5 dominieren positiv geladene  $UO_2^{2+}$ -Ionen die Lösungsphase (Langmuir, 1978; Duff & Amrhein, 1996). Da mit sinkendem pH-Wert auch die Kationenaustauschkapazität von Böden abnimmt, wird Uran mit sinkendem pH-Wert schlechter vom Boden adsorbiert. Oberhalb von pH 6 steigt die Karbonat-Konzentration in Lösung stark an (Barnett et al., 2000). Es kommt vermehrt zur Bildung stabiler, negativ geladener Uranyl-Karbonat-Komplexe (z.B.  $(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$ ), die nur eine geringe Affinität zur Bodenfestphase haben (Waite et al., 1994; Duff & Amrhein, 1996). Deshalb sinkt das Uran-Sorptionsvermögen von Böden mit pH-Werten im alkalischen Bereich deutlich ab. Im Bereich pH 5 – 6 ist die Uran-Spezierung höchst variabel. In Abwesenheit anorganischer Liganden hydrolysiert das  $UO_2^{2+}$ -Ion und es bilden sich, in Abhängigkeit der Ionenstärke, positiv geladene mononukleare (z.B.  $UO_2OH^+$ ) oder multinukleare ( $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ ) Hydroxokomplexe. In Anwesenheit von Karbonat-Ionen bilden sich zusätzlich neutrale (z.B.  $UO_2CO_3^0$ ) oder negativ geladene (z.B.  $(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$ ) Uranyl-Karbonat-Spezies (Langmuir, 1978; Waite et al., 1994; Duff & Amrhein, 1996).

### 3.1.1.2.2 Multiple Regressionsanalyse – Freundlich Sorptionskoeffizient

Durch multiple Regressionsanalyse soll der simultane Einfluss verschiedener Bodenparameter auf den  $K_F$ -Wert quantifiziert und eine robustere Funktion zur Ableitung des  $K_F$ -Wertes generiert werden. Für die Analyse wurden folgende Bodenparameter berücksichtigt: Ton,  $C_{org}$ ,  $CaCO_3$ ,  $Fe_{ox}$ ,  $Al_{ox}$ ,  $Mn_{ox}$ ,  $U_{tot}$  und pH.

Die Variation des  $K_F$ -Wertes konnte nicht durch ein einziges Modell erklärt werden, sondern musste anhand der pH-Werte in zwei Untergruppen untergliedert werden. Für Böden mit einem pH-Wert  $> 6$  konnte eine multiple Regression den  $K_F$ -Wert nicht besser ableiten. Dagegen führte der multiple Regressionsansatz für Böden mit pH-Werten  $< 6$  zu einer deutlichen Verbesserung der Modellgüte. Durch Integrieren der Parameter  $Mn_{ox}$  und Ton konnten jetzt 70 % der  $K_F$ -Variation durch die pH-Werte erklärt werden (Gl. 8). Nach dem Modell sind niedrige  $K_F$ -Werte bei Böden mit niedrigem pH-Wert und geringen Gehalten an oxalatlöslichen Manganoxiden und Ton zu erwarten. Innerhalb der Regressionsgleichung ist der varianzerklärende Anteil des pH-Wertes ( $\beta = 0.757$ ) etwa doppelt so groß wie der des  $Mn_{ox}$ - ( $\beta = 0.354$ ) und Ton-Gehalts ( $\beta = 0.374$ ).

#### Böden mit pH-Werten $< 6$ :

**Regression:**       **$K_F = 0,79 \text{ pH} + 0,49 \log Mn_{ox} + 0,94 \log \text{Ton} - 1,84$**       **(Gl. 8)**

Modellgüte:       $R^2_{adj.} = 0,70$

Probenanzahl:       $n=34$

$\beta$ -Koeffizient:       $pH = 0,757, Mn_{ox} = 0,354, \text{Ton} = 0,374$

mit

$K_F$  = Freundlich Koeffizient [-]  
pH = - Log  $H^+$  Konzentration [-]

$Mn_{ox}$  = Oxalatlöslicher Mangangehalt [ $g \text{ kg}^{-1}$ ]  
Ton = Tongehalt [Gew.-%]

Die Bedeutung von Eisenoxiden (Hsi & Langmuir, 1985; Waite et al., 1994; Payne et al., 1998) und Tonmineralen (Borovec, 1981; McKinley et al., 1995; Pabalan & Turner, 1996; Turner et al., 1996) für Uran-Sorptionsprozesse wurde intensiv untersucht. Die vorliegenden Ergebnisse bestätigen, dass die Uran-Sorption bzw. der  $K_F$ -Wert durch den Tongehalt im Boden (nur für Böden mit pH-Werten  $< 6$ ) beeinflusst wird. Das nachweislich hohe Sorptionsvermögen von Eisenoxiden kann anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht bestätigt werden. Auch der von Vandenhove et al. (2007b) beschriebene lineare Zusammenhang zwischen dem linearen Sorptionskoeffizient  $K_D$  und dem Gehalt an amorphen Eisenoxiden und der organischen Bodensubstanz kann nicht bestätigt werden. Dagegen kann ein eindeuti-

ger Effekt der Manganoxide nachgewiesen werden, wiederum nur bei Böden mit pH-Werten  $< 6$ . Ursache für die Einschränkung auf den pH-Bereich  $< 6$  könnte der deutlich niedrigere Ladungsnulldpunkt (LNP) der Manganoxide sein (z.B.  $\alpha\text{-MnO}_2 = \text{pH } 5$  (Gisi, 1997)), aufgrund dessen auch noch bei leicht sauren Bodenbedingungen die negativen Oberflächenladungen der Manganoxide überwiegen und das in diesem pH-Bereich dominierende  $\text{UO}_2^{2+}$  besser adsorbiert werden kann.

### 3.1.1.3 Effekt von $\text{CaCO}_3$ auf das Sorptionsverhalten von Uran

Abbildung 3-5 zeigt für acht ausgewählte Böden den Effekt unterschiedlicher  $\text{CaCO}_3$ -Konzentrationen auf die  $\text{U}_\text{H}$ -Konzentration im Boden. Dargestellt ist der Quotient aus  $\text{U}_\text{H}$ -Gehalt der jeweiligen  $\text{CaCO}_3$ -Konzentrationsstufe und  $\text{U}_\text{H}$ -Gehalt des Grundsubstrats. Es zeigt sich sehr deutlich, dass die Zugabe von Kalziumkarbonat eine erhebliche Uran-Mobilisierung bewirkt. Schon bei einer  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration von 0,1 % ist eine Erhöhung der  $\text{U}_\text{H}$ -Konzentration um den Faktor 4,8 – 15,7 zu beobachten. Mit zunehmender  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration nimmt der Mobilisierungsfaktor sukzessive zu, sodass bei 5 %  $\text{CaCO}_3$  die  $\text{U}_\text{H}$ -Konzentration etwa um das 5 – 40 fache ansteigt. Ausnahmen bilden der Boden 18001, bei dem eine Zugabe von 0,1 %  $\text{CaCO}_3$  sogar eine Verringerung der  $\text{U}_\text{H}$ -Konzentration bewirkt (Faktor 0,7) und Boden 04060, bei dem die Mobilisierung bei 0,25 %  $\text{CaCO}_3$  das 4,8-fache beträgt und eine weitere Erhöhung der  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration keine zusätzliche Uran-Mobilisierung bewirkt.

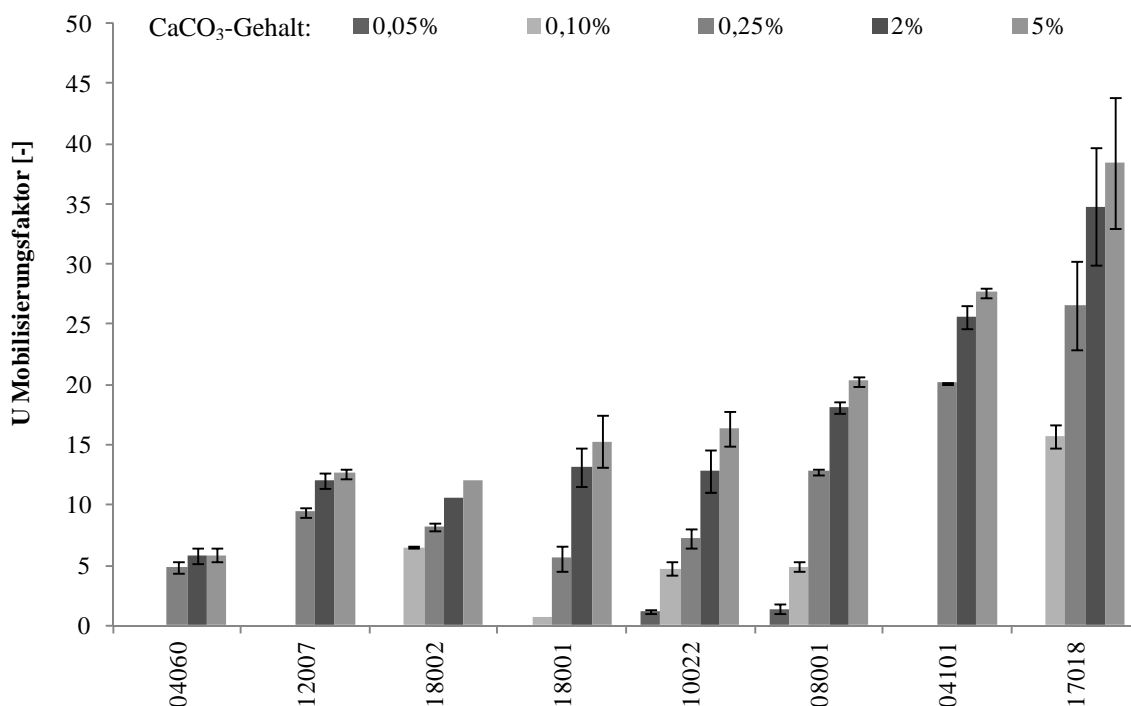


Abbildung 3-5: Durch unterschiedliche  $\text{CaCO}_3$ -Konzentrationen verursachte Mobilisierung als Faktor des  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  extrahierbaren Urans ( $U_H$ ) bei unterschiedlichen  $\text{CaCO}_3$ -Konzentrationen (0,05 – 5%) in Relation zum jeweiligen Grundsubstrat ohne Zugabe von  $\text{CaCO}_3$ .

Abbildung 3-6 zeigt am Beispiel zweier Böden (18001, 18002) den typischen Verlauf von Freundlich Sorptionsisothermen bei unterschiedlichen  $\text{CaCO}_3$ -Konzentrationen. Auf beiden Substraten konnten mit zunehmender  $\text{CaCO}_3$ -Zugabe deutlich höhere Lösungskonzentrationen festgestellt werden, sodass sich die Sorptionsisothermen stark nach rechts verschieben und die korrespondierenden  $K_F$ -Werte kleiner werden (Tabelle 3-2). Die Gleichgewichtsverschiebung ist in beiden Substrate unterschiedlich stark ausgeprägt. Während bei dem Boden 18001 eine stufenweise Rechtsverschiebung der Sorptionsisotherme zu beobachten ist, findet beim Boden 18002 eine sprunghafte Rechtsverschiebung statt. Der Ausgangs- $K_F$ -Wert von Boden 18001 liegt bei 2,7, bei einem pH-Wert von pH 4,6. Mit Zugabe von 0,1 %  $\text{CaCO}_3$  erhöht sich der pH-Wert auf pH 5,7 und der  $K_F$ -Wert erhöht sich auf 2,9 (Linksverschiebung der Isotherme), die Uran-Konzentration in der Lösungsphase nimmt also ab. Die in diesem pH-Bereich dominierenden  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ionen werden durch eine Erhöhung der negativen Oberflächenladungen im Boden (variablen Ladungsträger - Erhöhung der Kationenaustauschkapazität) stärker adsorbiert. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den zuvor beschriebenen Ergebnissen sowie mit Literaturangaben (US-EPA, 1999; Vandenhove et al., 2007b). Bei  $\text{CaCO}_3$ -Konzentrationen von 0,25 % (pH 5,9), 2 % (pH 6,1) und 5 % (pH 6,1) sind die pH-Werte der Böden in einem Bereich, in dem Uran negativ geladene Komplexverbindungen mit Karbonat-Ionen eingehen kann. Diese Verbindungen werden deutlich schlechter vom Boden adsorbiert

(Zheng et al., 2003; Dong et al., 2005), sodass die  $K_F$ -Werte mit zunehmender  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration kleiner werden (Rechtsverschiebung der Isotherme). Aufgrund des deutlich höheren pH-Werts des Bodens 18002 können bereits bei einer  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration von 0,1 % Uranyl-Karbonat-Komplexe gebildet werden, sodass sich die Sorptionsisotherme sprunghaft nach rechts verschiebt und der  $K_F$ -Wert von 3,1 auf 1,8 abnimmt. Im Gegensatz zum Boden 18001 hat hier eine weitere Erhöhung der  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration bis auf 5 % so gut wie keine Auswirkungen, der  $K_F$ -Wert bleibt praktisch konstant.

Tabelle 3-2: Der Einfluss unterschiedlicher  $\text{CaCO}_3$ -Konzentrationen auf den Freundlich Koeffizient ( $K_F$ ) und den pH-Wert zweier Böden (18001/18002).

Boden	0 % $\text{CaCO}_3$		0,1 % $\text{CaCO}_3$		0,25 % $\text{CaCO}_3$		2 % $\text{CaCO}_3$		5 % $\text{CaCO}_3$	
	$K_F$	pH	$K_F$	pH	$K_F$	pH	$K_F$	pH	$K_F$	pH
18001	2,72	4,70	2,90	5,66	1,86	5,94	1,64	6,07	1,18	6,12
18002	3,11	6,60	1,80	6,89	1,79	6,95	1,73	7,00	1,73	7,04

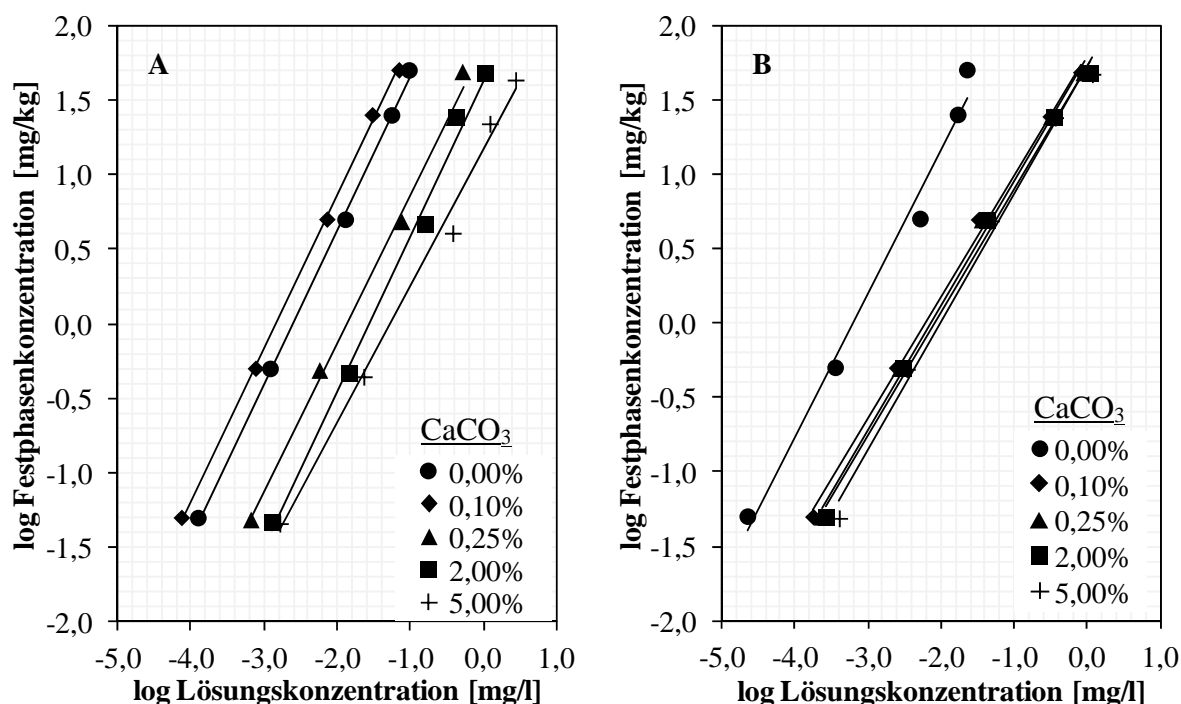


Abbildung 3-6: Der Einfluss unterschiedlicher  $\text{CaCO}_3$ -Konzentrationen (0 – 5%) auf den Verlauf von Freundlich Sorptionsisothermen bei Boden 18001 (A) und Boden 18002 (B).

In Tabelle 3-3 sind alle  $K_F$ -Werte sowie die korrespondierenden pH-Werte des Nebenexperiments zusammengefasst. Die  $K_F$ -Werte aller Versuchsböden nehmen mit zunehmender  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration deutlich ab. Bei einer  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration von 5% liegen die  $K_F$ -Werte bis zu zwei Größenordnungen unter denen der Grundsubstrate. Die relativ große Spannbreite der  $K_F$ -Werte der Grundsubstrate (2,6 – 3,6) wird durch den Effekt der  $\text{CaCO}_3$ -

Gabe überdeckt. Ab einer  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration von 0,25 % variieren alle  $K_F$ -Werte in einem Wertebereich von 1,5 – 2,0 bei pH-Werten  $\geq 6$ . Die Erhöhung der  $\text{CaCO}_3$ -Konzentrationen auf 2 % und 5 % hat anschließend nur eine geringfügige  $K_F$ -Änderung zur Folge (mit Ausnahme von Boden 18001). Offensichtlich stellt ein  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt von 0,25 % eine Grenzkonzentration dar, in der maximale Effekte auf die Uran-Sorption/Speziierung wirken. Gleichzeitig wird aber auch deutlich, dass der Effekt des Kalziumkarbonats nicht isoliert zu bewerten, sondern stets rückgekoppelt mit den jeweiligen pH-Bedingungen ist. Prinzipiell stehen diese Ergebnisse im Widerspruch zu der gezeigten  $\text{U}_H$ -Mobilisierung. Dort wurde bei einer Erhöhung auf bis zu 5 %  $\text{CaCO}_3$  sukzessive mehr Uran freigesetzt.

Bei niedrigen  $\text{CaCO}_3$ -Konzentrationen verhalten sich die untersuchten Böden unterschiedlich. In zwei Substraten (10022, 18001) kann bei der jeweils geringsten  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration (0,05 % bzw. 0,1 %) eine Erhöhung des  $K_F$ -Wertes beobachtet werden (Tabelle 3-3). Diese Erhöhung lässt sich nach Abbildung 3-4 gut über die pH-Änderung erklären. In beiden Böden steigt der pH-Wert von pH 4,7 auf pH 5,7 (18001) bzw. von pH 5,2 auf pH 5,8 (10022). Die Böden sind somit in dem pH-Bereich, in dem bei zunehmendem pH-Wert höhere  $K_F$ -Werte zu erwarten sind (Waite et al., 1994; Payne et al., 1998; Barnett et al., 2002; Vandenhove et al., 2007b). Dagegen ist bei der 0,05 %-Variante von Boden 08001 trotz einer pH-Erhöhung von pH 4,7 auf pH 5,4 ein annähernd konstanter  $K_F$ -Wert zu beobachten (Tabelle 3-3). Bei der 0,25 %-Variante des Bodens 10022 sinkt der  $K_F$ -Wert sogar um mehr als eine Größenordnung von 3,5 auf 2,4, trotz einer nur minimalen pH-Erhöhung von pH 5,8 auf pH 5,9. An diesen Beispielen wird erneut ersichtlich, dass das Sorptionsverhalten von Uran in einem Bereich von  $\text{pH } 5,5 \pm 0,5$  sehr variabel ist und aufgrund der vielen möglichen Komplexierungsreaktionen in diesem pH-Bereich nicht alleine durch pH-Änderungen erklärt werden kann.

**Tabelle 3-3: Freundlich Sorptionskoeffizienten ( $K_F$ ) und korrespondierende pH-Werte der acht Versuchsböden aus Fragestellung (B) bei unterschiedlichen  $\text{CaCO}_3$ -Konzentrationen (0 - 5 %).**

ID	0 % CaCO <sub>3</sub>		0,05 % CaCO <sub>3</sub>		0,1 % CaCO <sub>3</sub>		0,25 % CaCO <sub>3</sub>		2 % CaCO <sub>3</sub>		5 % CaCO <sub>3</sub>	
	$K_F$	pH	$K_F$	pH	$K_F$	pH	$K_F$	pH	$K_F$	pH	$K_F$	pH
<b>18001</b>	2,72	4,70	-	-	2,90	5,66	1,86	5,94	1,64	6,07	1,18	6,12
<b>18002</b>	3,11	6,60	-	-	1,80	6,89	1,79	6,95	1,73	7,00	1,73	7,04
<b>08001</b>	2,90	4,68	2,85	5,38	2,15	5,70	1,51	6,10	1,32	6,36	1,30	6,34
<b>04101</b>	3,18	5,90	-	-	-	-	1,69	5,99	1,58	6,37	1,57	6,41
<b>04060</b>	3,21	6,90	-	-	-	-	1,88	6,97	1,77	6,98	1,76	7,07
<b>10022</b>	2,80	5,21	3,50	5,76	2,38	5,89	1,93	6,06	1,65	6,33	1,56	6,40
<b>17018</b>	3,56	5,67	-	-	2,85	5,92	1,81	6,20	1,70	6,49	1,67	6,59
<b>12007</b>	3,24	5,67	-	-	-	-	1,98	6,40	1,84	6,52	1,84	6,59

### 3.1.2 Gefäßversuche zur Uran-Aufnahme

Die Uran-Konzentrationen und –Entzüge der oberirdischen Pflanzenteile und Wurzeln wurden mittels ANOVA und Post-Hoc-Test auf signifikante Unterschiede getestet. Auf eine Darstellung der Signifikanzen wurde innerhalb der Grafiken verzichtet, da Unterschiede i.d.R. auch visuell gut interpretierbar waren bzw. aufgrund der paarweisen Vergleichsstruktur (Effekt des Bodensubstrats, des TSP-Düngers und der  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration im Boden) nicht übersichtlich dargestellt werden konnten. Auf signifikante Unterschiede, die für alle Ergebnisse als Kreuztabelle im Anhang (Tabelle A2 – A4) dargestellt sind, wird innerhalb des Textes eingegangen.

#### 3.1.2.1 Chemisch-physikalische Bodeneigenschaften

Abbildung 3-7 zeigt die  $U_{\text{tot}}$ - und  $P_{\text{tot}}$ -Konzentrationen der Versuchsböden bei unterschiedlichen TSP-Applikationsraten. Der mittlere  $P_{\text{tot}}$ -Gehalt des lehmigen Grundsubstrats ( $\text{TSP}_0$ ) ist mit  $0,61 \text{ g kg}^{-1}$  etwa doppelt so hoch wie der  $P_{\text{tot}}$ -Gehalt des sandigen Grundsubstrats mit  $0,35 \text{ g kg}^{-1}$ . Hinsichtlich ihres  $U_{\text{tot}}$ -Gehalts weisen beide Böden größere Unterschiede auf. Diese sind im Lehm Boden mit  $1,0 \mu\text{g kg}^{-1}$  etwa 4-fach höher als im Sandboden mit  $0,26 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Weiterhin zeigt sich sehr deutlich, dass die mit der TSP-Gabe einhergehenden, steigenden  $P_{\text{tot}}$ -Gehalte gleichzeitig zu einer Erhöhung der  $U_{\text{tot}}$ -Konzentrationen führen. Der mittlere düngerbürtige Uran-Eintrag beträgt im Sandboden  $41,5 \mu\text{g U kg}^{-1}$  ( $\text{TSP}_{50}$ ) bzw.  $119,4 \mu\text{g U kg}^{-1}$  ( $\text{TSP}_{150}$ ) und im Lehm Boden  $55,8 \mu\text{g U kg}^{-1}$  ( $\text{TSP}_{50}$ ) bzw.  $115,7 \mu\text{g U kg}^{-1}$  ( $\text{TSP}_{150}$ ) und weicht somit nur geringfügig von den rechnerisch zu erwartenden Einträgen ab. Berücksichtigt man bei der Bewertung des Uran-Eintrags die jeweiligen Hintergrundgehalte der Grundsubstrate, zeigt sich beim Sandboden bei der  $\text{TSP}_{150}$ -Variante eine 46 % ige Konzentrationserhöhung, während im Lehm Boden der Uran-Gehalt lediglich um 12 % ansteigt.



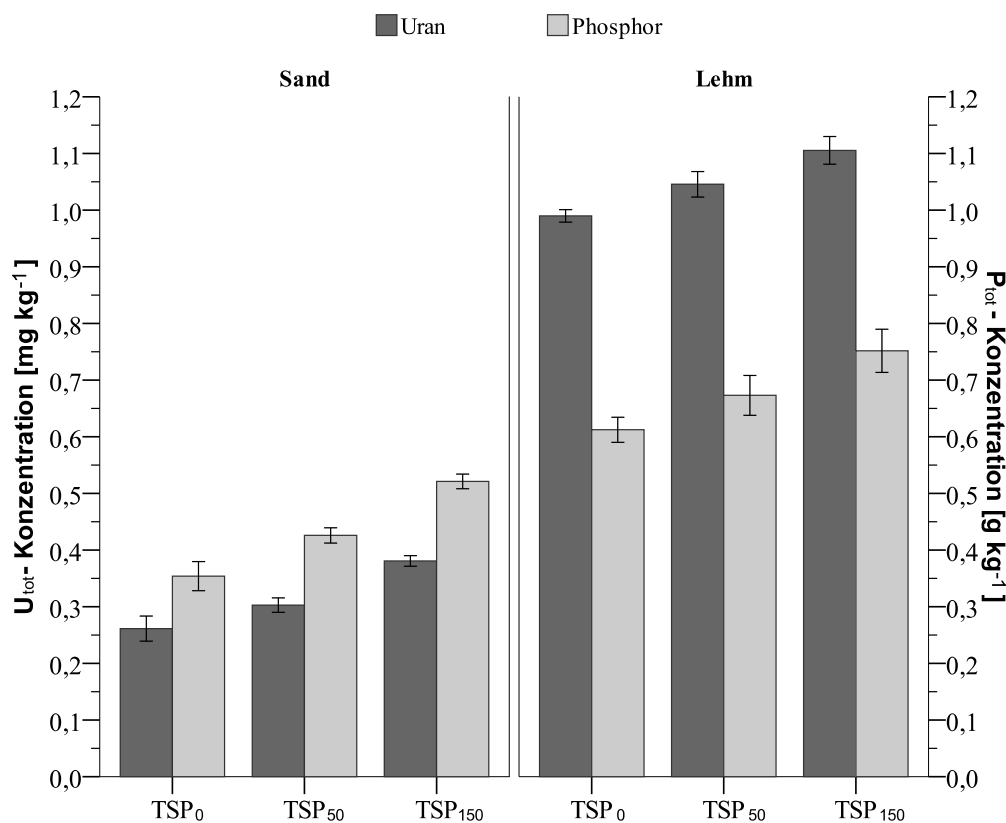


Abbildung 3-7: Mittelwerte ( $n=4$ ) und Standardabweichungen (Fehlerbalken) der  $U_{\text{tot}}$ - und  $P_{\text{tot}}$ -Konzentrationen beider Bodensubstrate (Sand, Lehm) bei unterschiedlichen TSP-Applikationsraten (TSP<sub>0</sub>, TSP<sub>50</sub>, TSP<sub>150</sub>).

Abbildung 3-8 stellt die Effekte der Versuchsvariationen auf die pH-Werte der Bodensubstrate dar. Der Lehmboden liegt mit einem pH-Wert von 6,8 in einem neutral bis leicht sauren pH-Bereich. Der Sandboden zeigt mit einem pH-Wert von 4,9 dagegen deutliche Versauerungsanzeichen. Mit Zugabe von  $\text{CaCO}_3$  steigen die pH-Werte beider Substrate systematisch an. Aufgrund des niedrigeren pH-Milieus ist der Effekt der  $\text{CaCO}_3$ -Gabe im Sandboden wesentlich stärker als im Lehmboden. Der pH-Wert des sandigen Grundsubstrates steigt von 4,9 über 5,7 (0,1 %) und 6,0 (0,25 %) auf 6,4 (2 %), während in dem lehmigen Substrat lediglich eine pH-Wert-Anhebung von 6,8 über 6,9 (0,1 %) auf 7,1 (2 %) zu beobachten ist.

Die TSP-Düngung wirkt dagegen auf beiden Substraten leicht versauernd, sodass sich innerhalb gleicher  $\text{CaCO}_3$ -Konzentrationsstufen die pH-Werte um etwa 0,1 – 0,3 pH-Einheiten verringern. Die versauernde Wirkung des TSP-Düngers basiert hier auf dem zusätzlichen Säureeintrag durch die ortho-Phosphorsäure des Triple Superphosphats. Insgesamt zeigt sich, dass sich durch die Variation der  $\text{CaCO}_3$ - und TSP-Konzentrationen jeweils individuelle pH-Bedingungen einstellen, die wiederum einen Einfluss auf die Uran-Verfügbarkeit im Boden haben können.

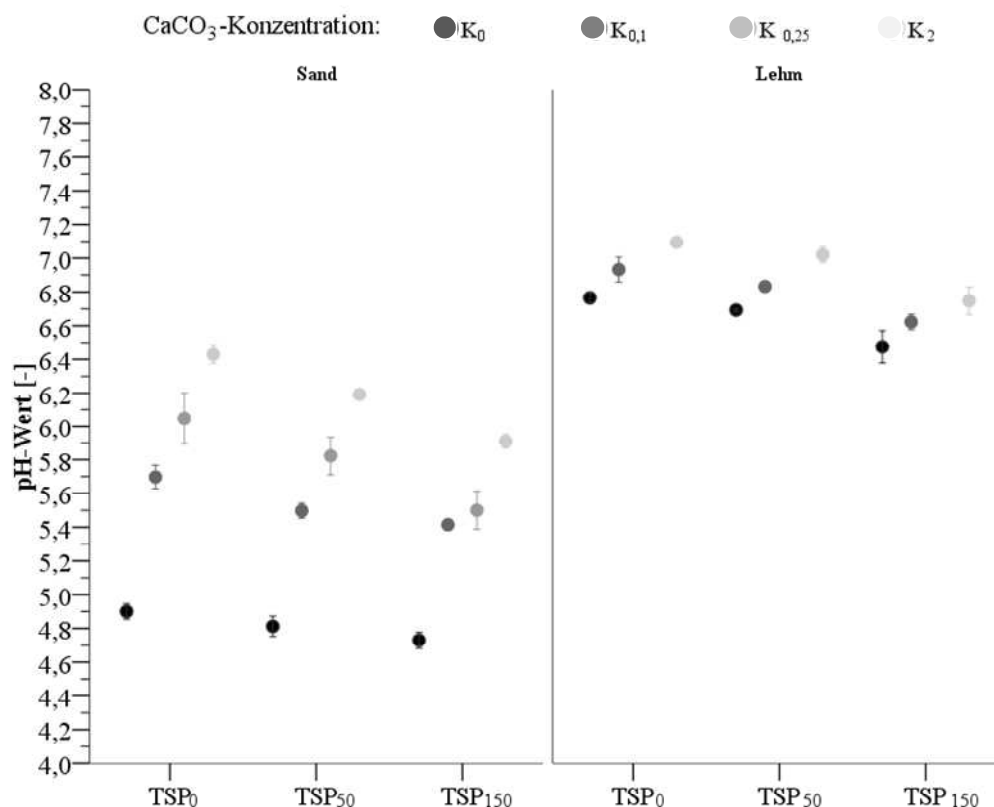


Abbildung 3-8: Mittlere pH-Werte und Standardabweichungen (n=4) der Bodensubstrate (Sand, Lehm) in Abhängigkeit von TSP-Applikation (TSP<sub>0</sub>, TSP<sub>50</sub>, TSP<sub>150</sub>) und CaCO<sub>3</sub>-Konzentration (K<sub>0</sub>, K<sub>0,1</sub>, K<sub>0,25</sub>, K<sub>2</sub>).

Abbildung 3-9 zeigt den Effekt der CaCO<sub>3</sub>-Konzentration im Boden und der TSP-Düngung auf den mit 0,01 M Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-extrahierbaren Uran-Gehalt (U<sub>CN</sub>) des Sand- und Lehmbodens. Prinzipiell liegen die U<sub>CN</sub>-Konzentrationen beider Grundsubstrate mit 0,34 µg kg<sup>-1</sup> (Sandboden) bzw. 0,16 µg kg<sup>-1</sup> (Lehmboden) im Bereich des Median (0,23 µg kg<sup>-1</sup>) des Probenkollektivs der Sorptionsexperimente (3.1.1.1). Die Zugabe von Kalziumkarbonat und TSP-Dünger bewirken zum Teil deutlich unterschiedliche Effekte auf die U<sub>CN</sub>-Gehalte der Substrate. Im Sandboden ist bei niedrigen CaCO<sub>3</sub>-Konzentrationen (K<sub>0,1</sub> und K<sub>0,25</sub>) eine leichte Verringerung des U<sub>CN</sub>-Gehalts zu beobachten, während im Lehmboden bereits eine CaCO<sub>3</sub>-Konzentration von 0,1 % eine deutliche Erhöhung des U<sub>CN</sub>-Gehalts bewirkt. Durch Anheben der CaCO<sub>3</sub>-Konzentration auf 2 % erhöht sich der U<sub>CN</sub>-Gehalt beider Grundsubstrate auf 4,1 µg kg<sup>-1</sup> (Sandboden) bzw. 5,4 µg kg<sup>-1</sup> (Lehmboden), was einem 12- bzw. 32-fachen Konzentrationsanstieg entspricht.

Die Uran-Mobilisierung nach CaCO<sub>3</sub>-Gabe ist vermutlich auf die Bildung stabiler Uranyl-Karbonat-Komplexe zurückzuführen, welche die Uran-Löslichkeit stark erhöhen bzw. die Uran-Sorption herabsetzen (Waite et al., 1994; Duff & Amrhein, 1996). Zudem werden durch

die eingetragenen  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen adsorbierte  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ionen von den Bodenaustauschern verdrängt und in Lösung gebracht (Schroetter et al., 2005). Mit der  $\text{CaCO}_3$ -Gabe geht zudem eine deutliche pH-Änderung einher. Die pH-Bedingungen wiederum bestimmen maßgeblich die Uran-Speziierung in der Bodenlösung sowie das Sorptionsvermögen der Bodenaustauscher und beeinflussen so das Uran-Sorptionsgleichgewicht.

Die Zugabe des TSP-Düngers wirkt sich gegensätzlich auf die  $U_{\text{CN}}$ -Gehalte beider Substrate aus. Im Sandboden ist bei allen  $\text{CaCO}_3$ -Varianten eine deutliche Erhöhung der  $U_{\text{CN}}$ -Konzentration mit zunehmender TSP-Düngung zu beobachten, während im Lehm Boden die Düngung bei beiden  $\text{CaCO}_3$ -Varianten ( $K_{0,1}$  und  $K_2$ ) zu niedrigeren  $U_{\text{CN}}$ -Konzentrationen führt. Prinzipiell hat die TSP-Gabe zwei Effekte: Es wird sowohl Uran als auch Phosphor in das System eingetragen. Beide Faktoren haben Einfluss auf die späteren Uran-Lösungskonzentrationen. Ohne zusätzlichen Phosphor-Eintrag würde der Verbleib des eingetragenen Urans hauptsächlich von den Sorptionseigenschaften des Bodens sowie den chemisch-physikalischen Randbedingungen bestimmt werden. Da der Sandboden ( $K_{\text{F}}$ : 2,7) ein niedrigeres Uran-Sorptionsvermögen als der Lehm Boden ( $K_{\text{F}}$ -Wert: 3,1) aufweist, wäre hier entsprechend mit einer stärkeren Erhöhung der Uran-Lösungskonzentration zu rechnen. Verschiedene Studien konnten jedoch zeigen, dass die Anwesenheit von Phosphor erheblichen Einfluss auf die Verfügbarkeit/Sorption von Uran nehmen kann. Hohe Phosphorkonzentrationen können eine Ausfällung schwerlöslicher Uranyl-Phosphate verursachen (Ebbs et al., 1998; Giammar, 2001; Schroetter et al., 2005) oder die Adsorption von Uran, unter Bildung ternärer Oberflächenkomplexe bei einer Beteiligung von  $\text{UO}_2^{2+}$  und  $\text{PO}_4^{3-}$ , herabsetzen (Payne et al., 1998). Vandenhove et al. (2007b) stellten bei zwei Böden mit pH-Werten von pH 6,1 und pH 6,9 sowie hohen Phosphor-Gehalten ebenfalls verringerte Uran-Lösungskonzentrationen fest. Ruyikiri et al. (2006) konnten zeigen, dass mit zunehmender Phosphor-Düngung (0 – 500 mg P  $\text{Kg}^{-1}$  als  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) die wasserlöslichen und Ammoniumacetat-extrahierbaren Uran-Konzentrationen im Boden signifikant abnehmen. Auch Schroetter et al. (2005) konnten deutlich niedrigere Uran-Lösungskonzentrationen mit steigenden Phosphorkonzentrationen im Boden feststellen. Alle Autoren schlossen auf die Ausfällung von Uranyl-Phosphat-Komplexen bzw. ein Verminderung der Uran-Sorption durch Bildung ternärer Oberflächenkomplexe.

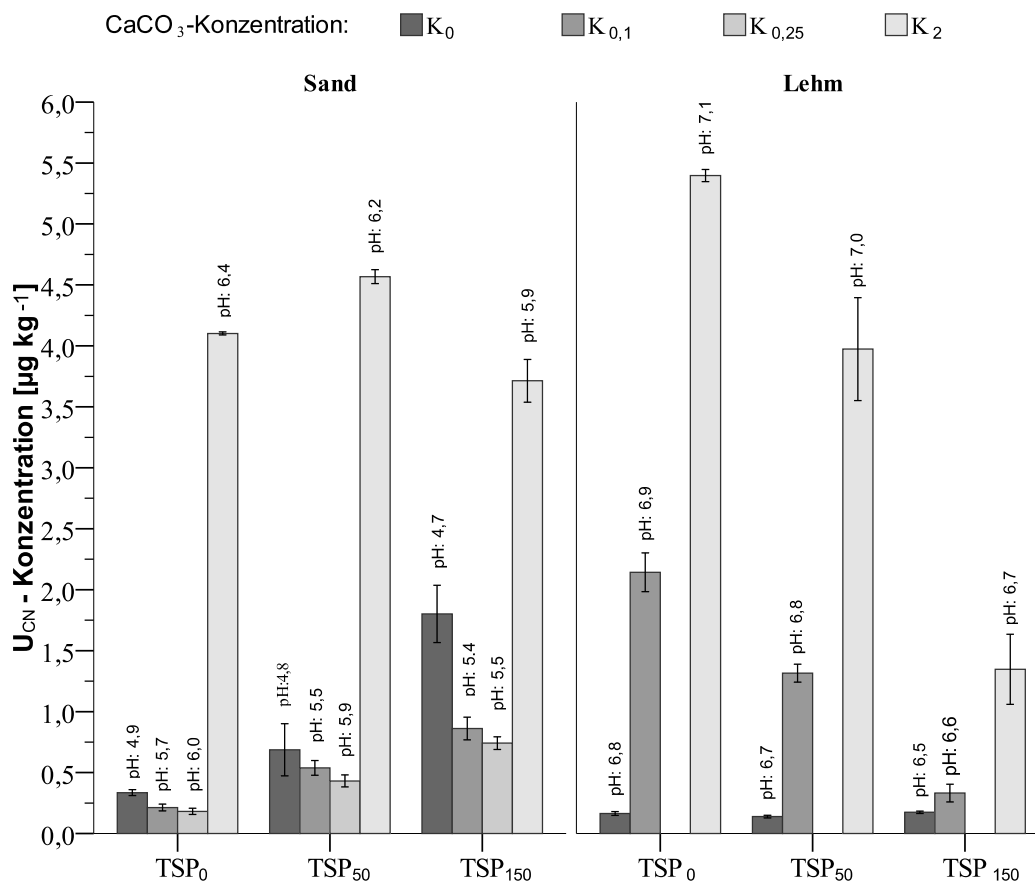


Abbildung 3-9: Mittelwerte und Standardabweichungen der U<sub>CN</sub>-Konzentrationen in Abhängigkeit von Substrat (Sand, Lehm), CaCO<sub>3</sub>-Konzentration (K<sub>0</sub>, K<sub>0,1</sub>, K<sub>0,25</sub>, K<sub>2</sub>) und TSP-Applikation (TSP<sub>0</sub>, TSP<sub>50</sub>, TSP<sub>150</sub>) mit den jeweiligen pH-Werten.

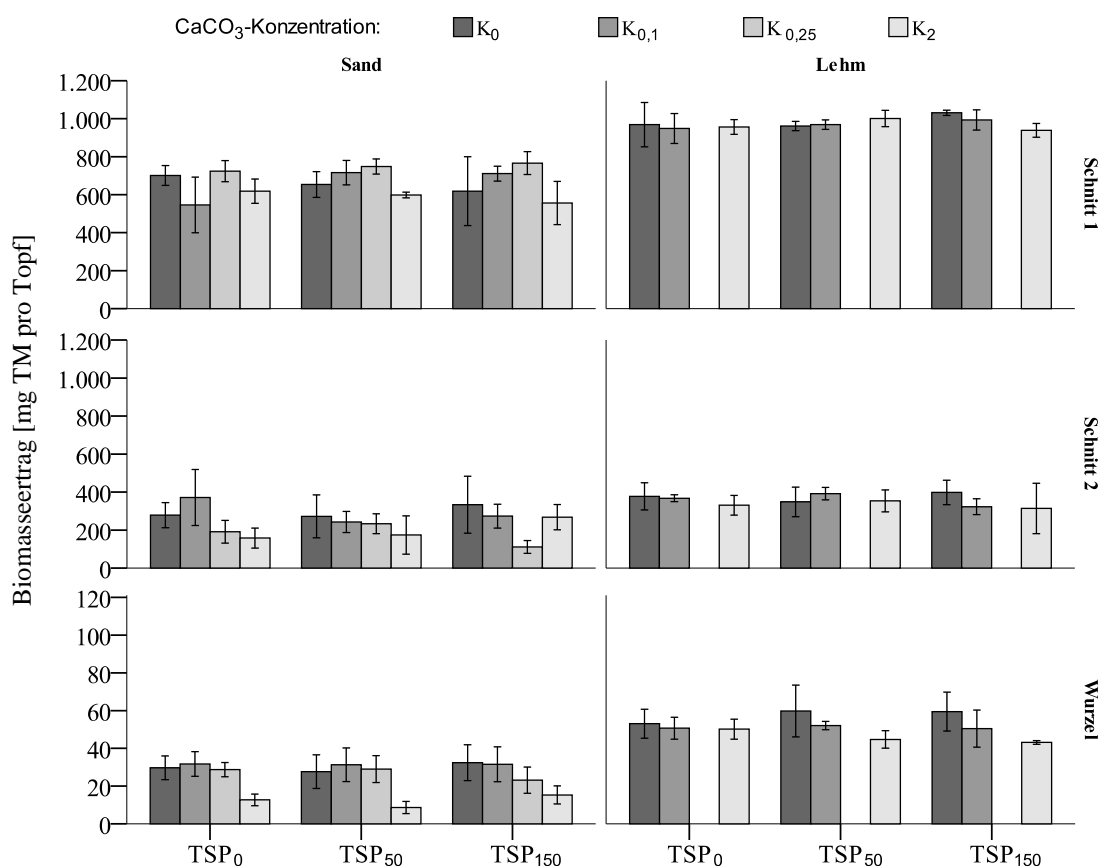
### 3.1.2.2 Uran-Aufnahme durch Weidelgras

Im folgenden Kapitel werden zunächst die Ergebnisse der Pflanzenbiomasseerträge (3.1.2.2.1) sowie die Uran-Konzentrationen (3.1.2.2.2) und -Entzüge (3.1.2.2.3) jeweils der oberirdischen Pflanzenteile (Schnitt 1 und Schnitt 2) und Pflanzenwurzeln getrennt präsentiert. In Abschnitt 3.1.2.2.4 erfolgt eine ganzheitliche Bewertung der Effekte aller Versuchsvariationen auf die Uran-Aufnahme durch Weidelgras.

#### 3.1.2.2.1 Biomasseertrag

Abbildung 3-10 stellt die mittleren Biomasseerträge der oberirdischen Pflanzenteile (Schnitt 1 und Schnitt 2) und der Pflanzenwurzeln dar. Auf dem Sandboden wurden im ersten Schnitt mittlere Erträge zwischen 546 – 766 mg TM pro Topf erzielt. Die Erträge des ersten Schnitts auf dem Lehmboden sind mit 938 – 1031 mg TM deutlich höher. Auf beiden Substraten reduziert sich der Biomasseertrag in der zweiten Wachstumsperiode deutlich. Die mittleren Erträge von Schnitt 2 liegen auf dem sandigen Boden zwischen 111 – 273 mg TM und auf dem Lehmboden zwischen 314 – 391 mg TM. Man erkennt, dass insgesamt auf dem lehmigen

Substrat deutlich höhere Erträge erzielt wurden als auf dem Sandboden. Gleichzeitig ist die Variabilität der Stichproben auf dem Lehm Boden wesentlich geringer ist als auf dem sandigen Substrat. Die Zugabe von Kalziumkarbonat bzw. Triple Superphosphat verursacht auf beiden Substraten keine systematischen Änderungen in der Biomassebildung der oberirdischen Pflanzenteile. Die Erträge der Pflanzenwurzeln sind deutlich geringer als die Erträge der oberirdischen Pflanzenteile. Auf dem Sandboden (ohne  $K_2$ -Variante) wurden 23 – 32 mg TM Wurzelmasse gebildet, auf dem Lehm Boden betrug die Wurzelmasse zwischen 43 – 60 mg TM. Die  $K_2$ -Variante des Sandbodens zeigt bei allen TSP-Varianten ein deutlich vermindertes Wurzelwachstum, sodass hier nur zwischen 8,6 – 15,3 mg TM Wurzelmasse gebildet wurde. Bei allen  $K_2$ -Varianten des Sandbodens wurden weiße Ausfällungsprodukte an den Wurzeloberflächen festgestellt. Dabei ist unklar, um welche Ausfällungsprodukte es sich handelte und ob diese in Zusammenhang mit der verminderten Wurzelbildung stehen. Die geringere Wurzelmassebildung wirkt sich jedoch nicht auf die mittlere Biomassebildung der oberirdischen Pflanzenteile aus, da diese im Mittel keine deutliche Ertragsminderung verzeichnet.



**Abbildung 3-10:** Trockenmasseertrag der oberirdischen Pflanzenteile (Schnitt 1 und Schnitt 2) und der Pflanzenwurzeln. Dargestellt sind Mittelwert (n=4) und Standardabweichung in Abhängigkeit von Bodensubstrat (Sand, Lehm), CaCO<sub>3</sub>-Konzentration (K<sub>0</sub>, K<sub>0,1</sub>, K<sub>0,25</sub>, K<sub>2</sub>) und TSP-Applikation (TSP<sub>0</sub>, TSP<sub>50</sub>, TSP<sub>150</sub>).

### 3.1.2.2.2 Uran-Konzentrationen der Biomasse

Abbildung 3-11 zeigt die mittleren Uran-Konzentrationen der oberirdischen Pflanzenteile (*Schnitt 1* und *Schnitt 2*) in Abhängigkeit von Bodensubstrat, TSP-Applikationsrate und  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration. Generell konnten in den oberirdischen Pflanzenteilen mittlere Uran-Gehalte zwischen  $0,76 - 19,5 \mu\text{g kg}^{-1}$  im ersten Schnitt und zwischen  $1,66 - 12,3 \mu\text{g kg}^{-1}$  im zweiten Schnitt nachgewiesen werden. Bei den Varianten *Schnitt 1 – Sand – TSP<sub>150</sub> – K<sub>2</sub>* und *Schnitt 1 – Lehm – TSP<sub>50</sub> – K<sub>2</sub>* können jeweils 2 Wertepaare mit sehr geringen ( $1,3 / 1,8 \mu\text{g kg}^{-1}$  bzw.  $3,9 / 4,2 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) und sehr hohen ( $10,6 / 16,2 \mu\text{g kg}^{-1}$  bzw.  $29,7 / 40,0 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) Uran-Konzentrationen festgestellt werden. Aufgrund der großen Spannweite der Wertepaare steigen entsprechend die Standardabweichungen der Mittelwerte deutlich an und die Repräsentativität der Mittelwerte nimmt ab. Im zweiten Schnitt steigt die Variabilität der Stichproben nochmals an, sodass hier Standardabweichungen i.d.R. im Bereich  $< 1,5 - 5$  liegt.

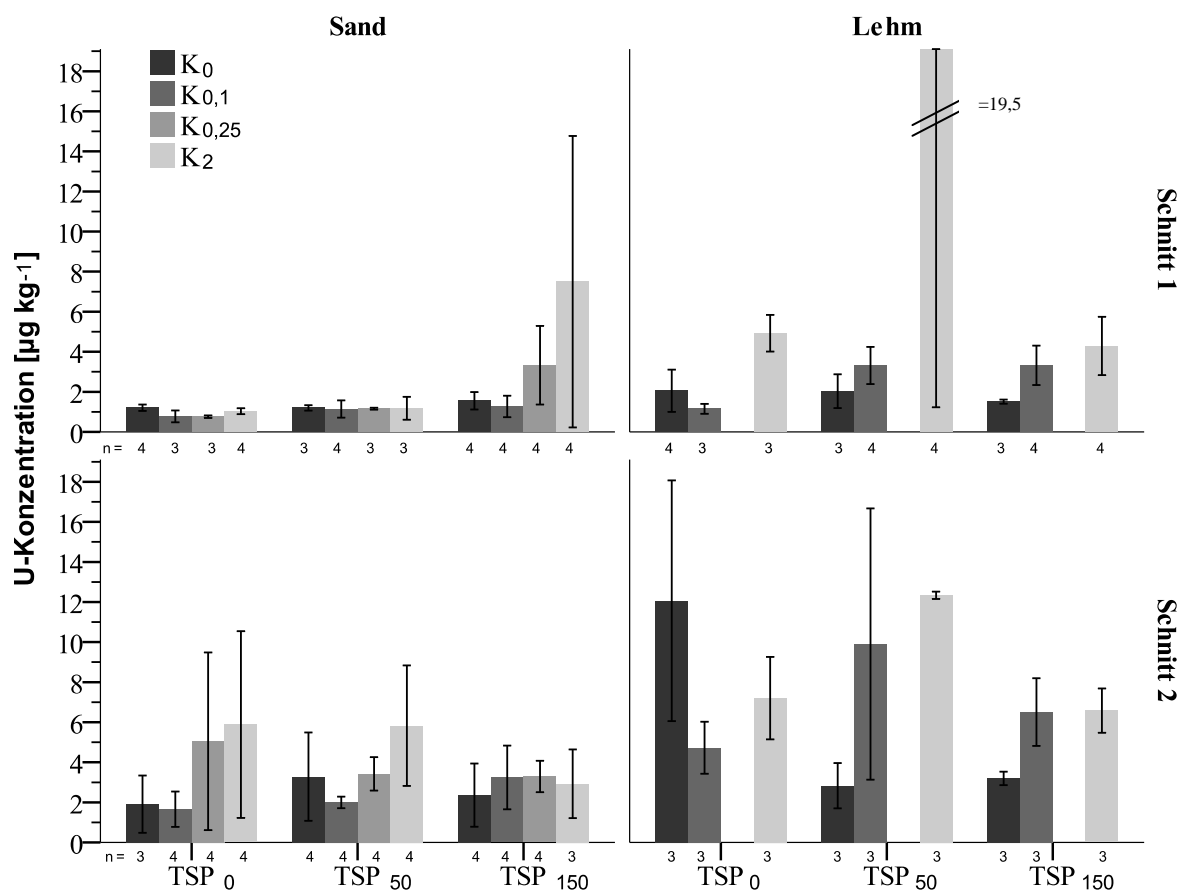


Abbildung 3-11: Mittlere U-Konzentrationen und Standardabweichungen der oberirdischen Pflanzenteile (Schnitt 1 und Schnitt 2) in Abhängigkeit von Bodensubstrat (Sand, Lehm), TSP-Dünger-Applikation (TSP<sub>0</sub>, TSP<sub>50</sub>, TSP<sub>150</sub>) und  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration ( $\text{K}_0$ ,  $\text{K}_{0,1}$ ,  $\text{K}_{0,25}$ ,  $\text{K}_2$ ).

Trotz der hohen Streuung der Messwerte lässt sich erkennen, dass die mittleren Uran-Gehalte des zweiten Schnitts höher sind als die Uran-Gehalte des ersten Schnitts. Weiterhin können

sowohl bei dem ersten als auch bei dem zweiten Schnitt auf dem Lehm Boden tendenziell leicht höhere Uran-Gehalte festgestellt werden als auf dem Sandboden. Aufgrund der sehr hohen Varianzen sind die Unterschiede allerdings statistisch nicht signifikant.

Es sind keine signifikanten Effekte der TSP-Gabe auf die Uran-Konzentrationen der oberirdischen Pflanzenteile zu erkennen. Lediglich bei Variante *Schnitt 1 – Sand – TSP<sub>50</sub> – K<sub>0,25</sub>* steigt die Uran-Konzentration im Vergleich zur Kontrollvariante signifikant an. Die Zunahme bewegt sich jedoch in einer Größenordnung von ca.  $0,1 \mu\text{g kg}^{-1}$  und besitzt entsprechend nur eine geringe inhaltliche Relevanz. Der mittlere Konzentrationsanstieg der Varianten *Schnitt 1 – Sand – TSP<sub>150</sub> – K<sub>0,25</sub>* und *Schnitt 1 – Sand – TSP<sub>150</sub> – K<sub>2</sub>* ist aufgrund der sehr hohen Wiederholungsvarianz statistisch nicht signifikant. Bei beiden Varianten sind jeweils zwei Pflanzen mit ungewöhnlich hohen Uran-Konzentrationen enthalten, die das 10 – 20 – fache der durchschnittlichen Uran-Gehalte aller Pflanzen erreichten. Obwohl hier systematische Effekte der Versuchsvariation generell nicht ausgeschlossen werden können, scheinen die hohen Werte vermutlich eher durch individuelle Bedingungen (z.B. Inhomogenität im Boden, pflanzenphysiologische Aspekte) verursacht worden zu sein. Im zweiten Schnitt lässt sich ebenfalls auf dem Sandboden eine leichte Zunahme der mittleren Uran-Gehalte mit zunehmender TSP-Gabe erkennen, die jedoch aufgrund der hohen Variabilität der Stichproben ebenfalls statistisch nicht belegt werden kann.

Die Zugabe von Kalziumkarbonat verursacht auf dem Lehm Boden, vor allem im ersten Schnitt, eine leichte Zunahme der Uran-Konzentration der oberirdischen Pflanzenteile, während auf dem Sandboden keine Effekte zu beobachten sind. Aufgrund der relativ hohen Streuung der Messwerte sind die Effekte allerdings auch hier, mit Ausnahme des Vergleichs *Schnitt 1 – Lehm – TSP<sub>50</sub> – K<sub>0</sub>* und *Schnitt 1 – Lehm – TSP<sub>50</sub> – K<sub>2</sub>*, nicht signifikant. Dennoch scheint auf dem Lehm Boden die  $\text{CaCO}_3$ -Gabe tendenziell die Uran-Aufnahme zu erhöhen, sodass sich im Mittel die Uran-Konzentration in den oberirdischen Pflanzenteilen im Vergleich zur Kontrollvariante etwa verdoppelt. Dieser Trend ist sowohl im ersten als auch im zweiten Schnitt (mit Ausnahme der  $\text{TSP}_0$ -Variante) zu beobachten und deutet somit, trotz fehlender statistischer Signifikanz, reale Effekte an.

Zusammenfassend kann für die oberirdischen Pflanzenteile festgehalten werden: Die Uran-Konzentrationen sind generell auf einem sehr niedrigen Niveau. Dabei schwanken die Uran-Gehalte zum Teil sehr stark und können bei einzelnen Pflanzenindividuen Konzentrationen von bis zu  $20 \mu\text{g kg}^{-1}$  und mehr erreichen, liegen in der Regel aber in einem Wertebereich  $\leq$

$6 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Die Versuchsvariationen (Bodensubstrate,  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration im Boden und TSP-Applikationsrate) verursachen, mit wenigen Ausnahmen, keine signifikanten Effekte.

Abbildung 3-12 zeigt die mittleren Uran-Konzentrationen der Pflanzenwurzeln in Abhängigkeit von Bodensubstrat, TSP-Applikationsrate und  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration. Im Vergleich zu den oberirdischen Pflanzenteilen sind die Uran-Konzentrationen der Wurzeln um ein Vielfaches höher. Der mittlere Uran-Gehalt in den Wurzeln liegt auf den Grundsubstraten bei  $283 \mu\text{g kg}^{-1}$  (Sandboden) bzw.  $588 \mu\text{g kg}^{-1}$  (Lehmboden). Die Variabilität der Stichproben ist im Vergleich zu den Ergebnissen der oberirdischen Pflanzenteile wesentlich geringer. Mit Ausnahme aller  $K_0$ -Varianten und der Variante  $K_{0,1} - \text{TSP}_{150}$  bestehen zwischen den Wurzelkonzentrationen auf dem Sand- und Lehmboden signifikante Mittelwertunterschiede (vgl. Anhang A2).

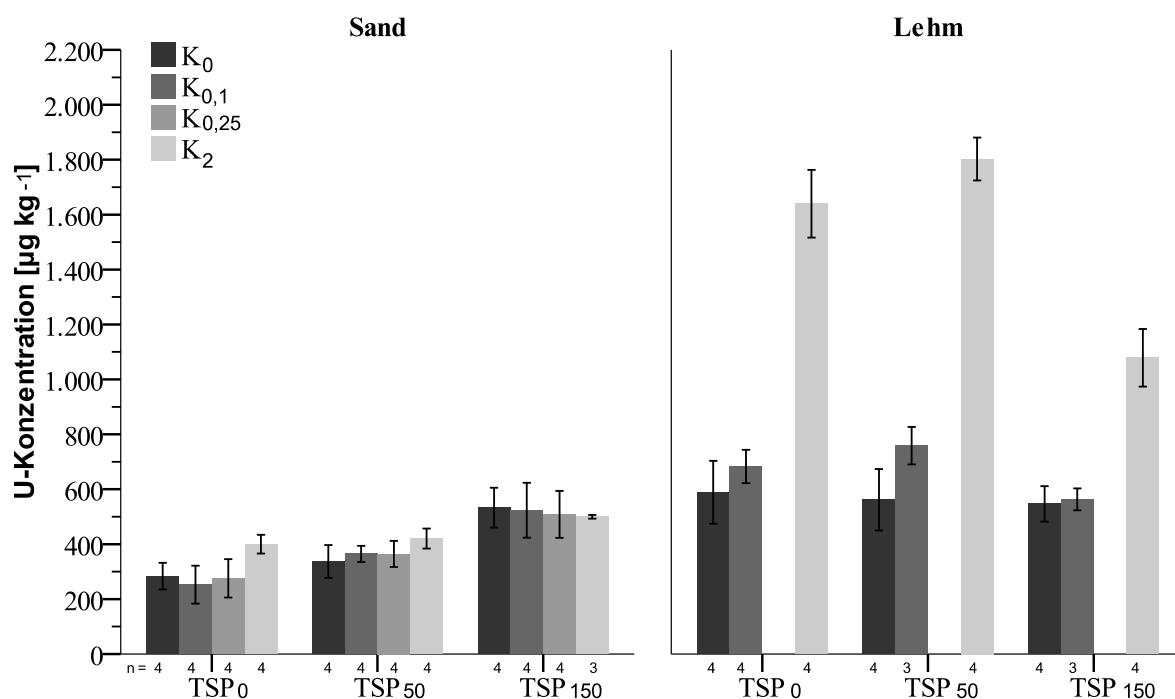


Abbildung 3-12: Mittlere U-Konzentrationen und Standardabweichungen der Pflanzenwurzeln in Abhängigkeit von Bodensubstrat (Sand, Lehm), TSP-Dünger Applikation (TSP<sub>0</sub>, TSP<sub>50</sub>, TSP<sub>150</sub>) und  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration ( $K_0$ ,  $K_{0,1}$ ,  $K_{0,25}$ ,  $K_2$ ).

Die in den oberirdischen Pflanzenteilen angedeuteten Tendenzen zeichnen sich bei den Pflanzenwurzeln nun deutlicher ab. Bei den TSP<sub>150</sub>-Varianten erhöht sich die mittlere Uran-Konzentration in den Wurzeln bei allen  $\text{CaCO}_3$ -Varianten auf dem Sandboden im Mittel um ca.  $100 - 250 \mu\text{g kg}^{-1}$ , was (mit Ausnahme der  $K_2$ -Variante) relativ etwa einer Verdoppelung der Uran-Konzentration entspricht. Aufgrund der hohen Variabilität der Stichproben ist die



Zunahme jedoch nicht signifikant. Wie bei den oberirdischen Pflanzenteilen sind auf dem Lehmboden keine Effekte der TSP-Gabe zu erkennen.

Dagegen hat die  $\text{CaCO}_3$ -Gabe wiederum nur sehr geringe bis keine Effekte auf dem Sandboden, erhöht aber sehr deutlich die Uran-Konzentrationen auf dem Lehmboden. Während hier bei der  $K_{0,1}$ -Variante nur ein sehr geringer bis kein Effekt auszumachen ist, liegt die Konzentrationserhöhung bei der  $K_2$ -Variante im Bereich Faktor 2 – 3 und ist bei allen Düngevarianten signifikant.

#### 3.1.2.2.3 Uran-Entzug der Biomasse

Während die Schadstoffkonzentration in Pflanzen eine größere Relevanz zur Bewertung der Schädigung in Organismen besitzt, wird für eine Bilanzierung von Stoffflüssen auf Landschaftsebene die Schadstofffracht betrachtet. Diese berechnet sich als Produkt aus Stoffkonzentration in der Pflanze und dem Biomassertrag und wird auch als Pflanzenentzug bezeichnet.

Abbildung 3-13 zeigt die mittleren Uran-Entzüge der oberirdischen Pflanzenteile (*Schnitt 1* und *Schnitt 2*) in Abhängigkeit von Bodensubstrat, TSP-Applikationsrate und  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration. Die mittleren Uran-Entzüge sind auf dem Sandboden für beide Schnitte in der Regel in einem Wertebereich  $\leq 1,0 \text{ ng Topf}^{-1}$ . Wie bei den Pflanzenkonzentrationen weisen die Varianten *Schnitt 1 – Sand  $K_{0,25} - \text{TSP}_{150}$*  und *Schnitt 1 – Sand  $K_2 - \text{TSP}_{150}$*  leicht höhere Uran-Entzüge auf, die jedoch aufgrund der sehr hohen Standardabweichungen der Stichproben nicht auf signifikante Effekte der Versuchsvariationen hindeuten. Die Uran-Entzüge auf dem Lehmboden sind tendenziell höher als auf dem Sandboden und liegen in einem Wertebereich von etwa  $1,0 - 4,0 \text{ ng Topf}^{-1}$ . Auch bei den Entzügen fallen die Variante *Schnitt 1 – Sand –  $\text{TSP}_{150} - K_2$*  und *Schnitt 1 – Lehm –  $\text{TSP}_{50} - K_2$*  mit einer sehr hohen Streuung der Messwerte auf. Die mittleren Uran-Entzüge sind mit  $19,3 \text{ ng Topf}^{-1}$  bzw.  $4,7 \text{ ng Topf}^{-1}$  vergleichsweise hoch, durch die hohe Variabilität der Stichprobe allerdings nicht repräsentativ.

Aufgrund der unterschiedlichen Biomassebildung beider Schnitte gleichen sich die unterschiedlichen Uran-Konzentrationen des ersten und zweiten Schnitts aus, sodass die Entzüge beider Schnitte i.d.R. in einer Größenordnung liegen.

Da die Versuchsvariationen keine systematischen Effekte auf die Biomasseerträge ausgeübt haben, ergeben sich bezgl. der Versuchsvarianten die gleichen Zusammenhänge wie bei den Pflanzenkonzentrationen:

- Tendenziell höhere Entzüge auf dem Lehm- als auf dem Sandboden
- Keine signifikanten Effekte der TSP-Düngung
- Leichte Zunahme des Uran-Entzugs durch  $\text{CaCO}_3$ -Gabe auf dem Lehm Boden (bei den Entzügen allerdings statistisch nicht signifikant)

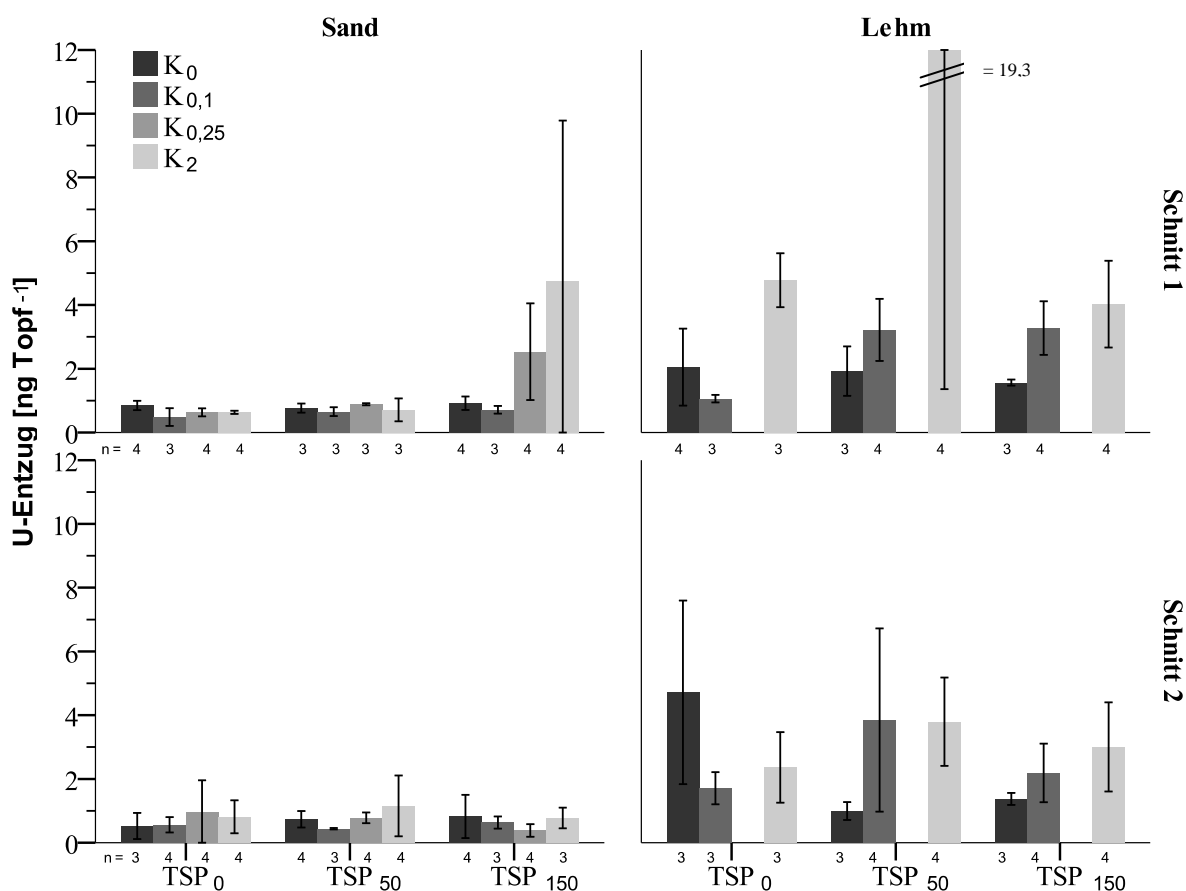


Abbildung 3-13: Mittlere U-Entzüge und Standardabweichungen der oberirdischen Pflanzenteile (Schnitt 1 und Schnitt 2) in Abhängigkeit von Bodensubstrat (Sand, Lehm), TSP-Dünger Applikation (TSP<sub>0</sub>, TSP<sub>50</sub>, TSP<sub>150</sub>) und  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration (K<sub>0</sub>, K<sub>0,1</sub>, K<sub>0,25</sub>, K<sub>2</sub>).

Abbildung 3-14 zeigt die mittleren Uran-Entzüge der Pflanzenwurzeln in Abhängigkeit von Bodensubstrat, TSP-Applikationsrate und  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration. Auch die Uran-Entzüge der Pflanzenwurzeln liegen deutlich höher als die Entzüge der oberirdischen Pflanzenteile. Auf dem Sandboden beträgt der mittlere Entzug (mit Ausnahme der K<sub>2</sub>-Variante) je nach Versuchsvariante zwischen 7,9 – 17,0  $\text{ng Topf}^{-1}$ . Die Uran-Entzüge aller K<sub>2</sub>-Varianten auf dem Sandboden liegen im Vergleich zu den übrigen Varianten deutlich niedriger. Ursache ist die

deutlich geringere Wurzelmassebildung der  $K_2$ -Varianten (vgl. 3.1.2.2.1), wodurch die mittlere Uran-Fracht in die Wurzel auf  $3,7 - 6,5 \text{ ng Topf}^{-1}$  abgenommen hat. Auf dem Lehm Boden liegen die mittleren Uran-Entzüge aller  $K_0$ - und  $K_{0,1}$ -Varianten in einem Wertebereich von  $28,9 - 39 \text{ ng Topf}^{-1}$ . Zwischen *Lehm* –  $TSP_0 - K_0$  und *Lehm* –  $TSP_0 - K_{0,1}$  besteht hier ein signifikanter Unterschied. Wie bei den Uran-Konzentrationen ist auch bei den Uran-Entzügen eine deutliche Zunahme bei allen  $K_2$ -Varianten zu erkennen ( $46,5 - 82,5 \text{ ng Topf}^{-1}$ ), die jedoch nur bei der  $TSP_{50}$ -Variante signifikant ist. Bei der  $TSP_0$ - und  $TSP_{50}$ -Variante nimmt der Uran-Entzug um das 2 – 2,5-fache zu, während bei der  $TSP_{150}$ -Variante nur eine leichte Zunahme zu beobachten ist.

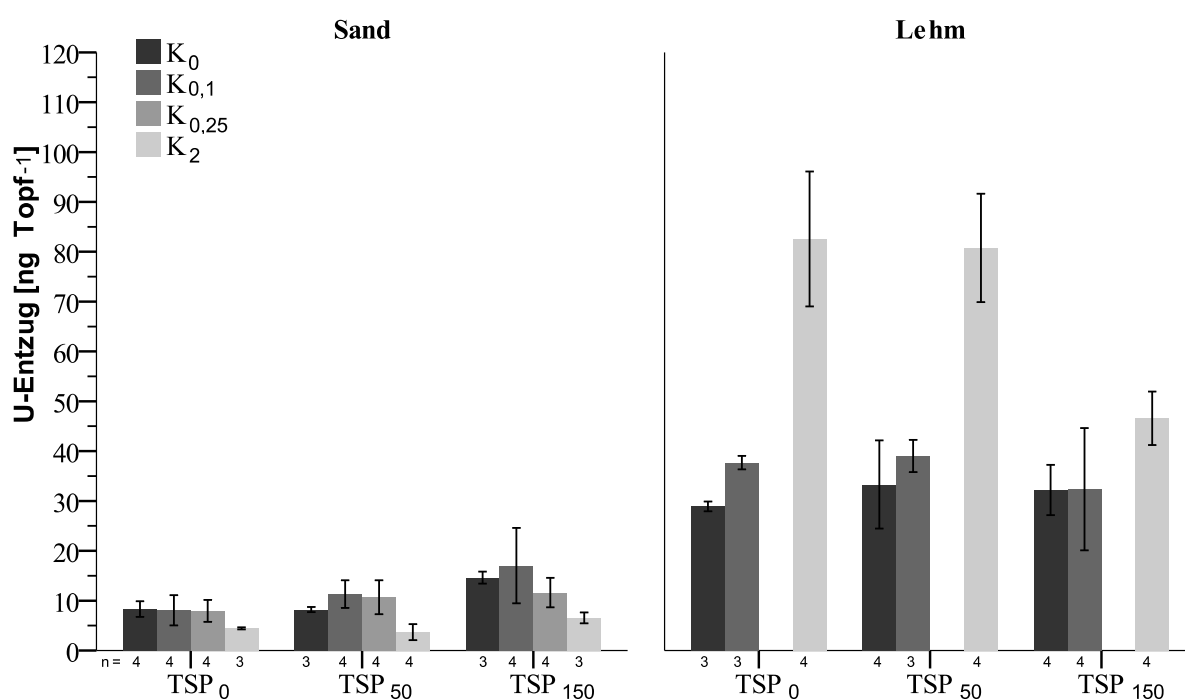


Abbildung 3-14: Mittlere U-Entzüge und Standardabweichungen der Pflanzenwurzeln in Abhängigkeit von Bodensubstrat (Sand, Lehm), TSP-Dünger Applikation ( $TSP_0$ ,  $TSP_{50}$ ,  $TSP_{150}$ ) und  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration ( $K_0$ ,  $K_{0,1}$ ,  $K_{0,25}$ ,  $K_2$ ).

#### 3.1.2.2.4 Bewertung der Gefäßversuche

Im Folgenden werden zunächst allgemein die Ergebnisse der Uran-Aufnahme durch Weidelgras diskutiert. Anschließend erfolgt eine detaillierte Diskussion der Effekte der  $\text{CaCO}_3$ - und TSP-Gabe auf die Uran-Konzentrationen der oberirdischen Pflanzenteile und Wurzeln sowie eine Diskussion der Zusammenhänge zwischen Uran-Konzentrationen in den Pflanzenteilen und den Ergebnissen der Bodenanalysen ( $\text{pH}$ ,  $U_{\text{tot}}$ ,  $U_{\text{CN}}$ ).

Es konnte gezeigt werden, dass Uran von den Pflanzenwurzeln aufgenommen und von dort auch in die oberirdischen Pflanzenteile verlagert wird. Dabei wurden in den oberirdischen

Pflanzenteilen um ein Vielfaches niedrigere Uran-Konzentrationen als in den Pflanzenwurzeln festgestellt. Das Verhältnis zwischen Uran-Konzentration in den Wurzeln und in den oberirdischen Pflanzenteilen ( $U_{W/S}$ ) lag i.d.R. zwischen 47 und 441 (10 % und 90 % Perzentile), bei einem Mittelwert von 230 (Minimum = 7; Maximum = 786). Die Pflanzenwurzeln stellen somit eine effektive Barriere für Uran innerhalb der Pflanze dar. Im Allgemeinen wird eine Uran-Akkumulation in den Pflanzenwurzeln durch eine Vielzahl von Studien mit unterschiedlichen Pflanzenspezies bestätigt. Bei den präsentierten Ergebnissen traten bei wenigen Pflanzen in den oberirdischen Pflanzenteilen Uran-Konzentration von bis zu  $112 \mu\text{g kg}^{-1}$  auf, sodass sich ein W/S-Verhältnis von bis zu 7 einstellte. Bei diesen Einzelfällen funktionierte der Selektions- oder Ausschlussmechanismus für Uran in den Pflanzenwurzeln nicht effektiv und eine erhebliche Menge an Uran wurde in die oberirdischen Pflanzenteile transportiert. Auch wenn dies nur in Ausnahmefällen eintrat, kann dennoch nicht ausgeschlossen werden, dass im Einzelfall deutlich höhere Uran-Konzentrationen in den oberirdischen Pflanzenteilen zu finden sind. Insgesamt kann man jedoch festhalten, dass der Uran-Transport in die oberirdischen Pflanzenteile meist sehr gering ist. Die ermittelten  $U_{W/S}$ -Werte liegen in einer vergleichbaren Größenordnung zu Literaturangaben. Die große Variabilität in der Fachliteratur für das  $U_{W/S}$ -Verhältnis ist auch in den vorliegenden Ergebnissen zu erkennen.

#### Effekte von Phosphor auf die Uran-Aufnahme

Ebbs et al. (1998) konnten in Hydrokultur-Versuchen zeigen, dass eine Zugabe von  $100 \mu\text{M P}$  in die Nährlösung die Uran-Konzentrationen in Wurzel und Spross von Erbsen (*Pisum sativum*) um  $> 50 \%$  reduziert. Von einer verringerten Uran-Aufnahme von Wurzel und Spross nach Phosphor-Gabe berichten auch Rufyikiri et al. (2006), die auf einem Boden aus ehemaligen Uran-Bergbau-Haldematerial steigende Transferfaktoren für Erdklee (*T. subterraneum* L. cv Mount Barker) und Gerste (*H. vulgare* L. cv Barke) bei zunehmendem Phosphor-Gehalt im Boden ( $0 - 500 \text{ mg P kg}^{-1}$ ) nachweisen konnten. Auch Schroetter et al. (2005) stellten auf vier verschiedenen Böden bei einer Phosphor-Düngung von  $1500 \text{ mg P kg}^{-1}$  im Vergleich zur ungedüngten Variante sinkende Uran-Konzentrationen in den oberirdischen Pflanzenteilen von Weidelgras (*Lolium perenne*) fest. Die Autoren führten die verringerte Uran-Aufnahme auf geringere Uran-Lösungsgehalte durch verminderte Adsorption von Uran im Boden (Rufyikiri et al., 2006) oder auf eine Uran-Immobilisierung durch Ausfällung schwerlöslicher Uranyl-Phosphat-Verbindungen (Ebbs et al., 1998; Schroetter et al., 2005)

zurück. Eine verminderte Uran-Aufnahme nach Phosphor-Düngung konnte in den vorliegenden Ergebnissen nicht festgestellt werden. Es wurden weder in den Wurzeln noch in den oberirdischen Pflanzenteilen niedrigere Uran-Konzentrationen nach Zugabe des Phosphor-Düngers festgestellt. Dagegen ist auf dem Sandboden sogar eine Zunahme der Uran-Konzentrationen in den Wurzeln erkennbar. Im Unterschied zu Schroetter et al. (2005) und Rufyikiri et al. (2006) erfolgte die Phosphor-Düngung in der vorliegenden Arbeit mit einem handelsüblichen Phosphor-Dünger und nicht in Form von laborreinem Kalziumhydrogenphosphat ( $\text{CaHPO}_4$ ). Dementsprechend ist bei diesen Studien kein zusätzlicher düngerbürtiger Uran-Eintrag zu verzeichnen. Die gegensätzlichen Ergebnisse könnten darauf hindeuten, dass beim Einsatz eines handelsüblichen mineralischen Phosphor-Düngers der immobilisierende Effekt des Phosphors in Konkurrenz zu dem zusätzlichen Uran-Eintrag steht (zumindest bei ähnlichen Uran-Konzentrationen des Düngers). In dem Lehm Boden gleichen sich beide Effekte aus und verändern die Uran-Aufnahme nicht. Im Sandboden wird das Uran-Angebot durch die Phosphor-Düngung insgesamt wegen des niedrigeren Hintergrundgehalts des Substrats in Relation deutlich mehr erhöht (vgl. 3.1.2.1). Da auch das Uran-Sorptionsvermögen des Sandbodens geringer als das des Lehm Bodens ist, führen beide Faktoren zu einer höheren Uran-Verfügbarkeit und zu höheren Uran-Konzentrationen in den Wurzeln.

#### Effekte von Kalziumkarbonat auf die Uran-Aufnahme

Viele Literaturangaben gehen davon aus, dass Kalkung die Verfügbarkeit von Uran im Boden, bedingt durch die pH-Erhöhung und die Bildung löslicher Uranyl-Karbonat-Komplexe, erhöht. Prinzipiell konnte dieser Zusammenhang anhand der  $U_{\text{CN}}$ -Konzentrationen im Boden durch die vorliegenden Ergebnisse bestätigt werden (vgl. 3.1.2.1). Allerdings ist noch nicht hinreichend untersucht, inwieweit das Kalken von Böden einen Einfluss auf die Uran-Aufnahme von Pflanzen ausübt. Tyler & Olsson (2001) erhöhten systematisch die  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration eines Bodens und quantifizierten den Effekt auf die Uran-Aufnahme von rotem Straußgras (*Agrostis capillaris* L). Hierfür wurden insgesamt 20 verschiedene  $\text{CaCO}_3$ -Applikationsraten ( $0 - 15 \text{ g dm}^{-3}$ ) etabliert. Die Uran-Aufnahme wurde anschließend in Relation zu der kalkungsbedingten pH-Änderung (pH 5,2 – 7,8) gesetzt. Während für die oberirdischen Pflanzenteile keine systematische pH-Abhängigkeit festgestellt wurde, konnten die Uran-Konzentrationen in den Wurzeln anhand einer quadratischen Funktion signifikant durch die pH-Änderungen mathematisch beschrieben werden. Es zeigte sich, dass die Uran-

Aufnahme im Bereich pH 5,2 – 6,5 sinkt und von pH 6,5 – 7,8 wieder ansteigt. Der Konzentrationsanstieg wurde hauptsächlich durch die Bildung und Aufnahme von Uranyl-Karbonat-Komplexen gedeutet. Im Ansatz zeigt sich bei den vorliegenden Ergebnissen ein ähnlicher Trend. In Abbildung 3-15 (A und B) sind die Uran-Konzentrationen der Wurzeln gegen die pH-Werte aufgetragen. Grundsätzlich erkennt man ab pH 6,5 auf beiden Teilgrafiken einen deutlichen Anstieg der Uran-Konzentrationen. Dabei gliedert sich das Datenkollektiv in zwei Gruppen: Die Datenpunkte des Sandbodens liegen im pH-Bereich  $< 6,5$  und die Datenpunkte des Lehmbodens im pH-Bereich  $> 6,5$ . Zudem können jeweils für beide Böden nochmals, den Versuchsvariationen entsprechend, systematische Untergruppen definiert werden, sodass die Daten insgesamt nicht derselben Grundgesamtheit zugeordnet werden können. Eine gemeinsame Auswertung wie bei Tyler & Olsson (2001) ist nicht erlaubt, da nicht auszuschließen ist, dass hinter dem dargestellten pH-Effekt noch andere substrat- und/oder variantenspezifische Effekte liegen. Dennoch lassen sich anhand der Abbildung einige systematische Zusammenhänge ableiten.

Abbildung 3-15 (A) untergliedert die Datenmatrix in Untergruppen gleicher  $\text{CaCO}_3$ -Konzentrationen und der TSP-Effekt innerhalb der Gruppen wird ersichtlich. Bei Variante *Sand-K<sub>0</sub>* erkennt man einen relativ starken Anstieg der Uran-Konzentration mit sinkendem pH-Wert. Die Steigung des Anstiegs nimmt nun mit steigendem pH-Wert (steigende  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration) von *Sand-K<sub>0,1</sub>* über *Sand-K<sub>0,25</sub>* bis zu *Sand-K<sub>2</sub>* zunehmend ab. Ab einem pH-Wert von pH 6,5 sinkt nun die Uran-Konzentration tendenziell innerhalb der TSP-Gruppen mit sinkendem pH-Wert (zunehmenden TSP-Konzentration), wobei wiederum der negative Trend mit zunehmendem pH-Wert (steigende  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration) zunimmt.

Abbildung 3-15 (B) untergliedert die Datenmatrix in Untergruppen gleicher TSP-Konzentrationen. Bei Variante *Sand-TSP<sub>150</sub>* liegen die Uran-Konzentrationen im pH-Bereich 4,7 – 6,0 konstant bei  $\sim 580 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Die Untergruppen *Sand-TSP<sub>50</sub>* und *Sand-TSP<sub>0</sub>* verschieben sich mit steigendem pH-Wert (sinkender TSP-Konzentration) zu niedrigeren Uran-Konzentrationen, wobei jeweils bei einer  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration von 2 % (pH 6,3 bzw. 6,5) eine leichte Zunahme der Uran-Konzentrationen zu beobachten ist. Die Konzentrationszunahme mit steigendem pH-Wert (steigende  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration) ist anschließend bei allen Lehmboden-Varianten ab pH 6,7 – 7,0 deutlich ausgeprägt.

Beide Betrachtungsweisen verdeutlichen den Effekt des pH-Wertes auf die Uran-Aufnahme. Da jedoch jeweils nur drei bzw. vier Versuchsvariationen innerhalb einer Grundgesamtheit

liegen, und somit parallele Effekte nicht ausgeschlossen werden können, lässt sich eine belastbare pH-Funktion nicht herleiten. Um die Ergebnisse von Tyler & Olsson (2001) bestätigen zu können, müsste der pH-Wert einer Versuchsvariante über einen pH-Bereich von 4 – 7 systematisch angehoben werden.

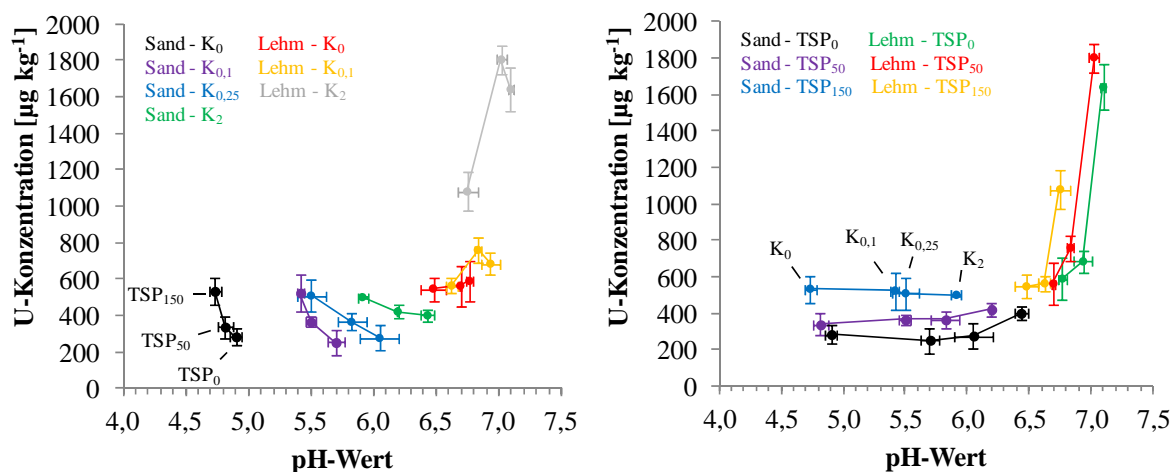


Abbildung 3-15: Zusammenhang zwischen pH-Wert im Boden und U-Konzentration der Wurzeln untergliedert in Gruppen gleicher  $\text{CaCO}_3$ -Konzentrationen (A) und TSP-Konzentrationen (B).

#### Zusammenhang zwischen Uran-Aufnahme und Uran-Gehalt im Boden

Rufyikiri et al. (2006) konnten steigende Transferfaktoren von Erdklee (*T. subterraneum* L. cv Mount Barker) und Gerste (*H. vulgare* L. cv Barke) mit zunehmendem Uran-Lösungsgehalt feststellen. Zudem konnte nachgewiesen werden, dass die Uran-Aufnahme generell besser mit den Uran-Lösungsgehalten als mit den Uran-Gesamtgehalten korreliert, was bereits Sheppard & Evenden (1988) anmerkten. Auch Vandenhove & Van Hees (2004) konnten bei Versuchen mit Weidelgras (*Lolium perenne* cv. Melvina) einen sehr guten Zusammenhang zwischen Uran-Aufnahme und Uran-Lösungskonzentration feststellen. Dieser Zusammenhang wurde allerdings bei späteren Versuchen von Vandenhove et al. (2007a) ebenfalls mit Weidelgras und 9 verschiedenen Böden nicht bestätigt. Hier konnte weder zwischen Transferfaktor und Uran-Lösungskonzentration noch anderen Bodenextrakten (Ammoniumacetat oder -oxalat) eine Korrelation festgestellt werden. Auch Duquène et al. (2006) konnten bei Versuchen mit fünf Pflanzentypen auf zwei verschiedenen Böden keinen Zusammenhang zwischen Uran-Aufnahme und Uran-Lösungskonzentration feststellen. Dieses uneinheitliche Bild wird auch in den vorliegenden Ergebnissen widerspiegelt. Es konnte kein systematischer Zusammenhang zwischen der Uran-Konzentration der oberirdischen Pflanzenteile und dem  $U_{\text{tot}}$ -Gehalt im Boden festgestellt werden. Während auf dem

Sandboden eine Zunahme der Uran-Konzentrationen in den Wurzeln mit zunehmendem  $U_{\text{tot}}$ -Gehalt festzustellen ist, konnte auf dem Lehm Boden keine Änderung der Uran-Aufnahme mit zunehmendem  $U_{\text{tot}}$ -Gehalt nachgewiesen werden. Die unterschiedlichen Tendenzen auf beiden Substraten könnten durch die niedrigeren geogenen  $U_{\text{tot}}$ -Gehalte des Sandbodens zu begründen sein. Dort ist der relative düngerbürtige Uran-Eintrag mit 16 % ( $TSP_{50}$ ) bzw. 46 % ( $TSP_{150}$ ) wesentlich höher als im Lehm Boden mit nur 5,6 % ( $TSP_{50}$ ) bzw. 11,7 % ( $TSP_{150}$ ). Hierdurch könnte auf dem Sandboden die vergleichsweise deutliche Erhöhung des Uran-Angebots eine leicht höhere Uran-Aufnahme verursacht haben, während auf dem Lehm Boden der düngerbürtige Uran-Eintrag sich praktisch nicht bemerkbar macht.

Auch zwischen dem  $U_{\text{CN}}$ -Gehalt und der Uran-Konzentration in der Pflanze konnte kein einheitlicher Zusammenhang hergeleitet werden. Bei beiden Substraten konnte in vitro eine starke Mobilisierung des  $U_{\text{CN}}$ -Gehalts mit zunehmender  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration (*Lehm* und *Sand-K<sub>2</sub>*) bzw. mit zunehmender TSP-Konzentration (nur *Sand*) festgestellt werden. Die höheren Uran-Konzentrationen im Extrakt korrelieren nicht mit den Uran-Konzentrationen der oberirdischen Pflanzenteile. Dafür konnte teilweise ein recht guter Zusammenhang für die Pflanzenwurzeln hergeleitet werden. Abbildung 3-16 zeigt den Zusammenhang zwischen Uran-Gehalten der Wurzeln und dem  $U_{\text{CN}}$ -Gehalt des Lehm- (A) und Sandbodens (B). Auf dem Lehm Boden korreliert die Uran-Aufnahme recht gut mit der  $U_{\text{CN}}$ -Konzentration, sodass mit steigenden  $U_{\text{CN}}$ -Konzentrationen auch die Uran-Gehalte der Wurzeln zunehmen. Auf dem Sandboden korreliert die durch die TSP-Gabe verursachte  $U_{\text{CN}}$ -Konzentrationserhöhung der Varianten  $K_0$ ,  $K_{0,1}$  und  $K_{0,25}$  ebenfalls recht gut mit einer höheren Wurzel Aufnahme (wie bei den  $U_{\text{tot}}$ -Gehalten). Allerdings spiegelt sich hier die massive Uran-Mobilisierung der  $K_2$ -Variante im  $U_{\text{CN}}$ -Extrakte nicht in der Uran-Aufnahme der Wurzeln wider.

Wie in 3.1.2.2.1 beschrieben, wurden bei allen  $K_2$ -Varianten des Sandbodens weiße, kristalline Ausfällungsprodukte an den Wurzeloberflächen gefunden. Dabei könnte es sich um Autunit  $[(\text{Ca}(\text{UO}_2\text{-PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O})]$  handeln, dessen Auskristallisation an den Wurzelspitzen von Pflanzen bereits durch Jones et al. (1990) beschrieben wurde. Dabei ist allerdings unklar, warum es nur auf dem Sandboden zu einer solchen Ausfällung gekommen ist.

Vergleicht man allerdings insgesamt die Größenordnungen der in vitro Mobilisierung (bis zu Faktor 32) mit der veränderten Uran-Aufnahme (bis zu Faktor 3), wird ersichtlich, dass zwar vereinzelt höhere Uran-Konzentrationen in den Wurzeln zu beobachten sind, diese jedoch um ein Vielfaches geringer ausfallen als die Mobilisierung im  $U_{\text{CN}}$ -Extrakt. Man könnte folgern,



dass die Uran-Aufnahme durch die Wurzeln nicht primär von dem Uran-Angebot in der Bodenlösung abhängt sondern andere Faktoren (z.B. pflanzenphysiologische Aspekte) primär die Uran-Aufnahme beeinflussen. Es ist auch möglich, dass die Extraktion mittels 0,01 M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung nicht den pflanzenverfügbaren-Pool im Boden erfasst und die Extraktionsmethode für eine Ableitung der Uran-Aufnahme nicht geeignet ist.

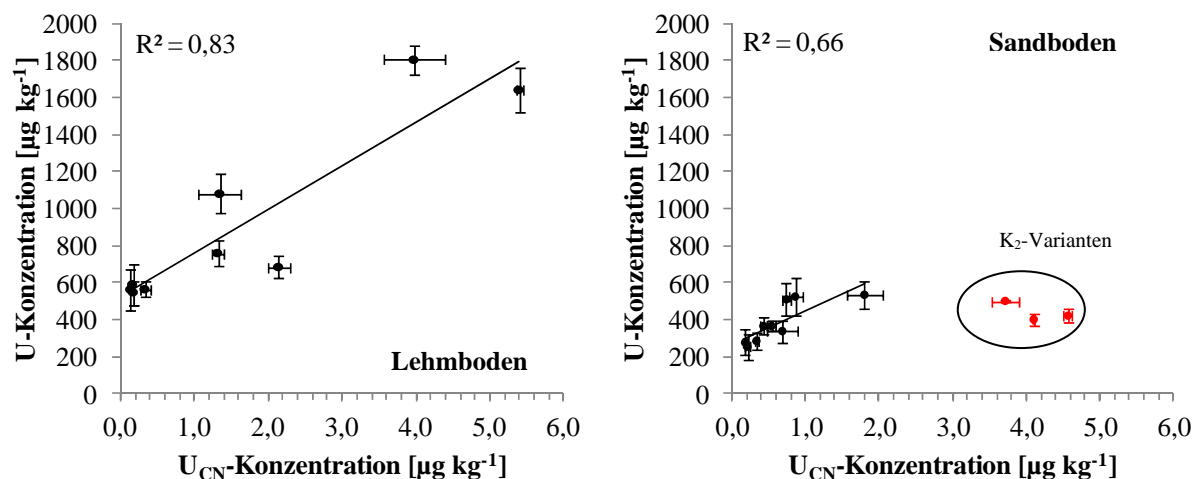


Abbildung 3-16: Zusammenhang zwischen U-Konzentration in den Pflanzenwurzeln und  $\text{U}_{\text{CN}}$ -Gehalt im Boden.

### 3.1.2.3 Transfer Boden – Pflanze

Tabelle 3-4 zeigt die Transferfaktoren von Uran in die oberirdischen Pflanzenteile und Wurzeln in Abhängigkeit von Bodensubstrat,  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration und TSP-Applikationsrate. Die Transferfaktoren in die oberirdischen Pflanzenteile sind mit Werten von  $1,2 \cdot 10^{-3}$  –  $3,9 \cdot 10^{-2}$  um 2 – 3 Größenordnungen niedriger als die Transferfaktoren in die Wurzeln mit Werten zwischen 0,87 – 1,43 (*Sand*) bzw. 0,61 – 1,81 (*Lehm*). Die Transferfaktoren der vorliegenden Studie liegen insgesamt in einem vergleichbaren Wertebereich zu Literaturdaten. Dort werden für Weidelgras Uran-Transferfaktoren in die oberirdischen Pflanzenteile von  $3,1 \cdot 10^{-4}$  –  $6,2 \cdot 10^{-2}$  und in die Wurzeln zwischen 1,1 – 1,3 angegebenen (Chen et al., 2005; Duquène et al., 2006; Vandenhove et al., 2007a). Die Transferfaktoren in die Wurzel sind auf dem Sandboden tendenziell höher als auf dem Lehm Boden, während in den oberirdischen Pflanzenteilen keine einheitlichen Unterschiede festzustellen sind. Mit Ausnahme der  $\text{K}_2$ -Variante (aufgrund der erhöhten Uran-Konzentration nach  $\text{CaCO}_3$ -Gabe) sind die Transferfaktoren in die Wurzeln auf dem Lehm Boden etwa halb so groß wie auf dem Sandboden. (Es muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass die angegebenen Transferfaktoren jeweils nur für eine Pflanze ermittelt werden konnte, da der  $\text{U}_{\text{tot}}$ -Gehalt nur stichprobenartig für jede Versuchsvariante bestimmt wurde. Aufgrund der relativ hohen Variabilität der

Stichproben stimmen einzelne Transferfaktoren nicht immer mit den mittleren Trends der Uran-Konzentrationen überein).

**Tabelle 3-4: Boden-Pflanze Transferfaktoren (TF) in Abhängigkeit von Bodensubstrat, CaCO<sub>3</sub>-Konzentration und TSP-Düngung für die oberirdischen Pflanzenteile (Schnitt 1 und Schnitt 2) und die Pflanzenwurzeln.**

CaCO <sub>3</sub>	Phosphor-Dünger	Schnitt 1		Schnitt 2		Wurzel	
		Sand	Lehm	Sand	Lehm	Sand	Lehm
<b>K<sub>0</sub></b>	TSP <sub>0</sub>	0,0043	0,0012	0,0126	0,0525	0,87	0,61
	TSP <sub>50</sub>	0,0039	0,0018	0,0117	0,0080	1,19	0,54
	TSP <sub>150</sub>	0,0058	0,0013	0,0027	0,0308	1,14	0,54
<b>K<sub>0,1</sub></b>	TSP <sub>0</sub>	-	0,0024	0,0032	0,0050	0,96	0,71
	TSP <sub>50</sub>	0,0037	0,0022	0,0066	0,0911	1,24	0,65
	TSP <sub>150</sub>	0,0032	0,0032	0,0138	0,0050	1,03	0,54
<b>K<sub>0,25</sub></b>	TSP <sub>0</sub>	0,0055	-	0,0048	-	0,94	-
	TSP <sub>50</sub>	0,0052	-	0,0153	-	1,10	-
	TSP <sub>150</sub>	0,0120	-	0,0063	-	1,43	-
<b>K<sub>2</sub></b>	TSP <sub>0</sub>	0,0046	0,0058	0,0075	0,0414	1,40	1,50
	TSP <sub>50</sub>	0,0035	0,0393	0,0326	0,0056	1,43	1,81
	TSP <sub>150</sub>	0,0047	0,0022	0,0069	0,0073	1,35	0,92

Dass die Uran-Aufnahme in die oberirdischen Pflanzenteile deutlich geringer als in die Pflanzenwurzel ist, wurde bereits bei der Darstellung der Pflanzengehalte bzw. -entzüge dargestellt und soll an dieser Stelle nicht nochmals wiederholt werden. Interessant ist jedoch die Erkenntnis, dass relativ betrachtet auf dem Sandboden eine höhere Uran-Verfügbarkeit vorliegt als auf dem Lehm Boden (mit Ausnahme der K<sub>2</sub>-Variante). Es werden zwar im Vergleich zum Lehm Boden auf dem Sandboden tendenziell niedrigere Uran-Konzentrationen in den oberirdischen Pflanzenteilen und Wurzeln gemessen, in Relation zum niedrigeren Angebot im Boden ist die Transportrate auf dem Sandboden allerdings deutlich höher als auf dem Lehm Boden. Bereits Sheppard et al. (1989) stellten fest, dass die Transferfaktoren auf sandigen Substraten größer als auf fein-texturigen Böden sind und begründeten dies mit der niedrigeren Uran-Sorption in sandigen bzw. der stärkeren Uran-Sorption in fein-texturigen Böden. Dieser Zusammenhang lässt sich auch für die beiden untersuchten Böden feststellen. Aufgrund des deutlich niedrigeren pH-Wertes ist die Uran-Verfügbarkeit im Sandboden höher als im Lehm Boden, was sich auch anhand der K<sub>F</sub>-Werte von 2,7 (Sandboden) und 3,1 (Lehm Boden) ableiten lässt.

Bei der Bewertung von Transferfaktoren bleibt allerdings anzumerken, dass bereits Sheppard & Evenden (1988) als auch Rufyikiri et al. (2006) feststellten, dass die Uran-Aufnahme von Pflanzen eher von der Uran-Lösungskonzentration als von der Gesamtkonzentration im Boden abhängt. Insofern geben Transferfaktoren zwar einen guten Überblick über die

Größenordnung des Boden/Pflanze-Transfers, können jedoch im Einzelfall die Aufnahme auch deutlich unter- oder überschätzen. Dies wird durch die große Variabilität von Transferfaktoren in der Literatur bestätigt. Eine von der IAEA (2009) veröffentlichte Zusammenstellung und Analyse von Transferfaktoren für natürlich vorkommende Radionuklide konnte für Uran insgesamt eine beträchtliche Varianz der Transferfaktoren beobachten. Die Daten wurden hierfür in verschiedene Pflanzengruppen untergliedert. Dabei betrug die Standardabweichung der Daten generell mehr als die Hälfte des jeweiligen Gruppenmittelwertes, wobei der Wertebereich zwischen Minimal- und Maximalwert mehr als zwei Größenordnungen betrug. Weiterhin lag der Unterschied zwischen den einzelnen Pflanzengruppen im Bereich Faktor 10 und innerhalb der Pflanzengruppen wurden sogar Unterschiede im Bereich 1 – 5 Größenordnungen gefunden.

#### 3.1.2.4 Relative Uran-Aufnahme von Weidelgras

Bei der allgemeinen Bewertung der Schadstoffaufnahme von Pflanzen ist es hilfreich, den Boden/Pflanze-Transfer direkt im Verhältnis zu anderen Substanzen zu setzen und so die Größenordnungen direkt miteinander vergleichen zu können. Deshalb wurde im Folgenden die Uran-Aufnahme in Relation zur Aufnahme der Schwermetalle Cadmium (Cd), Nickel (Ni) und Zink (Zn) gesetzt. Hierfür wurden in den Kompartimenten Boden, Wurzel und oberirdische Pflanzenteile (Schnitt 1 und Schnitt 2) jeweils der Quotient aus den Konzentration an Uran und den betrachteten Elementen gebildet (= Elementfaktor). Anhand der Elementfaktoren (EF) kann das Aufnahmeverhalten von Uran direkt mit den ausgewählten Elementen verglichen werden.

Abbildung 3-17 zeigt die mittleren Elementfaktoren  $EF_{U/Cd}$ ,  $EF_{U/Ni}$  und  $EF_{U/Zn}$  getrennt für den Sand- und Lehmboden. Es wird ersichtlich, dass die Uran-Konzentration des Sandbodens 2-fach ( $EF_{U/Cd} = 2,0$ ) und des Lehmbodens etwa 5-fach ( $EF_{U/Cd} = 5,3$ ) höher als die jeweilige Cd-Konzentration ist. Die Gehalte an Nickel und Zink sind in beiden Substraten mit Elementfaktoren von 0,32 (*Sand*) und 0,083 (*Lehm*) bzw. 0,012 (*Sand*) und 0,019 (*Lehm*) jeweils deutlich höher als die Uran-Gehalte. Beim Übergang vom Boden in die Wurzel ändern sich nun die Elementfaktoren. Mit Ausnahme des  $EF_{U/Ni}$  im Lehmboden werden die Elementfaktoren immer kleiner, das heißt, relativ zu den betrachteten Elementen wird weniger Uran aufgenommen. Anhand der Faktorenänderung (weiße Kästchen in Abbildung 3-17) lässt sich erkennen, dass Cadmium (*Sand*), Nickel (*Sand*) und Zink (*Sand/Lehm*) im Verhältnis zu Uran etwa viermal mehr aufgenommen wird. Die Aufnahme von Cadmium auf dem Lehmboden ist

sogar um das 44-fache höher, während die Aufnahme von Nickel und Uran auf dem Lehmboden etwa gleich hoch ist. Beim Übergang von den Wurzeln in die oberirdischen Pflanzenteile findet erneut eine Verschiebung der Konzentrationsverhältnisse statt. Auf allen Substraten wird Uran im Vergleich zu Cadmium, Nickel und Zink deutlich schlechter in die oberirdischen Pflanzenteile transportiert. Die Unterschiede der Transportraten sind bei Cadmium im Bereich 2,8 – 7,9, bei Nickel im Bereich 25 – 51 und bei Zink im Bereich 16 – 34. Bei den Elementfaktoren der oberirdischen Pflanzenteile fällt zudem auf, dass die Elementfaktoren des Lehmbodens immer etwa doppelt so groß sind als die des Sandbodens. Anhand der Elementfaktoren lässt sich zusammenfassend festhalten:

- 1) Im Vergleich zu Cadmium, Nickel und Zink wird Uran deutlich schlechter von den Pflanzenwurzeln aufgenommen.
- 2) Die Translokation aus der Wurzel in die oberirdischen Pflanzenteile ist bei Uran nochmals deutlich geringer als bei Cadmium, Nickel und Zink.

<b>oberirdische Pflanzenteile</b>	0,061	0,043	0,0018	0,0032	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$
	7,9 ↑ 2,8		51 ↑ 25		34 ↑ 16	
<b>Wurzel</b>	0,48	0,12	0,092	0,082	0,0024	0,0045
	4,2 ↑ 44		3,5 ↑ 1,0		5,0 ↑ 4,2	
<b>Boden</b>	2,0	5,3	0,32	0,083	0,012	0,019
	Sand    Lehm		Sand    Lehm		Sand    Lehm	
	U/Cd		U/Ni		U/Zn	

Abbildung 3-17: Quotienten aus Konzentration an Uran (U) und jeweils Cadmium (Cd), Nickel (Ni) und Zink (Zn) (= Elementfaktor) in den Kompartimenten Boden, Wurzel und oberirdische Pflanzenteile. Die dargestellten Faktoren stellen die Mittelwerte aller Versuchsvariationen dar. In den weißen Kästchen steht der Änderungsfaktor zwischen den jeweiligen Kompartimenten und besagt, um wie viel das betrachtete Element mehr aufgenommen/translokiert wurde als Uran.

### 3.1.3 Elutionsversuche

Anhand von Säulenexperimenten mit geschütteten Bodensäulen sollte im Rahmen einer Pilotstudie das Elutionsverhalten von Uran untersucht werden. Die Fragestellung der Elutionsversuche knüpft direkt an die Gefäßversuche an und untersucht den Effekt einer maximalen Dünge- und  $\text{CaCO}_3$ -Varianten sowie einer Kombination aus beiden Additiven.

#### 3.1.3.1 Eluate

Abbildung 3-18 zeigt den zeitlichen Verlauf der Uran-Konzentrationen<sup>18</sup> in den Säuleneluat für den Lehm- (A) und Sandboden (B) in Abhängigkeit der Versuchsvariationen ( $\text{TSP}_{150}$ ,  $\text{TSP}_{150}/\text{K}_2$ ,  $\text{K}_2$ ). Nach 24 Stunden (24 h) konnte in den Eluat der unbehandelten Grundsubstrate Uran-Konzentrationen von  $1,3 \mu\text{g kg}^{-1}$  (Lehmboden) und  $0,7 \mu\text{g kg}^{-1}$  (Sandboden) gemessen werden. Während im Eluat des Sandbodens bei allen vier Versuchsvarianten kein Effekt der Additive auf die Uran-Konzentration zu beobachten ist, liegen die Konzentrationen der  $\text{TSP}_{150}/\text{K}_2$ - und  $\text{K}_2$ -Variante des Lehmbodens mit Uran-Gehalten von  $0,8 \mu\text{g kg}^{-1}$  deutlich niedriger als die Eluate der *Kontroll*- und  $\text{TSP}_{150}$ -Variante. Bereits nach 48 Stunden (48 h) ist in allen Eluat eine deutliche Verringerung der Uran-Gehalte zu beobachten. Während im Eluat des Lehmbodens die Uran-Konzentration auf Werte zwischen  $0,25$  bis  $0,43 \mu\text{g kg}^{-1}$  abnimmt, reduziert sich der Uran-Gehalt in den Eluat des Sandbodens auf  $0,07$  bis  $0,13 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Die Uran-Konzentration nehmen mit vortlaufender Elution zunehmend ab, sodass sich nach 137 Stunden noch Uran-Gehalte von  $< 0,036$  bis  $0,15 \mu\text{g l}^{-1}$  (Lehmboden) und  $0,031$  bis  $0,044 \mu\text{g l}^{-1}$  (Sandboden) messen lassen.

Man erkennt grundsätzlich bei beiden Böden ein ähnliches Elutionsmuster. Die Uran-Konzentrationen nehmen mit zunehmender Versuchsdauer deutlich ab, die Säulen werden durch die  $0,01 \text{ M Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung praktisch ausgewaschen. Dabei üben die Additive in keinem Bodensubstrat einen systematischen Effekt auf die Lösungskonzentrationen aus. Lediglich die Varianten *Lehm-TSP<sub>150</sub>/K<sub>2</sub>* und *Lehm-K<sub>2</sub>* unterscheiden sich bei Zeitpunkt *24 h* deutlich von der Kontrollvariante. Allerdings nivellieren sich die Unterschiede über die Versuchsdauer wieder, sodass nicht von einem Effekt der Additive auszugehen ist, sondern vermutlich Inhomogenität die Unterschiede verursacht haben. Es fällt zudem auf, dass die Lösungskonzentrationen des Sandbodens eine wesentlich geringere Variabilität aufweisen als die des Lehmbodens.

---

<sup>18</sup> Da bei dem Lehmboden das Eluat quantitativ nicht erfasst wurde, diente als Berechnungsgrundlage die mittlere Eluatmenge der Sandboden-Variante.

Unter Berücksichtigung des jeweiligen Uran-Angebots im Boden wird die geringe Verlagerung innerhalb der Bodensäule nochmals ersichtlich. Innerhalb der 137-stündigen Elution wurden lediglich zwischen 0,27 – 0,37 % (Lehmboden) bzw. 0,25 – 0,32 % (Sandboden) des vorhandenen Urans verlagert.

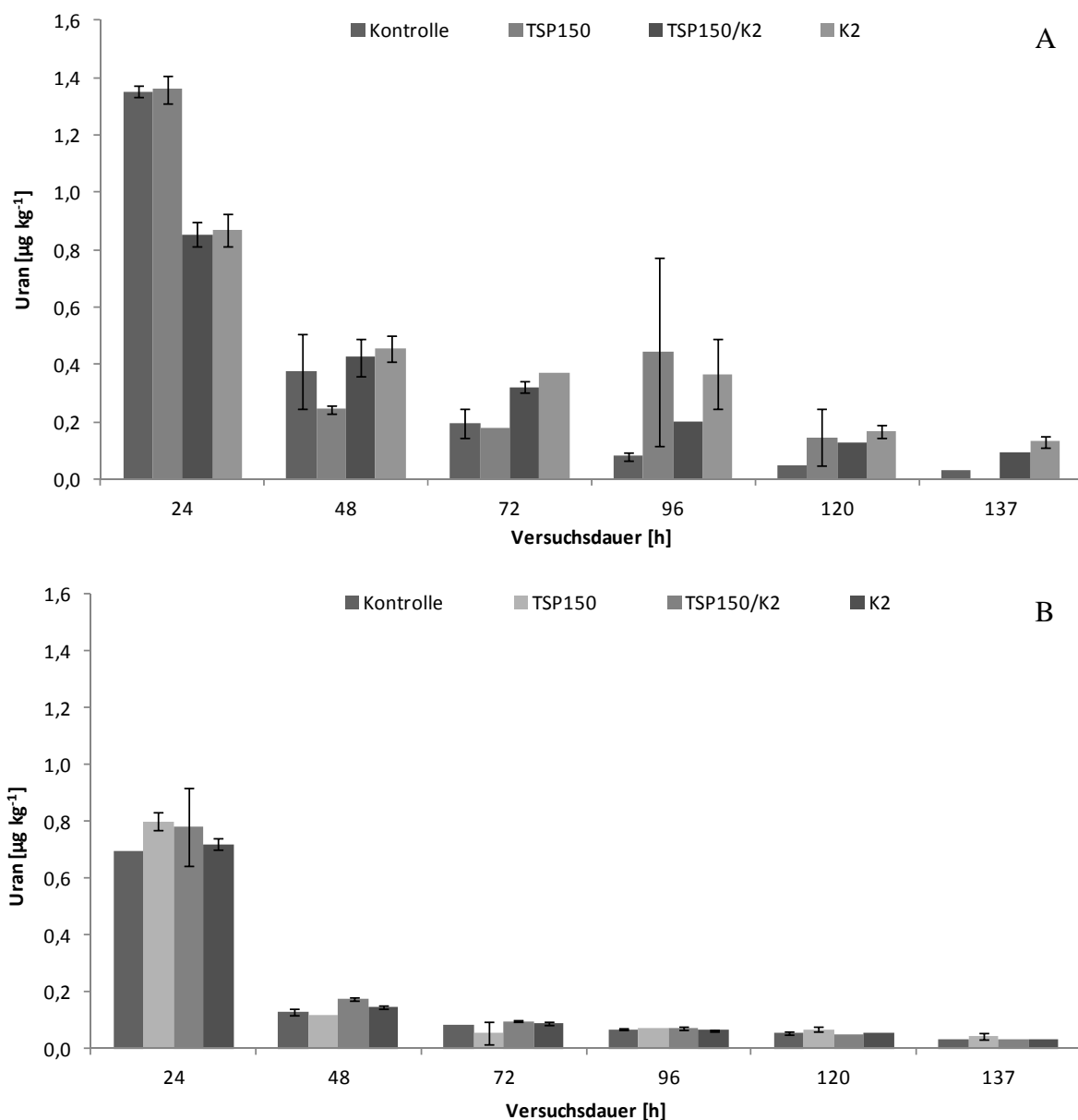


Abbildung 3-18: Mittlere U-Lösungskonzentration der Eluate aus den Säulenversuchen (n=2) für den Lehm- (A) und Sandboden (B). Fehlerbalken repräsentieren jeweils den Min/Max-Wertebereich. Da bei dem Lehm Boden das Eluat quantitativ nicht erfasst wurde, diente als Berechnungsgrundlage die mittlere Eluatmenge der Sandboden-Variante.

## 3.1.3.2 Bodenextrakte

Abbildung 3-19 zeigt den zeitlichen Verlauf des mittels 0,01 M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -extrahierbaren Uran-Gehalts ( $U_{\text{CN}}$ ) für den Lehm- (A) und Sandboden (B) in Abhängigkeit der Versuchsva-riationen ( $\text{TSP}_{150}$ ,  $\text{TSP}_{150}/\text{K}_2$ ,  $\text{K}_2$ ) und der jeweiligen Beprobungsschicht (0 – 2, 2 – 4, 4 – 6, 6 – 8). Die  $U_{\text{CN}}$ -Konzentrationen in den einzelnen Bodenschichten liegen generell im Bereich von wenigen  $\mu\text{g kg}^{-1}$  und somit auf einem sehr geringen Niveau. Bei den meisten Varianten und Bodenschichten konnten  $U_{\text{CN}}$ -Konzentrationen im Bereich  $< 0,1 - 0,2 \mu\text{g kg}^{-1}$  gemessen werden.

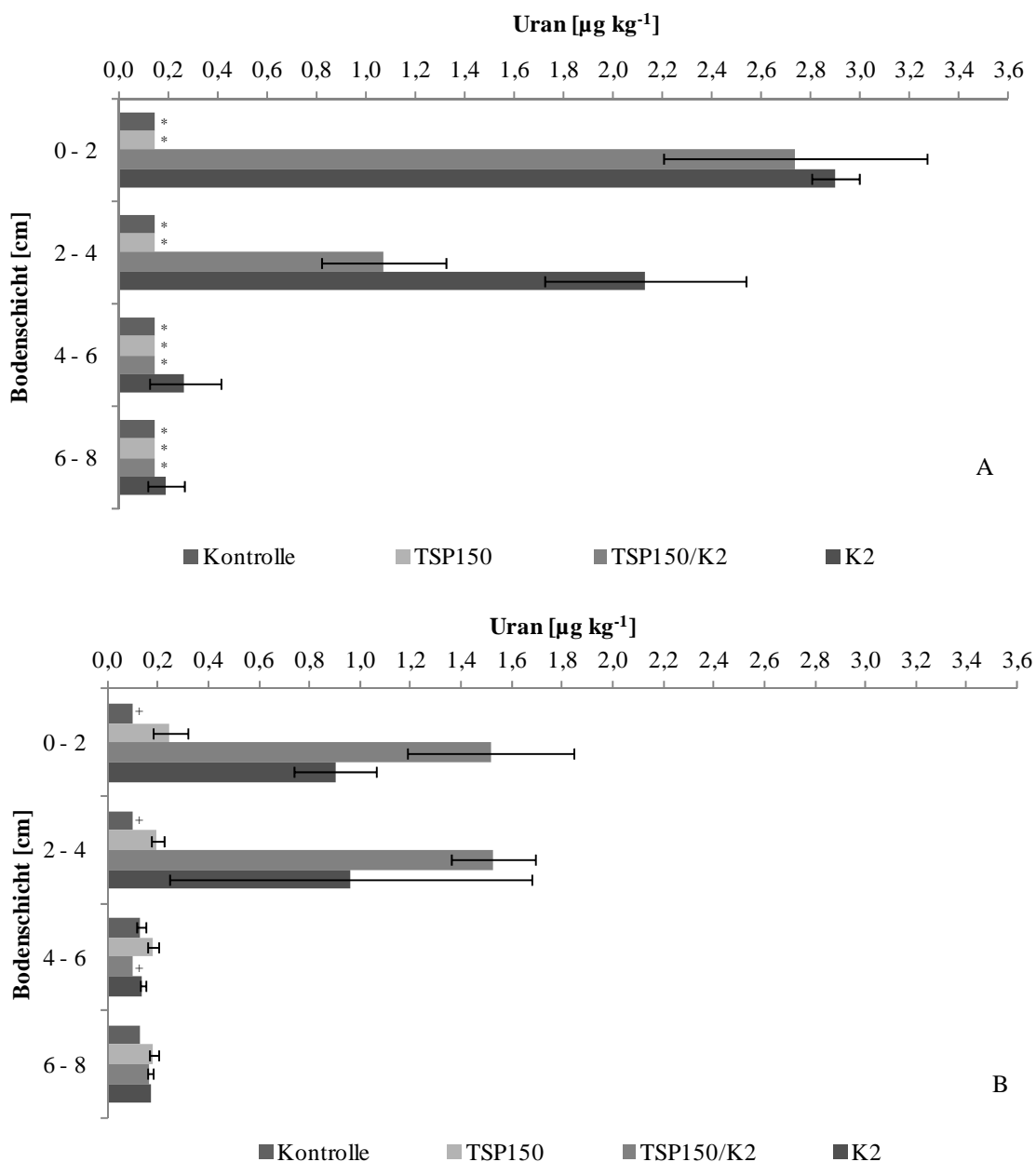


Abbildung 3-19: Mittels 0,01 M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -extrahierbarer Uran-Gehalt in der jeweiligen Bodenschichten in den Säulenexperimenten für den Lehm- (A) und Sandboden (B). Mit \* bzw. + gekennzeichnete Balken repräsentieren die jeweilige Bestimmungsgrenze (\* =  $0,15 \mu\text{g kg}^{-1}$ , + =  $0,10 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) und stellen somit keinen Messwert dar.

Bei beiden Böden fallen jeweils die  $\text{CaCO}_3$ -enthaltenden Varianten  $TSP_{150}/K_2$  und  $K_2$  sehr deutlich auf. In der kontaminierten Bodenschicht (0 – 2 cm) können nach der 137-stündigen Elution immer noch mittlere Uran-Konzentrationen von 2,7 und 2,9  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (Lehmboden) bzw. 0,9 und 1,5  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (Sandboden) extrahiert werden. Auch in der nächst tieferen Bodenschicht (2 – 4 cm) sind die  $U_{\text{CN}}$ -Konzentrationen immer noch um ein Vielfaches höher als in der jeweiligen *Kontroll*- und  $TSP_{150}$ -Variante. In den beiden anschließenden Schichten liegen die  $U_{\text{CN}}$ -Konzentrationen wiederum auf einem vergleichbaren Level zu der Kontrollvariante.

### 3.1.3.3 Bewertung der Säulenversuche

In den Sorptionsexperimenten und Gefäßversuchen konnte nachgewiesen werden, dass eine Applikation von Kalziumkarbonat zu einer deutlichen Mobilisierung von Uran führen kann, die Uran-Freisetzung die Aufnahme durch Weidelgras jedoch nur geringfügig erhöhte. Ziel der Säulenversuche war es deshalb zu überprüfen, ob durch die Applikation von Kalziumkarbonat uranhaltige Verbindungen innerhalb der Bodensäule verlagert werden.

Die Uran-Konzentrationen in den Eluaten zeigen, dass weder die Applikation von Phosphordünger noch von Kalziumkarbonate innerhalb der 137-stündigen Versuchsdauer eine höhere Uran-Elution aus den Bodensäulen verursacht haben. Es konnte allerdings nachgewiesen werden, dass in den  $\text{CaCO}_3$ -enthaltenden Bodensäulen deutlich höhere  $U_{\text{CN}}$ -Gehalte sowohl in der „kontaminierten“ als auch in der unmittelbar angrenzenden Bodenschicht nachgewiesen werden konnten. Es wurde entweder Uran aus der kontaminierten in die zweite Bodenschicht verlagert oder Kalziumkarbonat wurde in die zweite Schicht eingetragen und bewirkt anschließend die Uran-Mobilisierung bei der Extraktion mittels der 0,01 M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung. Ob die Ergebnisse auf Grund beider Prozesse oder nur durch einen von beiden hervorgerufen wurden, lässt sich auf Grundlage der vorhandenen Daten und des Testdesign nicht interpretieren. Es konnte allerdings deutlich gezeigt werden, dass Kalziumkarbonat bei der Verlagerung von Uran im Boden durchaus Einfluss nehmen kann.

Aus der Versuchsdarstellung kann keine Aussage im Hinblick auf das generelle Verlagerungsrisiko abgeleitet werden, da bei dem Säulenversuch bewusst mit sehr hohen Durchflussraten von knapp 400 mm pro Tag gearbeitet wurde. Unter natürlichen Bedingungen würde die Sickerwasserrate um den Faktor 100 - 10000 niedriger liegen.



### **3.2 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse**

Die Sorptionsexperimente konnten generell ein sehr hohes Sorptionsvermögen von Böden für Uran zeigen. Es konnte eine Funktionen abgeleitet werden, mit deren Hilfe Freundlich Sorptionskoeffizienten für Uran abgeschätzt werden können. Weiterhin konnte durch den Einsatz verschiedener Extraktionsmethoden die Datenbasis bezüglich der Uran-Gehalte in deutschen Böden erweitert werden. Beide Ergebnisse können zur Modellierung des Verbleibs von Uran in der Pedosphäre herangezogen werden.

Die Gefäßversuche konnten insgesamt zeigen, dass Uran-Verbindungen grundsätzlich wenig pflanzenverfügbar sind. Dabei konnte dem durch phosphathaltige Düngemittel verursachten, zusätzlichen Uran-Eintrag in Böden keine höhere Pflanzenverfügbarkeit nachgewiesen werden. Damit können die in der Fachliteratur veröffentlichten Ergebnisse zum Aufnahmepotential uranhaltiger Verbindungen durch Pflanzen bestätigt werden. Die Erkenntnisse geben Grund zu der Annahme, dass der Boden-Pflanze-Pfad für die Beurteilung des Schadrisikos von uranhaltigen Verbindungen als untergeordnet zu betrachten ist.

Dem Kalkgehalt des Bodens konnte für die Verfügbarkeit von Uran in der Pedosphäre eine besondere Bedeutung zugeordnet werden. Vor allem aus den durchgeführten Elutionsversuchen ergeben sich weitere Fragestellungen bezüglich des Verlagerungspotentials von uranhaltigen Verbindungen unter praxisnahen Bedingungen. Das gilt in erster Linie für den Effekt von Düngemaßnahmen in Abhängigkeit von der Düngerart auf die Uran-Mobilisierung.

## 4 Zusammenfassung

Mineralische Phosphordünger können, je nach Herkunft und Verarbeitung der Rohmaterialien, zum Teil erhebliche Uran-Konzentrationen aufweisen. Deren Einsatz kann einen zusätzlichen Eintrag uranhaltiger Verbindungen in ackerbaulich genutzte Böden verursachen. Böden üben für das Leben auf der Erde eine wichtige Regelungsfunktion aus. Sie bilden wirkungsvolle Speicher-, Filter-, Puffer- und Transformatorsysteme für gelöste und suspendierte Nähr- und Schadstoffe. Die Bioverfügbarkeit und Mobilität in der Pedosphäre wird maßgeblich durch die chemisch-physikalischen Bodeneigenschaften bestimmt. Dabei steigt die Mobilität/Bioverfügbarkeit umso mehr an, je geringer das Retardationsvermögen eines Bodens ist. Es wird in der Öffentlichkeit immer häufiger diskutiert, ob und in welchem Ausmaß durch Phosphor-Dünger eingebrachte Uranverbindungen über pflanzliche Ernteprodukte und/oder Grund- bzw. Trinkwässer in die menschliche Nahrungskette gelangen können. Zur Beantwortung dieser Fragen wurde in der vorliegenden Studie das Verhalten von Uran im System Boden/Pflanze unter besonderer Berücksichtigung des Uran-Eintrags durch mineralische Phosphordünger untersucht.

Hierfür wurde zunächst in Sorptionsexperimenten im Batch-Ansatz die allgemeine Verteilung von Uran-Verbindungen zwischen der Bodenlösungsphase und -festphase quantifiziert, um anhand der Verteilung die Verfügbarkeit von Uran in der Pedosphäre abzuschätzen. Die Sorptionsexperimente wurden mit 105 Böden in einem Konzentrationsbereich von 0,005 – 50 mg U kg<sup>-1</sup> durchgeführt. Anschließend wurde die ermittelte Phasenverteilung durch das Freundlich Sorptionsmodell mathematisch beschrieben. Die Freundlich Sorptionskoeffizienten ( $\log K$ ) variierten in einem Wertebereich von 1,06 – 5,31. Die große Spannbreite der Koeffizienten verdeutlicht große Unterschiede im Retardationsvermögen der untersuchten Böden. Nach dem von Kukowski (1989) etablierten Bewertungsverfahren besitzen 79 % der Versuchsböden ein hohes bzw. sehr hohes Sorptionsvermögen, während lediglich 3 % ein niedriges Sorptionsvermögen aufweisen.

Die  $K_F$ -Werte zeigten eine starke pH-Abhängigkeit. Die höchsten  $K_F$ -Werte sind im neutralen bis leicht sauren pH-Bereich (pH 5–7) zu finden und nehmen mit steigendem und sinkendem pH-Wert ab. Anhand einer linearen Regression konnte für Böden mit pH-Werten größer als pH 6 die  $K_F$ -Werte über die Boden-pH-Werte abgeleitet werden. Für Böden mit pH-Werten kleiner als 6 konnte mittels multipler Regression anhand der Bodenparameter pH-Wert, Ton- und (amorphe) Manganoxidgehalte eine Ableitungsfunktion für die  $K_F$ -Werte bestimmt werden.

Weiterhin wurde der Effekt unterschiedlicher  $\text{CaCO}_3$ -Konzentrationen (0 – 5 %) im Boden auf das Sorptionsverhalten von Uran untersucht. Mit zunehmender  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration wurde das Retardationsvermögen der Böden deutlich kleiner. Die  $K_F$ -Werte der maximalen  $\text{CaCO}_3$ -Variante (5 %) waren bis zu zwei Größenordnungen niedriger als die  $K_F$ -Werte der unbehandelten Böden. Ferner konnte ein starkes Mobilisierungspotential des bodenbürtigen Urans festgestellt werden. Bereits bei einer  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration von 0,25 % wurden 5 – 27-fach höhere Uran-Lösungskonzentrationen gemessen. Eine weitere Erhöhung auf einen  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt von 5 % führte bis zu einer 38-fachen Mobilisierung.

Anschließend wurde das Uran-Aufnahmepotential von Weidelgras auf zwei unterschiedlichen Bodensubstraten (Sand-, Lehmboden) bei zusätzlicher P-Düngung (0, 50 und 150 mg P  $\text{kg}^{-1}$  in Form von Triple Superphosphat (TSP)) und  $\text{CaCO}_3$ -Gabe (0 %, 0,1 %, 0,25 % (nur Sand) und 2 %) untersucht. Die Zugabe beider Additive hatte einen deutlichen Effekt auf die leicht lösliche (mittels 0,01 M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -extrahierbare) Uran-Fraktion ( $U_{\text{CN}}$ ) im Boden. Während die Düngergabe im Sandboden die  $U_{\text{CN}}$ -Konzentration leicht erhöhte, führte die TSP-Gabe im Lehmboden zu niedrigeren  $U_{\text{CN}}$ -Gehalten. Eine geringe  $\text{CaCO}_3$ -Gabe (0,1 & 0,25 %) verringerte wiederum den  $U_{\text{CN}}$ -Gehalt im Sandboden leicht, während eine Zugabe von 2 %  $\text{CaCO}_3$  eine massive Uran-Mobilisierung verursachte. Im Lehmboden konnte jeweils durch Zugabe von 0,1 % und 2 %  $\text{CaCO}_3$  eine starke Uran-Mobilisierung nachgewiesen werden. Insgesamt wurde die Uran-Verfügbarkeit sowohl durch das Uran-Angebot als auch durch die chemisch-physikalischen Eigenschaften der Böden beeinflusst. Inwieweit der zusätzliche Uran-Eintrag die Uran-Lösungsgehalte beeinflusste, war wiederum stark substratabhängig. Neben der deutlichen pH-Abhängigkeit, die bereits im Sorptionsteil gezeigt werden konnte, schien auch die Phosphor-Konzentration im Boden die Lösungsgehalte zu beeinflussen und stand dabei vermutlich in Konkurrenz zu dem düngerbürtigen Eintrag.

Auf allen Bodensubstrat-Varianten konnte ein Uran-Transfer in die Wurzel und oberirdischen Pflanzenteile des Weidelgrases festgestellt werden. Die Uran-Konzentration der Pflanzenwurzeln lagen mit einer Größenordnung von 250 - 500  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (Sandboden) bzw. 500 - 1800  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (Lehmboden) deutlich höher als die Uran-Gehalte der oberirdischen Pflanzenteile, die sich i.d.R. auf beiden Substraten in einem Wertebereich  $< 10 \mu\text{g kg}^{-1}$  bewegten. Die Versuchsvariationen hatten nur einen sehr geringen Effekt auf die Uran-Gehalte der oberirdischen Pflanzenteile, die aufgrund der sehr hohen Wiederholungsvarianzen meist nicht signifikant waren. Dafür konnten in den Wurzeln deutlichere Unterschiede zwischen den verschiedenen Versuchsvarianten festgestellt werden. Während auf dem sandigen Substrat eine leichte, nicht

signifikante Zunahme der Uran-Konzentration mit zunehmender Phosphor-Düngung festgestellt wurde, verursachte die 2 %  $\text{CaCO}_3$ -Variante auf dem Lehmboden eine signifikante Uran-Konzentrationserhöhung. Im Vergleich zu der *in vitro* nachgewiesenen Uran-Mobilisierung ist die höhere Uran-Aufnahme der Wurzeln allerdings vernachlässigbar. Während die Uran-Konzentrationen auf dem Lehmboden zwar leicht höher als auf dem sandigen Substrat waren, konnte unter Berücksichtigung des niedrigeren Uran-Angebots im Boden jedoch ein höherer Boden-Pflanze-Transfer auf dem Sandboden nachgewiesen werden. Ein direkter Zusammenhang zwischen der Uran-Aufnahme der Wurzeln und der  $\text{U}_{\text{CN}}$ -Fraktion deutete sich für den Lehmboden an und war nur eingeschränkt für das sandige Substrat nachweisbar.

Beim direkten Vergleich der Uran-Aufnahme mit den Schwermetallen Cadmium, Nickel und Zink konnte nachgewiesen werden, dass im Vergleich zu den betrachteten Schwermetallen Uran deutlich schlechter vom Boden in die Wurzel aufgenommen und von dort nochmal wesentlich schlechter in die oberirdischen Pflanzenteile transportiert wird.

In Elutionsversuchen mit geschütteten Bodensäulen zeigte Uran nur ein geringes Verlagerungspotential. Weder die Applikation von Phosphor-Dünger noch die Zugabe von Kalk erhöhte die Uran-Konzentrationen in den Säuleneluaten. Es konnten allerdings bei kalkhaltigen Bodensäulen Indizien festgestellt werden, denen zufolge nach der vollständigen Elution der Bodensäulen Uran in tieferen Bodenschichten eine höhere Verfügbarkeit aufzuweisen schien. Dabei war jedoch unklar, ob es sich dabei um eine Tiefenverlagerung von Uran-Verbindungen handelte oder ein Auswaschen von Kalziumkarbonat die Uran-Verfügbarkeit in den angrenzenden Bodenschichten erhöhte.

## **5 Gegenüberstellung der ursprünglich geplanten zu den tatsächlich erreichten Zielen**

### **5.1 Gesamtziel**

Aus den Ergebnissen des geplanten Forschungsvorhabens wurde eine belastungsfähige Auswertung erwartet, die künftigen Abschätzungen zum Mobilitätspotenzial von phosphatbegleitenden Uran-Verbindungen eine hinreichende Sicherheit gibt. Dabei stellte die Beschreibung des Sorptionsverhaltens von Uran im Boden ein wesentliches Arbeitsziel dar.

Das Gesamtziel des Forschungsvorhabens wurde erfüllt. Die Ergebnisse der Sorptionsexperimente und der Gefäßversuche konnten belegen, dass Uran tendenziell eine geringe Mobilität und Bioverfügbarkeit in der Pedosphäre aufweist. Im Vergleich zu natürlichen Uran-Verbindungen scheinen uranhaltige Verbindungen aus Phosphor-Düngern keine höhere Mobilität aufzuweisen.

Weiterer Forschungsbedarf besteht vor allem hinsichtlich eines potentiellen Verlagerungspotentials von uranhaltigen Verbindungen. Da dem Kalziumkarbonatgehalt ein starkes Uran-Mobilisierungspotential im Boden zugeordnet werden konnte, sollten diese Untersuchungen unter anderem den Einsatz von Kalk in landwirtschaftlich genutzten Böden berücksichtigen. Außerdem sollten in Monitoring-Programmen vor allem auf Standorten mit Uran-mobilitätsfördernden Eigenschaften das Verhalten von Uran unter natürlichen Bedingungen beobachtet und in weiteren Säulenexperimenten das Verständnis der zu Grunde liegenden Prozesse erweitert werden.

### **5.2 Wissenschaftliche und/oder technische Ziele**

Das wissenschaftliche Ziel dieser Arbeit war es, basierend auf Sorptions- und Extraktionsversuchen Pedotransferfunktionen für Uran abzuleiten, anhand deren eine mathematische Beschreibung des Sorptionsverhaltens von Uran möglich ist. Die in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Experimente schafften eine ausreichende Datenbasis, auf Grundlage derer die sorptionsbestimmenden Bodeneigenschaften identifiziert werden konnten. Neben weiteren Parametern stellte sich vor allem der Boden-pH-Wert als wesentliche Einflussgröße heraus, mit dessen Hilfe eine Abschätzung von Freundlich-Sorptionskoeffizienten, vor allem in dem für ackerbaulich genutzte Böden relevanten pH-Bereich, gut möglich ist.

Des Weiteren sollten die ermittelten Transferfunktionen in das Schwermetallbilanzmodell ATOMIS integriert werden. Innerhalb des Projektzeitraums konnten nicht alle hierfür notwendigen Arbeitsschritte (z.B. Anwendung verschiedener Extraktionsmethoden, Imple-

mentieren der Pedotransferfunktionen in das Modell) durchgeführt werden. Voraussetzung für eine Modellierung des Uran-Verhaltens in ATOMIS ist die vertiefende Untersuchung des kalkungsabhängigen Verhaltens von Uran im Boden. Das vorhandene Modell berücksichtigt diesen Aspekt nicht. Es sollte vom Projektträger überprüft werden, ob in diesem Bezug ein ergänzendes Forschungsvorhaben initiiert werden sollte.

Die in der Vorhabensbeschreibung aufgeführten Gefäßversuche zum Uran-Aufnahmepotential von Pflanzen wurden erfolgreich durchgeführt. Die Ergebnisse bestätigen verschiedene Literaturhinweise, nach denen die Aufnahme von uranhaltigen Verbindungen durch Pflanzen als gering einzustufen ist. Die Daten zeigen, dass der Boden-Pflanze-Pfad für die Bewertung des Verhaltens von Uran in der Umwelt als untergeordnet einzuschätzen ist.

Zusätzlich wurde innerhalb des Projektzeitraums in einer Pilotstudie das Elutionsverhalten uranhaltiger Verbindungen untersucht. Die dabei erlangten Kenntnisse bieten eine Ausgangsbasis, um das Verlagerungspotential von Uran im Boden, besonders im Hinblick auf den Einsatz von Kalk in der Landwirtschaft, weiter zu untersuchen.

## 6 Literaturverzeichnis

- Barnett M.O., Jardine P.M., & Brooks S.C. (2002) U(VI) Adsorption to Heterogeneous Subsurface Media: Application of a Surface Complexation Model. *Environmental Science & Technology*, **36**, 937–942.
- Barnett M.O., Jardine P.M., Brooks S.C., & Selim H.M. (2000) Adsorption and Transport of Uranium(VI) in Subsurface Media. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **64**, 908–917.
- Bednar A.J., Medina V.F., Ulmer-Scholle D.S., Frey B.A., Johnson B.L., Brostoff W.N., & Larson S.L. (2007) Effects of organic matter on the distribution of uranium in soil and plant matrices. *Chemosphere*, **70**, 237–247.
- Bliefert C. (2002) *Umweltchemie*. Wiley-VCH, Weinheim.
- Blume H.P., Horn R., Brümmer G.W., Kandeler E., Kogel-Knabner I., Kretschmar R., Kögel-Knabner I., Stahr K., Wilke B.M., & Schachtschabel P. (2010) *Scheffer/Schachtschabel: Lehrbuch der Bodenkunde*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin.
- Dong W., Ball W.P., Liu C., Wang Z., Stone A.T., Bai J., & Zachara J.M. (2005) Influence of Calcite and Dissolved Calcium on Uranium(VI) Sorption to a Hanford Subsurface Sediment. *Environmental Science & Technology*, **39**, 7949–7955.
- Ebbs S.D., Brady D.J., & Kochian L.V. (1998) Role of uranium speciation in the uptake and translocation of uranium by plants. *Journal of Experimental Botany*, **49**, 1183–1190.
- Echevarria G., Sheppard M.I., & Morel J. (2001) Effect of pH on the sorption of uranium in soils. *Journal of Environmental Radioactivity*, **53**, 257–264.
- Filius A., Streck T., & Richter J. (1998) Cadmium Sorption and Desorption in Limed Topsoils as Influenced by pH: Isotherms and Simulated Leaching. *J. Environ. Qual.*, **27**, 12–18.
- Heshmati-Rafsanjani M. (2009) *Comparative studies on the solubility of uranium and phosphorus in phosphate fertilisers and their uranium transfer to plants*. JKI, Quedlinburg.
- Horn A. (2003) *Beiträge zur Parametrisierung und Validierung erweiterter Freundlich-Isothermen für die Beschreibung der Sorption von Cd, Ni, Zn und Cu im Boden*. Boden und Landschaft, Band 38, Justus-Liebig-Universität Gießen, Dissertation.
- Jones, K.C., Lepp, N.M., Obbard, J.P., 1990. Other metals and metalloids. In: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy Metals in Soils*. Blackie, Glasgow, London, 280 pp.
- Knox A.S., Brigmon R.L., Kaplan D.I., & Paller M.H. (2008) Interactions among phosphate amendments, microbes and uranium mobility in contaminated sediments. *Science of The Total Environment*, **395**, 63–71.
- Langmuir D. (1978) Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42**, 547–569.
- Mishra S., Arae H., Zamostyan P.V., Ishikawa T., Yonehara H., & Sahoo S.K. (2012) Sorption-desorption characteristics of uranium, cesium and strontium in typical podzol soils from Ukraine. *Radiation Protection Dosimetry*, **152**, 238–242.

- Misson J., Henner P., Morello M., Floriani M., Wu T.-D., Guerquin-Kern J.-L., & Février L. (2009) Use of phosphate to avoid uranium toxicity in *Arabidopsis thaliana* leads to alterations of morphological and physiological responses regulated by phosphate availability. *Environmental and Experimental Botany*, **67**, 353–362.
- Mortvedt J.J. (1994) Plant and Soil Relationships of Uranium and Thorium Decay Series Radionuclides—A Review. *J. Environ. Qual.*, **23**, 643–650.
- OECD (2000) Test No. 106: Adsorption – Desorption Using a Batch Equilibrium Method.
- Oygaard J.K. & Gjengedal E. (2009) Uranium in municipal solid waste landfill leachate. *Int. J. Environ. Res*, **3**, 61–68.
- Reiher W. (2008) *Entwicklung eines regionalisierten Modells zur Projektion des landnutzungsabhängigen Schwermetallstatus von Oberböden*. Boden und Landschaft, Band 52, Justus-Liebig-Universität Gießen, Dissertation.
- Ribera D., Labrot F., Tisnerat G., & Narbonne J.-F. (1996) Uranium in the Environment: Occurrence, Transfer, and Biological Effects. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* (ed. by G. Ware), pp. 53–89. Springer New York.
- Schlichting E., Blume H., & Star K. (1995) *Bodenkundliches Praktikum - Eine Einführung in pedologisches Arbeiten für Ökologen, insbesondere Land- und Forstwirte und für Geowissenschaftler*. Blackwell Wissenschafts-Verlag, Berlin, Wien.
- Schönbuchner H. (2002) *Untersuchungen zu Mobilität und Boden-Pflanze-Transfer von Schwermetallen auf, in uranhaltigen Haldenböden*. Friedrich-Schiller-Universität Jena, Dissertation.
- Schönwiese D. (2007) *Untersuchungen eines Uranvorkommens in der Oberpfalz auf Eignung als Natürliches Analogon für das Verhalten radioaktiver Elemente im Fernfeld eines hypothetischen Endlagers*. Inst. für Geowiss. der Techn. Univ. Braunschweig,
- Schug B., Düring R.-A., & Gäth S. (2000) Improved cadmium sorption isotherms by the determination of initial contents using the radioisotope <sup>109</sup>Cd. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, **163**, 197–202.
- Schulte A. & Beese F. (1994) Isotherms of Cadmium Sorption Density. *J. Environ. Qual.*, **23**, 712–718.
- Shahandeh H. & Hossner L.R. (2002) Enhancement of Uranium Phytoaccumulation From Contaminated Soils. *Soil Science*, **167**, 269 - 280.
- Sheppard S.C., EVENDEN W.G., & POLLOCK R.J. (1989) Uptake of natural radionuclides by field and garden crops. *Canadian Journal of Soil Science*, **69**, 751–767.
- Sheppard S.C., Sheppard M.I., Ilin M., Tait J., & Sanipelli B. (2008) Primordial radionuclides in Canadian background sites: secular equilibrium and isotopic differences. *Radionuclides in soils, 1960 to 2006: A view from the World Congress of Soil Science*, **99**, 933–946.
- Takeda A., Tsukada H., Takaku Y., Hisamatsu S., & Nanzyo M. (2006) Accumulation of uranium derived from long-term fertilizer applications in a cultivated Andisol. *Science of The Total Environment*, **367**, 924–931.



- Thibault D.H., Sheppard I., Smith P.A., Establishment W.N.R., & Limited A.E. of C. (1990) *A Critical Compilation and Review of Default Soil Solid/liquid Partition Coefficients, K<sub>d</sub>, for Use in Environmental Assessments*. Atomic Energy Canada, Manitoba, Canada. AECL-10125, Whiteshell Nuclear Research Establishment.
- US-EPA (1999) *Understanding Variation In Partition Coefficients, K<sub>D</sub>, Volume II: Review Of Geochemistry And Available K<sub>D</sub> Values For Cadmium, Chromium, Lead, Plutonium, Thorium, Radon, Strontium, Thorium, Tritium and Uranium*. US-EPA, Office of Air and Radiation, Wasingthon, USA. EPA 402-R-99-004B.
- Vandenhove H., Van Hees M., Wannijn J., Wouters K., & Wang L. (2007a) Can we predict uranium bioavailability based on soil parameters? Part 2: Soil solution uranium concentration is not a good bioavailability index. *Environmental Pollution*, **145**, 577–586.
- Vandenhove H., Van Hees M., Wouters K., & Wannijn J. (2007b) Can we predict uranium bioavailability based on soil parameters? Part 1: Effect of soil parameters on soil solution uranium concentration. *Environmental Pollution*, **145**, 587–595.
- Vandenhove H., Olyslaegers G., Sanzharova N., Shubina O., Reed E., Shang Z., & Velasco H. (2009) Proposal for new best estimates of the soil-to-plant transfer factor of U, Th, Ra, Pb and Po. *Quantification of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments*, **100**, 721–732.
- Welp G. & Brümmer G.W. (1999) Adsorption and solubility of ten metals in soil samples of different composition. *Journal of plant nutrition and soil science*, **162**, 155–161.
- Yamaguchi N., Kawasaki A., & Iiyama I. (2009) Distribution of uranium in soil components of agricultural fields after long-term application of phosphate fertilizers. *Science of The Total Environment*, **407**, 1383–1390.
- Zeien H. (1995) *Chemische Extraktionen zur Bestimmung der Bindungsformen von Schwermetallen in Böden*. Bonner Bodenkundliche Abhandlungen.
- Zheng Z., Tokunaga T.K., & Wan J. (2003) Influence of Calcium Carbonate on U(VI) Sorption to Soils. *Environmental Science & Technology*, **37**, 5603–5608.
- Zörner D. (2010) *Prognose des Schwermetallhaushaltes von Landschaften mit dem Modell ATOMIS*. Boden und Landschaft, Band 53, Justus-Liebig-Universität Gießen, Dissertation.