



DECKBLATT

	Projekt	PSP-Element	Obj. Kenn.	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.
	N A A N	NNNNNNNNNN	NNNNNN	X A A X X	A A	NNNN	NN
EU 125.6	9K		---	HF	RB	0007	00

Titel der Unterlage: Untersuchungen zum Migrationsverhalten von Plutonium, Americium und Cesium in verschiedenen Böden; Seminar on the transfer of radioactive materials in the terrestrial environment subsequent to an accidental release to atmosphere	Seite:	I.
	Stand:	Juli 1983
Ersteller:	Textnummer:	
KfK		

Stempelfeld:

PSP-Element TP..9K./212856	zu Plan-Kapitel: 3.9.6
----------------------------	------------------------

		Freigabe für Behörden	Freigabe im Projekt

Diese Unterlage unterliegt samt Inhalt dem Schutz des Urheberrechts sowie der Pflicht zur vertraulichen Behandlung auch bei Beförderung und Vernichtung und darf vom Empfänger nur auftragbezogen genutzt, vervielfältigt und Dritten zugänglich gemacht werden. Eine andere Verwendung und Weitergabe bedarf der ausdrücklichen Zustimmung der PTB.

Revisionsblatt



	Projekt	PSP-Element	Obj. Kenn.	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.
	N A A N	N N N N N N N N N N	N N N N N N	X A A X X	A A	N N N N	N N
	EU 125.6	9K	---	HF	RB	0007	00

Titel der Unterlage: Untersuchungen zum Migrationsverhalten von Plutonium, Americium und Cesium in verschiedenen Böden;
Seminar on the transfer of radioactive materials in the terrestrial environment subsequent to an accidental release to atmosphere

Seite:

II.

Stand:

Juli 1984

Rev.	Revisionsst. Datum	verant. Stelle	Gegenzeichn. Name	rev. Seite	Kat. *)	Erläuterung der Revision

*) Kategorie R = redaktionelle Korrektur
 Kategorie V = verdeutlichende Verbesserung
 Kategorie S = substantielle Änderung
 Mindestens bei der Kategorie S müssen Erläuterungen angegeben werden.

COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES

PROCEEDINGS □ *ACTES* □ *TAGUNGSBERICHTE*

Seminar on

THE TRANSFER OF RADIOACTIVE MATERIALS IN THE TERRESTRIAL
ENVIRONMENT SUBSEQUENT TO AN ACCIDENTAL RELEASE TO ATMOSPHERE

Seminaire sur

LE TRANSFERT TERRESTRE DE SUBSTANCES RADIOACTIVES
REJETEES ACCIDENTELLEMENT DANS L'ATMOSPHERE

Seminar über

DIE UEBERTRAGUNG VON RADIOAKTIVEN STOFFEN IN DER TERRESTRISCHEN
UMWELT NACH EINER UNFALLBEDINGTEN ATMOSPHERISCHEN
AKTIVITAETSFREISETZUNG

DUBLIN, 11-15 APRIL 1983

VOLUME I

Seminar organized
by the Directorate-General Employment,
Social Affairs and Education
Health and Safety Directorate (Luxembourg)

and

by the Directorate-General Science,
Research and Development
Biology, Radiation Protection
and Medical Research Directorate (Brussels)

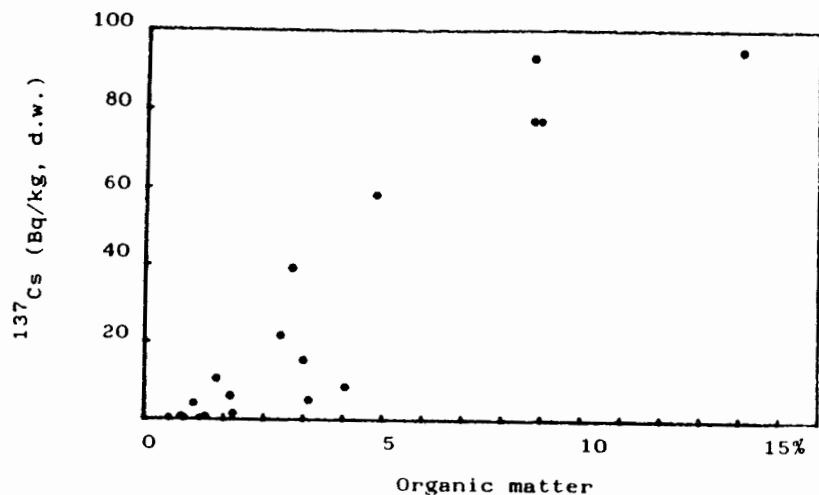


FIG. 1 ¹³⁷Cs concentrations measured in each soil subsamples vs. the concentration of organic matter. Linear correlation coefficient is 0,9328

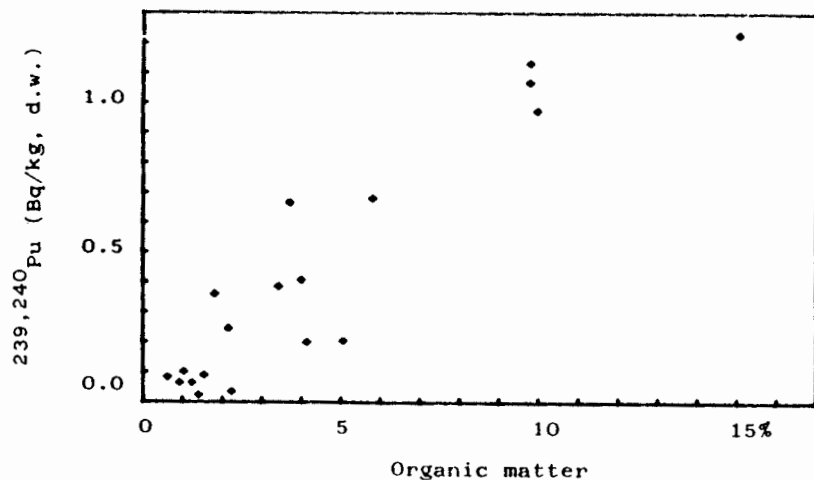


FIG. 2 ^{239,240}Pu concentrations measured in each soil subsamples vs. the concentration of organic matter. Linear correlation coefficient is 0,9275

UNTERSUCHUNGEN ZUM MIGRATIONSVERHALTEN VON PLUTONIUM,
AMERICIUM UND CURIUM IN VERSCHIEDENEN BÖDEN

M. PIMPL und H. SCHUTTELKOPF

Kernforschungszentrum
Karlsruhe - B.R. DEUTSCHLAND

KURZFASSUNG. Als Folge eines schweren Unfalls in einer Wiederaufarbeitungsanlage muss die Freisetzung von Aktiniden und damit eine ausgedehnte Kontamination der Umgebung in Betracht gezogen werden. Um in einem solchen Fall geeignete Massnahmen ergreifen zu können, muss das Verhalten der Aktiniden in der Umwelt bekannt sein. Unter anderem muss das Migrationsverhalten der Aktiniden besser verstanden werden als es bis heute der Fall ist.

Die Migration von Radionukliden im Boden wird beeinflusst von der Wasserdurchlässigkeit eines Bodens, gekennzeichnet durch Schüttdichte und Porosität. Sie hängt aber im wesentlichen ab vom Adsorptionsverhalten eines Radionuklids im Kontakt mit diesem Boden. Aus der Literatur ist zu entnehmen, dass insbesondere Plutonium, aber auch Am und Cm sehr stark an Böden adsorbiert werden, woraus zum einen eine sehr kleine Migrationsgeschwindigkeit in Richtung der Wasserfront resultiert, zum zweiten aber auch eine sehr geringe Pflanzenverfügbarkeit bedingt ist. Eine Erhöhung der Mobilität im Boden ist nur dann zu erwarten, wenn das Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption in Richtung Desorption verschoben wird. Dies ist dann der Fall, wenn im Bodenwasser Salze mit komplexierenden Eigenschaften gelöst sind. Solche Salze können sowohl durch zersetzendes organisches Material als auch durch Düngemittelzusatz in den Boden eingebracht werden.

In umfangreichen Versuchsreihen wurden für Pu, Am und Cm die Verteilungskoeffizienten zwischen Boden und überstehender Lösung an Komplexbildnern bestimmt. Als Komplexbildner wurden Nitrat, Acetat, Tartrat, NTA, EDTA und DTPA in Konzentrationen von je $3 \cdot 10^{-4}$ M bis $3 \cdot 10^{-1}$ M verwendet. Insgesamt 8 verschiedene Lehm-, Sand-, Ton- und Lössböden, die landwirtschaftlich relevant sind, wurden eingesetzt.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass beim Einsetzen stärkerer Komplexbildner die Sorption am Boden abnimmt, ebenso dann, wenn der gleiche Komplexbildner in höheren Konzentrationen eingesetzt wird. Unabhängig von der Art des Komplexbildners wird Plutonium stärker am Boden adsorbiert als Americium und Curium. Die Auswirkung einiger Bodenparameter - pH, Austauschkapazität, Gehalt an organischen Bestandteilen,

Korngrößenverteilung - auf das Sorptionsverhalten von Pu, Am und Cm wurde ebenfalls abgeschätzt.

In einem Versuch wurde eine Bodensäule an der Oberfläche mit Pu, Am und Cm kontaminiert und dann 8 Wochen lang mit Wasser, dem DTPA in hoher Konzentration zugesetzt war, gegossen. Die für die Aktiniden gemessenen Migrationsgeschwindigkeiten stimmten mit denen überein, die unter Verwendung der gemessenen Verteilungskoeffizienten Boden/DTPA-Lösung berechnet wurden.

SUMMARY. INVESTIGATION INTO THE MIGRATION BEHAVIOUR OF PLUTONIUM, AMERICIUM AND CURIUM IN DIFFERENT SOILS. As a consequence of a serious accident in a reprocessing plant, the release of actinides and by that an extended contamination of the environment has to be taken in account. To prevent increasing spreading of the contaminated area by resuspension and to make feasible a further agricultural utilization, the contaminated soil must be taken off. The purpose of our work is to develop a decontamination procedure by irrigating contaminated soils with solutions containing compounds which form strong complexes with Pu, Am and Cm. Therefore the actinides, which are nearly immovable in soils, should be displaced in deeper soil layers above the ground water level.

The migration of radionuclides in the soil is influenced by the permeability of a soil characterized by the bulk density and porosity. However, migration depends in the first line on the adsorption behaviour of a radionuclide in contact with this soil. It is evident from the literature that above all plutonium, but also americium and curium, are adsorbed to a high extent on soils which, on the one hand, results in a very low migration rate towards the water front, but, on the other hand, conditions a very low availability to plants. A higher mobility in the soil can be expected only in case the equilibrium between adsorption and desorption is shifted in favor of desorption. This is the case if salts having properties of complexing agents are dissolved in the water of the soil. This type of salts may be introduced both by the decomposing organic material or by fertilizers added to the soil.

In comprehensive test series the coefficients of distribution between soil and the supernatant solution of complexing agents were determined for Pu, Am and Cm. The complexing agents used were nitrate, acetate, tartrate, NTA, EDTA and DTPA at concentrations ranging from $3 \cdot 10^{-4}$ M to $3 \cdot 10^{-1}$ M each. Eight different loamy, sandy, clay and loess soils in total were studied which are of interest in agricultural production.

The results obtained show that the sorption on the soil decreases with the addition of stronger complexing agents and also in cases where the same complexing agent is added at higher concentrations. Independent of the type of complexing agent, plutonium is adsorbed on the soil to a higher extent than americium and curium. The impact of some soil parameters - pH, exchange capacity, content of organic constituents, distribution of grain sizes - on the sorption behaviour of Pu, Am and Cm was likewise estimated.

In an additional test a column of soil material was contaminated on its surface with Pu, Am and Cm and subsequently irrigated over eight weeks with water to which DTPA at high concentration had been added. The migration rates measured for the actinides agrees with those calculated using the measured distribution coefficients for soil/DTPA solution.

1 Problemstellung

Als Folge eines schweren Unfalls in einer Wiederaufarbeitungsanlage muß mit der Freisetzung von Aktiniden und damit mit einer ausgedehnten Kontamination der Umgebung gerechnet werden. Um eine schleichende Ausdehnung des Kontaminationsraumes zu verhindern und zusätzlich eine weitere landwirtschaftliche Nutzung zu ermöglichen, muß nach heutigem Kenntnisstand entweder die kontaminierte Erde abgetragen werden, oder aber mit einer dicken Schicht nicht-kontaminierter Mutterbodens oder aber einer Betonschicht bedeckt werden.

Unsere Lösung dieses Problems besteht darin, die Migration von Aktiniden in tiefere Erdschichten zur Dekontamination der Erdoberfläche zu erreichen, indem man durch Berieseln mit komplexierenden Lösungen die Mobilität der Aktiniden im Boden drastisch erhöht und mit dem Sickerwasser in tiefere Erdschichten oberhalb des Grundwasserspiegels verdrängt. Die Entwicklung eines solchen Dekontaminationsverfahrens war Ziel unserer Arbeiten. Dazu haben wir zuerst das Sorptions/Desorptionsverhalten von Pu, Am und Cm an verschiedenen Böden in Gegenwart von verschiedenen Komplexbildnern untersucht und dann die Ergebnisse auf Migrationsversuche in Erdsäulen angewendet.

2 Theorie der Migration

Die Wanderung von Radionukliden in Böden kann auf einen ständig sich wiederholenden Adsorptions/Desorptionsvorgang zwischen Boden und Porenwasser zurückgeführt werden, also den gleichen Mechanismus, der der Säulenchromatographie zugrunde liegt /1 - 8/. Für die Migrationsgeschwindigkeit v eines Radionuklids im Tracer-Bereich in Richtung der Wasserfront gilt

$$v = v_w \frac{1}{1 + K_D \cdot \rho / \epsilon} \quad (1)$$

- v_w = Geschwindigkeit des Wassers
 K_D = Verteilungskoeffizient Boden/Wasser
 ρ = Schüttdichte des Bodens
 ϵ = Porosität des Bodens

Das Migrationsverhalten eines Radionuklids wird also festgelegt durch die Wasserdurchlässigkeit eines Bodens, erkennbar durch den Einfluß von Schüttdichte und Porosität, in sehr starkem Maße aber auch durch das Adsorptions/Desorptionsver-

halten im Kontakt mit diesem Boden, das durch den Verteilungskoeffizienten K_D gekennzeichnet ist. Aus der Literatur ist bekannt, daß Pu, Am und Cm sehr stark an Böden adsorbiert werden, also hohe K_D -Werte aufweisen /9 - 13/. Dies bedingt aber eine sehr kleine Migrationsgeschwindigkeit. Eine Erhöhung der Mobilität von Pu, Am und Cm ist immer dann zu erwarten, wenn das Adsorptions/Desorptionsgleichgewicht, das den Verteilungskoeffizienten K_D festlegt, verschoben wird in Richtung Desorption.

$$K_D = \frac{C_{A,Boden}}{C_{A,Lösung}} \quad (2)$$

- $C_{A,Boden}$ = Aktivität im Boden
 $C_{A,Lösung}$ = Aktivität in der Lösung

Da die Aktiniden sehr stabile Komplexverbindungen zu bilden imstande sind, wird bei Anwesenheit von Komplexbildnern im Boden die Mobilität ansteigen, wobei nicht nur die Migrationsgeschwindigkeit zunimmt, sondern auch die Pflanzenverfügbarkeit gesteigert wird. Als Komplexbildner in Böden sind vor allem Abbauprodukte von organischer Substanz vorhanden. Zusätzlich werden durch Düngemittel weitere Verbindungen in den Boden eingebracht, die komplexbildende Eigenschaften haben können. Für mit Fallout kontaminierte Böden ist eine Mobilitätssteigerung durch Komplexbildung offensichtlich von untergeordneter Bedeutung, da in zahlreichen Tiefenprofil-Messungen das Pu in der obersten 5-cm-Bodenschicht gefunden wurde. Ein vollständig gegenteiliges Verhalten ist zu erwarten, wenn eine Kontamination mit löslichen Nitraten vorliegt. In einem solchen Fall, der beispielsweise nach einem Unfall in einer Wiederaufarbeitungsanlage mit Aktinidenfreisetzung vorliegt, kann durch Komplexbildung die Mobilität von Aktiniden im Boden gegenüber einer Fallout-Kontamination beträchtlich erhöht sein. Bei Kenntnis der gesetzmäßigen Zusammenhänge zwischen Komplexbildung und Verteilungskoeffizienten sollte es dann möglich sein, die Mobilität der Aktiniden ganz gezielt zu beeinflussen.

3 Untersuchung des Adsorptions/Desorptionsverhaltens von Pu, Am und Cm an verschiedenen Böden in Gegenwart von Komplexbildnern

3.1 Experimentelle Durchführung

Meßverfahren für K_D :

10 g lufttrockener Boden, Körngröße < 2 mm, wurde in einen 100 ml Erlenmeyerkolben eingewogen, 50 ml Lösung mit pH = 7 und das entsprechende Radionuklid in 50 µl 3 N HNO₃ wurden zugegeben. Nach kräftigem Umschütteln wurde der pH-Wert der überstehenden Lösung gemessen. In den ersten 56 h nach Aktivitätszusatz wurde mehrmals täglich von Hand geschüttelt, dann bis zur Einstellung des Gleichgewichts nach 72 h der Boden absitzen lassen. Aus der überstehenden Lösung wurde zweimal 1 ml Lösung entommen und auf je ein Edelstahlplättchen, Durchmesser 50 mm, aufgetropft. Nach Zusatz von 1 ml 7,2 M HNO₃ zu beiden Proben wurde zu einer Probe zur Messung der Selbstabsorption zusätzlich die gleiche Menge Radionuklid zugesetzt, die zu Beginn zu 50 ml Lösung gegeben wurde. Beide Proben wurden unter einem Oberflächenverdampfer zur Trockne eingedampft, im Trockenschrank bei 110 °C 16 h lang getempert und dann zur Messung der Alphaaktivität 10 min in einen Argon/Methan-Durchflußzähler gebracht.

Berechnung von K_D :

Aus den Einwaagen und den gemessenen Impulsraten läßt sich der Verteilungskoeffizient K_D berechnen /15/:

$$K_D = \frac{v_{L\ddot{o}s}}{m_{Boden}} \cdot \left(\frac{A_{ges} (I_{L\ddot{o}s+zu} - I_{L\ddot{o}s})}{v_{L\ddot{o}s} \cdot A_{zu} \cdot (I_{L\ddot{o}s} - I_0)} - 1 \right) \quad (3)$$

Durch Anwendung der Fehlerrechnung auf (3) erhält man für den Fehler der Verteilungskoeffizienten fK_D :

$$fK_D = \left(K_D + \frac{v_{L\ddot{o}s}}{m_{Boden}} \right) \cdot \sqrt{\left[\frac{fA_{ges}}{A_{ges}} \right]^2 + \left[\frac{fA_{zu}}{A_{zu}} \right]^2 + \left[\frac{I_{L\ddot{o}s+zu} - I_0}{(I_{L\ddot{o}s+zu} - I_{L\ddot{o}s}) (I_{L\ddot{o}s} - I_0)} \right]^2} \cdot \sqrt{\left[\frac{fI_{L\ddot{o}s}}{I_{L\ddot{o}s}} \right]^2 + \left[\frac{1}{I_{L\ddot{o}s+zu} - I_{L\ddot{o}s}} \right]^2 \cdot \left[fI_{L\ddot{o}s+zu} \right]^2 + \left[\frac{1}{I_{L\ddot{o}s} - I_0} \right]^2 \cdot \left[fI_0 \right]^2} + \sqrt{\left[\frac{K_D}{m_{Boden} \cdot K_D + v_{L\ddot{o}s}} \right]^2 \cdot \left[f m_{Boden} \right]^2 + \left[\frac{1}{m_{Boden} \cdot K_D + v_{L\ddot{o}s}} \right]^2 \cdot \left[f v_{L\ddot{o}s} \right]^2} \quad (4)$$

Dabei bedeuten:

- $v_{L\ddot{o}s} \pm f v_{L\ddot{o}s}$ = eingesetztes Lösungsvolumen in ml \pm Pipettierfehler
- $m_{Boden} \pm f m_{Boden}$ = eingewogene Bodenmenge in g \pm Wägefehler
- $A_{ges} \pm f A_{ges}$ = zur Lösung zugesetzte Aktivität in Ci \pm Kalibrierfehler
- $A_{zu} \pm f A_{zu}$ = zur Korrektur der Selbstabsorption zugesetzte Aktivität in Ci \pm Kalibrierfehler
- $I_0 \pm f I_0$ = Nulleffekt des verwendeten Zählers in 10 min $\pm \sqrt{I_0}$
- $I_{L\ddot{o}s} \pm f I_{L\ddot{o}s}$ = Impulse in 1-ml-Lösung in 10 min $\pm \sqrt{I_{L\ddot{o}s}}$
- $I_{L\ddot{o}s+zu} \pm f I_{L\ddot{o}s+zu}$ = Impulse in 1-ml-Lösung mit Zusatz von A_{zu} in 10 min $\pm \sqrt{I_{L\ddot{o}s+zu}}$

Um festzustellen, in welchem Bereich signifikante Werte für Verteilungskoeffizienten erhalten werden, wurde der 3-Sigma-Fehler von K_D gegen K_D aufgetragen (Abb. 1). Als untere Nachweisgrenze erhält man $K_D = 0,5$ ml/g, die obere Nachweisgrenze liegt zwischen 800 und 1100 ml/g in Abhängigkeit vom Nulleffekt des verwendeten Zählers.

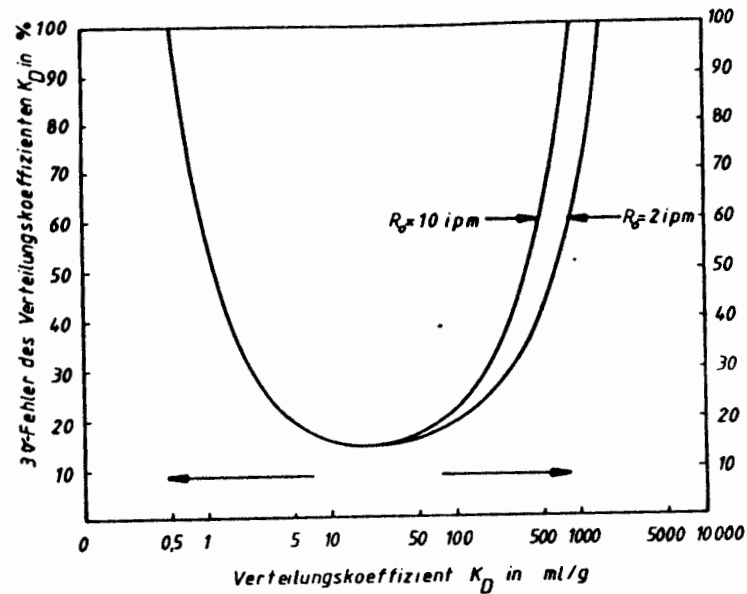


Abb. 1: Abhängigkeit des 3-Sigma-Fehlers des Verteilungskoeffizienten vom Meßwert K_D ($m_{\text{Boden}} = 10 \text{ g}$, $v_{\text{Lös}} = 50 \text{ ml}$)

Kinetische Untersuchung:

Die Zeitabhängigkeit der Adsorption eines Radionuklids aus der überstehenden Lösung am Boden wurde überprüft, um festzustellen, wann der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Insgesamt wurden acht Versuchsreihen durchgeführt: je vier mit $1,6 \mu\text{Ci Pu-239}$ und je vier $1,5 \mu\text{Ci Am-241}$. Als Lösungen wurden je Versuchsreihe $200 \text{ ml H}_2\text{O}$, $0,001 \text{ M DTPA-}$, $0,01 \text{ M DTPA-}$ oder $0,1 \text{ M DTPA-Lösung}$ mit $\text{pH} = 7$ eingesetzt. Als Boden wurde ein Muschelkalk verwendet, von dem jeweils 10 g eingewogen wurden. Nach dem Zusatz der Radionuklide zur überstehenden Lösung wurde nach vorgegebenen Zeiten jeweils zweimal 1 ml Lösung entnommen und die Alphaaktivität bestimmt. Zur Konstanthaltung des Volumens an überstehender Lösung wurde das entnommene Probevolumen durch das gleiche Volumen der entsprechenden Lösung ohne Aktivitätszusatz ersetzt. Die Versuchsdauer betrug 23 Tage.

Messung der Verteilungsgleichgewichte Boden/Wasser:

Es wurden acht verschiedene Böden (s. Tab. I) eingesetzt. Pro Ansatz wurden 110 nCi Pu-239 in $50 \mu\text{l } 3 \text{ N HNO}_3$, 98 nCi Am-241 in $50 \mu\text{l } 3 \text{ N HNO}_3$ oder 95 nCi Cm-244 in $50 \mu\text{l } 3 \text{ N HNO}_3$ zugegeben. Die nach Zusatz der Radionuklide in den überstehenden Lösungen gemessenen pH-Werte sind in Tab. I mit aufgeführt.

Messung der Verteilungsgleichgewichte Boden/Lösung eines Komplexbildners:

Die Verteilungsgleichgewichte von Pu-239, Am-241 und Cm-244 zwischen acht Böden (Tab. II) und sechs verschiedenen Komplexbildnern in jeweils sieben unterschiedlichen Konzentrationen wurden gemessen. Als Komplexbildner wurden mit Ammoniak auf $\text{pH} = 7$ eingestellte Lösungen von Kaliumnitrat, Natriumacetat, Kalium-Natrium-Tartrat, Nitritotriessigsäure (NTA), Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA) in den Konzentrationen $3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, 10^{-3} M , $3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, 10^{-2} M , $3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, 10^{-1} M und $3 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ eingesetzt.

Tab. I: Die zur Messung der Verteilungsgleichgewichte verwendeten Böden und ihre wichtigsten Daten

Entnahmeort	Bodenart	Org. Subst. %	Abschlammbar %	pH $0,01 \text{ M CaCl}_2$	pH nach Aktivitätszusatz
Pforzheim	Muschelkalk (uL)	2,3	54	7,5	7,1
Grötzingen	Löß (U)	0,4	20	7,8	7,4
Sandhofen	Sand(S)	2,9	9	4,2	3,7
Pfungstadt	Lehm (L)	2,0	34	6,5	6,3
Kaiserstuhl	Löß (U)	0,2	25	7,6	7,3
Waldsee	Ton (T)	1,6	51	7,4	7,2
Limburgerhof	Sand (IS)	2,6	18	7,0	6,1
Durbach	Granitverwitterung (sL)	1,9	30	5,0	5,8

*Aktivität in $50 \mu\text{l } 3 \text{ M HNO}_3$

3.2 Ergebnisse und Diskussion der Adsorptions/Desorptionsmessungen

Kinetische Untersuchung:

Aus den erhaltenen K_D -Werten ergibt sich, daß spätestens nach 72 h der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Für alle Verteilungsgleichgewichtsmessungen wurde daher die Kontaktzeit Boden-überstehende Lösung auf 72 h festgelegt.

Verteilungsgleichgewichte Boden/Wasser:

Eine Abhängigkeit der gemessenen K_D -Werte (Tab. II) für Pu, Am und Cm vom pH-Wert, der sich in der überstehenden Lösung einstellt, ist nicht zu erkennen. Vergleicht man Verteilungskoeffizienten und den Gehalt an Tonfraktion in den einzelnen Böden, so ist eine Zunahme von K_D mit steigendem Anteil abschlämmbarer Bestandteile festzustellen. Es ist also auch hier anzunehmen, daß die Adsorption eine Funktion der vorhandenen Oberfläche ist, wie wir es bei Sedimentuntersuchungen gefunden haben /16/. Überraschenderweise liegen die K_D -Werte für Pu generell niedriger als bei Am und Cm, wobei Am wiederum deutlich schwächer adsorbiert wird als Cm. Für die im Verhältnis zu Am und Cm schwache Pu-Adsorption sind zwei Gründe anzuführen /13, 14/. Einmal ist trotz der geringen Pu-Konzentrationen in den fast neutralen Lösungen mit der Bildung von polymeren Pu-Hydroxiden sehr kleinen Durchmessers (kleiner $1 \mu\text{m}$) zu rechnen, die nicht oder aber sehr langsam adsorbiert werden, und die deshalb mit dem verwendeten Meßverfahren für K_D als "in Lösung gebliebenes Pu" erfaßt werden. Als zweites, wenn auch von untergeordneter Bedeutung, ist die Bildung von löslichen Pu(III)- und Pu(VI)-Verbindungen infolge Disproportionierung von Pu(IV) in Betracht zu ziehen.

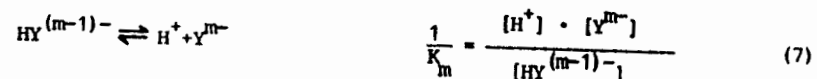
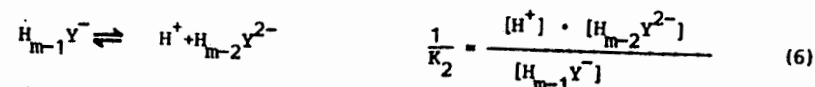
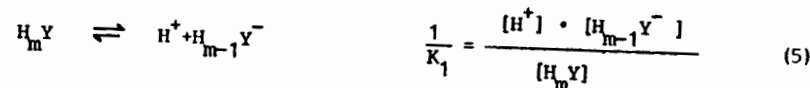
Tab. II: Verteilungsgleichgewichte Boden/Wasser für Pu, Am und Cm

Boden	Verteilungskoeffizient $K_D + fK_D$		
	Pu	Am	Cm
Muschelkalk	504 ± 251	439 ± 95	512 ± 102
Löß Grötzingen	44 ± 3	102 ± 8	147 ± 15
Sand Sandhofen	20 ± 1	99 ± 9	156 ± 15
Lehm Pfungatadt	58 ± 5	447 ± 116	471 ± 128
Löß Kaiserstuhl	73 ± 7	91 ± 7	248 ± 34
Ton Waldsee	151 ± 28	473 ± 103	1215 ± 689
Sand Limburgerhof	31 ± 2	290 ± 41	920 ± 313
Verwitterung Durbach	310 ± 65	338 ± 70	606 ± 207

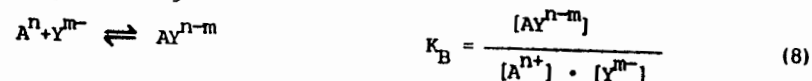
Verteilungsgleichgewichte Boden/Lösung eines Komplexbildners:

Bringt man in eine Lösung eines Komplexbildners $H_m Y$, die im Kontakt mit einem Boden steht, ein Radionuklid A^{n+} ein, dann stellen sich verschiedene Gleichgewichte ein. Nimmt man vereinfachend an, daß eine Komplexbildung nur mit dem Radionuklid A^{n+} erfolgt, so erhält man:

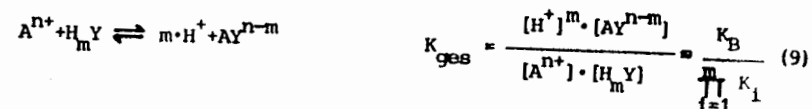
Bildung des komplexierenden Anions:



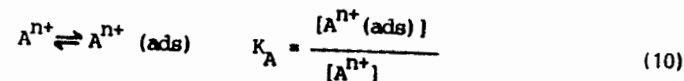
Komplexbildung:



Gesamt:



Parallel dazu stellt sich ein Adsorptions/Desorptionsgleichgewicht mit der Konstanten K_A ein:



Für die Verteilung des Radionuklides zwischen Boden und Lösung gilt:

$$K_D = \frac{[A^{n+}(\text{ads})]}{[A^{n+}] + [AY^{n-m}]} \quad (11)$$

Mit (9) und (10) ergibt sich:

$$K_D = \frac{K_A}{1 + K_{\text{ges}} \frac{[H_m Y]}{[H^+]^m}} \quad (12)$$

Die Konzentration $[H_m Y]$ erhält man aus der eingesetzten Komplexbildnerkonzentration $[H_m Y]$ total:

$$[H_m Y]_{\text{total}} = [H_m Y] \cdot \alpha_H + [AX]^{n-m} \quad (13)$$

$$\alpha_H = 1 + \sum_{i=1}^m \frac{1}{[H^+]^i \cdot \prod_{j=1}^i K_j} \quad (14)$$

Für die durchgeführten Untersuchungen ist stets die Konzentration des Radionuklids A^{n+} sehr viel kleiner als die Konzentration $[H_m Y]_{\text{total}}$, so daß gilt:

$$K_D = \frac{K_A}{1 + K_{\text{ges}} \frac{[H_m Y]_{\text{total}}}{\alpha_H \cdot [H^+]^m}} \quad (15)$$

$$\text{Mit } \frac{[H_m Y]_{\text{total}}}{\alpha_H} \gg \frac{[H^+]^m}{K_{\text{ges}}} \iff 1 \ll \frac{[H_m Y]_{\text{total}}}{\alpha_H \cdot [H^+]^m}$$

erhält man nach dem logarithmieren:

$$\log K_D = \log \frac{K_A \cdot [H^+]^m \cdot \alpha_H}{K_{\text{ges}}} - \log [H_m Y]_{\text{total}} \quad (16)$$

Durch Anwenden der linearen Regression /17/ erhält man Anpassungsgeraden in der doppelt logarithmischen Auftragung von K_D gegen die Konzentration an Komplexbildner bei einem gegebenen pH-Wert der Lösung.

In den Abb. 2 bis 7 sind die auf diese Weise ermittelten Anpassungsgeraden für die Abhängigkeit der gemessenen K_D -Werte von den Nitrat-, Acetat-, Tartrat-, NTA-, EDTA- und DTPA-Konzentrationen für die Nuklide Pu, Am und Cm dargestellt.

Bei Verwendung von Nitratlösungen (Abb. 2) ist im allgemeinen keine konzentrationsabhängige Änderung der K_D -Werte für die einzelnen Böden festzustellen. Die

K_D -Werte für Pu liegen, ähnlich wie bei Boden/Wasser, niedriger als für Am, und diese niedriger als die für Cm gemessenen. Ebenfalls erkennbar ist die Zunahme des mittleren K_D -Wertes der einzelnen Böden mit steigendem Anteil der Tonfraktion.

Die gleichen Aussage treffen zu, wenn man die Verteilungsgleichgewichte zwischen den acht Böden und Acetatlösungen (Abb. 3) betrachtet.

Eine eindeutige Korrelation zwischen K_D -Werten und Konzentration an Komplexbildner Anion ist beim Einsatz von Tartratlösungen festzustellen (Abb. 4). Die Steigerung der Anpassungsgeraden beträgt für fast alle Böden -1, wie es nach Gl. (16) zu erwarten ist. Gegenüber den Messungen in Nitrat- und Acetatlösungen liegen die K_D -Werte in Tartratlösung deutlich niedriger, wobei auch hier die Reihenfolge Pu kleiner Am kleiner Cm zu beobachten ist. Eine noch stärkere Verschiebung des Adsorptions/Desorptionsgleichgewichts in Richtung Desorption ist bei Verwendung von Chelatbildnern festzustellen. In den meisten Fällen ist sowohl bei NTA (Abb. 5) als auch bei EDTA (Abb. 6) bei den einzelnen Böden eine Abnahme des K_D -Wertes mit zunehmender Konzentration zu beobachten. Das gleiche gilt für Pu in DTPA-Lösungen (Abb. 7). Die Adsorption von Am und Cm an allen verwendeten Böden aus DTPA-Lösungen ist soweit zurückgedrängt, daß die Verteilungskoeffizienten K_D mit dem verwendeten Meßverfahren nicht mehr bestimmt werden können.

Mit den stark vereinfachten Gleichgewichtsbetrachtungen ist es möglich zu zeigen, daß für einen Boden bei starken Komplexbildnern eine umgekehrte Proportionalität zwischen Verteilungskoeffizient und Konzentration des Komplexbildners bei gegebenem pH der Lösung besteht. An einer Verbesserung des Gleichgewichtsmodells wird gearbeitet, wobei unter anderem Einflüsse durch austauschbare Kationen und Adsorptionsverhalten von Spurenelementen in Böden /18, 19/ berücksichtigt werden.

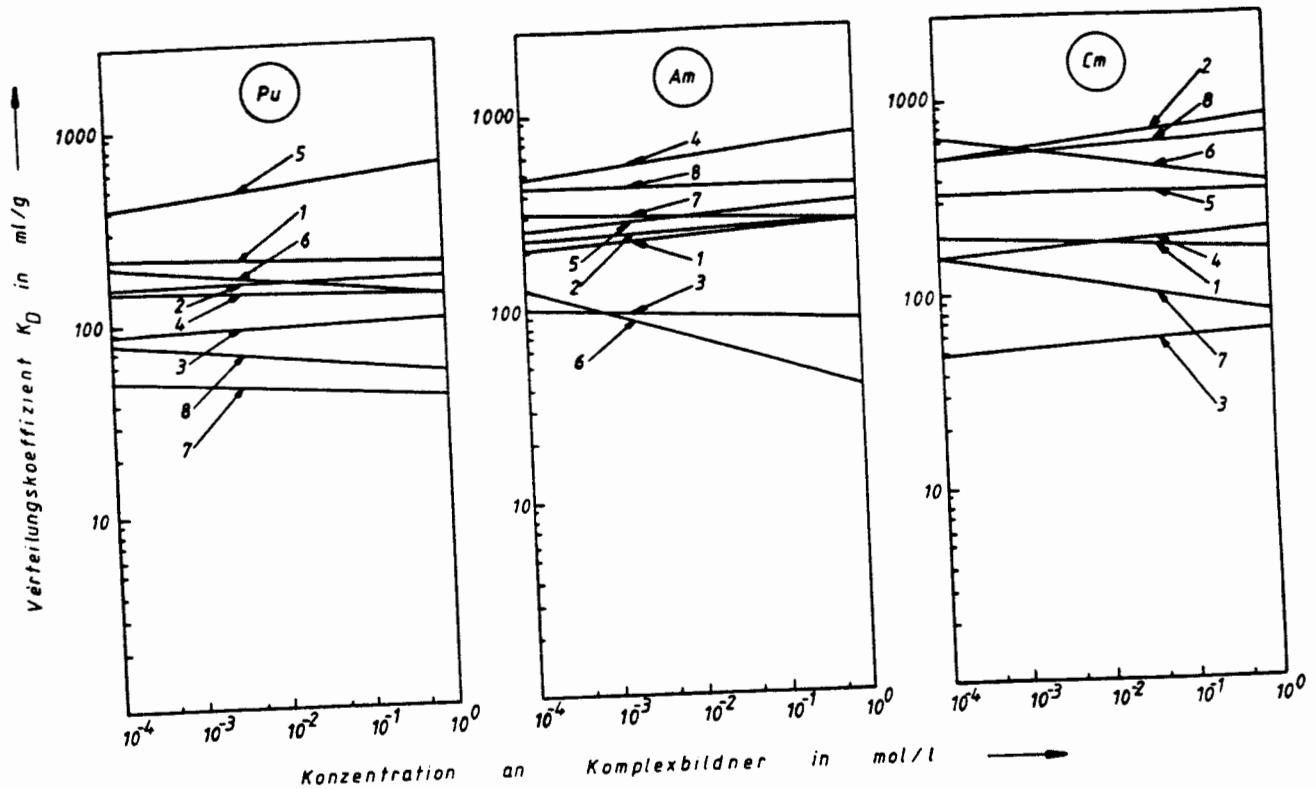


Abb. 2: Verteilungskoeffizienten K_D in Abhängigkeit von der Nitratkonzentration
 (1 = Muschelkalk, 2 = Löß Grötzingen, 3 = Sand Sandhofen, 4 = Lehm Pfungstadt,
 5 = Löß Kaiserstuhl, 6 = Ton Waldsee, 7 = Sand Limburgerhof, 8 = Verwitterung)

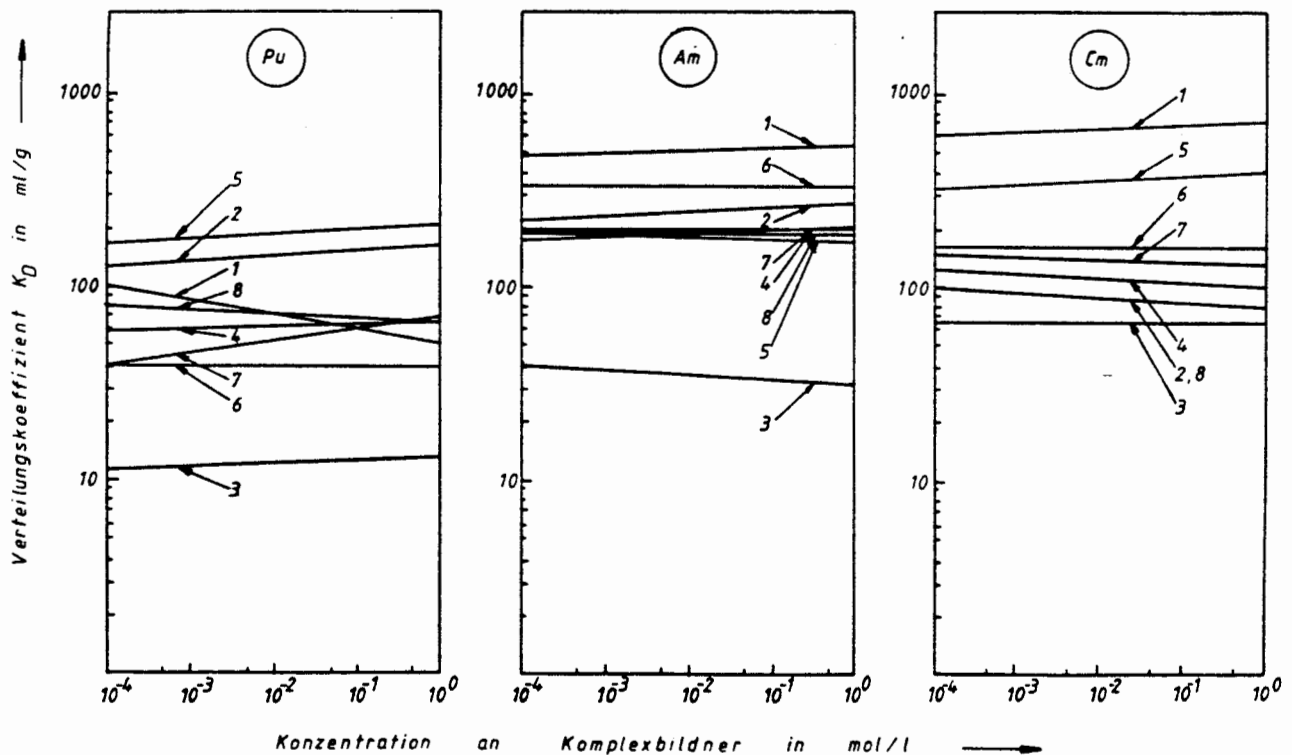


Abb. 3: Verteilungskoeffizient K_D in Abhängigkeit von der Acetatkonzentration
 (1 = Muschelkalk, 2 = Löß Grötzingen, 3 = Sand Sandhofen, 4 = Lehm Pfungstadt,
 5 = Löß Kaiserstuhl, 6 = Ton Waldsee, 7 = Sand Limburgerhof, 8 = Verwitterung)

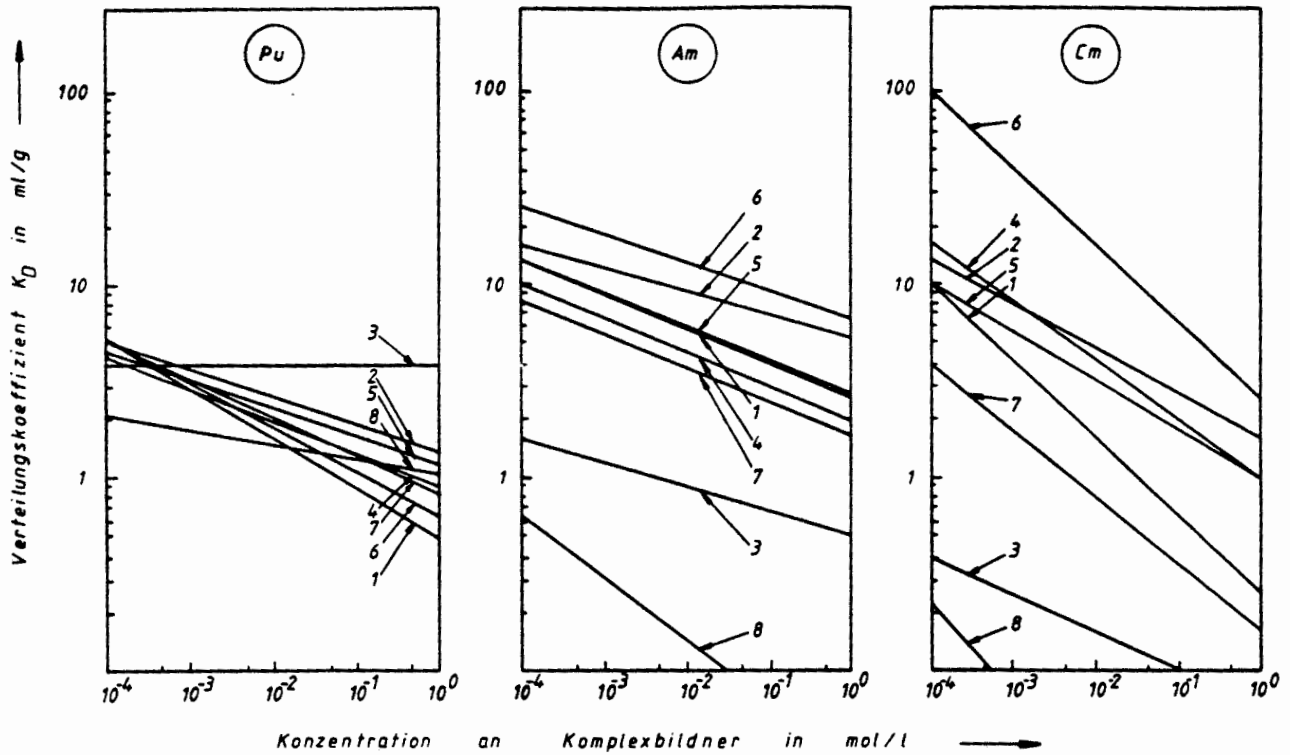


Abb. 4: Verteilungskoeffizienten K_D in Abhängigkeit von der Tartratkonzentration
 (1 = Muschelkalk, 2 = Löß Grötzingen, 3 = Sand Sandhofen, 4 = Lehm Pfungstadt,
 5 = Löß Kaiserstuhl, 6 = Ton Waldsee, 7 = Sand Limburgerhof, 8 = Verwitterung)

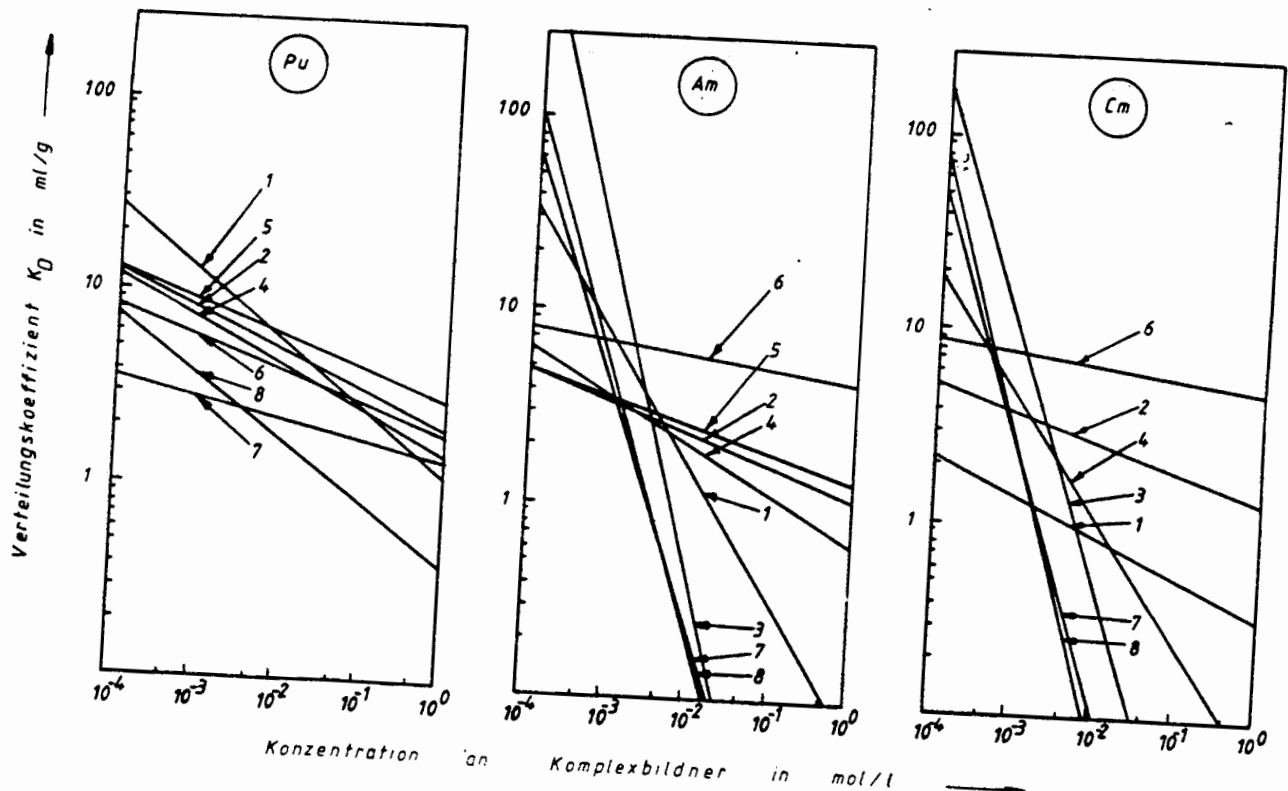


Abb. 5: Verteilungskoeffizienten K_D in Abhängigkeit von der NTA-Konzentration
 (1 = Muschelkalk, 2 = Löß Grötzingen, 3 = Sand Sandhofen, 4 = Lehm Pfungstadt,
 5 = Löß Kaiserstuhl, 6 = Ton Waldsee, 7 = Sand Limburgerhof, 8 = Verwitterung)

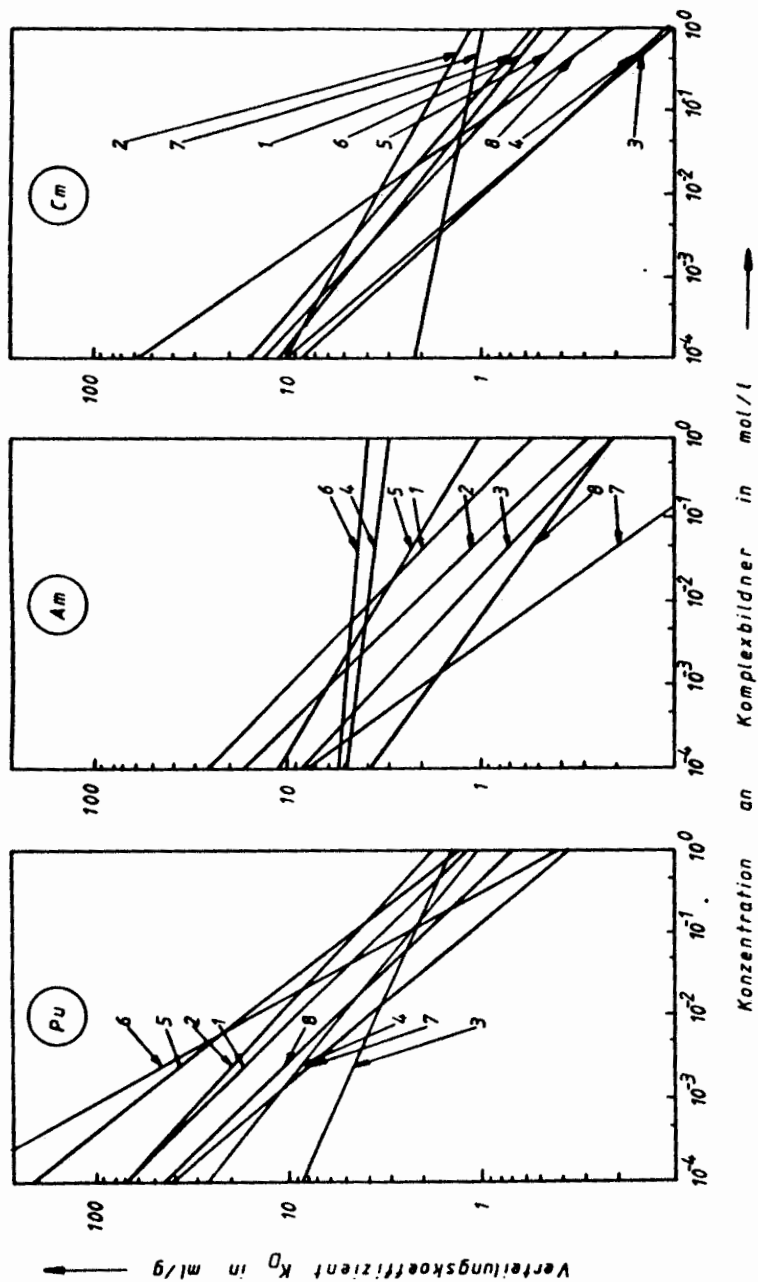


Abb. 6: Verteilungskoeffizient K_D in Abhängigkeit von der EDTA Konzentration
 (1 = Muschelkalk, 2 = Löss Grötzingen, 3 = Sand Sandhofen, 4 = Lehm Pfungstadt, 5 = Löss Kaiserstuhl, 6 = Ton Waldsee, 7 = Sand Limburgerhof, 8 = Verwitterung Durbach)

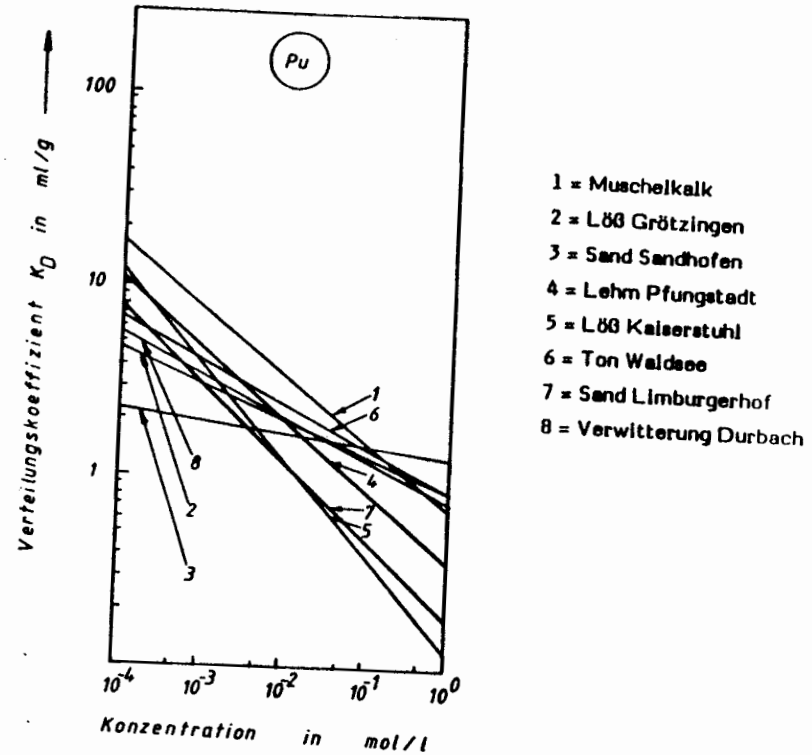


Abb. 7: Verteilungskoeffizient K_D in Abhängigkeit von der Konzentration der DTPA-Lösung

4. Migrationsversuche in Bodensäulen

Die Ergebnisse der Adsorptions/Desorptionsuntersuchungen zeigen, daß die stärkste Verschiebung des Verteilungsgleichgewichtes in Richtung Desorption mit einer konzentrierten DTPA-Lösung zu erreichen ist. Wenn eine Erhöhung der Migrationsgeschwindigkeit von Pu, Am und Cm im Boden durch Zugabe von Komplexbildner überhaupt möglich sein sollte, dann sicherlich bei Verwendung von DTPA in höherer Konzentration.

4.1 Experimentelle Durchführung der Säulenversuche

Zur Messung der Mobilitätserhöhung in Böden wurde in zwei Plexiglassäulen von 30 cm Durchmesser Sandboden aus dem Gelände des Kernforschungszentrums 34 cm hoch in 3- bis 5-cm-Schichten eingefüllt in der gleichen Anordnung, wie er im

Gelände entnommen wurde. Nach Aufbringen von 115 nCi Pu-239, 110 nCi Am-241 und 100 nCi Cm-244 in Nitratform wurde die Grasnarbe von 6 cm Dicke aufgesetzt und featgedrückt. Durch Gießen mit Wasser wurde die maximale Wasserkapazität des Bodens eingestellt. Zur Stabilisierung des Wasserdurchflusses wurde 14 Tage lang mit Wasser gegossen, wobei Säule 1 täglich eine Wassermenge von 150 ml, entsprechend 750 mm Niederschlag/a, erhielt, Säule 2 das Doppelte. Dann wurde anstelle von Wasser mit 0,1 M DTPA-Lösung, pH = 7,0, 8 Wochen lang gegossen. Die am unteren Ende der Erdsäulen auslaufenden Flüssigkeiten wurden in Kautexflaschen, die 70 bzw. 100 ml konzentrierte Salpetersäure enthielten, gesammelt. Wöchentlich wurden diese Flaschen gewechselt und im Eluat die Alpha-Bruttoaktivität und durch radiochemische Analyse der Pu-, Am- und Cm-Gehalt bestimmt. Nach 8 Wochen Gießen mit DTPA wurden die Erdsäulen in 1-cm-Schichten zerlegt. In jeder Schicht wurde die Gesamt-Alphaaktivität bestimmt. In etwa jeder zehnten Schicht wurde der Pu-, Am- und Cm-Gehalt ermittelt.

Die Verteilungskoeffizienten K_D für Pu, Am und Cm für den verwendeten Sandboden wurden in Batch-Versuchen mit 10 g Boden und 50 ml Lösung wie in 3.1 beschrieben gemessen.

4.2 Ergebnisse und Diskussion

Als K_D -Werte für den verwendeten Boden in verschiedenen Schichten wurden im Kontakt mit Wasser für Pu-239 Werte zwischen 85 und 130 ml/g gemessen, für Am-241 70 - 160 ml/g und für Cm-244 83 bis 255 ml/g. Im Kontakt mit 0,1 M DTPA-Lösung erhielten wir für Pu, Am und Cm gleiche Werte zwischen 0,1 und 0,3 ml/g. Die Geschwindigkeit der Gießlösung in Säule 1 betrug $1,9 \cdot 10^{-5}$ cm/s, in Säule 2 $3,7 \cdot 10^{-5}$ cm/s. In Abb. 8 sind die für jede Säule im wöchentlich gesammelten Eluat gemessenen Pu-, Am- und Cm-Aktivitäten gegen die Beregnungszeit mit DTPA-Lösung aufgetragen.

Die drastische Senkung des K_D -Wertes bei Verwendung von DTPA-Lösung führt zu einer extremen Steigerung der Beweglichkeit der Aktiniden im Boden. Aus Abb. 8 ist zu entnehmen, daß durch Gießen mit 0,1 M DTPA, entsprechend einer Niederschlagsmenge von 750 mm, bereits nach 8 Wochen bis zu 75 % der auf die Erdsäule gegebenen Aktivität ausgespült ist, bei Verdoppelung der Gießmenge sogar bis zu 90 %.

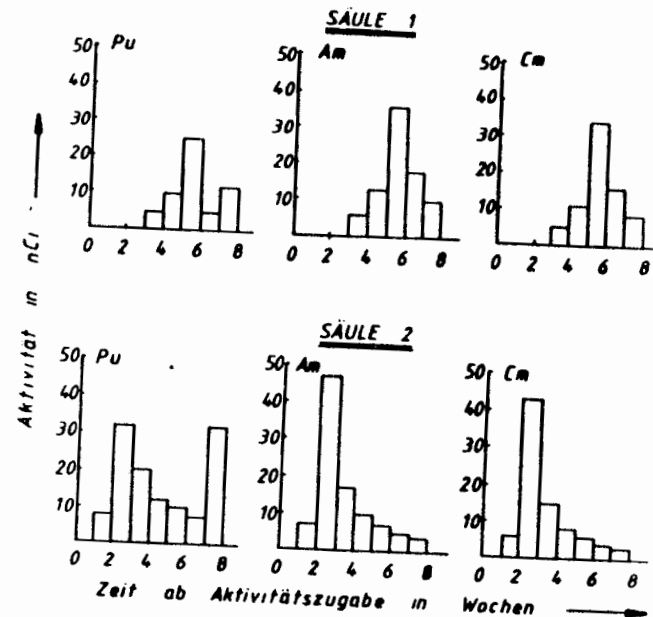


Abb. 8: Pu-, Am- und Cm-Aktivitäten im wöchentlich gesammelten Eluat der Bodensäulen (Säule 1: 1050 ml/Woche, Säule 2: 2100 ml/Woche)

Aus der Fließgeschwindigkeit der Gießlösung, den gemessenen K_D -Werten und den Bodenparametern $\rho = 12,4$ g/cm³ und $\epsilon = 0,47$ berechnet sich die Migrationsgeschwindigkeit für Pu, Am und Cm zu $1,2 \cdot 10^{-5}$ cm/s für Säule 1 und $2,3 \cdot 10^{-5}$ cm/s für Säule 2. Die damit berechneten Elutionszeiten stimmen mit den gemessenen sehr gut überein.

In Abb. 8 fällt auf, daß Pu, Am und Cm mit gleicher Migrationsgeschwindigkeit durch die entsprechenden Säulen wandern. Bei Am und Cm ist dies nicht erstaunlich wegen des sehr ähnlichen chemischen Verhaltens. Im Falle von Pu wird offensichtlich die stärkere Adsorption am Boden durch die Bildung stabilerer Komplexe mit DTPA ausgeglichen.

Die in den Bodenschichten, die in die Säulen eingefüllt wurden, gemessenen Alphaaktivitäten und die, die nach Zulegen der Säulen in 1-cm-Schichten gemessen wurden, sind in Abb. 9 dargestellt. Die radiochemische Analyse jeder zehnten Bodenschicht ergab für Säule 1 einen mittleren Pu-Gehalt von 0,7 - 1,2 pCi/g trocken, am unteren Ende der Säule auf 1,5 pCi/g ansteigend. Für Am und Cm

wurden vergleichbare Werte bestimmt. In Säule 2 wurde die gleiche Verteilung festgestellt, allerdings lagen die Aktivitätskonzentrationen um den Faktor 1,5 bis 2 niedriger.

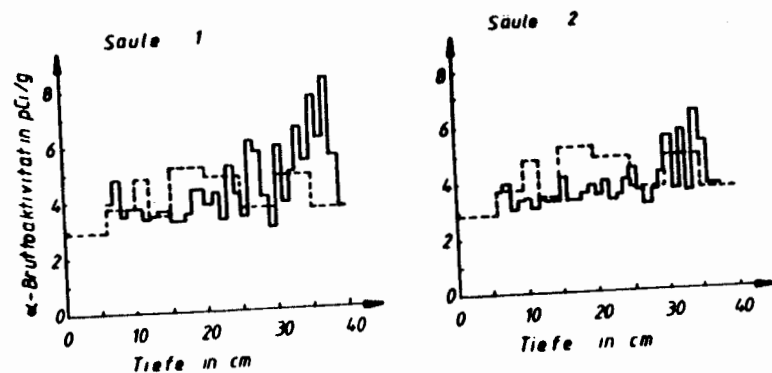
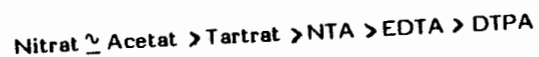


Abb. 9: Alpha-Bruttoaktivitäten in Bodenschichten vor der Beregnung mit 0,1 M DTPA (---) und nach 8 Wochen (—)

In Abb. 9 sind die Alpha-Bruttoaktivitäten der einzelnen Bodenschichten vor und nach der Beregnung mit DTPA miteinander verglichen. Es zeigt sich deutlich ein Aktivitätsanstieg in den unteren Bodenschichten, hervorgerufen durch nicht vollständig ausgespülte Aktiniden und eine Verlagerung der vorhandenen natürlichen Aktivität.

5 Zusammenfassung

Zu den Untersuchungen der Verteilungsgleichgewichte für Pu, Am und Cm zwischen Boden und überstehender Lösung von verschiedenen Komplexbildnern ist zusammenfassend festzustellen, daß mit zunehmender Stärke der Komplexbildner die Verteilungskoeffizienten bei jedem der verwendeten Böden in der Reihenfolge



abnehmen. Entgegen der Erwartung ist der Verteilungskoeffizient für Pu in Nitrat- und Acetatlösungen sowie in stark verdünnten Tartrat-, NTA- und EDTA-Lösungen niedriger als für Am und Cm. Als Erklärung hierfür ist die Änderung der chemischen Form von Pu durch Bildung von Hydroxokomplexen oder polymeren Hydroxiden

anzunehmen. In konzentrierten Lösungen von Tartrat, NTA und EDTA werden für alle betrachteten Radionuklide etwa gleich niedrige Verteilungskoeffizienten gemessen. Lediglich in DTPA-Lösungen ist schon in sehr verdünnten Lösungen eine stärkere Adsorption von Pu an den Böden festzustellen. Die Adsorption von Am und Cm ist in DTPA-Lösungen so gering, daß sie mit dem verwendeten Meßverfahren nicht mehr erfaßt werden kann.

Die aufgrund der sehr geringen Adsorption von Pu, Am und Cm aus DTPA-Lösungen vermutete Mobilitätssteigerung von Aktiniden in Böden konnte im Laborversuch experimentell bestätigt werden. Innerhalb von 8 Wochen ließ sich ein Sandboden, der an der Oberfläche mit $5 \mu\text{Ci}/\text{m}^2$ Pu, Am und Cm kontaminiert wurde, durch Gießen mit 0,1 M DTPA-Lösung so dekontaminieren, daß an der Oberfläche eine Restaktivität von weniger als $3 \text{ pCi}/\text{g}$ zurückblieb. Das Verfahren ist sicherlich auf Freilandbedingungen übertragbar, allerdings muß dann aufgrund der geringeren Sickergeschwindigkeit der Gießlösung wegen eines dichteren Bodengefüges mit einer längeren Beregnungszeit gerechnet werden.

Nachdem wir gezeigt haben, daß eine Dekontamination von Bodenoberflächen durch Gießen mit DTPA-Lösung möglich ist, haben wir aus den gleichen Böden, die zur Messung der Verteilungsgleichgewichte verwendet wurden, Bodenkerne von 30 cm Durchmesser und 80 cm Länge in ungestörter Lagerung entnommen, um das Dekontaminationsverfahren zu optimieren.

6 Literatur

- /1/ A.M. Friedmann, S.M. Fried
in "Radioactive Waste in geological storage", ACS Symposium Serie 100 (1979), pp. 190 - 199
- /2/ P. Bützer, S. Chakraborty
Proc. Workshop OECD, May 23-27 (1977), Ispra, pp. 130 - 148
- /3/ A.T. Jakubick
Conf-751105, pp. 47 - 61 (1975)
- /4/ J. Haderman
EIR, Hauszeitschrift Nr. 39, pp. 19 - 24 (1979)
- /5/ D. Klotz, H. Moser
IAEA-SM-182/42, pp. 341 - 355 (1974)
- /6/ K. Bunzl
GSF-Bericht, S 527 (1978)
- /7/ H.M. Selim et al.

- Soll Sci. Soc. Am. J. 41, pp. 3 - 10 (1977)
- /8/ M.-Th. van Genuchten, R.W. Cleary
in "Soil chemistry" (Ed. G.H. Bolt), Elsevier, Amsterdam (1979)
- /9/ B.R. Erdal et al.
LA-UR-78-2746 (1978)
- /10/ D.A. Brown
Progress Report AT-(40-1)-4700, ORO 4700-Z
- /11/ LA-7480-MS (1979)
- /12/ R.C. Routson et al.
Health Physics 33, pp. 311 - 317 (1977)
- /13/ J.F. Relyea, D.A. Brown
Conf. 760429, pp. 479 - 494 (1976)
- /14/ S.M. Fried, A.M. Friedman, J.J. Hines, L.A. Quarterman
ANL-75-64 (1975)
- /15/ M. Pimpl, H. Schüttelkopf
KfK-Bericht, in Vorbereitung
- /16/ M. Pimpl, H. Schüttelkopf
KfK 3074 (1982)
- /17/ L. Sachs
"Angewandte Statistik", Springer, Berlin - Heidelberg - New York (1978)
- /18/ K. Harmsen
in "Soil Chemistry, B. Physico-Chemical Models", (Ed. G.H. Bolt), Elsevier, Amsterdam (1979)
- /19/ M.G.M. Bruggenwert, A. Kamphorst
in "Soil Chemistry, B. Physico-Chemical Models", (Ed. G.H. Bolt), Elsevier, Amsterdam (1979)

THE EFFECT OF GROWING PLANT ROOTS ON THE SPECIATION OF
Co-60, Zn-65, Mn-54 AND Fe-59 IN THE RHIZOSPHERE

R. MERCKX, J. SINNAEVE and J.H. van GINKEL
Association EURATOM-ITAL
Wageningen - THE NETHERLANDS

A. CREMERS
K. Universiteit Leuven
Leuven - BELGIUM

SUMMARY. The release of organic compounds by growing plant roots enhances the formation of organometallic complexes in the rhizosphere. The effect of such processes on the availability of many radiocontaminants for plants is considerable and has therefore an important impact on the values of the soil-to-plant "transfer coefficients" which are key parameters in the source-to-man pathway calculations of such contaminants.

Plants were grown in a $^{14}\text{CO}_2$ atmosphere and the water soluble products released from the roots into the soil were collected after 0,4 and 6 weeks of plant growth. By measuring the ^{14}C content of the extracts an accumulation of root-derived material in the root-soil interface could be observed. Addition of the radionuclides Co-57, Zn-65, Mn-54 and Fe-59 to the extracts and subsequent gel permeation chromatography showed the ability of the root-released products to complex radionuclides. Several C-14 labelled organometallic associations could be detected since they have a higher molecular weight than the ionic species of the added radionuclide. The presence of such high molecular weight species is most pronounced after 6 weeks. An extract of a fallow column complexed only 6% of the added Co-57 while comparable extracts from 6 weeks old maize and wheat columns complexed respectively 54% and 30%. Qualitatively similar results were obtained for Zn-65, Mn-54 and Fe-59.

Because of the mild, non destructive method which was used to collect root-originating material only 3-6% of the total organic carbon released by roots was extracted. Moreover it was diluted with an excess of native soil organic compounds. Therefore it must be expected that the effect will be more pronounced in the rhizosphere itself than could be observed. The procedure of a very partial extraction, however, seems preferable over more thorough methods of extracting root-free washed soil which involves the risk of artefacts due to leakage from damaged roots.

It is concluded therefore that in the rootzone a microenvironment is created where availabilities or mobilities exist that differ greatly from the ones evaluated on the basis of standard bulk soil chemistry.