

---

UNTERSUCHUNGEN ZUM VERHALTEN VON URAN  
IM SYSTEM BODEN/PFLANZE  
UNTER BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DES URAN-EINTRAGS  
DURCH MINERALISCHE PHOSPHORDÜNGER

---

**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

am Fachbereich 09

„Agrarwissenschaften, Ökotoxikologie und Umweltmanagement“

der Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von

**SASCHA SETZER**

Gießen, Dezember 2013

Gutachter

Prof. Dr. Rolf-Alexander Düring	Institut für Bodenkunde und Bodenerhaltung
Prof. Dr. Christoph Müller	Institut für Pflanzenökologie
Prof. Dr. Diedrich Steffens	Institut für Pflanzenernährung
Prof. Dr. Sylvia Schnell	Institut für Angewandte Mikrobiologie

Tag der mündlichen Prüfung (Disputation): 28.03.2014



# Inhaltsverzeichnis

<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>IV</b>
<b>TABELLENVERZEICHNIS .....</b>	<b>VII</b>
<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....</b>	<b>IX</b>
<b>KURZFASSUNG.....</b>	<b>XI</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XII</b>
<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2 THEORETISCHER HINTERGRUND .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1 Allgemeines .....</b>	<b>3</b>
<b>2.2 Geochemisches Verhalten von Uran.....</b>	<b>4</b>
<b>2.3 Natürliche Uran-Quellen .....</b>	<b>5</b>
2.3.1 Gesteine und Minerale .....	5
2.3.2 Boden .....	6
2.3.3 Wasser.....	7
2.3.4 Luft.....	8
<b>2.4 Anthropogene Uran-Quellen.....</b>	<b>9</b>
2.4.1 Punktquellen.....	9
2.4.2 Diffuse Quellen .....	10
<b>2.5 Verhalten von Uran im Agrarökosystem .....</b>	<b>11</b>
2.5.1 Boden .....	12
2.5.2 Pflanzen.....	14
<b>2.6 Humantoxikologisches Profil von Uran .....</b>	<b>15</b>
2.6.1 Aufnahmepfade .....	16
2.6.2 Toxizität .....	17
<b>2.7 Gesetzliche Rahmenbedingungen .....</b>	<b>19</b>
<b>3 SORPTIONSVERHALTEN VON URAN IM BODEN .....</b>	<b>20</b>
<b>3.1 Material und Methoden .....</b>	<b>20</b>
3.1.1 Herkunft des Probenkollektivs .....	20

3.1.2	Chemisch-physikalische Analyse der Bodensubstrate .....	21
3.1.3	Charakterisierung des Probenkollektivs .....	22
3.1.3.1	Probensatz des Hauptexperiments .....	22
3.1.3.2	Probensatz des Nebenexperiments .....	24
3.1.4	Batch-Sorptionsexperimente .....	24
3.1.4.1	Hauptexperiment .....	25
3.1.4.2	Nebenexperiment .....	25
3.1.5	Analytik .....	26
3.1.6	Datenaufbereitung .....	27
3.1.7	Statistische Auswerteverfahren .....	29
<b>3.2</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion der Sorptionsexperimente .....</b>	<b>30</b>
3.2.1	Uran-Konzentrationen des Probenkollektivs .....	30
3.2.2	Sorptionisotherme .....	32
3.2.2.1	Lineare Regressionsanalyse – FREUNDLICH-Sorptionskoeffizient .....	38
3.2.2.2	Multiple Regressionsanalyse – FREUNDLICH-Sorptionskoeffizient .....	41
3.2.2.3	Limitierende Faktoren der FREUNDLICH-Isotherme .....	44
3.2.3	Linearer Verteilungskoeffizient .....	45
3.2.3.1	Lineare Regressionsanalyse – Linearer Sorptionskoeffizient .....	47
3.2.3.2	Multiple Regressionsanalyse – Linearer Sorptionskoeffizient .....	50
3.2.4	Effekt von CaCO <sub>3</sub> auf das Sorptionsverhalten von Uran .....	51
3.2.4.1	Bodenbürtige Uran-Konzentrationen .....	52
3.2.4.2	FREUNDLICH-Sorptionisotherme .....	53
	<b>Überblick: Sorptionsexperimente .....</b>	<b>57</b>
<b>4</b>	<b>URAN-AUFNAHME VON WEIDELGRAS .....</b>	<b>58</b>
<b>4.1</b>	<b>Material und Methoden .....</b>	<b>58</b>
4.1.1	Versuchsböden .....	58
4.1.2	Versuchsaufbau .....	60
4.1.3	Chemische Analyse des Pflanzenmaterials .....	62
4.1.4	Analytik .....	63
4.1.5	Statistische Methoden .....	64
4.1.6	Datenaufbereitung .....	64
<b>4.2</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion der Gefäßversuche .....</b>	<b>65</b>
4.2.1	Chemisch-physikalische Bodeneigenschaften .....	65
4.2.2	Uran-Aufnahme durch Weidelgras .....	71
4.2.2.1	Biomassenertrag .....	71
4.2.2.2	Uran-Konzentrationen der Biomasse .....	73
4.2.2.3	Uran-Entzüge der Biomasse .....	76
4.2.2.4	Diskussion der Versuchsvariationen auf die Uran-Aufnahme .....	79
4.2.3	Transfer Boden – Pflanze .....	85

4.2.4	Relative Uran-Aufnahme von Weidelgras .....	88
	<b>Überblick: Gefäßversuche .....</b>	<b>90</b>
<b>5</b>	<b>SCHLUSSFOLGERUNG .....</b>	<b>91</b>
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>94</b>
	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>98</b>
	<b>ANHANG .....</b>	<b>107</b>
	<b>DANKSAGUNG .....</b>	<b>124</b>
	<b>ERKLÄRUNG .....</b>	<b>125</b>

## Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 2-1:** Speziierung einer 5  $\mu\text{M}$  Uran-Lösung in Abhängigkeit des pH-Wertes bei einer Ionenstärke von 0,1 M und einem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck von  $10^{-3,5}$  atm (aus Giammar, 2001). ..... 4
- Abbildung 2-2:** Log  $K_d$ -Werte für Uran in Abhängigkeit des pH-Wertes nach US-EPA (1999). Die ausgefüllten Kreise repräsentieren Werte einer Datenbank, die für die Studie zusammengestellt wurde (zusammengestellt in Tabelle J.5. in US-EPA (1999)). Nicht gefüllte Symbole stellen jeweils die maximalen und minimalen log  $K_d$ -Werte für Ferrihydrit (Vierecke), Kaolinit (Kreise) und Quarz (Dreiecke) dar, die in Sorptionsexperimenten von Waite et al. (1992) ermittelt wurden. Die Grenzwerte der auf Basis der zusammengestellten Datenbank geschätzten log  $K_d$ -Werte sind durch Kreuze dargestellt und mit einer durchgehenden Linie miteinander verbunden. .... 13
- Abbildung 3-1:** 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 ( $n = 105$ ; bei  $\text{CaCO}_3$   $n = 49$ ) (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). ..... 22
- Abbildung 3-2:** Korngrößenverteilung des Probenkollektivs der Hauptexperimente (Zielsetzung A). ..... 23
- Abbildung 3-3:** Box-Whisker-Plot der  $U_{\text{tot}}$ - (A) und  $U_{\text{H}}$ -Gehalte [B] sowie der prozentuale Anteil von  $U_{\text{H}}$  an  $U_{\text{tot}}$  ( $U_{\text{H}}/U_{\text{tot}}$ ) in Abhängigkeit vom Boden pH-Wert (C) (Box-Whisker-Plot: 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). ..... 31
- Abbildung 3-4:** Sechs Beispiele typischer FREUNDLICH-Sorptionsisotherme der Batch-Experimente. Die dargestellten Isothermen repräsentieren den typischen  $K_F$ -Wertebereich der Untersuchungen. .... 32
- Abbildung 3-5:** Box-Whisker-Plot der FREUNDLICH-Sorptionskoeffizienten ( $K_F$ ) und -Exponenten ( $m$ ) sowie Bestimmtheitsmaße ( $R^2$ ) alle untersuchen Böden ( $n = 105$ ). (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). ..... 33
- Abbildung 3-6:** Linearer Zusammenhang zwischen FREUNDLICH-Koeffizient ( $K_F$ ) und FREUNDLICH-Exponent ( $m$ ) für alle Böden ( $n = 105$ ) des Hauptexperiments (Zielsetzung A). ..... 37

- Abbildung 3-7:** Zusammenhang zwischen FREUNDLICH-Sorptionskoeffizient ( $K_F$ ) und pH-Wert aller Versuchsböden ( $n = 105$ ) untergliedert in  $\text{pH} > 6$ ,  $\text{pH} < 5,5$  und  $\text{pH} 5,5 - 6$ . Als Ausreißer (Kreuze) wurde Datenpunkte definiert, deren standardisiertes Residuum größer als die dreifache Standardabweichung aller Residuen war..... 38
- Abbildung 3-8:** Änderung der pH-Werte einer  $0,01 \text{ M Ca(NO}_3)_2$ -Lösung (Extraktionslösung) nach Zugabe unterschiedlicher Uran-Zugabestufen (K, II – VI) und pH-Werte einer Suspension aus Boden, Extraktionslösung und Uran-Zugabe der Böden 18001 und 18002..... 45
- Abbildung 3-9:** Zusammenhang zwischen FREUNDLICH-Exponent ( $m$ ) und der Differenz aus dem linearem Verteilungskoeffizient der Zugabestufe II ( $K_{D(II)}$ ) und dem FREUNDLICH-Sorptionskoeffizient ( $K_F$ ) (A) und Whisker-Boxplot der ermittelten  $K_{D(II)}$ -Werte (B) (Whisker-Boxplot: 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)..... 46
- Abbildung 3-10:** Zusammenhang zwischen dem linearen Sorptionskoeffizient der Zugabestufe II ( $K_{D(II)}$ ) und dem  $\log U_H$ -Gehalt. Als Ausreißer (Kreuze) wurden Datenpunkte definiert, deren standardisiertes Residuum größer als die dreifache Standardabweichung aller Residuen war..... 48
- Abbildung 3-11:** Zusammenhang zwischen dem linearen Sorptionskoeffizient der Zugabestufe II ( $K_{D(II)}$ ) und dem pH-Wert aller Versuchsböden ( $n = 83$ ) untergliedert in  $\text{pH-Wert} > 6$ ,  $\text{pH-Wert} < 5,5$  und  $\text{pH-Wert} 5,5 - 6$ . Als Ausreißer (Kreuze) wurde Datenpunkte definiert, deren standardisiertes Residuum größer als die dreifache Standardabweichung aller Residuen war..... 49
- Abbildung 3-12:** Mittlerer Uran-Mobilisierungsfaktor ( $n = 2$ ) und Min/Max für acht Böden bei unterschiedlichen  $\text{CaCO}_3$ -Konzentrationen ( $0,05 - 5\%$ ) in Relation zum jeweiligen Grundsubstrat ohne Zugabe von  $\text{CaCO}_3$ ..... 52
- Abbildung 3-13:** Der Einfluss unterschiedlicher  $\text{CaCO}_3$ -Konzentrationen auf den Verlauf von FREUNDLICH-Sorptionsisothermen der Böden 18001 (A) und 18002 (B). ..... 54
- Abbildung 4-1:** 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). ..... 62
- Abbildung 4-2:** Mittelwerte ( $n=4$ ) und Standardabweichungen (Fehlerbalken) der  $U_{\text{tot}}$ - und  $P_{\text{tot}}$ -Konzentrationen beider Bodensubstrate (Sand, Lehm) bei unterschiedlichen TSP-Applikationsraten ( $\text{TSP}_0$ ,  $\text{TSP}_{50}$ ,  $\text{TSP}_{150}$ ). ..... 66

- Abbildung 4-3:** Mittlere pH-Werte (n=4) und Standardabweichungen 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>)..... 68
- Abbildung 4-4:** Mittelwerte (n=4) und Standardabweichungen der U<sub>CN</sub>-Konzentrationen in Abhängigkeit des Substrats (Sand, Lehm), der CaCO<sub>3</sub>-Konzentration (K<sub>0</sub>, K<sub>0,1</sub>, K<sub>0,25</sub>, K<sub>2</sub>) und der TSP-Applikation (TSP<sub>0</sub>, TSP<sub>50</sub>, TSP<sub>150</sub>) und die jeweiligen pH-Werte der Substrate. .... 69
- Abbildung 4-5:** 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>)..... 72
- Abbildung 4-6:** Mittlere Uran-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>)..... 73
- Abbildung 4-7:** Mittlere Uran-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>). ..... 75
- Abbildung 4-8:** Mittlere Uran-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>). ..... 77
- Abbildung 4-9:** Mittlere Uran-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>)..... 78
- Abbildung 4-10:** Zusammenhang zwischen pH-Wert im Boden und Uran-Konzentration der Wurzeln untergliedert in Gruppen gleicher CaCO<sub>3</sub>-Konzentrationen (A) und TSP-Konzentrationen (B). ..... 82
- Abbildung 4-11:** Zusammenhang zwischen Uran-Konzentration in den Pflanzenwurzeln und der U<sub>CN</sub>-Konzentration für den Lehm- (A) und Sandboden (B). Regression des Sandbodens bezieht die K<sub>2</sub>-Variante nicht mit ein. .... 84
- Abbildung 4-12:** Quotienten aus Konzentration an Uran (U) und Cadmium (Cd), Nickel (Ni) und Zink (Zn) (Element-faktor) in den Kompartimenten Boden, Wurzel und oberirdische Pflanzenteile. Die dargestellten Faktoren stellen die Mittelwerte aller Versuchsvariationen dar. Zwischen den Kompartimenten angegebene Werte geben an, wie viel höher die Transferrate des betrachteten Elements in Relation zu Uran ist. .... 89

## Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 2-1:</b> Isotopenverteilung, Halbwertszeit und spezifische Radioaktivität der drei häufigsten natürlichen Uran-Isotope (aus Ludwig & Berthold, 2010).....	3
<b>Tabelle 2-2:</b> Uran-Konzentrationen in deutschen Böden differenziert nach dem Ausgangsgestein (zusammengefasst nach Utermann & Fuchs, 2008).....	7
<b>Tabelle 2-3:</b> Uran-Konzentrationen in deutschen Grundwässern differenziert nach hydrogeologischen Bezugs-einheiten (N = Stichprobenumfang, $P_{50}/P_{90} = 50\%$ bzw. 90%-Perzentil aller Messwerte) (LAU-ST, 2007).....	8
<b>Tabelle 2-4:</b> Uran-Konzentrationen verschiedener Phosphordünger (zusammengefasst nach Kratz et al., 2008).....	11
<b>Tabelle 3-1:</b> Probensatzcode der Versuchsböden und entsprechende Literaturquellen für weitere Informationen.....	21
<b>Tabelle 3-2:</b> Labormethoden zur Bestimmung der chemisch-physikalischen Bodenparameter aller Versuchsböden. ....	21
<b>Tabelle 3-3:</b> Chemisch-physikalische Eigenschaften pH, $C_{org}$ , $Fe_{ox}$ , $Mn_{ox}$ , $Al_{ox}$ und Korngößenzusammensetzung (Sand, Schluff, Ton) der Versuchsböden für das Nebenexperiment (Zielsetzung B).....	24
<b>Tabelle 3-4:</b> Zugabestufen (I – VI) der Batch-Sorptionsexperimente.....	25
<b>Tabelle 3-5:</b> $CaCO_3$ -Konzentrationen der Böden für das Nebenexperiment (Zielsetzung B)..	26
<b>Tabelle 3-6:</b> Zertifizierte Referenzmaterialien sowie Extraktionsmethode und Verdünnungsfaktoren der ICP-MS-Analysen. ....	26
<b>Tabelle 3-7:</b> FREUNDLICH-Sorptionskoeffizient ( $K_F$ ), FREUNDLICH-Exponent ( $m$ ), Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) und berücksichtigte Zugabestufen der Isothermen aus Abbildung 3-4.....	32
<b>Tabelle 3-8:</b> Einteilung der $K_F$ -Werte aller Versuchsböden gemäß der Klassifizierung nach Kukowski (1989).....	34
<b>Tabelle 3-9 :</b> FREUNDLICH-Sorptionsparameter ( $K_F$ , $m$ ) und chemisch-physikalische Eigenschaften der Böden mit pH-Werten zwischen 5,5 – 6.....	40
<b>Tabelle 3-10:</b> Der Einfluss unterschiedlicher $CaCO_3$ -Konzentrationen auf den FREUNDLICH-Koeffizient ( $K_F$ ) und den pH-Wert zweier Böden (18001/18002).....	54

---

<b>Tabelle 3-11:</b> FREUNDLICH-Sorptionskoeffizienten ( $K_F$ ) und korrespondierende pH-Werte der acht Versuchsböden aus Zielsetzung (B) bei unterschiedlichen $\text{CaCO}_3$ -Konzentrationen (0 - 5 %).	55
<b>Tabelle 4-1:</b> Labormethoden zur Charakterisierung der Versuchsböden.	59
<b>Tabelle 4-2:</b> Chemisch-physikalische Bodeneigenschaften der Grundsubstrate aus den Gefäßversuchen.	59
<b>Tabelle 4-3:</b> Übersicht der Versuchsvariationen in den Gefäßversuchen (n=4).	60
<b>Tabelle 4-4:</b> Einwaagen der Zugabestoffe der Gefäßversuche bezogen auf 700g Bodensubstrat.	61
<b>Tabelle 4-5:</b> Zertifizierte Referenzmaterialien, Extraktionsmethode und Verdünnungsfaktor der ICP-MS-Messungen.	63
<b>Tabelle 4-6:</b> Gemessene und berechnete mittlere Uran- und Phosphor-Einträge (n=4) der verschiedenen TSP-Varianten mit relativer Standardabweichung (CV).	67
<b>Tabelle 4-7:</b> Mittelwert, 10%- und 90%-Perzentile sowie Minimum und Maximum des Verhältnisses der Uran-Konzentration in den Wurzeln und in den oberirdischen Pflanzenteilen ( $U_{W/S}$ ) jeweils getrennt für den 1. und 2. Schnitt sowie für beide Schnitte.	76
<b>Tabelle 4-8:</b> Boden-Pflanze Transferfaktoren (TF) in Abhängigkeit von Bodensubstrat, $\text{CaCO}_3$ -Konzentration und TSP-Düngung für die oberirdischen Pflanzenteile (Schnitt 1 und Schnitt 2) und die Pflanzenwurzeln.	86

## Abkürzungsverzeichnis

Al <sub>ox</sub>	oxalatlösliche Aluminiumoxide (interpretiert als amorphe Fraktion) [g kg <sup>-1</sup> ]
BG	Bestimmungsgrenze
BLV	Boden/Lösungsverhältnis
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
CaCl <sub>2</sub>	Kalziumchlorid
CaCO <sub>3</sub>	Kalziumkarbonat
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Calciumnitrat
Cd	Cadmium
C <sub>ges</sub>	Gesamtkohlenstoffgehalt [%]
C <sub>org</sub>	Organischer Kohlenstoffgehalt [%]
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EF	Elementfaktor
EPA	Environmental Protection Agency
Fe <sub>ox</sub>	oxalatlösliche Eisenoxide [g kg <sup>-1</sup> ]
Gl.	Gleichung
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Wasserstoffperoxid
HEDTA	N-(2-Hydroxyethyl)ethylendiamintriessigsäure
HNO <sub>3</sub>	Salpetersäure
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
KCl	Kaliumchlorid
KAK	Kationenaustauschkapazität
K <sub>D</sub>	linearer Verteilungskoeffizient [L kg <sup>-1</sup> ]
K <sub>F</sub>	FREUNDLICH-Sorptionskoeffizient [mg <sup>1-m</sup> L <sup>m</sup> kg <sup>-1</sup> ]
Log	dekadischer Zehnerlogarithmus
m	FREUNDLICH-Exponent [-]
MgSO <sub>4</sub>	Magnesiumsulfat
n	Anzahl der Datensätze
Ni	Nickel
p	Überschreitungswahrscheinlichkeit in einem statistischen Test
P	Phosphor
Pb	Blei
pH	negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionen-Aktivität
U	Uran

---

UBA	Umweltbundesamt
$U_{CN}$	0,01 M $Ca(NO_3)_2$ extrahierbares Uran in den Gefäßversuchen [ $\mu g\ kg^{-1}$ ]
$U_{tot}$	Königswasser-extrahierbares Uran [ $mg\ kg^{-1}$ ]
$U_H$	0,01 M $Ca(NO_3)_2$ extrahierbares Uran in den Sorptionsexperimenten [ $\mu g\ kg^{-1}$ ]
K	$CaCO_3$ -Konzentration in den Gefäßversuchen
LNP	Ladungsnullpunkt
$Mn_{ox}$	oxalatlösliche Manganoxide [ $g\ kg^{-1}$ ]
r	Korrelationskoeffizient nach Pearson
$R^2$	Bestimmtheitsmaß
$R^2_{adj.}$	adjustiertes Bestimmtheitsmaß
$S_{1/2}$	Schnitt1 / Schnitt 2
SFB 299	Sonderforschungsbereich 299
SM	Schwermetall(e)
TF	Transferfaktor
TM	Trockenmasse
TSP	Triple Superphosphat
Vgl.	Vergleiche
W	Wurzel
Zn	Zink

## Kurzfassung

Das Verhalten von Uran in der Umwelt und das sich daraus ableitende Gefährdungspotential für den Menschen werden in der Fachliteratur kontrovers diskutiert. Mineralische Phosphordünger können erhebliche Uran-Konzentrationen beinhalten, sodass durch deren Einsatz Uran in Agrarökosysteme eingetragen werden kann. Es ist immer noch unklar, ob und in welchem Ausmaß dieses düngerbürtige Uran über den Konsum kontaminierter Wässer oder pflanzlicher Ernteprodukte in die menschliche Nahrungskette gelangen kann. Die Mobilität und Verfügbarkeit von Uran im Agrarökosystem wird entscheidend durch dessen Verhalten in der Pedosphäre bestimmt. Diese bildet durch Interaktion mit organischen und anorganischen Bestandteilen ein wirkungsvolles Speicher- und Filtersystem für Schadstoffe und beeinflusst somit maßgeblich den Verbleib von Uran in der Umwelt. Um das Gefährdungspotential von Uran besser abschätzen zu können, wurde in der vorliegenden Arbeit dessen Verhalten im System Boden/Pflanze unter Berücksichtigung des Uran-Eintrags durch mineralische Phosphordünger untersucht. Zielsetzungen waren (A) die allgemeine Verteilung von Uran im Boden zu ermitteln, (B) den Einfluss von  $\text{CaCO}_3$  auf das Sorptionsverhalten von Uran zu untersuchen und (C – D) den Effekt variierender Bodeneigenschaften und (E) der Zugabe von mineralischem Phosphordünger auf die Uran-Aufnahme von Weidelgras zu quantifizieren.

Die Ergebnisse der Teilstudien geben Grund zu der Annahme, dass von dem Einsatz mineralischer Phosphordünger kein akutes Gefährdungspotential im Sinne des Verbraucherschutzes ausgeht. Die untersuchten Böden zeigten überwiegend ein hohes bis sehr hohes Sorptionsvermögen für Uran. Gleichzeitig wurde nur ein geringer Boden-Pflanze-Transfer festgestellt, wobei der überwiegende Teil in/an den Pflanzenwurzeln akkumulierte. Es kann somit sowohl die Verfügbarkeit im Boden als auch die Aufnahme von Pflanzen allgemein als niedrig eingestuft werden. Weiterhin konnten Standortfaktoren identifiziert werden, die eine höhere Uran-Verfügbarkeit im Boden begünstigen. Neben sehr hohen und niedrigen pH-Werten bewirkten vor allem hohe  $\text{CaCO}_3$ -Gehalte im Boden eine höhere Uran-Verfügbarkeit. Jedoch verursachte weder die Zugabe von  $\text{CaCO}_3$  noch die Applikation von Phosphordünger einen signifikant höheren Boden-Pflanze-Transfer. Vor diesem Hintergrund bleibt zu überprüfen, ob das unter Laborbedingungen nachgewiesene Uran-Mobilisierungspotential durch  $\text{CaCO}_3$  unter Freilandbedingungen ähnlich ausgeprägt ist und somit der Einsatz von Kalk in der Landwirtschaft eine Verlagerung von uranhaltigen Verbindungen begünstigt.

**Schlagwörter:** Uran, Sorptionsexperimente, *Lolium perenne*, Gefäßversuche, Phosphordünger

## Abstract

The fate of uranium in the environment and, consequently, its hazard potential for human beings is still discussed controversially in the scientific literature. Mineral phosphorous fertilizer can contain uranium as impurity, so that their application can cause an additional input of uranium into agricultural environments. It is still unclear whether and to what extent fertilizer-derived uranium can enter the human food chain by the consumption of contaminated waters or vegetable crop products. The mobility and availability of uranium in the agricultural ecosystem is mainly determined by its behavior in the pedosphere. Due to interactions with organic and inorganic components, the pedosphere is an effective storage and filter system for pollutants and thus plays an important role for the fate of uranium in the environment. In order to improve the assessment of the hazard potential, the present study investigates the behavior of uranium in the soil/plant-system with a focus on the uranium input by mineral phosphorous fertilizer. The specific objectives were **(A)** to investigate the general distribution of uranium in soils, **(B)** to determine the effect of  $\text{CaCO}_3$  on the sorption behavior of uranium and to quantify the effects of **(C – D)** varying substrate properties and **(E)** the application of phosphorus fertilizers on the uranium uptake by ryegrass.

The results of these experiments imply that the use of mineral phosphorous fertilizers does not pose an acute risk within the meaning of consumer protection. The studied soils predominantly had a high to very high sorption capability for uranium. At the same time, a small soil-to-plant-transfer of uranium was determined, where the majority of uranium accumulated in/to the plant roots. The availability of uranium in soils and its uptake by plants can thus be classified as generally low. Furthermore, some soil parameters were identified which seem to favor a higher uranium-availability. This study found that very high and very low pH values as well as high  $\text{CaCO}_3$  content in the soil cause a higher uranium-availability. However, neither the application of  $\text{CaCO}_3$  nor of phosphorous fertilizer caused a significant increased of the soil-to-plant transfer. Against this background it remains to be tested whether the demonstrated uranium-mobilization potential by  $\text{CaCO}_3$  under laboratory conditions is similarly pronounced under field conditions and hence the use of lime in agriculture promotes the leaching of uranium.

**Key words:** uranium, sorption experiments, *Lolium perenne*, pot experiments, phosphorus fertilizer

# 1 Einleitung

Uran (U) ist ein natürlicher Bestandteil der Erdkruste und bildet dort eine Vielzahl gesteinsbildender Mineralien. Infolge der Gesteinsverwitterung wird Uran freigesetzt, überwiegend durch Wasser verbreitet und verteilt sich somit ubiquitär über alle Umweltkompartimente. Zusätzlich kann Uran durch verschiedene anthropogene Quellen in die Umwelt eingetragen werden. Neben vereinzelt vorkommenden lokalen Eintragsquellen (z.B. Uran-Bergbau, Uran-Munition) kann Uran diffus über den Einsatz mineralischer Phosphordünger flächenhaft in die Umwelt eingetragen werden.

Phosphor (P) ist ein essentieller Nährstoff für alle lebenden Organismen. Die natürlichen Phosphor-Ressourcen von Böden werden bei intensiver landwirtschaftlicher Produktion massiv verringert und müssen durch regelmäßige Düngung wieder aufgefüllt werden. Die Herstellung von mineralischen Phosphordüngern erfolgt überwiegend aus sedimentären Rohphosphaten (Wagner, 1999, 2005). Diagenesebedingt weisen diese Rohphosphate, neben verschiedenen anderen Schadelementen (z.B. Cadmium), zum Teil erhebliche Konzentrationen an Uran auf. Dabei schwanken die Uran-Gehalte der Rohphosphate je nach Herkunft in einem Bereich zwischen 8 – 220 mg kg<sup>-1</sup> (Kratz et al., 2008). Aufgrund der relativ geringen Wasserlöslichkeit werden Rohphosphate industriell aufgearbeitet bevor sie als Dünger verwendet werden können. Dabei kann es verfahrensabhängig zu einer weiteren Aufkonzentrierung von Uran kommen (Sattouf, 2007). Durch den Einsatz mineralischer Phosphordünger können somit relevante Uran-Frachten in Agrarökosysteme eingetragen werden. Kratz et al. (2008) berechneten bei einer jährlichen Düngerate von 22 kg P ha<sup>-1</sup> mittlere Uran-Einträge zwischen 2,3 – 23 g ha<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup>. Aufgrund seiner elementaren Eigenschaften besitzt Uran sowohl radio- als auch chemotoxikologische Wirkung, weshalb eine durch den Einsatz mineralischer Phosphordünger ausgehende Gefahr in der Öffentlichkeit zunehmend diskutiert wird.

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 (Blume et al., 2010). Die Interaktion einer Substanz mit organischen und anorganischen Bodenbestandteilen bestimmt somit entscheidend dessen Bioverfügbarkeit und Mobilität in der Umwelt. Es gibt Indizien, dass sich durch den Einsatz mineralischer Phosphordünger ein Uran-Akkumulationshorizont in ackerbaulich genutzten Böden bilden kann (Takeda et al., 2006; Utermann et al., 2009; Yamaguchi et al., 2009; Wetterlind et al., 2012). Das Umweltbundesamt forderte deshalb unlängst: „Um die uner-

wünschte Anreicherung von Uran in Böden im Zuge der Düngung landwirtschaftlich genutzter Flächen mit mineralischen Phosphatdüngern zu begrenzen ...[eine] mittelfristige Festlegung eines Uran-Grenzwertes in Höhe von 50 mg/kg  $P_2O_5$ “ (Dienemann & Utermann, 2012).

Es ist weiterhin unklar, ob und in welchem Ausmaß düngerbürtiges Uran in Grundwasser und/oder pflanzliche Ernteprodukte gelangt und welche Standortfaktoren dessen Verfügbarkeit im Agrarökosystem allgemein minimieren oder begünstigen. Grundsätzlich wird die Verfügbarkeit von Nähr- und Schadstoffen im Boden maßgeblich durch dessen chemisch-physikalische Eigenschaften bestimmt. Dabei steigt die Mobilität oder Bioverfügbarkeit in der Pedosphäre umso mehr an, je geringer das Retardationsvermögen eines Bodens ist.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde deshalb das Verhalten von Uran im System Boden/Pflanze unter besonderer Berücksichtigung des Uran-Eintrags durch mineralische Phosphordünger untersucht. Im ersten Teil der Arbeit (Kapitel 3) wurde in Batch-Sorptionsexperimenten die allgemeine Verteilung von Uran zwischen der Bodenlösungsphase und -festphase quantifiziert. Dieser erste Teil gliedert sich inhaltlich in zwei Zielsetzungen: **(A)** Die in den Sorptionsexperimenten ermittelten Sorptionskoeffizienten wurden auf mögliche systematische Zusammenhänge mit verschiedenen Bodeneigenschaften ausgewertet. Hierdurch sollten allgemein gültige Funktionen entwickelt werden, um anhand von Bodeneigenschaften die Verfügbarkeit von Uran abschätzen zu können und um potentiell gefährdete Standorte zu identifizieren. **(B)** Die Bildung stabiler, sehr gut löslicher Uranyl-Karbonat-Komplexe kann großen Einfluss auf die chemisch-physikalischen Eigenschaften von Uran haben. Da der Einsatz von Kalk eine häufig eingesetzte Bodenverbesserungsmaßnahme in der Landwirtschaft darstellt, wurde deshalb in einer zusätzlichen Versuchsanordnung der Effekt von  $CaCO_3$  auf das Sorptionsverhalten von Uran im Boden untersucht. Basierend auf den Sorptionsexperimenten wurden im zweiten Teil der Arbeit (Kapitel 4) Gefäßversuche zum Uran-Aufnahmepotential von *Lolium perenne* (dt. Weidelgras) durchgeführt. Dieser Teil gliedert sich in 3 Zielsetzungen: Die Uran-Aufnahme wurde bei verschiedenen chemisch-physikalischen Rahmenbedingungen untersucht und die Effekte **(C)** unterschiedlicher Bodensubstrate, **(D)** variierender  $CaCO_3$ -Konzentrationen im Boden und **(E)** der Zugabe von mineralischem Phosphor-Dünger quantifiziert.

## 2 Theoretischer Hintergrund

Seit dem 16. Jahrhundert weiß man von der Existenz von Uran-Mineralen wie z.B. Uranoxid ( $\text{UO}_2$ ), welches seit 1565 auch unter dem Namen Pechblende bekannt ist. Lange Zeit wurden diese Minerale anderen Elementen zugeordnet. Erst 1789 erkannte M. H. Klaproth, dass es sich dabei um ein bis dahin unbekanntes Element handelte und bezeichnete es als Uranit, nach dem kurz zuvor entdeckten Planeten Uranus (Dienemann & Utermann, 2012).

### 2.1 Allgemeines

Uran (U) ist ein silbrig-dunkelgraues, glänzendes, relativ weiches Metall. Mit einer Ordnungszahl von 92 und einer Atommasse von 238 gehört Uran zu den Actiniden. Uran oxidiert an der Luft sehr schnell wird daher von einer Oxidschicht überdeckt. Mit einer Dichte von  $19,1 \text{ g cm}^{-3}$  zählt Uran zu den schwersten natürlich vorkommenden Elementen und gehört zu der chemischen Gruppe der Schwermetalle. Natürliches Uran ist ein Isotopengemisch mit den wichtigsten Isotopen  $^{238}\text{U}$  (99,28 %),  $^{235}\text{U}$  (0,71 %) und  $^{234}\text{U}$  (0,0054 %). Da keines der Isotope eine stabile elementare Konfiguration besitzt, unterliegt Uran einem permanenten radioaktiven Zerfall. Beim radioaktiven Zerfall der Isotope wird überwiegend Alpha-Strahlung, in geringen Anteilen auch Beta-Strahlung emittiert. Die Uran-Isotope besitzen unterschiedliche physikalische Halbwertszeiten und spezifische Radioaktivitäten (Tabelle 2-1). Die Isotope  $^{238}\text{U}$  und  $^{235}\text{U}$  bilden die Anfangsglieder zweier unterschiedlicher Zerfallsreihen mit jeweils  $^{207}\text{Pb}$  als stabilem Endglied. Während des Zerfalls entstehen temporär weitere radioaktive Tochternuklide wie z.B.  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{222}\text{Rn}$  und  $^{210}\text{Pb}$ . Aufgrund der sehr hohen Halbwertszeit von  $^{238}\text{U}$  bei niedriger spezifischer Radioaktivität und der geringen Anteile von  $^{235}\text{U}$  und  $^{234}\text{U}$  (bei höherer spez. Radioaktivität) spielt insgesamt die von Uran ausgehende radiologische Schädigung in natürlichen Systemen nur eine untergeordnete Rolle (Ribera et al., 1996; Bleise et al., 2003; Brugge et al., 2005; Lamas, 2005; Ludwig & Berthold, 2010; Kabata-Pendias, 2011; Alloway, 2013).

**Tabelle 2-1: Isotopenverteilung, Halbwertszeit und spezifische Radioaktivität der drei häufigsten natürlichen Uran-Isotope (aus Ludwig & Berthold, 2010).**

U-Isotop	Anteil [%]	Halbwertszeit [a]	Spez. Radioaktivität [ $\text{Bq g}^{-1}$ ]
$^{238}\text{U}$	99,28	4.468.000.000	12.450
$^{235}\text{U}$	0,71	703.800.000	80.040
$^{234}\text{U}$	0,0054	245.000	230.410.000

## 2.2 Geochemisches Verhalten von Uran

Uran kann in vier Oxidationsstufen vorkommen: +III, +IV, +V und +VI. In natürlichen Systemen sind allerdings nur die Oxidationsstufen +IV und +VI stabil. Uran(VI)-Verbindungen sind wesentlich löslicher als Uran(IV)-Verbindungen.

Unter reduzierenden Bedingungen und bei pH-Werten  $> 3$  hydrolysiert Uran(IV) und bildet verschiedene Hydroxo-Komplexe (z.B.  $\text{U}(\text{OH})^{3+}$ ). Die Komplexierung mit Phosphat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), Fluorid ( $\text{F}^-$ ) und Chlorid ( $\text{Cl}^-$ ) ist nur bei pH-Werten  $< 3$  relevant. Die Ausfällung unlöslicher Uran(IV)-Verbindungen unter reduzierenden Bedingungen stellt die Hauptursache für natürliche Uran-Anreicherungen im Untergrund dar.

Bereits bei niedrigen Sauerstoffkonzentrationen wird Uran(IV) zu Uran(VI) oxidiert und bildet das gut lösliche Uranyl-Kation ( $\text{UO}_2^{2+}$ ). Abbildung 2-1 zeigt beispielhaft die prozentuale Speziesverteilung einer  $5 \mu\text{M}$  Uran-Lösung in Abhängigkeit des pH-Wertes.

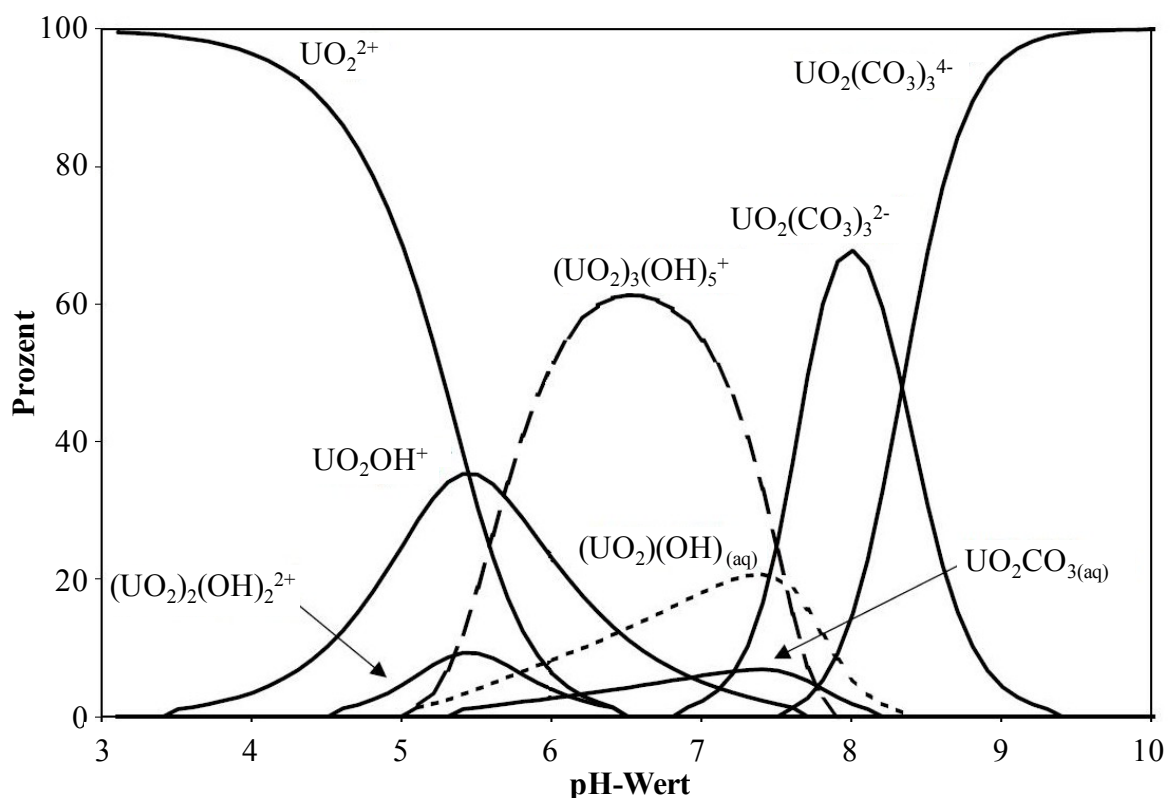


Abbildung 2-1: Speziesverteilung einer  $5 \mu\text{M}$  Uran-Lösung in Abhängigkeit des pH-Wertes bei einer Ionenstärke von  $0,1 \text{ M}$  und einem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck von  $10^{-3,5} \text{ atm}$  (geändert nach Giammar, 2001).

In wässrigen Lösungen liegt Uran bei pH-Werten  $< 5$  als  $\text{UO}_2^{2+}$  vor. Mit steigenden pH-Werten hydrolysiert  $\text{UO}_2^{2+}$  zunehmend und es bilden sich positiv geladene mononukleare

(z.B.  $\text{UO}_2\text{OH}^+$ ) oder multinukleare (z.B.  $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ ) Hydroxokomplexe und limitieren die Uran-Löslichkeit. In einfacher als auch in hydrolysiertes Form besitzt  $\text{UO}_2^{2+}$  eine hohe Affinität zur Komplexbildung mit Halogenen, Oxo-Anionen ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) und Carboxylgruppen verschiedener organischer Säuren. Unter den anorganischen Liganden steigt die Affinität mit steigender Ladung ( $\text{CO}_3^{2-} > \text{PO}_4^{2-} > \text{HPO}_4^{2-}$ ). Die Komplexbildung mit  $\text{SO}_4^{2-}$ , F<sup>-</sup> und Cl<sup>-</sup> ist nur bei sehr hohen Konzentrationen relevant. Ab pH-Werten > 6 dominieren stabile, negative oder neutrale und sehr gut lösliche Uranyl-Karbonat-Komplexe (z.B.  $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{UO}_2\text{CO}_3^0$ ) die Uran-Speziierung. Diese Karbonat-Komplexe erhöhen die Mobilität von Uran erheblich und sind der Grund für die ubiquitäre Verbreitung in natürlichen Systemen. Die Bildung stabiler  $\text{UO}_2^{2+}$ -Komplexe mit organischen Substanzen wie Humin- oder Fulvosäuren kann die Löslichkeit von Uran in natürlichen Systemen zusätzlich erhöhen. Gleichzeitig kann es durch Adsorption an organische Verbindungen oder Tonminerale und anschließender Sedimentation in marinen Gewässern zur Bildung von organischen Schiefergesteinen kommen und so die Uran-Mobilität herabgesetzt werden. (Langmuir, 1978; Cowart & Burnett, 1994; Waite et al., 1994; Duff & Amrhein, 1996; Lenhart et al., 2000; Giammar, 2001; Lamas, 2005; Ludwig & Berthold, 2010; Brand, 2011; Mitchell et al., 2013).

## 2.3 Natürliche Uran-Quellen

Uran ist ein natürlicher Bestandteil der Erdkruste. Durch Verwitterungs- und Lösungsprozesse wird Uran freigesetzt und hauptsächlich durch Wasser in der Natur verbreitet. Uran kommt deshalb in unterschiedlichen Konzentrationen ubiquitär in der Umwelt vor.

### 2.3.1 Gesteine und Minerale

Der Anteil von Uran in der Erdkruste beträgt etwa  $0,9 - 2,7 \text{ mg kg}^{-1}$  (Langmuir, 1997; Pais & Jones, 1997; Kabata-Pendias, 2011). Uran kommt in der Natur häufiger vor als Quecksilber, Silber und Gold und etwa gleich häufig wie Zinn, Kobalt, Blei und Molybdän (WNA, 2011). Ähnlich wie Thorium, Natrium, Kalium, Silber und Gold reichert sich Uran in der Erdkruste an (Cowart & Burnett, 1994). Uran wird als lithophiles Element bezeichnet und lagert sich bevorzugt in silikatreichen Gesteinen an (Langmuir, 1997). Mit  $2,5 - 6 \text{ mg kg}^{-1}$  sind die höchsten mittleren Uran-Konzentrationen in sauren, magmatischen, gut kristallinen Gesteinen zu finden, wobei die Uran-Gehalte tendenziell mit zunehmendem Siliziumgehalt ansteigen (Cowart & Burnett, 1994; Langmuir, 1997; Kabata-Pendias, 2011). In Graniten können Uran-

Gehalte bis  $54 \text{ mg kg}^{-1}$  gefunden werden, wobei typische Gehalte im Bereich  $2,2 - 15 \text{ mg kg}^{-1}$  liegen (Langmuir, 1997; Alloway, 2013). Sedimentgesteine aus silikatischem Ausgangsmaterial weisen meist ähnliche Uran-Konzentrationen auf, können aber durch Gestein/Wasser-Interaktionen im Uran-Gehalt deutlich vom Ausgangsmaterial abweichen. Sedimentgesteine mit höheren Uran-Konzentrationen sind z.B. Schwarzschiefer, Phosphorite, Ton-, Kalk- und einige Sandsteine. So kann Schwarzschiefer z.B. durch sekundäre Uran-Anreicherung unter stark reduzierten Bedingungen Uran-Konzentrationen von  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  und mehr enthalten (Fiedler & Rößler, 1993; Cowart & Burnett, 1994; Langmuir, 1997).

Uran ist Bestandteil zahlreicher primärer und sekundärer Minerale. Die wichtigsten Primärminerale sind Uranit [ $\text{UO}_2$ ], Coffinit [ $\text{U}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{4x}$ ], und Carnotit [ $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ]. Die häufigsten Sekundärminerale sind Uran-Phosphat, -Arsenat, -Vandat, und -Karbonat. Die wichtigsten abbauwürdigen Uran-Quellen bilden hydrothermale Adern, uranhaltige Konglomerat-Vorkommen alter präkambrischer Schilde und verschiedene Sedimentgesteine (Ribera et al., 1996; Bleise et al., 2003; Brugge et al., 2005; Alloway, 2013). Die Uran-Konzentrationen dieser Uran-Erze variieren sehr stark. Wann Uran-Erze kommerziell abbauwürdig sind, hängt entscheidend von deren Uran-Gehalt und den aktuellen Weltmarktpreisen für Uran ab. Heutzutage wird in 20 Ländern Uran abgebaut, wobei 52 % der Abbaumenge aus 10 Minen in sechs verschiedenen Ländern stammen. Deren durchschnittliche Uran-Gehalte liegen bei 0,1 %. Einige kanadische Minen enthalten bis zu 20 % Uran, wobei es zurzeit auch Uran-Minen gibt, die Uran-Erze mit einem Gehalt von 0,02 % noch wirtschaftlich rentabel abbauen können (WNA, 2011). Die größten Lagerstätten abbauwürdiger uranhaltiger Minerale und Gesteine befinden sich in Australien, Kanada (Ontario), Tschechien, Frankreich, Großbritannien (Cornwall), Russland, Südafrika, USA (Utah, New Mexico) und Zaire (Ribera et al., 1996).

### 2.3.2 Boden

Über die Gesteinsverwitterung wird Uran freigesetzt und gehört somit zum natürlichen Mineralbestand von Böden. Welt- und europaweit werden Uran-Gehalte im Bereich von  $0,1 - 11,2 \text{ mg kg}^{-1}$  angegeben, bei einem mittleren Wertebereich von  $0,79 - 3,70 \text{ mg kg}^{-1}$  (Scharpenseel et al., 1975; Pais & Jones, 1997; Utermann & Fuchs, 2008; Kabata-Pendias, 2011; Alloway, 2013). Die Angaben für deutsche Böden variieren je nach Quelle im Bereich von  $0,1 - 11,0 \text{ mg kg}^{-1}$  (Scharpenseel et al., 1975; Utermann & Fuchs, 2008). Die Uran-Konzentrationen von Böden werden maßgeblich durch das Ausgangsgestein bestimmt.

Utermann & Fuchs (2008) führten eine Bestandsaufnahme der Uran-Gesamtgehalte deutscher Böden in Abhängigkeit des Ausgangsmaterials durch (Tabelle 2-2). Insgesamt wurde ein Wertebereich von  $0,1 - 8,3 \text{ mg kg}^{-1}$  ermittelt. Mit Medianen zwischen  $0,4 - 0,8 \text{ mg kg}^{-1}$  konnten die niedrigsten Uran-Konzentrationen in Böden aus konsolidierten Sanden nachgewiesen werden. Böden aus Sandstein, Sandlöss und Geschiebelehm weisen mit Medianen zwischen  $1,1 - 1,5 \text{ mg kg}^{-1}$  nur geringfügig höhere Uran-Konzentrationen auf. Die höchsten Uran-Gehalte konnten bei Lössböden (Median:  $2,0 - 2,3 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Böden aus sauren Magmatiten und Metamorphiten (Median:  $2,4 - 2,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ) bzw. Karbonat- und Mergelgesteinen (Median:  $1,3 - 3,2 \text{ mg kg}^{-1}$ ) festgestellt werden.

**Tabelle 2-2: Uran-Konzentrationen in deutschen Böden differenziert nach dem Ausgangsgestein (zusammengefasst nach Utermann & Fuchs, 2008).**

Ausgangsmaterial	Median [mg kg <sup>-1</sup> ]	Wertebereich [mg kg <sup>-1</sup> ]
marine Sedimente	1,9 – 2,0	1,5 – 4,8
Sand	0,4 – 0,8	0,1 – 1,7
Geschiebelehm	1,1 – 1,3	0,6 – 2,4
Löss	2,0 – 2,3	0,4 – 3,6
sandiger Löss	1,2 – 1,4	0,4 – 2,7
Kalk- und Mergelgestein	1,3 – 3,2	0,4 – 5,0
Tonstein	2,3 – 3,1	0,5 – 7,2
Sandstein	1,5	0,3 – 2,6
saure Magmatite und Metamorphite	2,4 – 2,6	0,5 – 8,3

### 2.3.3 Wasser

Wasser ist das wichtigste Transportmedium für Uran in der Umwelt. Lösungs- bzw. Verwitterungsprozesse uranhaltiger Gesteine und Minerale setzen Uran frei, welches durch poröse Gesteinsschichten oder Böden versickert und ins Grundwasser verlagert werden kann (direkt gelöst oder partikulär gebunden). Durch Reduktion wird Uran dort entweder immobilisiert oder durch Grundwasseraustritt in Fließgewässer eingetragen und es findet ein Weitertransport über Fließgewässer und ihre mitgeführten Sedimente in die Weltmeere statt. Reduktive Ausfällungsprozesse in marinen Sedimenten stellen wiederum eine wichtige Senke im Uran-Zyklus dar, können aber durch Remobilisierung wiederum als Quelle im globalen Uran-Stoffkreislauf dienen (Lamas, 2005).

Die Uran-Gehalte von Grundwässern variieren je nach geogener Zusammensetzung der wasserführenden Gesteinsschicht, Verweildauer im Grundwasserleiter und den vorherrschenden Redoxbedingungen erheblich. Merkel & Sperling (1998) geben für Grundwasser einen

allgemeinen Wertebereich von  $0,1 - 120 \mu\text{g L}^{-1}$  an, mit Medianen von  $0,2 - 2,2 \mu\text{g L}^{-1}$ . Durchströmt der Grundwasserleiter stark uranhaltige Gesteinsschichten, können lokal auch Konzentrationen  $> 1000 \mu\text{g L}^{-1}$  erreicht werden. Tabelle 2-3 zeigt die Uran-Konzentrationen in deutschen Grundwässern, differenziert nach geologischen Bezugseinheiten. Die 90 %-Perzentilwerte bewegen sich in einem Wertebereich von  $0,57 - 14,9 \mu\text{g L}^{-1}$ , wobei die höchsten Konzentrationen in Grundwässern paläozoischer Sedimentgesteine zu finden sind. Die Maximalwerte sind in Grundwasserleitern aus Sanden und Kiesen des Norddeutschen Flachlandes sowie Sandsteinen und silikatischen Wechselfolgen zu finden. Aufgrund der großen Unterschiede zwischen den Maximal- und den 90 %-Perzentilwerten dieser Bezugseinheiten sind die Maximalwerte nur auf wenige Ausreißer zurückzuführen (LAU-ST, 2007).

Die natürlichen Uran-Gehalte oberflächennaher Fließgewässer variieren in einem relativ schmalen Konzentrationsbereich von  $0,03 - 7 \mu\text{g L}^{-1}$ , können aber durch lokale Kontamination auch Konzentrationen  $> 20 \mu\text{g L}^{-1}$  enthalten (Langmuir, 1997; Merkel, 2002).

Die Uran-Konzentration im Meerwasser liegt in einem Bereich von  $2,2 - 3,7 \mu\text{g L}^{-1}$  (Langmuir, 1997; Merkel, 2002).

**Tabelle 2-3: Uran-Konzentrationen in deutschen Grundwässern differenziert nach hydrogeologischen Bezugseinheiten (N = Stichprobenumfang, P<sub>50</sub>/P<sub>90</sub> = 50% bzw. 90%-Perzentil aller Messwerte) (LAU-ST, 2007).**

	N	Minimum [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ]	P <sub>50</sub> [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ]	P <sub>90</sub> [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ]	Maximum [ $\mu\text{g L}^{-1}$ ]
Sande und Kiese des Norddeutschen Flachlandes	790	0,001	0,02	1,2	1134
Quartäre Sedimente der Flussauen	463	0,06	1,30	4,4	58,0
Tertiäre Sedimente	575	0,0003	0,90	3,0	23,0
Sandsteine und silikatische Wechselfolgen	457	0,0003	0,70	7,2	1450
Kalksteinfolgen des Muschelkalks	398	0,02	0,80	1,8	11,8
Sandsteinfolgen des Buntsandsteins	402	0,0003	0,30	3,6	71,4
paläozoische Sedimentgesteine	62	0,0003	0,16	14,9	91
saure Magmatite und Metamorphite	627	0,0003	0,03	0,57	35,0

### 2.3.4 Luft

In der Luft kommt Uran partikulär an Staub gebunden vor. Die natürlichen Uran-Konzentrationen sind sehr gering und liegen in einer Größenordnung von  $0,05 - 0,1 \text{ ng m}^{-3}$  (Brugge et al., 2005; WHO, 2012). Durch anthropogene Ursachen (z.B. Emissionen durch Uran-Erzabbau und deren verarbeitende Industrie, Bodenverwehung kontaminierter Standorte, Verbrennung von Kohle (siehe auch Kapitel 2.4)) können die Luftgehalte lokal deutlich höher liegen.

## 2.4 Anthropogene Uran-Quellen

Neben dem natürlichen, geogenen Vorkommen von Uran in der Umwelt existieren unterschiedliche anthropogene Uran-Eintragsquellen, die zu einer lokalen (Punktquelle) oder flächenhaften (diffuse Quelle) Umweltbelastung führen können.

### 2.4.1 Punktquellen

Aufgrund der Nutzung zur Energiegewinnung, aber auch zur Herstellung von Kernwaffen, besitzt Uran eine hohe Bedeutung in industriellen Ländern. Dementsprechend intensiv wurde die Uran-Gewinnung aus Lagerstätten mit wirtschaftlich rentablen Konzentrationen betrieben. In Deutschland wurde in den Jahren 1947 bis 1990 durch die deutsch-sowjetische Aktiengesellschaft Wismut in der sächsisch-thüringischen Region Uran-Abbau betrieben. Bis zum Ende des Förderzeitraums wurden bei der SAG/SDAG Wismut 231.000 Tonnen Uran gewonnen. Durch die intensive Bergbautätigkeit entstanden erhebliche Umweltbelastungen für Mensch und Natur (Wismut, 2013). Die Uran-Konzentration von Böden aus Uran-Haldenmaterial der Region können Konzentrationen  $> 30 \text{ mg kg}^{-1}$  enthalten (Schönbuchner, 2002). Durch permanente Lösungsprozesse wird dieses Uran regional verbreitet, sodass die Uran-Konzentrationen der örtlichen Fließgewässer deutlich höher als die vergleichbarer Flüsse sein können (Merkel, 2002). Weiterhin kann durch Emission uranhaltigen Staubes die Luftkonzentration in der näheren Umgebung von Uran-Minen oder deren verarbeitenden Industrien deutlich erhöht werden und Konzentrationen erreichen, die 10 – 200-fach über der örtlichen Hintergrundkonzentration liegen (Brugge et al., 2005).

In den frühen 1970er Jahren forschte die U.S. Army zunehmend an der Entwicklung von Wuchtgeschoss-Projektilen und panzerbrechender Munition. Aufgrund der sehr hohen Dichte und der guten Verfügbarkeit, bei relativ geringem Kostenaufwand, wird hierfür abgereichertes Uran (**D**epleted **U**ranium - DU) verwendet. Abgereichertes Uran fällt sozusagen als Nebenprodukt bei der Uran-Anreicherung für kerntechnische Verwendungszwecke an (Bleise et al., 2003). Es besitzt die gleichen chemischen Eigenschaften wie natürliche Uran-Isotopengemische, ist aber deutlich weniger radioaktiv (BfS, 2013). Die bekanntesten Einsatzgebiete von DU-Munition waren in den 1990er Jahren der Irak und Kuwait (Golf Krieg), Bosnien-Herzegowina und der Kosovo. In den Kriegsgebieten wurde im Laufe der Konflikte 259 (Golf-Krieg), 10 (Kosovo) bzw. 3 (Bosnien-Herzegowina) Tonnen abgereichertes Uran verschossen (Bleise et al., 2003). Aber auch auf zahlreichen militärischen

Truppenübungsplätzen werden DU-Geschosse eingesetzt und tragen so zu einer lokalen Kontamination der Umwelt bei (Lamas et al., 2002).

### **2.4.2 Diffuse Quellen**

Der punktförmige Uran-Eintrag durch Bergbau(halden) und deren Altlasten als auch der Einsatz von DU-Munition stellen überwiegend regional spezifische Belastungen für Böden und Gewässer dar. Darüber hinaus gibt es verschiedene diffuse Eintragsquellen, die in unterschiedlichem Ausmaß zu einer Umweltbelastung führen können.

Braun- und Steinkohle können je nach Genese zum Teil erhebliche Konzentrationen an Uran beinhalten und bei deren Verbrennung freisetzen. Durch den Einsatz moderner Filtertechnik werden heute allerdings bis zu 99 % der Uran-Emissionen von Kohlekraftwerken zurückgehalten, sodass Kohleverbrennung als Eintragsquelle aktuell keine große Bedeutung mehr hat (Dienemann & Utermann, 2012).

In der Öffentlichkeit wird zunehmend der Uran-Eintrag in agrarwirtschaftliche Böden durch den Einsatz mineralischer Phosphordünger diskutiert. Phosphor (P) ist ein essentieller Nährstoff für alle lebenden Organismen. Die natürlichen Phosphor-Ressourcen von Böden werden bei intensiver landwirtschaftlicher Produktion massiv verringert und müssen durch regelmäßige Düngung wieder aufgefüllt werden. Phosphor wird überwiegend aus mineralischen Gesteinen mit mehr oder weniger hohen Anteilen phosphorhaltiger Minerale gewonnen. Die globalen Phosphor-Ressourcen werden entsprechend der geologischen Entstehungsprozesse in (marine) sedimentäre, magmatogene und organische Lagerstätten eingeteilt, wobei 85 % der Phosphordünger aus sedimentären Rohphosphaten hergestellt werden (Wagner, 1999, 2005). Diese phosphorhaltigen Gesteine entstehen durch Sedimentation in küstennahen, flachen Gewässern. Infolge plattentektonischer Bewegungen und/oder Meeresspiegeländerungen wurden diese Ablagerungen trocken gelegt und dienen heute als Phosphor-Ressource (Wagner, 2005). Die  $P_2O_5$ -Gehalte sedimentärer Lagerstätten liegen in einem Bereich von 7 – 10 % (USA), können aber bis zu 30 % (Nord- und Westafrika) enthalten (Wagner, 1999).

Die Qualität der Lagerstätten wird neben den reinen Phosphor-Gehalten vor allem von den Schadstoffgehalten bestimmt. Mineralische Rohphosphate können zum Teil hohe Konzentrationen an Schwermetallen enthalten. Neben hohen Cadmium-Gehalten stellen dabei vor allem die hohen Uran-Konzentrationen ein Umweltgefährdungspotential dar. Die wichtigsten phosphorhaltigen Minerale sind Apatite (z.B. Fluorapatit  $Ca_5(PO_4)_3F$  oder  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ )

(WNA, 2013). Deren hohe Uran-Gehalte basieren grundsätzlich auf zwei Mechanismen: Entweder wird  $\text{Ca}^{2+}$  durch  $\text{U}^{4+}$  in der Kristallstruktur substituiert oder  $\text{UO}_2^{2+}$  sorbiert an Phosphor-Mineralen, wobei es auch zur Bildung sekundärer Phosphor-Mineralen kommen kann (El-Arabi & Khalifa, 2002).

Die Uran-Gehalte der Rohphosphate variieren je nach Herkunft in einem Bereich zwischen 8 – 220  $\text{mg kg}^{-1}$ , können aber auch bis zu 800  $\text{mg kg}^{-1}$  erreichen (Kratz et al., 2008; WNA, 2013). Rohphosphate aus China (23 – 31  $\text{mg kg}^{-1}$ ), Russland (27 – 85  $\text{mg kg}^{-1}$ ) und Tunesien (32 – 48  $\text{mg kg}^{-1}$ ) zeichnen sich durch vergleichsweise niedrige Konzentrationen aus, während Phosphor-Lagerstätten in den USA (65 – 141  $\text{mg kg}^{-1}$ ), Israel (99 – 150  $\text{mg kg}^{-1}$ ), Marokko/West Sahara (75 – 130  $\text{mg kg}^{-1}$ ) und Brasilien (8 – 220  $\text{mg kg}^{-1}$ ) meist stark uranhaltig sind (Kratz et al., 2008). Aufgrund der relativ geringen Wasserlöslichkeit müssen Rohphosphate industriell aufgearbeitet werden, um sie als Dünger verwenden zu können. Dabei kann es verfahrensabhängig bis zu einer 1,5-fachen Aufkonzentrierung der Uran-Gehalte kommen (Sattouf, 2007). Die resultierenden phosphorhaltigen Ein- und Mehrnährstoffdünger ((Triple)Superphosphat, NP-, PK, NPK-Dünger) weisen anschließend Uran-Konzentrationen zwischen  $< 0,05$  – 208  $\text{mg kg}^{-1}$  auf (Tabelle 2-4). Durch deren Einsatz können somit relevante Uran-Frachten in Agrarökosysteme eingetragen werden. Kratz et al. (2008) berechneten bei einer Phosphor-Düngung von 22  $\text{kg ha}^{-1}$  mittlere jährliche Uran-Einträge zwischen 2,3 – 23  $\text{g ha}^{-1}$ , die Verwendung eines stark belasteten Düngers kann den Uran-Eintrag auf  $> 50 \text{ g ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$  erhöhen.

**Tabelle 2-4: Uran-Konzentrationen verschiedener Phosphordünger (zusammengefasst nach Kratz et al., 2008).**

Düngertyp	Uran-Konzentration [ $\text{mg kg}^{-1}$ ]
Superphosphat	1,8 – 172
Triplesuperphosphat	14,7 – 208
NP-Dünger	0,62 – 165
PK Dünger	31,2 – 163
NPK Dünger	$< 0,05$ – 113

## 2.5 Verhalten von Uran im Agrarökosystem

Aufgrund der chemischen und radiologischen Toxizität von Uran stellt die Verlagerung ins Grundwasser, aber auch die Aufnahme durch Pflanzen ein potentiell Risiko für Menschen dar. Im Gegensatz zu anderen Metallionen, die in mehr als einem Oxidationszustand existieren (z.B. Eisen oder Mangan), ist das höherwertige Uran(VI), welches mit Sauerstoff das

Oxid-Ion  $\text{UO}_2^{2+}$  bildet, die löslichere Form von Uran. Uran(IV) bildet ausschließlich schwerlösliche Verbindungen, sodass unter reduzierenden Bedingungen Ausfällungsprozesse den Verbleib von Uran dominieren. Dementsprechend ist Uran nur unter oxidierenden Bedingungen mobil und bioverfügbar (Alloway, 2013).

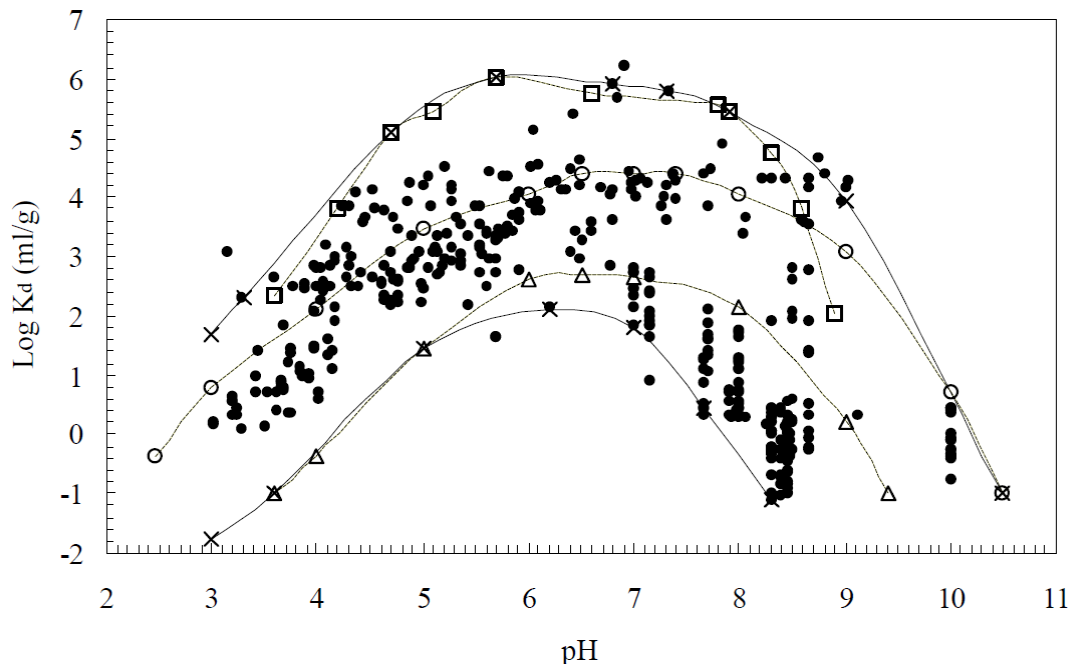
### 2.5.1 Boden

Das Lösungs- und Migrationsverhalten von Uran im Boden wird neben den Redox-Verhältnissen hauptsächlich durch die pH-Bedingungen sowie die Qualität und Quantität möglicher Liganden (z.B. Karbonate, Phosphate, gelöste organische Verbindungen) und Bodenaustauschern (Tonminerale, pedogene Oxide, organische Bodensubstanz) (US-EPA, 1999; Dong et al., 2005) bestimmt. Der Einfluss des pH-Wertes auf die Verteilung von Uran im Boden basiert auf zwei Mechanismen. Die pH-Bedingungen beeinflussen einerseits die Ladungssituation von Bodenaustauschern mit variablen Ladungsträgern (endständige funktionelle Gruppen) und andererseits die Uran-Speziiierung in der Bodenlösung.

Bei pH-Werten  $< 5$  dominieren zweifach positiv geladene  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ionen die Uran-Speziiierung (Langmuir, 1978; Waite et al., 1994; Duff & Amrhein, 1996). Da mit sinkendem pH-Wert die Kationenaustauschkapazität (KAK) von Böden abnimmt, steigt die Verfügbarkeit von Uran deutlich an. Im leicht sauren bis neutralen pH-Bereich ist die Uran-Speziiierung je nach Anwesenheit und Konzentration anorganischer Liganden sehr variabel. Generell ist die Sorption in diesem pH-Bereich sehr hoch, weist aber aufgrund der unterschiedlichen Uran-Spezies eine sehr hohe Variabilität in natürlichen Systemen auf (US-EPA, 1999; Echevarria et al., 2001; Vandenhove et al., 2007b, 2009a). Bei neutralen bis alkalischen pH-Werten dominieren Uranyl-Karbonat-Komplexe die Speziesverteilung (Langmuir, 1978; Waite et al., 1994; Duff & Amrhein, 1996). Diese besitzen eine sehr hohe Löslichkeit und erhöhen die Uran-Verfügbarkeit deutlich. Demzufolge verursacht das Kalken von Böden, im Gegensatz zu anderen Schwermetallen, keine Verringerung der Lösungskonzentration oder Bioverfügbarkeit, sondern erhöhen diese maßgeblich (Alloway, 2013).

Die *U.S. Environmental Protection Agency* veröffentlichte eine Datenbank mit linearen Sorptionskoeffizienten ( $\log K_d$ -Werte, innerhalb des Textes als  $K_D$ -Wert bezeichnet) von Böden und Mineralen (US-EPA, 1999). Den  $K_D$ -Werten konnte eine deutliche pH-Abhängigkeit nachgewiesen werden (Abbildung 2-2). Demnach ist der  $K_D$ -Wert bei  $\text{pH} \approx 3$  niedrig, steigt schnell mit steigendem pH-Wert von pH 3 auf 5 an, erreicht ein Maximum in

einem pH-Bereich von pH 5 – 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 – 4 Größenordnungen von pH 5 – 7 und etwa 4 – 5 Größenordnungen bei pH-Werten von 7 – 9. Bei niedrigen Ionenstärken und geringen Uran-Konzentrationen ist die Uran-Adsorption sehr hoch.



**Abbildung 2-2:** Log  $K_d$ -Werte für Uran in Abhängigkeit des pH-Wertes nach US-EPA (1999). Die ausgefüllten Kreise repräsentieren Werte einer Datenbank, die für die Studie zusammengestellt wurde (zusammengestellt in Tabelle J.5. in US-EPA (1999)). Nicht gefüllte Symbole stellen jeweils die maximalen und minimalen log  $K_d$ -Werte für Ferrihydrat (Vierecke), Kaolinit (Kreise) und Quarz (Dreiecke) dar, die in Sorptionsexperimenten von Waite et al. (1992) ermittelt wurden. Die Grenzwerte der auf Basis der zusammengestellten Datenbank geschätzten log  $K_d$ -Werte sind durch Kreuze dargestellt und mit einer durchgehenden Linie miteinander verbunden.

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 (US-EPA, 1999). 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 (Duff & Amrhein, 1996; US-EPA, 1999; Zheng et al., 2003). Uran kann an pedogene Oxide (z.B. Hsi & Langmuir, 1985; Waite et al., 1994; Payne et al., 1998), Tonminerale (z.B. Borovec, 1981; Pabalan & Turner, 1996; Turner et al., 1996) und organische Substanzen (z.B. Lenhart et al., 2000) adsorbieren. Die Adsorption an Tonminerale und organische Bodensubstanzen erfolgt durch Ionenaustausch oder Komplexierung mit funktionellen Gruppen (z.B. Carboxylgruppen) und nimmt jeweils mit zunehmender Konzentration des Bodenaustauschers zu. Die Anlagerung an organische

Substanzen kann einerseits als Uran-Senke wirken, die Mobilität des Urans durch Transport gelöster organischer Substanzen aber auch erhöhen (US-EPA, 1999; Vandenhove et al., 2009a; Mitchell et al., 2013). Die US-EPA (1999) folgerte zudem aus mehreren Studien, dass die Adsorption an Eisen- und Manganoxiden die Uran-Lösungskonzentrationen stark herabsetzen kann und die Anlagerung zum Teil irreversibel erfolgt.

## 2.5.2 Pflanzen

Obwohl Uran weder ein essentielles noch nützliches Nährelement ist, wird Uran durch Pflanzen aufgenommen und innerhalb der Pflanzen verlagert (Mitchell et al., 2013). Die Uran-Aufnahme ist abhängig von der Boden(lösungs)konzentration, der Pflanzenspezies und den Bodeneigenschaften (z.B. Mortvedt, 1994; Shahandeh & Hossner, 2002a, 2002b). Die Nähr- und Schadstoffaufnahme von Pflanzen kann anhand des Boden-Pflanze-Transferfaktors (TF) quantifiziert werden. 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):

$$\mathbf{TF} = \frac{C_{\text{Pflanze}}}{C_{\text{Boden}}} \quad (\text{Gl. 1})$$

mit

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

In Abhängigkeit von Pflanzenart und Umweltbedingungen liegen Transferfaktoren für Uran in einer Größenordnung zwischen 0,0001 und 1. Dabei haben Blattgemüse tendenziell höhere Transferfaktoren als Wurzelgemüse, Früchte und Getreide (Sheppard et al., 1984; Lakshmanan & Venkateswarlu, 1988; Frissel & van Bergeijck, 1989; Mortvedt, 1994 zitiert in Vandenhove et al., 2007a). Generell steigen die Uran-Transferfaktoren 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 (2002a) 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 acht untersuchten Böden festgestellt. Vandenhove et al. (2007a) konnten Transferfaktoren für Weidelgras

(*Lolium perenne cv Melvina*) im Bereich 0,0003 – 0,0340 feststellen, ohne einen signifikanten Zusammenhang zwischen Uran-Lösungskonzentration oder verschiedenen Bodeneigenschaften (pH-Wert, Kationenaustauschkapazität,  $C_{\text{org}}$ - oder Tongehalt) nachweisen zu können. Eine Metaanalyse von Vandenhove et al. (2009b) mit verschiedenen Transferfaktoren aus 96 unterschiedlichen Literaturquellen, untergliedert in 10 Pflanzengruppen und vier Bodengruppen, kommt zu folgendem Ergebnis: Die mittleren Transferfaktoren variieren zwischen den Pflanzengruppen um den Faktor 10, wobei Futterpflanzen, Weide/Gras und Kräuter die größten Transferfaktoren (0,023 – 0,065) und Hülsenfrüchte, Getreide und Knollengewächse die niedrigsten Transferfaktoren haben (0,0023 – 0,0062). Die Transferfaktoren innerhalb der Pflanzengruppen variieren zwischen 1 – 5 Größenordnungen, weshalb die Unterschiede zwischen den Pflanzengruppen nicht immer signifikant waren. Zwischen Transferfaktor und verschiedenen einzelnen Bodenparametern (pH, Kationenaustauschkapazität,  $C_{\text{org}}$ -, Ton-, amorpher Eisenoxidgehalt) konnte ebenfalls kein signifikanter Zusammenhang festgestellt werden.

Ein Vielzahl an Studien konnte zeigen, dass Uran innerhalb der Pflanze nur wenig verlagert wird und hauptsächlich in den Pflanzenwurzeln akkumuliert (Mitchell et al., 2013). Die Konzentrationen in den Wurzeln sind um 1 – 2 Größenordnungen höher als die in den oberirdischen Pflanzenteilen (z.B. Ebbs et al., 1998). Ebbs et al. (1998) konnten in Nährlösungsexperimenten mit Erbsen nachweisen, dass das  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ion bevorzugt von Pflanzen aufgenommen und innerhalb der Pflanzen transportiert wird. Hydroxo- und Karbonat-Komplexe akkumulieren oder adsorbieren eher in den Pflanzenwurzeln. Teilweise gegensätzliche Ergebnisse veröffentlichten Vandenhove et al. (2007a), denen zufolge das freie Uranyl-Ion, Uranyl-Karbonat-Komplexe und Uran-Phosphate die bevorzugt aufgenommenen Spezies sind.

## 2.6 Humantoxikologisches Profil von Uran

Uran ist natürlicher Bestandteil von Nahrungsmitteln, Trinkwasser und Atemluft und wird deshalb permanent in geringen Konzentrationen durch den menschlichen Körper aufgenommen. Aufgrund seiner chemischen und radiologischen Eigenschaften kann Uran bei erhöhter Exposition für den Menschen schädigend wirken.

### 2.6.1 Aufnahmepfade

Uran kann prinzipiell durch Ingestion (Essen und Trinken), Inhalation (Luft, Staub) oder über die Haut (kontaminierter Boden/Staub) vom menschlichen Körper aufgenommen werden. Unter natürlichen Bedingungen liegt die mittlere tägliche Uran-Aufnahme in einer Größenordnung von  $0,9 - 1,5 \mu\text{g d}^{-1}$  (DHHS, 2013). Durch den Konsum stark uranhaltiger Nahrungsmittel (vor allem Trinkwasser) oder durch Inhalation uranhaltiger Luft (z.B. Uran-Bergarbeiter) kann die tägliche Uran-Aufnahme um ein Vielfaches höher liegen (Kurttio et al., 2002, 2005; Brugge et al., 2005; Zamora et al., 2009).

Uran ist in vielen Lebensmitteln nachweisbar, wobei die Uran-Gehalte stark variieren. Nach WHO (2012) können die höchsten Uran-Konzentrationen in Meeresfrüchten gemessen werden, deutlich niedrigere Gehalte sind in frischem Gemüse, Getreide und Fisch nachzuweisen. Laut DHHS (2013) tragen Knollen- und Wurzelgewächse wie Kartoffeln, Rüben oder Möhren hauptsächlich zur Uran-Aufnahme über Nahrungsmittel bei. Fisenne et al. (1987) beziffern die tägliche Uran-Aufnahme durch feste Nahrung mit  $1,3 \mu\text{g d}^{-1}$  (in New York City), Singh et al. (1990) ermittelten  $2 - 3 \mu\text{g d}^{-1}$  (in Utah).

Neben der Aufnahme durch feste Nahrungsmittel gelangt Uran durch Trinkwasser in den menschlichen Körper. Da Trinkwasser meist aus lokalem Grundwasser gewonnen wird, welches den geologischen Bedingungen entsprechend sehr unterschiedliche Uran-Gehalte ausweisen kann (Kapitel 2.3.3), schwanken die Uran-Konzentrationen von Trinkwasser ebenfalls stark. Muikku et al. (2009) gehen für Finnland von einer mittleren Uran-Aufnahme über das Trinkwasser von  $2,5 \mu\text{g d}^{-1}$  (Median: 0,3) aus, Singh et al. (1990) bestimmten für Salt Lake City (USA) eine Aufnahme von  $1,5 - 2,4 \mu\text{g d}^{-1}$  und OMEE (1996) (zitiert in WHO, 2012) schätzen die Trinkwasseraufnahme für Kanada im Mittel auf  $0,8 \mu\text{g d}^{-1}$ . Liegen jedoch erhöhte Uran-Trinkwasserkonzentrationen vor, kann die Uran-Aufnahme auf Werte  $> 100 \mu\text{g d}^{-1}$  ansteigen (Kurttio et al., 2002, 2005; Zamora et al., 2009).

Die Uran-Aufnahme über den Luftpfad ist bei natürlichen Bedingungen vergleichsweise gering und spielt für chemotoxikologische Gesichtspunkte nur eine untergeordnete Rolle. Ausgehend von einer Uran-Konzentration von  $0,05 \text{ ng m}^{-3}$  und einem durchschnittlichen Inhalationsvolumen von  $20 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$  beträgt die tägliche Uran-Aufnahme aus der Luft  $1 \text{ ng}$  und stellt somit nur einen Bruchteil der Gesamtaufnahmemenge dar (WHO, 2012). Emissionen von Uran-Minen oder uranverarbeitenden Industrieanlagen können die Luftkonzentrationen in

der näheren Umgebung um das 10 – 200-fache erhöhen (Brugge et al., 2005) und so lokal zu einer Belastung für menschliche Organismen werden.

Nur ein sehr geringer Teil des in den Körper gelangten Urans wird dort absorbiert, der überwiegende Teil wird über die Fäzes wieder ausgeschieden. Das ingestiv aufgenommene Uran gelangt zu etwa  $< 0,1 - 6\%$  über den Magen-Darm-Trakt in den Blutkreislauf (Wrenn et al., 1985; DHHS, 2013). Wasserlösliche Uran-Verbindungen werden dabei deutlich besser aufgenommen als unlösliche (DHHS, 2013). Durch den Blutkreislauf verteilt sich Uran im Körper. Mit 67 % wird der überwiegende Teil durch die Leber filtriert und über den Urin innerhalb von 24 h ausgeschieden (DHHS, 2013). Das im Körper verbliebene Uran lagert sich hauptsächlich in den Knochen an, indem Calcium im Hydroxyapatit-Komplex der Knochen durch Uran substituiert wird (Moss, 1985 und Wrenn et al., 1985 zitiert in WHO, 2012). Geringe Mengen werden in Nieren und Leber akkumuliert. Die WHO (2012) geben eine gesamte Halbwertszeit im menschlichen Körper von 180 – 360 d an. Lediglich inhaliertes Uran kann unter Umständen längere Zeit in der Lunge verbleiben (DHHS, 2013).

### **2.6.2 Toxizität**

Prinzipiell basiert die toxikologische Wirkung von Uran sowohl auf seiner radiologischen als auch auf seiner chemischen Wirkung (Streit, 1994). Natürliche Uran-Isotopengemische besitzen eine relativ geringe spezifische Radioaktivität und emittieren überwiegend Alpha-Strahlung. Diese ist biologisch besonders schädlich und kann krebsfördernd wirken. Entscheidend für die biologische Wirkung radioaktiver Strahlung ist die Dosis welcher der Organismus ausgesetzt ist. Da ingestiertes Uran den Körper relativ schnell wieder verlässt, ist für radiologische Folgeschäden ausschließlich inhalativ aufgenommenes Uran verantwortlich, welches sich in der Lunge über einen längeren Zeitraum akkumulieren und so die Strahlendosis deutlich erhöhen kann. Davon betroffen sind bzw. waren vor allem Bergarbeiter in der Uranerzgewinnung und dessen Verarbeitung, die langfristig erhöhten Uran-Staubkonzentrationen ausgesetzt sind bzw. waren. Epidemiologische Studien an 120.000 Bergarbeitern konnten in diesen Fällen ein erhöhtes Lungenkrebsrisiko nachweisen (BfS, 2013). Mit Ausnahme von Menschen, die dauerhaft sehr hohen Uran-Luftkonzentrationen ausgesetzt sind, spielt die radiologische Schadwirkung von Uran keine bedeutende Rolle (DHHS, 2013).

Laut Dienemann & Utermann (2012) überwiegt ab einer Trinkwasserkonzentration von  $60 \mu\text{g L}^{-1}$  die chemotoxische Wirkung von Uran die radiotoxikologischen Folgen. Und laut

der WHO (2012) ist bei Konzentrationen  $< 100 \mu\text{g L}^{-1}$  keine strahlungsbedingte Erhöhung des Krebsrisikos zu befürchten. Zamora et al. (2009) konnten in einer Studie mit 54 Individuen, die über einen Zeitraum von 15 Jahren erhöhte Uran-Trinkwasserkonzentrationen (Gehalte zwischen  $< 1 - 845 \mu\text{g L}^{-1}$ ) konsumierten, ebenfalls kein gesteigertes Krebsrisiko feststellen.

Die Nieren sind das Hauptausscheidungsorgan im menschlichen Organismus. Die chemotoxikologische Wirkung von Uran wird vor allem durch seine Nierenschädlichkeit definiert (Wrenn et al., 1985; WHO, 2012; DHHS, 2013). Je nach Intoxikation kann es zu Niereninsuffizienz oder sogar Nierenversagen kommen. Schädigungen anderer Organe treten erst bei sehr hohen Konzentrationen auf, die bereits nierenschädigend wirken und sind deshalb als zweitrangig zu bewerten (BfS, 2013). Generell hängt die Schadwirkung neben dem Aufnahmepfad (ingestiv, inhalativ, dermatologisch) stark von der Löslichkeit der Uran-Verbindung ab. Tierversuche konnten zeigen, dass die Toxizität von löslichen Uran-Verbindungen etwa 5-fach größer ist als die unlöslicher (DHHS, 2013). Es wurden eine Reihe klinischer Studien veröffentlicht, die toxikologische Effekte einer erhöhten Uran-Aufnahme durch Trinkwasser in Kanada (Zamora et al., 1998, 2009) und Skandinavien (Kurttio et al., 2002, 2006; Seldén et al., 2009) untersuchten. Alle Studien konnten einen sehr guten Zusammenhang zwischen der Uran-Konzentration im Trinkwasser und/oder der Uran-Aufnahme der Individuen und dem Uran-Gehalte im Urin feststellen. Zamora et al. (1998) stellten zudem eine gesteigerte Harnausscheidung verschiedener Bioindikatoren ( $\beta$ 2-Mikroglobulin, Glucose, alkalische Phosphatase) mit zunehmender Uran-Aufnahme fest und konnten damit Anzeichen einer Störung der tubulären Nierenfunktionen belegen. Kurttio et al. (2002) stellten eine leichte Beeinträchtigung der tubulären Nierenfunktion bei erhöhter Uran-Aufnahme anhand höherer Calcium- und Phosphat-Ausscheidungen fest. Eine Folgestudie mit der gleichen Population konnte dieses Ergebnis jedoch nicht bestätigen. Bei der Aufnahme von Brunnenwasser mit einer Mediankonzentration von  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  (Interquartilsabstand:  $5 - 148 \mu\text{g L}^{-1}$ ) über einen Zeitraum von 16 Jahren konnten anhand verschiedener Bioindikatoren keine negativen Effekte auf die Nieren festgestellt werden (Kurttio et al. 2006). Die Ergebnisse zur humantoxikologischen Wirkung von Uran basieren immer noch auf relativ wenigen Studien und zeigen nicht immer einheitliche Ergebnisse. Es herrscht Einigkeit, dass ein dauerhafter Konsum von uranhaltigem Trinkwasser mit Konzentrationen im Bereich von  $30 - 100 \mu\text{g L}^{-1}$  unter Umständen messbare Veränderungen der Nierenfunktionen hervorrufen kann, diese aber zu keiner dauerhaften Beeinträchtigung führen und zudem reversibel sind.

## 2.7 Gesetzliche Rahmenbedingungen

Die *World Health Organization* empfiehlt einen gesundheitlichen Leitwert (Guide Value) für Trinkwasser von  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  (WHO, 2012). Die Empfehlung basiert auf Ergebnissen von Kurttio et al. (2006), nach denen für Menschen ein „Tolerable Daily Intake“ (TDI-Wert) von  $60 \mu\text{g d}^{-1}$  abgeleitet werden kann. Der TDI-Wert gibt die Menge eines Stoffs an, die ein Mensch lebenslang täglich aufnehmen kann, ohne gesundheitliche Risiken befürchten zu müssen. Die  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  ergeben sich aus einem täglichen Konsum von zwei Litern Trinkwasser bei einem Körpergewicht von 60 kg. Seit dem 1. November 2011 existiert in Deutschland, als einzigem Land in der Europäischen Union, ein Uran-Grenzwert für Trinkwasser. Mit  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  liegt dieser deutlich unter dem WHO Leitwert von  $30 \mu\text{g L}^{-1}$ . Im Rahmen der Ersten Verordnung zur Änderung der Trinkwasserverordnung wird der Grenzwert mit der Leitwertempfehlung des Umweltbundesamtes (UBA) begründet und soll „allen Bevölkerungsgruppen, Säuglinge eingeschlossen, lebenslang gesundheitliche Sicherheit vor möglichen Schädigungen durch Uran im Trinkwasser“ bieten (Bundesrat-Drucksache 530/10, 2010). Das UBA (2013) bezieht sich bei seinem Leitwert hauptsächlich auf eine Studie von Zamora et al. (1998), die messbare Effekte auf die Nierenfunktion bei einer Uran-Aufnahme von  $30 \mu\text{g d}^{-1}$  feststellen konnten. Ergebnisse von Kurttio et al. (2006), die keine Nierenschädigung bei einer täglichen Uran-Aufnahme von  $36 \mu\text{g d}^{-1}$  (Median) (nach Angaben des UBA (2013):  $50 \mu\text{g d}^{-1}$ ) über durchschnittlich 16 Jahre (5 – 40 Jahre) nachweisen konnten, werden zwar erwähnt, jedoch nicht berücksichtigt.

In der *Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung* (BBodSchV, 1999) ist kein Vorsorge-, Prüf- oder Maßnahmenwert für Uran im Boden enthalten. Die Einführung eines solchen Grenzwertes wird derzeit weder in Fachkreisen noch in der Öffentlichkeit diskutiert. Nach radiologischen Bewertungskriterien können laut *Strahlenschutzkommission* durch Uran-Bergbau kontaminierte Flächen ab einem Aktivitätswert  $< 0,2 \text{ Bq } (^{238}\text{U})$  uneingeschränkt genutzt werden (SSK, 1991).

Dafür wird zunehmend gefordert, den durch die Verwendung mineralischer Phosphordünger verursachten Uran-Eintrag durch die Einführung eines Grenzwerts für Düngemittel zu minimieren. Die Kommission Bodenschutz des Umweltbundesamtes (KBU) forderte unlängst die Einführung einer Kennzeichnungspflicht (ab  $20 \text{ mg U kg}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$ ) und eines Grenzwerts ( $50 \text{ mg U kg}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$ ) für Düngemittel (KBU, 2012).

### 3 Sorptionsverhalten von Uran im Boden

In Kapitel 3 werden die Versuche zur Quantifizierung des Sorptionsverhaltens von Uran im Boden dargestellt. Das Kapitel beinhaltet als in sich geschlossener Teil die methodische Vorgehensweise (Kapitel 3.1) sowie die Darstellung und Diskussion sämtlicher Ergebnisse (Kapitel 3.2) für Zielsetzung (A) und (B). Eine gemeinsame Schlussfolgerung der Sorptionsexperimente (Zielsetzung A – B) und der Gefäßversuche (Zielsetzung C – E) erfolgt in Kapitel 5.

#### 3.1 Material und Methoden

Im Folgenden werden die Versuchsböden sowie deren chemisch-physikalische Analysemethoden, die Methodik der Sorptionsexperimente und die verwendeten Auswertungsverfahren detailliert beschrieben.

##### 3.1.1 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.

Allen Bodenproben wurde innerhalb der *SFB 299 Bodendatenbank* ein fünfstelliger Proben-code zugeordnet, anhand dessen jede Probe eindeutig identifiziert werden kann. Dabei repräsentieren jeweils die ersten beiden Ziffern die Nummer des Probensatzes (i.d.R. aus einem Probenahmegebiet entstammend) und die letzten drei Ziffern eine fortlaufende Nummerierung innerhalb des Probensatzes. Den einzelnen Proben können so ggf. weitere Daten zugeordnet werden, die im Zuge der Arbeiten des *SFB 299* an den Proben durchgeführt wurden. Die Probensatznummern und die zugehörigen Literaturquellen, in denen die Datensätze näher beschrieben sind, sind in Tabelle 3-1 angegeben.

**Tabelle 3-1: Probensatzcode der Versuchsböden und entsprechende Literaturquellen für weitere Informationen.**

Probensatz	Quelle
PS 01 – 09	Horn (2003)
PS 10 – 13	Reiher (2008)
PS 14 – 17	Zörner (2010)
PS 18	Eigener Probensatz

### 3.1.2 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* weiterführend veröffentlicht. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die *SFB 299 Bodendatenbank* von Zörner (2010) übernommen.

Die Gehalte an pedogenen amorphen Oxiden ( $\text{Fe}_{\text{ox}}$ ,  $\text{Mn}_{\text{ox}}$ ,  $\text{Al}_{\text{ox}}$ ), der Königswasserextrahierbare (Pseudo-)Uran-Gesamtgehalt ( $U_{\text{tot}}$ ) und die Uran-Hintergrundkonzentration der Sorptionsversuche ( $U_{\text{H}}$ ) wurden durch Analysen innerhalb der vorliegenden Arbeit bestimmt. Die Bodenreaktion (pH), die Bodentextur sowie die Gehalte an Karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) und organischem Kohlenstoff ( $C_{\text{org}}$ ) 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 3-2 dargestellt. Die Laboranalysen wurden mit auf  $\leq 2$  mm gesiebttem Feinboden (pH,  $U_{\text{H}}$ , Bodentextur) oder mittels Planetenmühle homogenisiertem Probematerial ( $\text{CaCO}_3$ ,  $C_{\text{org}}$ ,  $\text{Fe}_{\text{ox}}$ ,  $\text{Mn}_{\text{ox}}$ ,  $\text{Al}_{\text{ox}}$ ,  $U_{\text{tot}}$ ) jeweils in zweifacher Wiederholung durchgeführt. Die Angaben der Elementgehalte beziehen sich jeweils auf die Trockensubstanz (z.B.  $\text{mg kg}^{-1}$  TM). Eine Kennzeichnung innerhalb des Textes und der Abbildungen wird nicht vorgenommen (Angabe z.B. als  $\text{mg kg}^{-1}$ ).

**Tabelle 3-2: Labormethoden zur Bestimmung der chemisch-physikalischen Bodenparameter aller Versuchsböden.**

Bodenparameter	Methode
<b>Bodenreaktion (pH)</b>	potentiometrisch mit 0,01 M $\text{CaCl}_2$ (DIN 19684 Teil 1)
<b>Karbonat (<math>\text{CaCO}_3</math>)</b>	SCHEIBLER-Apparatur (DIN 19684-5)
<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)
<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>1</sup> (Schlichting et al., 1995)
<b>U-Pseudo-Gesamtgehalt (<math>U_{\text{tot}}</math>)</b>	Extraktion mittels Königswasser [DIN ISO 11466]
<b>Hintergrundkonzentration der Sorptionsversuche (<math>U_{\text{H}}</math>)</b>	Extraktion mittels 0,01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ BLV = 1:2,5 (Schug et al., 2000)

<sup>1</sup> Oxalsäure-dihydrat p.A., Merck, Darmstadt (D)

### 3.1.3 Charakterisierung des Probenkollektivs

Im Folgenden werden die wichtigsten Bodenparameter des Probenkollektivs zusammenfassend vorgestellt. Eine detaillierte Tabelle aller chemisch-physikalischen Bodeneigenschaften und der im Rahmen dieser Arbeit generierten Sorptionsdaten ist in Tabelle B1 im Anhang zusammengestellt.

#### 3.1.3.1 Probensatz des Hauptexperiments

Es wurden aus der *SFB 299 Bodendatenbank* insgesamt 105 Böden für die Batch-Sorptionsexperimente entnommen (Zielsetzung A). Dabei wurden ausschließlich Proben ackerbaulich ( $n = 96$ ) und grünlandwirtschaftlich ( $n = 9$ ) genutzter Flächen berücksichtigt, die hauptsächlich dem Oberboden ( $n = 95$ ) entnommen wurden. Um den Wertebereich einzelner Bodenparameter 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 Probensatzes sind in Abbildung 3-1 zusammenfassend dargestellt.

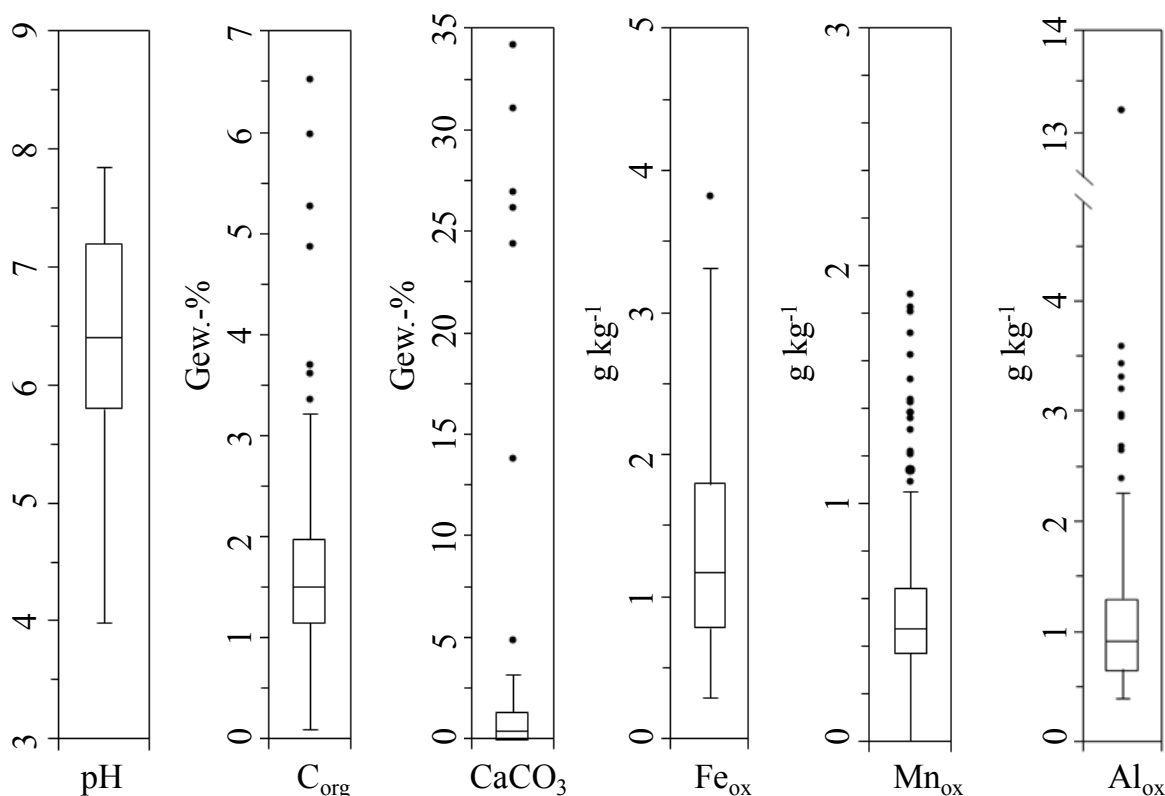


Abbildung 3-1: Box-Whisker-Plot der chemisch-physikalischen Bodenparameter pH,  $C_{\text{org}}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Fe}_{\text{ox}}$ ,  $\text{Mn}_{\text{ox}}$  und  $\text{Al}_{\text{ox}}$  des Probenkollektivs aus dem Hauptexperiment ( $n = 105$ ; bei  $\text{CaCO}_3$   $n = 49$ ) (Querbalken = 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).

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 Grünlandböden mit sehr hohen  $C_{\text{org}}$ -Gehalten integriert (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  $0,91 \text{ g kg}^{-1}$  ( $\text{Al}_{\text{ox}}$ ). Weiterhin weist das Probenkollektiv eine sehr heterogene Korngrößenzusammensetzung auf (Abbildung 3-2). Die prozentualen Anteile der Korngrößen Sand, Schluff und Lehm variieren 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 %.

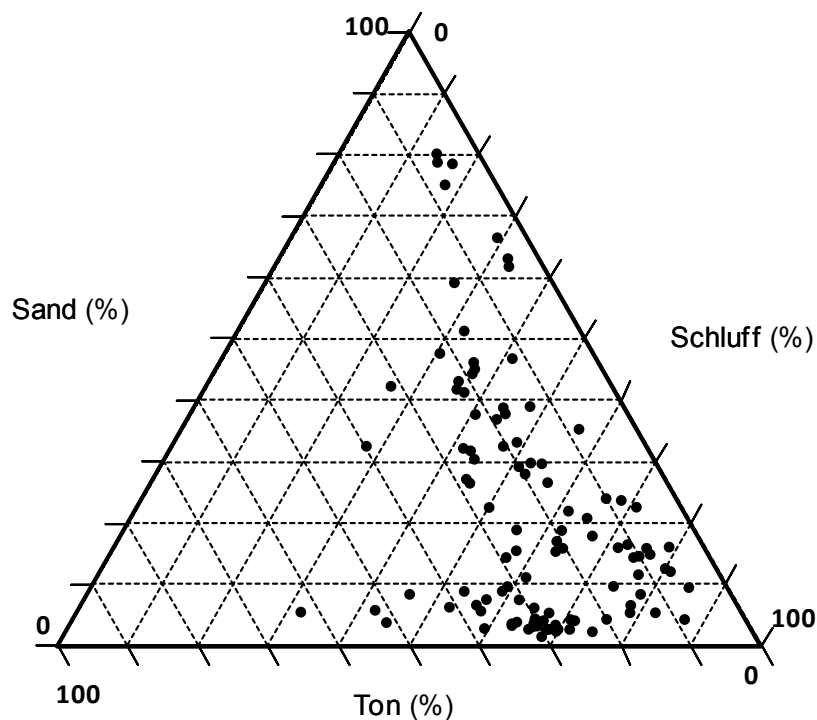


Abbildung 3-2: Korngrößenverteilung des Probenkollektivs der Hauptexperimente (Zielsetzung A).

### 3.1.3.2 Probensatz des Nebenexperiments

Zielsetzung (**B**) wurde anhand von sechs Proben der *SFB 299 Bodendatenbank* untersucht. Das ausgewählte Probenkollektiv sollte ein breites Wertespektrum der potentiell sorptionsbestimmenden Bodenparameter abdecken und gleichzeitig keinen bodenbürtigen Karbonatgehalt aufweisen. Zusätzlich wurde dieser Versuchsansatz mit zwei Böden durchgeführt (PS 18), 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 4.1.1.

In Tabelle 3-3 sind die wichtigsten Bodenparameter des Probenkollektivs zusammengestellt. Die pH-Werte der Böden variieren über zwei Größenordnungen in einem Bereich zwischen pH 4,7 – 6,9 und beinhalten somit sowohl neutrale als auch saure Böden. Die  $C_{\text{org}}$ -Konzentrationen liegen in einem Wertebereich zwischen 0,75 % und 3,36 % und variieren somit um mehr als das Vierfache. Innerhalb des Probenkollektivs sind sowohl sehr sandige Substrate (10022, 08001, 18001) als auch sehr tonreiche Böden vertreten (12001, 017018, 18002).

**Tabelle 3-3: Chemisch-physikalische Eigenschaften pH,  $C_{\text{org}}$ ,  $\text{Fe}_{\text{ox}}$ ,  $\text{Mn}_{\text{ox}}$ ,  $\text{Al}_{\text{ox}}$  und Korngößenzusammensetzung (Sand, Schluff, Ton) der Versuchsböden für das Nebenexperiment (Zielsetzung B).**

Boden ID	pH	$C_{\text{org}}$ [%]	$\text{Fe}_{\text{ox}}$ [g kg <sup>-1</sup> ]	$\text{Al}_{\text{ox}}$ [g kg <sup>-1</sup> ]	$\text{Mn}_{\text{ox}}$ [g kg <sup>-1</sup> ]	Sand [%]	Schluff [%]	Ton [%]
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

### 3.1.4 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).

### 3.1.4.1 Hauptexperiment

Eine Suspension aus 10 g Boden (Korngröße  $\leq 2$  mm) und 25 ml 0,01 M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung<sup>2</sup> wurde mit sechs verschiedenen Konzentrationen Uran<sup>3</sup> im Bereich von 0,005 – 50  $\text{mg kg}^{-1}$  dotiert (Tabelle 3-4). Die Suspension wurde über 16 Stunden bei 175 rpm horizontal bis zur Gleichgewichtseinstellung geschüttelt<sup>4</sup>. Die Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung orientierte sich an Arbeiten von Duff & Amrhein (1996), Barnett et al. (2000) und Dong et al. (2005) und wurde durch eigene Vorstudien bestätigt. Nach der Gleichgewichtseinstellung wurde die Bodenlösungsphase durch Zentrifugation<sup>5</sup> (20 Minuten, 2516 g) und anschließender Mikrofiltration über 0,45  $\mu\text{m}$  Polypropylen-Filter<sup>6</sup> abgetrennt. Die Lösungsphase wurde zur Stabilisierung mit 100  $\mu\text{L}$   $\text{HNO}_3$  auf einen pH-Wert  $< 3$  eingestellt und bis zur Analyse bei mindestens  $-20^\circ\text{C}$  gelagert. Alle Sorptionsexperimente wurden in zweifacher Wiederholung durchgeführt.

Tabelle 3-4: Zugabestufen (I – VI) der Batch-Sorptionsexperimente.

Zugabestufe	U-Konzentration [ $\text{mg kg}^{-1}$ ]
Kontrolle	-
I	0,005
II	0,05
III	0,5
IV	5
V	25
VI	50

### 3.1.4.2 Nebenexperiment

Für Zielsetzung (B) wurden Batch-Sorptionsexperimente nach der Methodik des Hauptexperiments durchgeführt. Aufgrund der Ergebnisse aus den Hauptexperimenten wurde Zugabestufe I nicht berücksichtigt. Die jeweiligen Grundsubstrate wurden auf verschiedene  $\text{CaCO}_3$ <sup>7</sup>-Konzentrationen eingestellt. Tabelle 3-5 zeigt die in dem Versuch berücksichtigten Konzentrationsbereiche. Die ausgewählten  $\text{CaCO}_3$ -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

<sup>2</sup> Calciumnitrat-4-hydrat p.a., Merck, Darmstadt (D)

<sup>3</sup> Uranium oxide analytical standard diluted in 1 %  $\text{HNO}_3$ ; Co. Ultra Scientific

<sup>4</sup> Schüttler Typ SM25, Edmund Bühler, Tübingen (D)

<sup>5</sup> Heraeus Cryofuge 8000, Kendro Laboratory Products GmbH, Hanau (D)

<sup>6</sup> Puradisc 25 PP, Whatman International Ltd. Florham Park, NJ (USA)

<sup>7</sup> Calciumcarbonat p.A., Merck, Darmstadt (D)

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 3-5: CaCO<sub>3</sub>-Konzentrationen der Böden für das Nebenexperiment (Zielsetzung B).

Boden ID	CaCO <sub>3</sub> -Konzentration [Gew.-%]					
	Kontrolle	0,05 %	0,1 %	0,25 %	2 %	5 %
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

### 3.1.5 Analytik

Die Extraktionslösungen wurden massenspektrometrisch mittels Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometrie (ICP-MS<sup>8</sup>) analysiert. Für die Messungen wurden Kalibrierstandards<sup>9</sup> in den jeweiligen Matrices angesetzt. Von den Proben wurden, den zu erwartenden Lösungskonzentrationen entsprechend, jeweils zwei Verdünnungswiederholungen (Faktor 2 – 100) angesetzt und vermessen. Zur Qualitätssicherung der Messungen wurden gleichzeitig verschiedene, mittels Königswasser extrahierte Referenzsubstanzen gemessen (Tabelle 3-6).

Tabelle 3-6: Zertifizierte Referenzmaterialien sowie Extraktionsmethode und Verdünnungsfaktoren der ICP-MS-Analysen.

Extrakt	Referenzmaterial	Methode	Verdünnungsfaktor (VF)
0,01 M Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CRM – 7001 CRM – 7003 NSC – DC 73319	Königswasser [DIN ISO 11466]	2 – 5
Königswasser	CRM – 7001 CRM – 7003 NSC – DC 73319	Königswasser [DIN ISO 11466]	100
Ammoniumoxalat	CRM – 7003 NSC – DC 73319	Königswasser [DIN ISO 11466]	100

<sup>8</sup> ICP-MS, Agilent 7500ce, Agilent Technologies, Waldbronn (D)

<sup>9</sup> Uranium oxide analytical standard diluted in 1 % HNO<sub>3</sub>; Co. Ultra Scientific

Die Driftkorrektur der Messungen erfolgte mittels interner Standardlösung über das Element  $^{193}\text{Ir}$ . Die analytische Bestimmungsgrenze für  $^{238}\text{U}$  lag, je nach Geräteeinstellungen, meist im Bereich  $5 - 10 \text{ ng L}^{-1}$ . Entsprechend der probenspezifischen Verdünnungsfaktoren, des Aufschlussvolumens und der Probeneinwaage multiplizierte sich die reale Bestimmungsgrenze auf Werte im Bereich  $16,6 - 33,3 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  (Königswasserextrakte) und  $0,03 - 0,25 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Extrakte).

### 3.1.6 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, zitiert in Reiher, 2008) konnten für Cadmium zeigen, dass sich diese Fraktion durch Extraktion mittels  $0,025 \text{ M EDTA}$  (Ethyldiamintetraessigsäure) sehr gut erfassen lässt. Welp & Brümmer (1999), Schug et al. (2000) und Horn (2003) etablierten diese Methode auch für andere Schwermetalle (z.B. 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 keine höheren Uran-Lösungsgehalte in einem kontaminierten Boden nach Zugabe des Komplexbildners HEDTA (N-(2-Hydroxyethyl) ethyldiamintriessigsäure) fest. Im Gegensatz zu den „klassischen“ Schwermetallen wie Cadmium, Nickel und Zink liegt Uran nicht als einzelnes, hydratisiertes Ion vor, sondern bildet unter oxidierenden Bedingungen gemeinsam mit zwei Sauerstoffatomen das Komplexion  $\text{UO}_2^{2+}$ . Zusätzlich bildet  $\text{UO}_2^{2+}$  eine Vielzahl unterschiedlicher Spezies in Abhängigkeit der vorherrschenden chemisch-physikalischen Randbedingungen. 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  $0,01 \text{ M Ca}(\text{NO}_3)_2$ -extrahierbaren Hintergrundkonzentrationen ( $U_H$ ) berücksichtigt und bei jedem einzelnen Datensatz nach Gl. 2 der berechneten sorbierten Uran-Konzentration hinzuaddiert. Die Festphasenkonzentration berechnet sich aus:

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

mit

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

Die Beziehung zwischen Sorbent und Sorbat wird häufig mittels Sorptionsisothermen quantifiziert. Diese ermöglichen einen Vergleich des Löslichkeits- und Sorptionsverhaltens verschiedener Substanzen in Böden unterschiedlichen Stoffbestandes (Blume et al., 2002). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das in den Batch-Sorptionsexperimenten ermittelte Verteilungsgleichgewicht durch FREUNDLICH-Isotherme mathematisch beschrieben, wobei die Uran-Lösungskonzentration der einzelnen Zugabestufe (I - VI) um den Uran-Lösungsgehalt der Kontrollvariante (K) korrigiert wurde. Die FREUNDLICH-Isotherme berücksichtigen, dass die Sorbatoberfläche bei zunehmender Beladung mehr und mehr absättigt und deshalb weniger Sorbent aufgenommen werden kann (Blume et al., 2002). Die FREUNDLICH-Isotherme nimmt meist einen konvexen Kurvenverlauf an und erreicht aufgrund des Potenz-Wachstums kein Sättigungsmaximum. Das Modell stellt eine rein mathematische Anpassung dar und ist nicht in der Lage, die zugrundeliegenden Prozesse abzubilden (Welp & Brümmer, 1999). Die Berechnung der FREUNDLICH-Sorptionsisotherme erfolgte nach Blume et al. (2010) aus:

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

mit

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

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

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

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 (Welp & Brümmer, 1999). Bei  $m = 1$  nimmt die FREUNDLICH-Isotherme einen linearen Verlauf an und der Koeffizient  $K$  entspricht dem linearen Verteilungskoeffizienten  $K_d$ . Dieser berechnet sich nach Blume et al. (2010) aus:

$$K_d = C_{\text{sorb}} C_{\text{liq}}^{-1} \quad (\text{Gl. 5})$$

mit

$$\begin{aligned} K_d &= \text{Linearer Verteilungskoeffizient [L kg}^{-1}\text{]} \\ C_{\text{sorb}} &= \text{U-Festphasenkonzentration [mg kg}^{-1}\text{]} \\ C_{\text{liq}} &= \text{U-Lösungskonzentration [mg L}^{-1}\text{]} \end{aligned}$$

Der  $K_d$ -Wert wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausschließlich in logarithmierter Form angegeben und dann als  $K_D$ -Wert bezeichnet, um die Vergleichbarkeit mit dem FREUNDLICH-Koeffizienten ( $K_F$ ) zu gewährleisten. Die aus der Fachliteratur zitierten Sorptionskoeffizienten werden ebenfalls logarithmiert angegeben, falls die Angabe in der Quelle in delogarithmierter Form erfolgte.

### 3.1.7 Statistische Auswerteverfahren

Die Datenaufbereitung erfolgte mit der Software *Excel 2007*. Alle statistischen Testverfahren wurden mit der Software *IBM SPSS Statistics 20* durchgeführt.

Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte stets 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.

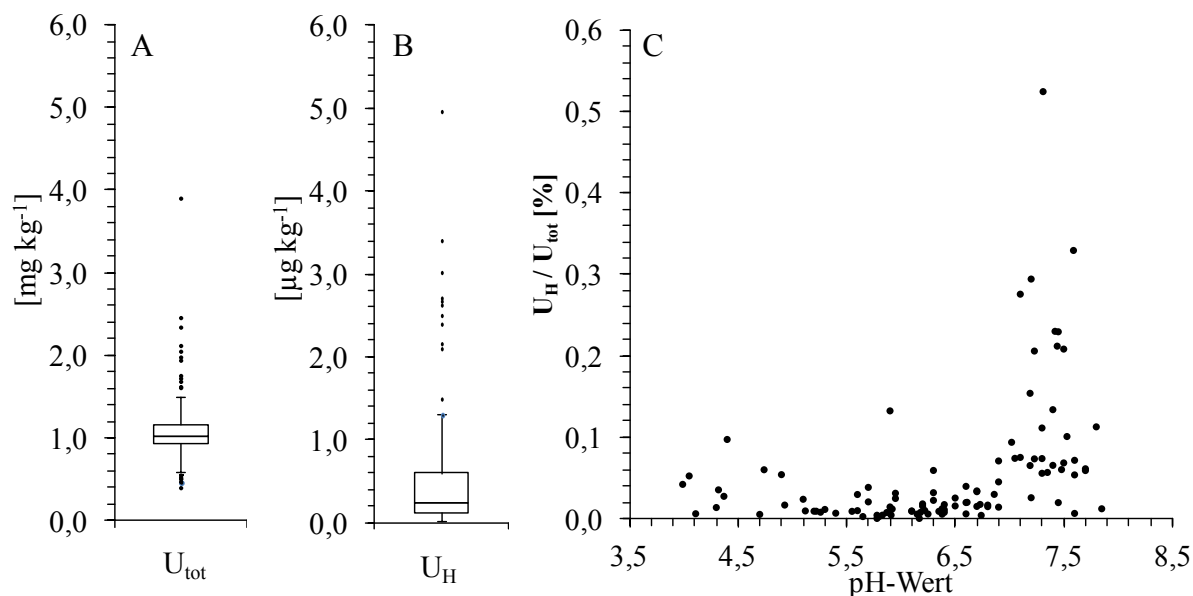
## 3.2 Ergebnisse und Diskussion der Sorptionsexperimente

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der Sorptionsexperimente präsentiert und diskutiert. Die Abschnitte 3.2.1 bis 3.2.3 beziehen sich dabei auf Zielsetzung (A) und Abschnitt 3.2.4 auf Zielsetzung (B).

### 3.2.1 Uran-Konzentrationen 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 3-3 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. Nach Pais & Jones (1997) ist der weltweit mittlere Uran-Gesamtgehalt von Böden im Bereich von 0,79 – 3,70  $\text{mg kg}^{-1}$  zu erwarten. Für deutsche Böden veröffentlichten Scharpenseel et al. (1975) Uran-Gehalte zwischen 0,42 – 11,0  $\text{mg kg}^{-1}$ . Utermann & Fuchs (2008) geben für Oberböden in Deutschland, differenziert nach Ausgangsgestein, Uran-Konzentrationen von 0,1 – 8,4  $\text{mg kg}^{-1}$  an. Die gemittelten 90 %-Perzentile variieren von 0,9 – 6,2  $\text{mg kg}^{-1}$ , bei Medianen zwischen 0,5 – 3,2  $\text{mg kg}^{-1}$ . Bei dem veröffentlichten Datenkollektiv repräsentieren vor allem Böden aus Tongesteinen und sauren Magmatiten des Erzgebirges den oberen Wertebereich (Utermann et al., 2009). Die  $U_{\text{tot}}$ -Konzentrationen des im Rahmen dieser Arbeit analysierten Datenkollektivs liegen somit in einem vergleichsweise niedrigen Wertebereich und deuten eine geringe Uran-Hintergrundkonzentration an.

Die  $U_{\text{H}}$ -Gehalte des Probenkollektivs liegen im Bereich  $< 0,02$  – 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-(Pseudo-)Gesamtgehalt bestimmt wird. Die Größenordnung der  $U_{\text{H}}$ -Konzentrationen liegt in einem vergleichbaren Wertebereich zu Literaturangaben. Duff & Amrhein (1996) geben mittels 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$   $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -extrahierbare Uran-Hintergrundgehalte für einen Versuchsboden von  $< 0,1 \text{mg kg}^{-1}$  an. Dong et al. (2005) ermittelten mittels 0,05 mol  $\text{L}^{-1}$  calciumfreier oder -gesättigter Elektrolytlösung extrahierbare Uran-Hintergrundgehalte für ein Untergrund-Sediment im Bereich 1,9 – 4,8  $\mu\text{g kg}^{-1}$ .



**Abbildung 3-3:** Box-Whisker-Plot der  $U_{tot}$ - (A) und  $U_H$ -Gehalte [B] sowie der prozentuale Anteil von  $U_H$  an  $U_{tot}$  ( $U_H/U_{tot}$ ) in Abhängigkeit vom Boden pH-Wert (C) (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).

Der prozentuale Anteil der  $U_H$ -Konzentrationen an den  $U_{tot}$ -Gehalten ( $U_H/U_{tot}$ ) ist in Abbildung 3-3 gegen die pH-Werte aufgetragen. Bei 83 % der Böden ist der  $U_H/U_{tot}$ -Faktor < 0,10 %. Wenige Böden erreichen höhere Anteile von bis zu maximal 0,52 %. Eine systematische pH-Abhängigkeit des  $U_H/U_{tot}$ -Faktors, wie bei Schwermetallen wie Cadmium, Nickel und Zink zu beobachten (Zörner, 2010), ist nicht zu erkennen. Tendenziell liegen zwischen pH 5 – 7 mit einem Median von 0,012 % die niedrigsten  $U_H/U_{tot}$ -Faktoren vor (Ausnahme ein Datenpunkt mit 0,13 %). Bei pH-Werten < 5 ist eine leichte Zunahme des  $U_H/U_{tot}$ -Faktors auf einen Medianwert von 0,035 % zu erkennen. Im pH-Bereich > 7 steigen die  $U_H/U_{tot}$ -Faktoren deutlich an. Die Spannbreite ist sehr hoch und liegt zwischen < 0,01 – 0,52 %, bei einem Median von 0,074 %. Alle Böden mit einem  $U_H/U_{tot}$ -Faktor > 0,10 % stammen von ackerbaulich genutzten Standorten mit einem pH-Wert > 7. Eine Ursache für die sehr hohen  $U_H/U_{tot}$ -Werte dieser Böden könnte unmittelbar vor der Probenahme eingetragenes, düngerbürtiges Uran darstellen, welches im Vergleich zu geogenem Uran in einer verfügbaren Form vorliegen könnte. Grundsätzlich bestätigen die Ergebnisse Literaturangaben der US-EPA (1999) und von Vandenhove et al. (2007b, 2009a), nach denen die Verfügbarkeit von Uran im Boden bei pH-Werten < 5 leicht und bei pH-Werten > 7 deutlich ansteigt.

### 3.2.2 Sorptionsisotherme

Abbildung 3-4 zeigt den Verlauf sechs typischer FREUNDLICH-Sorptionsisotherme für Uran. Die entsprechenden Gleichungsparameter ( $K_F$ -Wert und  $m$ ) und die jeweils berücksichtigten Zugabestufen sind in Tabelle 3-7 angegeben. Die ausgewählten Isothermen repräsentieren den in der vorliegenden Untersuchung ermittelten  $K_F$ -Wertebereich.

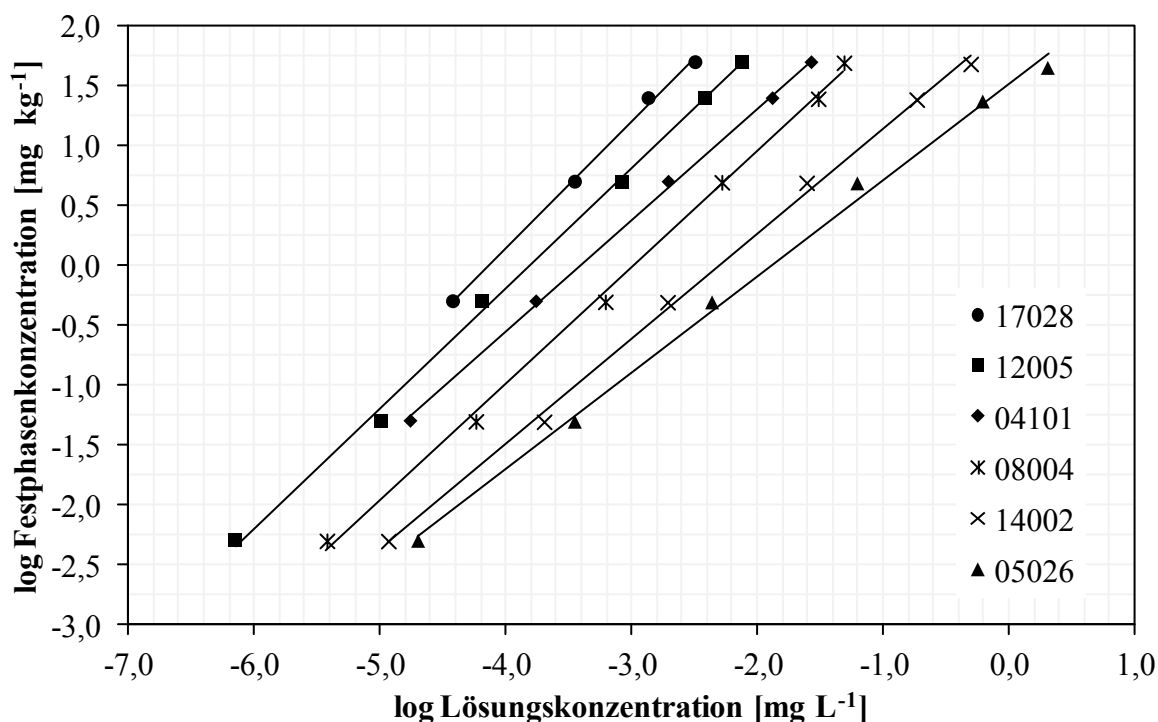


Abbildung 3-4: Sechs Beispiele typischer FREUNDLICH-Sorptionsisotherme der Batch-Experimente. Die dargestellten Isothermen repräsentieren den typischen  $K_F$ -Wertebereich der Untersuchungen.

Tabelle 3-7: FREUNDLICH-Sorptionskoeffizient ( $K_F$ ), FREUNDLICH-Exponent ( $m$ ), Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) und berücksichtigte Zugabestufen der Isothermen aus Abbildung 3-4.

	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	I - VI	II - VI	I - VI	I - VI	I - VI

Bei 68 Böden wurde in der Lösungsphase zwischen der niedrigsten ( $0,005 \text{ mg U kg}^{-1}$ ) bzw. bei 22 Böden zwischen den zwei niedrigsten ( $0,005 - 0,05 \text{ mg U kg}^{-1}$ ) Uran-Zugabestufen und der Lösungskonzentration in den Kontrollen kein 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 gelten nur für die jeweils berücksichtigten Konzentrationsbereiche. Da gerade die niedrigen Uran-Zugabestufen den Konzentrationsbereich abdecken, der für die Uran-Eintragsproblematik durch Phosphordünger von großer Relevanz ist, werden diese in Kapitel 3.2.3 ausführlich beschrieben und diskutiert.

Abbildung 3-5 stellt zusammenfassend die FREUNDLICH-Sorptionskoeffizienten ( $K_F$ ), die FREUNDLICH-Exponenten ( $m$ ) und die Bestimmtheitsmaße ( $R^2$ ) aller Sorptionsisothermen dar. 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 mehr als 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.

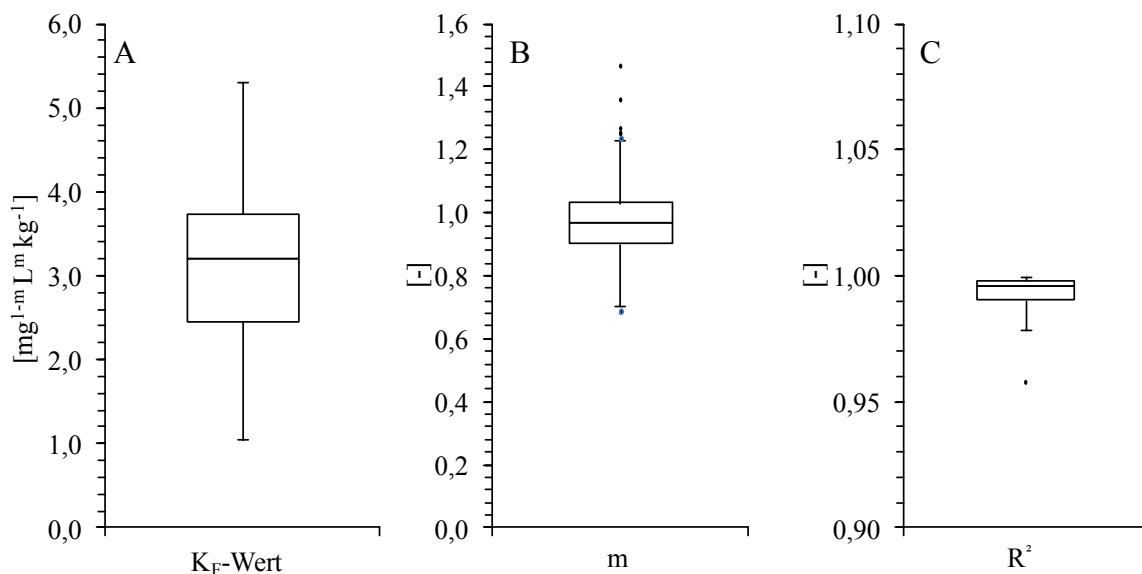


Abbildung 3-5: Box-Whisker-Plot der FREUNDLICH-Sorptionskoeffizienten ( $K_F$ ) und -Exponenten ( $m$ ) sowie Bestimmtheitsmaße ( $R^2$ ) alle untersuchen Böden ( $n = 105$ ). (Strich = Querbalken; Box = 25 – 75% Quartil; Whisker = 1,5-facher Interquartilsabstand (IQA) bei Vorhandensein von Ausreißern (Werte > 1,5 IQA), sonst Maximalwert der Verteilung; Punkte = Ausreißer).

Die  $K_F$ -Werte wurden nach dem von Kukowski (1989) entwickelten Klassifizierungsverfahren bewertet (Tabelle 3-8). Demnach kann das Sorptionsvermögen von 83 bzw. 9 Böden als *Sehr Hoch* (Klasse E) bzw. *Hoch* (Klasse D) eingestuft werden. 10 Böden weisen

ein *Mittleres* (Klasse C) Sorptionsvermögen für Uran auf, bei lediglich 3 Böden konnte ein *Niedriges* (Klasse B) Sorptionsvermögen festgestellt werden.

**Tabelle 3-8: Einteilung der  $K_F$ -Werte aller Versuchsböden gemäß der Klassifizierung nach Kukowski (1989).**

	<b>Sehr Niedrig (A)</b>	<b>Niedrig (B)</b>	<b>Mittel (C)</b>	<b>Hoch (D)</b>	<b>Sehr Hoch (E)</b>
<b><math>K_F</math>-Wert</b>	< 0,3	0,3 – 1,3	1,3 – 1,7	1,7 – 2,3	> 2,3
<b>Anzahl</b>	-	3	10	9	83

Im Vergleich zu Literaturwerten sind die ermittelten  $K_F$ -Werte zum Teil deutlich höher. Sorptionsstudien von Dong et al. (2005) mit einem Untergrund-Sediment bei konstantem pH-Wert, einem Festphasen-/Lösungsverhältnis von  $100 \text{ g L}^{-1}$  und einer Uran-Anfangskonzentration im Bereich  $10^{-5} - 10^{-7} \text{ Mol L}^{-1}$  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. Allerdings wurden die Versuche mit einem deutlich engeren Festphasen-/Lösungsverhältnis von  $3,33 \text{ g L}^{-1}$  bei wesentlich höheren Uran-Systemkonzentrationen durchgeführt. Schönbuchner (2002) führte Batch-Sorptionsexperimente mit uranbelasteten Haldeböden durch und erreichte  $K_F$ -Werte von 1,32 – 2,87. Hier wurde zwar ein ähnliches Festphasen-/Lösungsverhältnis gewählt ( $200 \text{ g L}^{-1}$ ), allerdings könnten die sehr hohen Uran-Hintergrundkonzentrationen der Böden die Gleichgewichtseinstellung beeinflusst haben.

Welche Prozesse oder Mechanismen verursachen generell die Unterschiede im Sorptionsvermögen von Böden? Waite et al. (1994) beschreiben die Adsorption von Uran an einen synthetisierten Ferrihydrit mit Hilfe eines Oberflächenkomplexierungsmodells. Dabei wurde eine Anlagerung von Uran an die Austauscheroberfläche ausschließlich in Form innersphärischer Komplexe (bidentate Oberflächenkomplexe) berücksichtigt. Die im Batch-Sorptionsexperiment erzielten Ergebnisse konnten mit dieser Modellstruktur jedoch nicht zufriedenstellend modelliert werden. In einer Modellerweiterung wurden die Anlagerungsreaktionen nochmals in zwei unterschiedliche Bindungstypen differenziert (two-side binding modell). Es erfolgte eine Differenzierung in eine geringe Anzahl an Sorptionsplätzen mit hoher Bindungsstärke (high-affinity) und eine hohe Anzahl an Sorptionsplätzen mit niedriger Bindungsstärke (low-affinity) mit jeweils unterschiedlichen Gleichgewichtskonstanten. Hierdurch ist es gelungen, die Versuchsergebnisse unter verschiedenen Randbedingungen zufriedenstellend zu modellieren. Barnett et al. (2002) wendeten diesen Modellansatz auf heterogene Untergrund-Sedimente und Unterböden ebenfalls bei variierenden Versuchsbedingungen an. Unter der

Annahme, dass die vorhandenen Eisenoxide vollständig als Ferryhydrite vorliegen, wurde eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Versuchs- und Modellergebnissen erzielt. Folglich wird das Sorptionsvermögen eines Austauschers (homogenen oder heterogenen) neben der Anzahl potentieller Sorptionsplätze entscheidend durch die Art und Weise beeinflusst, wie Uran sich an der Oberfläche anlagert. Je mehr potentielle Sorptionsplätze vorhanden sind und je größer dabei das Verhältnis zwischen Sorptionsplätzen mit hoher (high affinity) und niedriger Bindungsstärke (low affinity) ist, desto höher ist das Sorptionsvermögen eines Austauschers.

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 3-5). 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 Sorptionsisotherme 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 Unterböden und Untergrund-Sedimenten 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. Die von Waite et al. (1994) durchgeführten Sorptionsstudien mit synthetisiertem Ferrihydrit ließen sich ebenfalls durch FREUNDLICH-Isotherme mit einem  $m$  von ca. 0,64 mathematisch beschreiben.

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 Metall-Ionen 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. Es ist möglich, dass die Sorption/Anlagerung von Uran in Böden mit hohem Sorptionsvermögen bevorzugt in Form innersphärischer Komplexe (spezifische Sorption) erfolgt. Diese Oberflächenkomplexe besitzen aufgrund ihres kovalenten Bindungscharakters eine deutlich höhere Bindungsstabilität als die durch elektrostatische Wechselwirkungen verursachten außersphärischen Komplexe (unspezifische Sorption, Blume et al., 2002). An diesen Oberflächenkomplexen könnte bevorzugt eine weitere Anlagerung von Uran stattfinden und so eine Art lokaler „Oberflächenagglomeration“ verursachen. Dieser Anlagerungsprozess wird verstärkt, je häufiger solche „Agglomerationskerne“ vorhanden sind, also je mehr Uran spezifisch gebunden ist. Nach Blume et al. (2002) können „derartige Oberflächenkomplexe [im Originaltext im Sinne innersphärischer Komplexe] zu Festkörpern polymerisieren, selbst wenn die freie Lösung hinsichtlich der neuen Festphase untersättigt ist (oberflächeninduzierte Fällung)“. Mitchell et al. (2013) folgerten aus Ergebnissen der US-EPA (1999) und von Duff et al. (2002), dass wiederholte Lösungs- und Fällungsprozesse zu einem strukturellen Einbauen von Uran in Eisenoxide führen können. Diese Fällungsprodukte benetzen die Oberfläche mineralischer Bodenpartikel und können eine relevante Senke für Uran in Böden darstellen. Ob tatsächlich eine derartige Oberflächenkomplexierung bzw. -fällung innerhalb der präsentierten Versuche stattgefunden hat, lässt sich mit den zur Verfügung stehenden Daten nicht klären. Zur Überprüfung dieser These müssten weitere Untersuchungen der Böden nach den Sorptionsexperimenten z.B. mittels EXFAS (Extended X-Ray Fine Absorption Structure), Infrarot oder Raman Spektroskopie erfolgen.

Aufgrund der großen Spannweite sowie der heterogenen Verteilung von  $m$  kann generell angenommen werden, dass das Sorptionsverhalten von Uran eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit aufweist. Zwischen dem  $K_F$ -Wert und  $m$  konnte ein systematischer Zusammen-

hang festgestellt werden (Abbildung 3-6): Bei Böden mit geringem Sorptionsvermögen nimmt die Sorption mit zunehmender Systemkonzentration ab (klassische FREUNDLICH-Isotherme). Je größer das Sorptionsvermögen eines Bodens ist, desto mehr verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung Bodenfestphase, sodass die Sorption mit zunehmender Systemkonzentration relativ ansteigt.

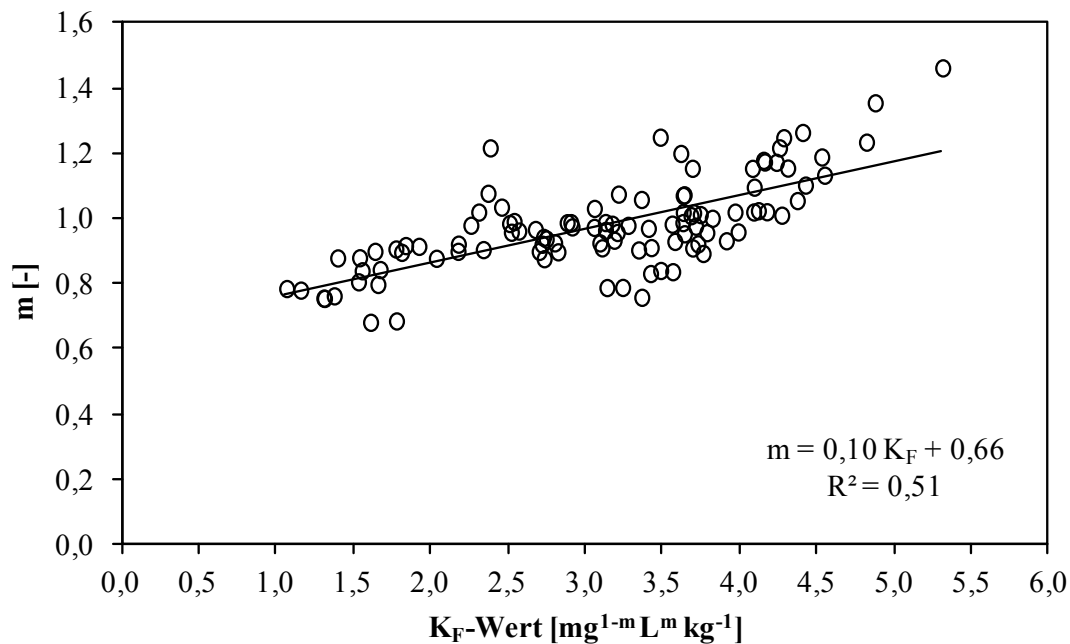


Abbildung 3-6: Linearer Zusammenhang zwischen FREUNDLICH-Koeffizient ( $K_F$ ) und FREUNDLICH-Exponent ( $m$ ) für alle Böden ( $n = 105$ ) des Hauptexperiments (Zielsetzung A).

Dieser Effekt zeigt sich gerade bei Böden mit hoher Uran-Affinität. Hier sind die Uran-Konzentrationen in Bodenlösung sehr gering, sodass Ausfällungsprozesse aufgrund von Lösungsübersättigung als Ursache für die Gleichgewichtsverschiebung ausgeschlossen werden können. Zieht man als mögliche Ursache für die Gleichgewichtsverschiebung die oben beschriebene Oberflächenkomplexierung bzw. -ausfällung in Betracht, könnten man interpretieren, dass Böden mit hohem Sorptionsvermögen aufgrund ihrer chemisch-physikalischen Struktur mehr Sorptionsplätze mit hoher Bindungsstärke aufweisen, an denen sich wiederum bevorzugt Uran-Agglomerationskerne bilden. Dieser Interpretationsansatz lässt sich jedoch mit den vorhandenen Daten ebenfalls nicht belegen. Die mineralische Bodensubstanz wurde nach den Batch-Versuchen nicht durch oberflächenanalytische Methoden untersucht, sodass das Vorhandensein von Ausfällungsprodukten nicht überprüft werden kann. Zudem beziehen sich die zur Verfügung stehenden Informationen über potentielle Bodenaustauscher (pedogene Oxide, Tonminerale, organischer Kohlenstoff) ausschließlich auf deren (Pseudo-)Gesamtgehalte im Boden und berücksichtigen nicht die qualitativen

Eigenschaften der Austauscher (relative Oberfläche, Art und Verteilung vorhandener funktioneller Gruppen).

### 3.2.2.1 Lineare Regressionsanalyse – FREUNDLICH-Sorptionskoeffizient

Durch Identifikation systematischer Zusammenhänge zwischen Sorptionskoeffizienten und leicht verfügbarer 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-Spezifizierung und die Ladungseigenschaften potentieller Bodenaustauscher stellt der pH-Wert einen Schlüsselparameter zur Erklärung des Sorptionsverhaltens von Uran im Boden dar (z.B. US-EPA, 1999; Echevarria et al., 2001; Vandenhove et al., 2007b). Abbildung 3-7 trägt die  $K_F$ -Werte aller Böden gegen die entsprechenden pH-Werte auf.

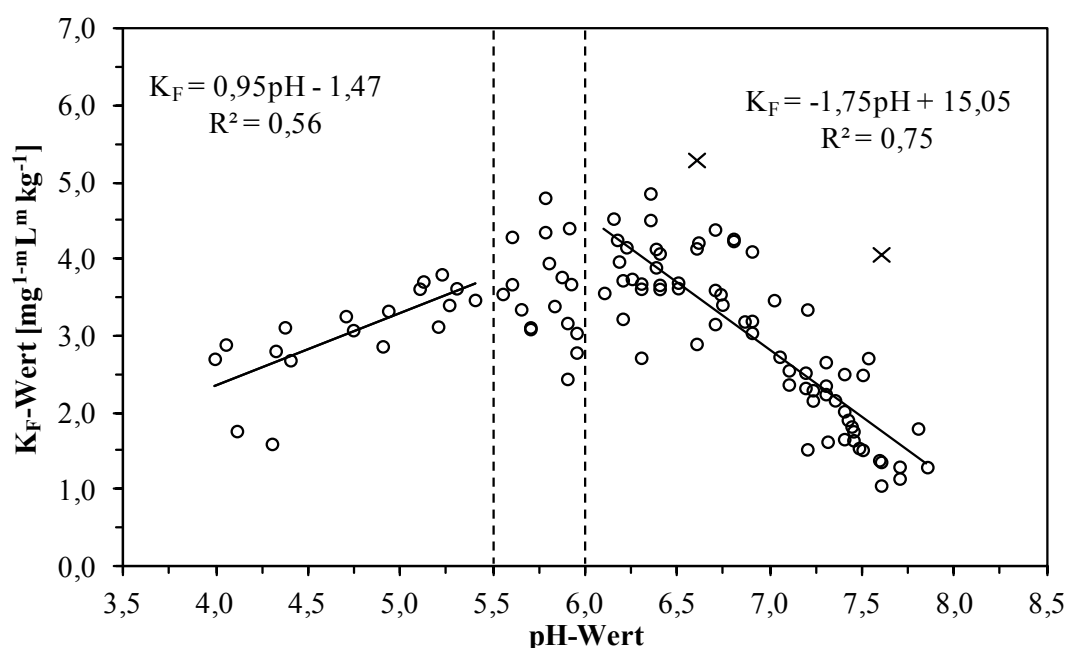


Abbildung 3-7: Zusammenhang zwischen FREUNDLICH-Sorptionskoeffizient ( $K_F$ ) und pH-Wert aller Versuchsböden ( $n = 105$ ) untergliedert in  $\text{pH} > 6$ ,  $\text{pH} < 5,5$  und  $\text{pH} 5,5 - 6$ . Als Ausreißer (Kreuze) wurde Datenpunkte definiert, deren standardisiertes Residuum größer als die dreifache Standardabweichung aller Residuen war.

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  $\text{C}_{\text{org}}$ -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.

Um die pH-Abhängigkeit der  $K_F$ -Werte mittels einfacher linearer Regression mathematisch beschreiben zu können, muss das Datenkollektiv in drei Gruppen untergliedert werden. Die Einteilung orientierte sich an Literaturangaben, bei denen zufolge das Sorptionsverhalten generell eine zweiteilige pH-abhängige Struktur aufweist, sowie an pH-Grenzbereichen, in denen die Spezierung von Uran - inklusive Vorzeichenwechsel - sehr variabel ist (US-EPA, 1999; Vandenhove et al., 2007b, 2009a).

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).

#### Böden mit pH-Werten $> 6$ :

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

Modellgüte:  $R^2 = 0,75$

Probenanzahl:  $n = 68$

Ausreißer: 09014, 05010

mit

$$K_F = \text{FREUNDLICH-Koeffizient [mg}^{1-m} \text{ L}^m \text{ kg}^{-1}] \quad \text{pH} = -\text{Log H}^+ \text{ Konzentration [-]}$$

#### Böden mit pH-Werten $< 5,5$ :

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

Modellgüte:  $R^2 = 0,56$

Probenanzahl:  $n = 18$

Ausreißer: -

mit

$$K_F = \text{FREUNDLICH-Koeffizient [mg}^{1-m} \text{ L}^m \text{ kg}^{-1}] \quad \text{pH} = -\text{Log H}^+ \text{ Konzentration [-]}$$

Wie in Abbildung 3-7 zu erkennen, streuen die  $K_F$ -Werte im Bereich pH 5,5 – 6 über mehr als zwei Größenordnungen. Dieser Übergangsbereich konnte in keine der beiden Regressionsfunktionen integriert werden, ohne dabei die Modellgüte deutlich zu verschlechtern. Tabelle 3-9 zeigt die FREUNDLICH-Sorptionsparameter und die zugehörigen chemisch-physikalischen Eigenschaften dieser Böden. Die  $K_F$ -Werte liegen in einem Wertebereich von

2,45 bis 4,82. Ein systematischer Zusammenhang zu den angegebenen Bodenparametern ist nicht zu erkennen. Es fällt lediglich auf, dass Böden mit einem hohen Tongehalt zu höheren  $K_F$ -Werten tendieren. Allerdings bilden die Böden 01004, 04026 und 13046 mit relativ hohen Tongehalten bei vergleichsweise niedrigen  $K_F$ -Werten eine Ausnahme.

**Tabelle 3-9 : FREUNDLICH-Sorptionsparameter ( $K_F$ ,  $m$ ) und chemisch-physikalische Eigenschaften der Böden mit pH-Werten zwischen 5,5 – 6.**

Boden	$K_F$	$m$	$U_H$	pH	$C_{org}$	$U_{tot}$	$Al_{ox}$	$Fe_{ox}$	$Mn_{ox}$	Sand	Schluff	Ton
	$mg^{1-m} L^m kg^{-1}$	-	$\mu g kg^{-1}$	-	Gew.-%	$mg kg^{-1}$	$g kg^{-1}$			Gew.-%		
01004	2,45	1,04	2,70	5,90	2,30	2,04	2,95	2,10	1,62	45,1	36,7	18,2
10022	2,80	0,93	0,20	5,95	0,75	0,81	0,55	1,04	0,42	63,1	32,4	4,7
10025	3,05	0,97	0,23	5,95	0,57	0,74	0,51	1,04	0,40	61,8	33,2	5,1
04026	3,10	0,91	0,27	5,70	1,39	1,30	0,79	1,17	0,19	5,4	78,6	16,0
08002	3,12	0,99	0,18	5,70	1,17	0,47	0,43	0,61	0,12	80,2	13,8	6,1
04101	3,18	0,93	0,12	5,90	1,51	0,88	0,96	1,42	0,34	35,3	56,4	8,3
13046	3,36	0,76	0,02	5,65	2,84	0,80	2,03	2,17	1,83	27,2	44,5	28,4
10019	3,40	0,97	0,04	5,83	1,17	0,87	0,54	1,09	0,43	66,5	29,2	4,4
17018	3,56	0,84	0,09	5,55	0,88	1,04	0,57	1,29	0,63	33,2	48,7	18,2
01022	3,69	1,16	0,46	5,60	1,60	1,55	1,39	1,66	1,00	29,8	52,3	17,9
12003	3,69	0,91	0,13	5,92	2,51	1,09	1,86	2,00	1,09	43,1	35,4	21,5
12011	3,78	0,96	0,28	5,87	3,62	3,90	13,22	3,00	1,52	41,8	35,8	22,4
04044	3,96	1,02	0,03	5,80	1,22	1,11	0,80	1,78	0,50	6,6	78,1	15,2
01011	4,30	1,16	0,23	5,60	1,80	2,45	3,20	2,23	1,21	29,2	50,9	20,0
17028	4,37	1,06	0,04	5,78	1,02	1,09	0,66	1,07	0,54	6,2	64,6	29,2
17020	4,42	1,10	0,05	5,91	0,96	1,21	0,91	1,06	0,45	2,6	68,2	29,2
17030	4,82	1,24	< BG	5,78	1,18	1,10	0,85	1,17	0,53	3,6	62,7	33,7

Eine starke pH-Abhängigkeit des Sorptionsverhaltens von Uran konnte durch mehrere Studien mit Eisenoxiden (z.B. Hsi & Langmuir, 1985; Waite et al., 1994; Payne et al., 1998), Tonmineralen (z.B. Pabalan & Turner, 1996; Turner et al., 1996; Barnett et al., 2002) und Böden (z.B. US-EPA, 1999; Echevarria et al., 2001; Vandenhove et al., 2007b, 2009a) belegt werden. Die pH-Abhängigkeit kann durch zwei unterschiedliche Prozesse erklärt werden: Durch pH-abhängige Ladungsträger im Boden (Tonminerale, pedogenen 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; Waite et al., 1994; 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 (Duff & Amr-

hein, 1996; Zheng et al., 2003; Vandenhove et al., 2007b). Deshalb sinkt das Uran-Sorptionsvermögen von Böden mit pH-Werten im alkalischen Bereich deutlich ab. Im Bereich pH 5 – 6 ist die Uran-Spezifizierung höchst variabel. In Abwesenheit anorganischer Liganden hydrolysiert das  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ion und es bilden sich, in Abhängigkeit der Ionenstärke, positiv geladene mononukleare (z.B.  $\text{UO}_2\text{OH}^+$ ) oder multinukleare (z.B.  $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ ) Hydroxokomplexe. In Anwesenheit von Karbonat-Ionen bilden sich zusätzlich neutrale (z.B.  $\text{UO}_2\text{CO}_3^0$ ) oder negativ geladene (z.B.  $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ ) Uranyl-Karbonat-Spezies (Langmuir, 1978; Waite et al., 1994; Duff & Amrhein, 1996). Die Zusammensetzung der Bodenlösung wird bestimmt durch permanente Wechselwirkung zwischen der Lösungs- und Feststoffphase in Abhängigkeit von Stoffbestand, pH-Wert und Redox-Bedingungen (Blume et al., 2010). Daraus ergibt sich eine Vielzahl unterschiedlicher Bodenlösungssysteme, die sich hinsichtlich Ionenzusammensetzung und –stärke deutlich voneinander unterscheiden. Da die Anwesenheit und Konzentration potentieller Liganden bestimmt, mit welchen Anteilen die verschiedenen Uran-Spezies vorliegen, ist das Sorptionsvermögen für Uran von Böden im Bereich pH 5 – 6 sehr variabel und lässt sich nicht ausschließlich über die pH-Werte ableiten.

### 3.2.2.2 Multiple Regressionsanalyse – FREUNDLICH-Sorptionskoeffizient

Durch eine 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:  $U_H$ , Ton,  $C_{\text{org}}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Fe}_{\text{ox}}$ ,  $\text{Al}_{\text{ox}}$ ,  $\text{Mn}_{\text{ox}}$ ,  $U_{\text{tot}}$  und pH. Für alle  $K_F$ -Werte ergibt sich folgendes Regressionsmodell (Gl. 8).

Alle Böden:

$$\text{Regression: } K_F = - 1,29 \log U_H + 0,13 \text{ pH} + 1,17 \log C_{\text{org}} - 0,80 \text{ Ton} + 1,50 U_{\text{tot}} + 2,38 \quad (\text{Gl. 8})$$

Modellgüte:  $R^2_{\text{adj.}} = 0,73$

Probenanzahl:  $n = 100$

Ausreißer: 14011, 09018, 09014

$\beta$ -Koeffizient:  $U_H = -0,74$ ;  $C_{\text{org}} = 0,39$ ;  $U_{\text{tot}} = 0,25$ ;  $\text{Ton} = -0,23$ ;  $\text{pH} = 0,14$

mit

$$\begin{array}{ll} K_F = \text{FREUNDLICH-Koeffizient } [\text{mg}^{1-m} \text{L}^m \text{kg}^{-1}] & C_{\text{org}} = \text{Gehalt organischer Kohlenstoff } [\text{Gew.}\%] \\ U_H = 0,01 \text{ M Ca(NO}_3)_2\text{-extrahierbares Uran } [\mu\text{g kg}^{-1}] & \text{Ton} = \text{Tongehalt } [\text{Gew.}\%] \\ \text{pH} = -\text{Log H}^+ \text{ Konzentration } [-] & U_{\text{tot}} = \text{Königswasser-extrahierbares Uran } [\text{mg kg}^{-1}] \end{array}$$

Demnach sind niedrige  $K_F$ -Werte bei Böden mit hohem  $U_H$ - und Tongehalten, geringen  $C_{org}$ - und  $U_{tot}$ -Konzentrationen und niedrigen pH-Werten zu erwarten. Dabei ist der varianzerklärende Anteil der  $U_H$ -Konzentration ( $\beta = -0,74$ ) etwa doppelt so groß wie der des  $C_{org}$ -Gehalts ( $\beta = 0,39$ ) und dieser nochmals annähernd doppelt so hoch wie der des  $U_{tot}$ - ( $\beta = 0,25$ ) und Tongehalts ( $\beta = -0,23$ ). Der Anteil des pH-Wertes ( $\beta = 0,14$ ) ist vergleichsweise gering.

Neben der rein statistischen Modellgüte ist die Kausalität der ermittelten Zusammenhänge ein wichtiges Beurteilungskriterium für multiple Regressionsmodelle (Schendera, 2008). Es fällt auf, dass die Modellparameter Ton- und  $C_{org}$ -Gehalt zwei unterschiedliche Vorzeichen besitzen, obwohl deren Effekte auf die Sorption im Prinzip auf denselben Mechanismen beruhen (Ionenaustausch oder Komplexierung an funktionellen Gruppen). Nach Vandenhove et al. (2009a) und Mitchell et al. (2013) stellen sowohl Tonminerale als auch organische Substanzen Sorptionsplätze für Uran im Boden zur Verfügung, weshalb hier bei höheren Gehalten auch mit stärkerer Anlagerung zu rechnen ist. Es ist zu vermuten, dass sich durch die große Anzahl an Modellparametern die hohe Modellgüte auf mathematische Artefakte zurückführen ist und nicht auf kausale Zusammenhänge zwischen dem  $K_F$ -Wert und den integrierten Modellparametern hindeutet. Daneben stellt die Ableitung des  $K_F$ -Wertes über die  $U_H$ -Konzentration eine vergleichsweise wenig praxisorientierte Variante dar. Zur praktischen Anwendung der Formel müssten die  $U_H$ -Konzentrationen aller Böden vorliegen, welche bei gängigen chemisch-physikalischen Bodenanalysen meist nicht mitbestimmt werden.

Eine Ableitungsfunktion aus einfach zu bestimmenden (pH-Wert) oder häufig zu Verfügung stehender Bodenparametern (z.B. Ton- oder  $C_{org}$ -Gehalt) würde die Anwendbarkeit der Funktion deutlich erhöhen. Die multiple Regressionsanalyse wurde deshalb unter Ausschluss der  $U_H$ -Konzentration erneut durchgeführt. Dabei konnte die Variation des  $K_F$ -Wertes 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 Integration der Parameter  $Mn_{ox}$  und Ton konnten jetzt 70 % der  $K_F$ -Variation erklärt werden (Gl. 9). 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 ( $\beta = 0,76$ ) etwa doppelt so groß wie der des  $Mn_{ox}$ - ( $\beta = 0,35$ ) und Tongehalts ( $\beta = 0,37$ ).

Böden mit pH-Werten < 6:

**Regression:**  $K_F = 0,79 \text{ pH} + 0,47 \log \text{ Mn}_{\text{ox}} + 0,94 \log \text{ Ton} - 1,84$  (Gl. 9)

Modellgüte:  $R^2_{\text{adj.}} = 0,70$

Probenanzahl:  $n = 34$

Ausreißer: 01004

$\beta$ -Koeffizient:  $\text{pH} = 0,76, \text{ Mn}_{\text{ox}} = 0,35, \text{ Ton} = 0,37$

mit

$K_F$  = FREUNDLICH-Koeffizient [ $\text{mg}^{1-m} \text{ L}^m \text{ kg}^{-1}$ ]  
 $\text{pH}$  = - Log  $\text{H}^+$  Konzentration [-]

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

Sowohl die Bedeutung von Eisenoxiden (z.B. Hsi & Langmuir, 1985; Waite et al., 1994; Payne et al., 1998) als auch von Tonmineralen (z.B. 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 und das Sorptionsvermögen von Böden mit pH-Werten < 6 mit zunehmendem Tongehalt ansteigt.

Hsi & Langmuir (1985), Payne et al. (1998) und Waite et al. (1994) konnten ein hohes Uran-Sorptionsvermögen von Eisenoxiden nachweisen. In den vorliegenden Ergebnissen konnte jedoch kein signifikanter Zusammenhang zwischen dem  $K_F$ -Wert und der  $\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Konzentration gefunden werden. Im Vergleich zu den präsentierten Ergebnissen wurden die genannten Studien jedoch mit synthetisierten Eisenoxiden in homogenen Suspensionen durchgeführt und nicht in einer heterogenen (Boden-)Suspension. Zudem erfasst die Extraktion mittels Ammoniumoxalat per Definition lediglich den Gehalt an amorphen pedogenen Oxiden (Schlichting et al., 1995). Es ist möglich, dass diese Fraktion nicht geeignet ist, den Zusammenhang zwischen der Uran-Sorption und dem Gehalt an Eisenoxiden zu erfassen.

Vandenhove et al. (2007b) beschreiben einen linearen Zusammenhang zwischen dem linearen Sorptionskoeffizient  $K_D$  und der Konzentration an amorphen Eisenoxiden sowie dem Gehalt an organischem Kohlenstoff. Beide Ergebnisse können mit den vorhandenen Daten nicht bestätigt werden. Ein Grund für die unterschiedlichen Ergebnisse könnte die Zusammensetzung beider Probenkollektive sein. Bei Vandenhove et al. (2007b) basiert der Zusammenhang auf einer relativ geringen Bodenstichprobe ( $n = 18$ ) mit einer großer Streuung der in die Regressionsgleichung integrierten Bodenparameter ( $\text{Fe}_{\text{ox}}$  und  $\text{C}_{\text{org}}$ ). In der vorliegenden Arbeit wurde zwar ein deutlich größeres Probenkollektiv untersucht, dafür ist hier die Variabilität

der  $C_{\text{org}}$ - und  $\text{Fe}_{\text{ox}}$ -Gehalte vergleichsweise gering. Hierdurch könnten die Effekte beider Einflussfaktoren zu schwach sein, um sie statistisch nachweisen zu können.

Dafür konnte ein Effekt der Manganoxide nachgewiesen werden, jedoch nur bei Böden mit pH-Werten  $< 6$ . Ursache für die Einschränkung auf den pH-Bereich  $< 6$  könnte der niedrigere Ladungsnulldpunkt (LNP) der Manganoxide sein [z.B.  $\alpha\text{-MnO}_2$ :  $\text{pH}_{\text{LNP}} \approx 5$  (Gisi, 1997); Birsininit:  $\text{pH}_{\text{LNP}} = 3,0 \dots 4,0$  (Blume et al., 2010)]. Demzufolge überwiegen bei Manganoxiden auch noch bei leicht sauren Bodenbedingungen negative Oberflächenladungen, an welche die in diesem pH-Bereich dominierenden positiv geladenen Uran-Spezies adsorbieren können. Eisenoxide besitzen aufgrund des deutlich höheren Ladungsnulldpunkts ( $\text{pH}_{\text{LNP}} = 8,5 - 9,5$ ) in sauren Böden praktisch ausschließlich positive Oberflächenladungen und wirken vor allem als Anionenaustauscher (Blume et al., 2010). Negative Uran-Spezies dominieren die Uran-Speziesierung jedoch erst in neutralen bis alkalischen Milieus, sodass Eisenoxide erst in diesem pH-Bereich von Bedeutung für Uran-Sorptionsprozesse sein könnten.

### 3.2.2.3 Limitierende Faktoren der FREUNDLICH-Isotherme

Das in den Sorptionsexperimenten dotierte Uran wurde in einer einprozentigen Salpetersäure-Lösung zugegeben (Kapitel 3.1.4). Zum Zeitpunkt der Versuchsdurchführung war ein für Sorptionsexperimente normalerweise übliches Salz des Analyten (z.B. Uranylнитrat) auf dem Chemikalienmarkt nicht verfügbar. Aufgrund des zusätzlichen Säureeintrags variieren die pH-Werte der Extraktionslösungen der unterschiedlichen Uran-Zugabestufen (Abbildung 3-8). Ausgehend von einem pH-Wert von pH 5,8 einer 0,01 M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung sinkt der pH-Wert der Extraktionslösung nach Zugabe des Uran-Standards sukzessive bis auf pH 2,5 bei Zugabestufe VI. Am Beispiel zweier Versuchsböden (18001, 18002) zeigt Abbildung 3-8 die pH-Änderung einer Bodensuspension mit 0,01 M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  nach Zugabe der jeweiligen Uran-Konzentrationsstufen II - VI. Es ist zu erkennen, dass der zusätzliche Säureeintrag von den Böden gut abgepuffert werden kann. Die pH-Änderung bei Zugabestufe VI beträgt  $< 0,4$  pH-Einheiten. Allerdings beeinflussen diese Pufferreaktionen sowohl die Austauschigenschaften der Bodenmatrix als auch die Ionenzusammensetzung der Extraktionslösung. Somit herrschen zwischen den verschiedenen Uran-Zugabestufen keine vergleichbaren Bedingungen. Da auf Sorptionsprozesse die vorherrschenden pH-Bedingungen einen wesentlichen Einfluss ausüben, kann die Erstellung von Sorptionsisothermen aus Daten mit unterschiedlichen Gleichgewichtsbedingungen zu fehlerhaften Ergebnissen führen.

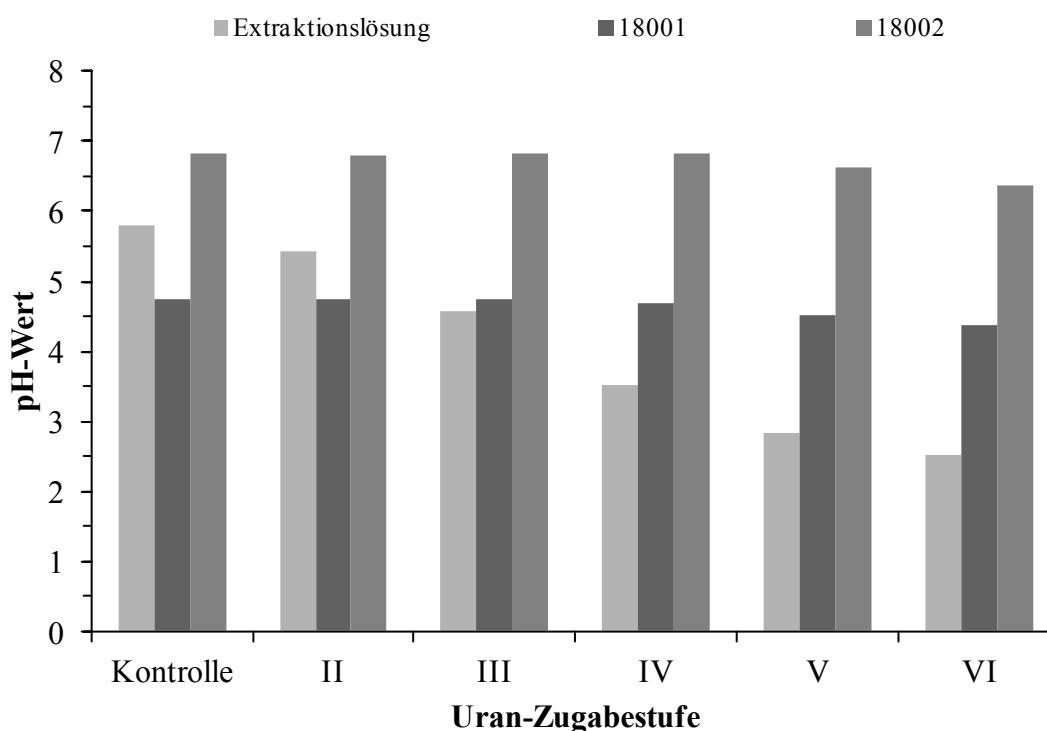


Abbildung 3-8: Änderung der pH-Werte einer 0,01 M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung (Extraktionslösung) nach Zugabe unterschiedlicher Uran-Zugabestufen (K, II – VI) und pH-Werte einer Suspension aus Boden, Extraktionslösung und Uran-Zugabe der Böden 18001 und 18002.

### 3.2.3 Linearer Verteilungskoeffizient

Durch den Einsatz mineralischer Phosphordünger können, in Abhängigkeit der standortspezifischen Ausbringungsmenge sowie der Phosphor- und Uran-Konzentrationen des eingesetzten Düngers, bis zu  $55 \text{ g U ha}^{-1}$  in den Boden eingetragen werden<sup>10</sup>. Daraus ergibt sich ein jährlicher Uran-Eintrag<sup>11</sup> von  $0,021 \text{ mg kg}^{-1}$ . Das Sorptionsvermögen von Böden in diesem Konzentrationsbereich ist für die Beurteilung des Verhaltens von düngerbürtigem Uran besonders relevant. Dieser Konzentrationsbereich wird annähernd durch die Uran-Zugabestufe II ( $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ ) abgedeckt. Des Weiteren ist der in Kapitel 3.2.2.3 beschriebene Säureeintrag bei dieser Konzentrationsstufe sehr gering, sodass hier Säureeffekte vernachlässigbar sind. Deshalb wird die Flüssig-/Festphasenverteilung der Uran-Zugabestufe II in Form des linearen Sorptionskoeffizienten  $K_D$  nochmals detailliert betrachtet.

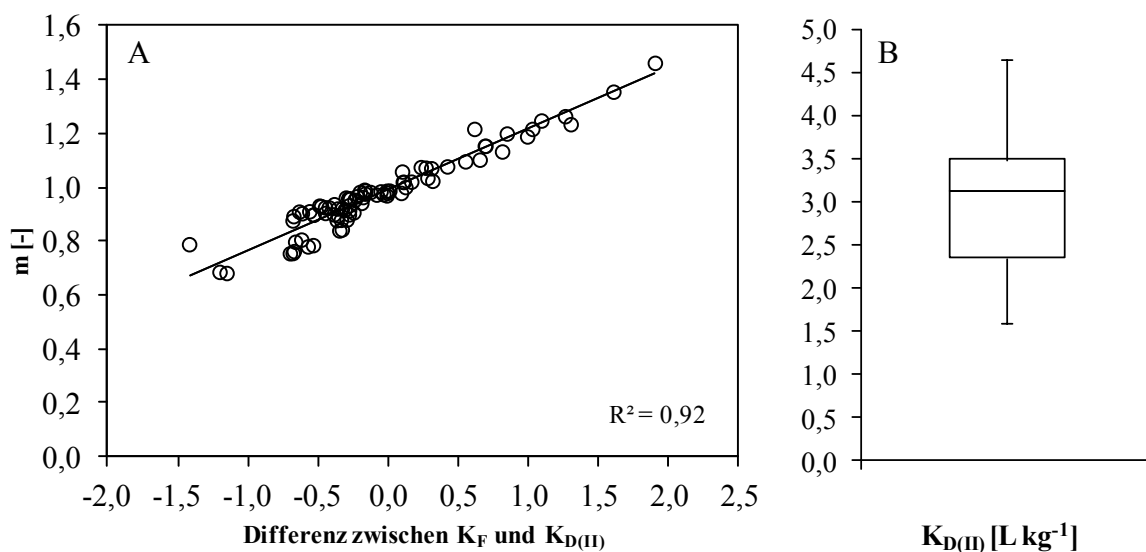
Verläuft die Sorption einer Substanz linear oder wurde ein  $K_D$ -Wert bei einer Gleichgewichtslösungskonzentration von  $1 \text{ mg L}^{-1}$  ermittelt, entspricht der  $K_F$ - dem  $K_D$ -Wert. Da der  $K_D$ -

<sup>10</sup> Bei einer Düngerate von  $22 \text{ kg P ha}^{-1}$  und der Verwendung eines Phosphordüngers mit 15%  $\text{P}_2\text{O}_5$  und einer Uran-Konzentration von  $150 \text{ mg kg}^{-1}$ .

<sup>11</sup> Bei einer Pflugtiefe von 20 cm und einer Lagerungsdichte von  $1,3 \text{ g cm}^{-3}$ .

Wert der Uran-Zugabestufe II ( $K_{D(II)}$ ) in einem Konzentrationsbereich bestimmt wurde, in dem Lösungskonzentrationen von  $1 \text{ mg L}^{-1}$  deutlich unterschritten wurden, erfordert der Vergleich beider Sorptionskoeffizienten sozusagen ein Intrapolieren des  $K_F$ -Wertes auf die Gleichgewichts-Lösungskonzentrationen des  $K_{D(II)}$ -Wertes. Anhand der FREUNDLICH-Isothermen wird ersichtlich, dass Uran bei vielen Böden keinen linearen Sorptionsverlauf zeigt ( $m \neq 1$ ). Daraus folgt eine Abweichung zwischen den  $K_F$ - und  $K_D$ -Werten einzelner Uran-Zugabestufen. Je deutlicher dabei  $m \neq 1$ , desto größer ist die Abweichung.

Der Zusammenhang zwischen  $m$  und der Differenz aus  $K_{D(II)}$ - und  $K_F$ -Wert ist in Abbildung 3-9 (A) graphisch dargestellt. Die Abweichung bei Böden mit einem  $m < 1$  liegt maximal bei -1,4, die Abweichung bei Böden mit einem  $m > 1$  reichen sogar bis +1,9. Die ermittelten Werte für  $m$  liegen im Bereich 0,68 – 1,46 wobei  $m$  mit größer werdendem  $K_F$ -Wert linear ansteigt (Abbildung 3-6). Dementsprechend sind die Differenzen bei Böden mit deutlich kleinerem ( $K_D > K_F$ ) und größerem  $K_F$ -Wert ( $K_D < K_F$ ) am größten.



**Abbildung 3-9:** Zusammenhang zwischen FREUNDLICH-Exponent ( $m$ ) und der Differenz aus dem linearem Verteilungskoeffizient der Zugabestufe II ( $K_{D(II)}$ ) und dem FREUNDLICH-Sorptionskoeffizient ( $K_F$ ) (A) und Whisker-Boxplot der ermittelten  $K_{D(II)}$ -Werte (B) (Whisker-Boxplot: 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).

Von den mit 105 Böden durchgeführten Sorptionsexperimenten konnte für 83 Böden ein  $K_{D(II)}$ -Wert ermittelt werden. Bei den übrigen Böden wurde in der Zugabestufe II kein messbares Uran durch das Dotieren zusätzlich in die Bodenlösungsphase eingetragen. Die Verteilung der  $K_{D(II)}$ -Werte ist zusammenfassend in Abbildung 3-9 (B) dargestellt. Die Spannweite der  $K_{D(II)}$ -Werte erstreckt sich von 1,59 – 4,65, bei einem Median von 3,12 und liegt damit in einem vergleichbaren Wertebereich wie die  $K_F$ -Werte. Mit 40 Böden innerhalb

und 21 bzw. 22 ober- und unterhalb der Whisker-Box verteilen sich die Werte homogen über die gesamte Spannweite.

Der große Wertebereich verdeutlicht auch hier große Unterschiede im Sorptionsvermögen der Versuchsböden, wie es auch bei den  $K_F$ -Werten zu beobachten war. Die in der Literatur angegebenen  $K_D$ -Werte schwanken in einem sehr großen Wertebereich. Thibault et al. (1990) führten eine kritische Zusammenstellung von  $K_D$ -Werten für den Einsatz in Umweltverträglichkeitsprüfungen durch und geben einen Wertebereich von -1,5 – 5,6 an. Unter der Annahme eines nicht-linearen Sorptionsverlaufs müssen jedoch besonders die Uran-Versuchskonzentrationen beachtet werden. Die von Echevarria et al. (2001) mittels Porenwasserextraktion (bei Feldkapazität) und einer Applikationsmenge von  $1 \text{ g U kg}^{-1}$  ermittelten  $K_D$ -Werte für 13 Böden liegen im Bereich -0,06 – 3,5. Vandenhove et al. (2007b) bestimmten durch Porenwasserextraktion bei einer Applikationsmenge von  $450 \text{ Bq U kg}^{-1}$  (entspricht  $27 \text{ g U kg}^{-1}$ )  $K_D$ -Werte zwischen  $\approx 2,3$  – 4,3. Aufgrund der deutlich höheren Uran-Zugaben in beiden Studien ist ein Vergleich mit den vorliegenden Messwerten nur eingeschränkt möglich.

### 3.2.3.1 Lineare Regressionsanalyse – Linearer Sorptionskoeffizient

Die  $K_{D(II)}$ -Werte wurden ebenfalls durch einfache Regressionsanalyse mit log-transformierten Daten auf mögliche systematische Zusammenhänge mit allen verfügbaren Bodenparametern ausgewertet. Dabei konnte zwischen dem  $K_{D(II)}$ -Wert und den Bodenparametern Ton,  $C_{\text{org}}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Fe}_{\text{ox}}$ ,  $\text{Al}_{\text{ox}}$ ,  $\text{Mn}_{\text{ox}}$  oder  $U_{\text{tot}}$  kein signifikanter Zusammenhang festgestellt werden.

Abbildung 3-10 zeigt den Zusammenhang zwischen dem  $K_{D(II)}$ -Wert und der  $U_{\text{H}}$ -Konzentration. Es zeigt sich, dass der  $K_{D(II)}$ -Wert linear mit zunehmendem  $U_{\text{H}}$ -Gehalt sinkt. Nach Gl. 10 können 60% der  $K_{D(II)}$ -Variation durch die Änderung der  $U_{\text{H}}$ -Konzentration erklärt werden.

#### Alle Böden:

**Regression:**  $K_{D(II)} = -1,10 \log U_{\text{H}} + 2,49$  **(Gl. 10)**

Modellgüte:  $R^2 = 0,60$

Probenanzahl:  $n = 81$

Ausreißer: 09018

mit

$K_{D(II)}$  = Linearer Verteilungskoeffizient [ $\text{L kg}^{-1}$ ]

$U_{\text{H}}$  = 0,01 M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -extrahierbares Uran [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]

Offensichtlich wirkt sich der  $U_H$ -Status eines Bodens auf die Gleichgewichtseinstellung zwischen Flüssig- und Festphase aus bzw. lassen sich hierdurch Rückschlüsse auf das Sorptionsvermögen eines Bodens ziehen. Böden, die aufgrund ihrer chemisch-physikalischen Struktur (Mineralogie, pH-Wert) geringe  $U_H$ -Konzentrationen aufweisen, können auch zusätzlich eingetragenes Uran deutlich besser an die Festphase adsorbieren. Ein ähnlicher Zusammenhang ist in der Literatur bislang nicht beschrieben worden.

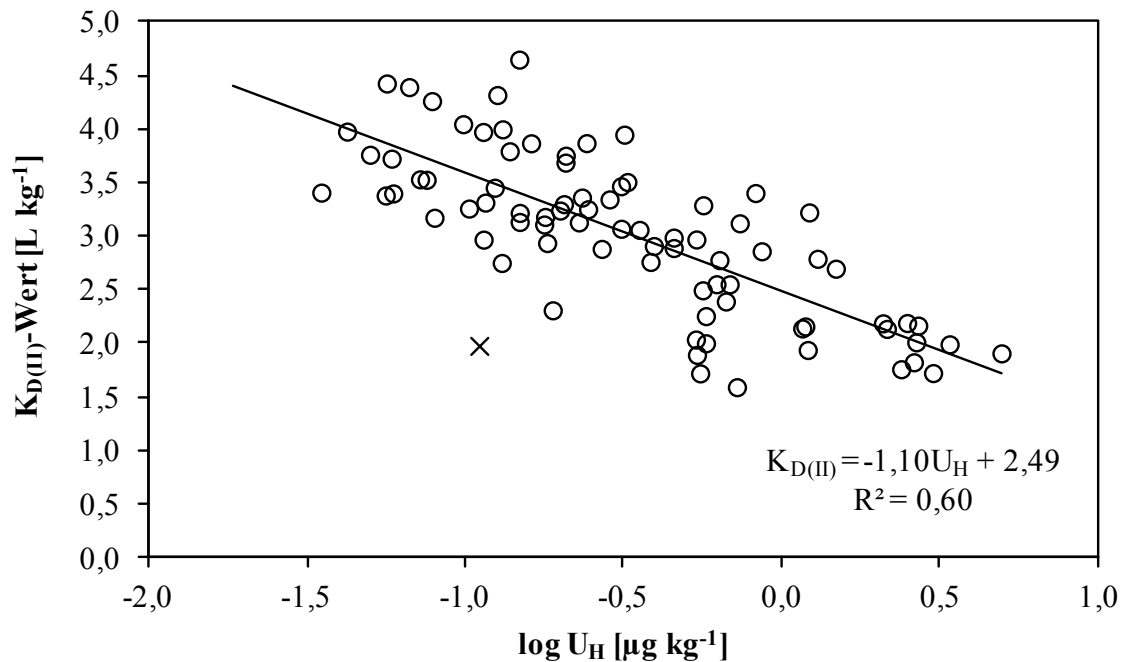


Abbildung 3-10: Zusammenhang zwischen dem linearen Sorptionskoeffizient der Zugabestufe II ( $K_{D(II)}$ ) und dem  $\log U_H$ -Gehalt. Als Ausreißer (Kreuze) wurden Datenpunkte definiert, deren standardisiertes Residuum größer als die dreifache Standardabweichung aller Residuen war.

In Abbildung 3-11 sind die  $K_{D(II)}$ -Werte gegen die pH-Werte aufgetragen. Dabei erfolgte die gleiche Eingruppierung in pH-Klassen wie bei den  $K_F$ -Werten. Die pH-Abhängigkeit von  $K_{D(II)}$  folgt einer ähnlichen Struktur wie die der  $K_F$ -Werte (vgl. Abbildung 3-7). Die niedrigsten  $K_{D(II)}$ -Werte sind bei Böden mit hohen pH-Werten zu finden und steigen von hier mit zunehmendem pH-Wert systematisch bis zu einem maximalen Wert von etwa 3,5 – 4,5 bei pH 6 an. Bis zu diesem pH-Wert lassen sich 76 % der  $K_{D(II)}$ -Variation durch die pH-Werte erklären (Gl. 11). Der  $K_{D(II)}$ -Wertebereich für Böden mit pH-Werten  $< 5,5$  erstreckt sich über etwa eineinhalb Größenordnungen von 2,7 – 4,0. Es lässt sich ein leicht abnehmender Trend mit sinkendem pH-Wert feststellen. Nach Gl. 12 ist der varianzerklärende Anteil des pH-Wertes mit 32 % deutlich geringer als bei den  $K_F$ -Werten im gleichen pH-Bereich (56 %).

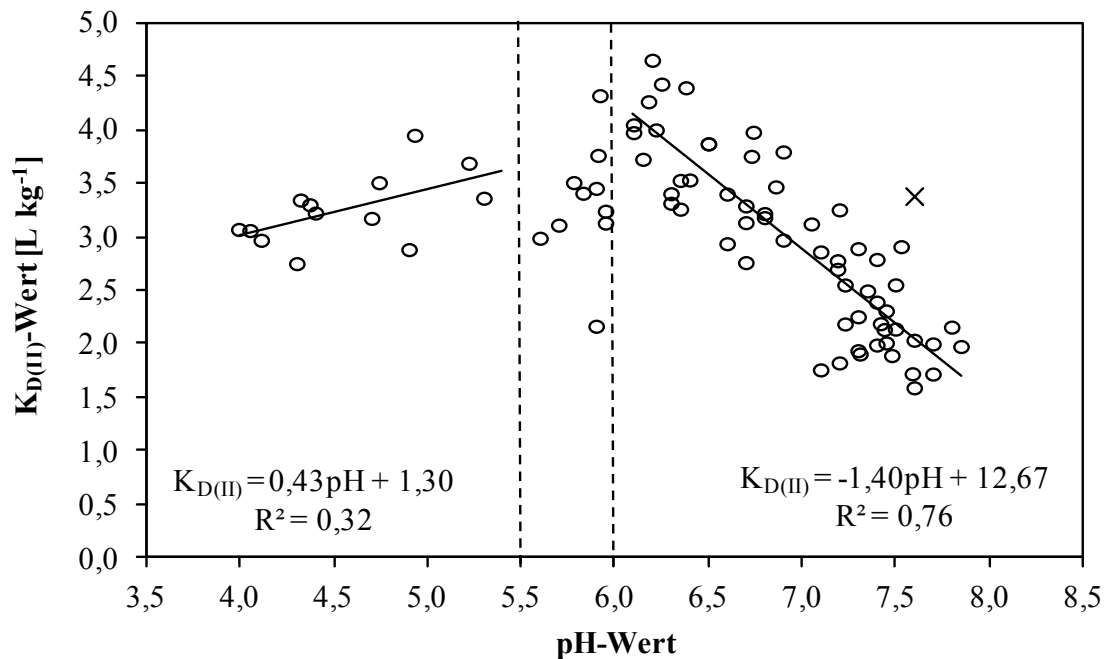


Abbildung 3-11: Zusammenhang zwischen dem linearen Sorptionskoeffizient der Zugabestufe II ( $K_{D(II)}$ ) und dem pH-Wert aller Versuchsböden ( $n = 83$ ) untergliedert in pH-Wert  $> 6$ , pH-Wert  $< 5,5$  und pH-Wert  $5,5 - 6$ . Als Ausreißer (Kreuze) wurde Datenpunkte definiert, deren standardisiertes Residuum größer als die dreifache Standardabweichung aller Residuen war.

#### Böden mit pH-Werten $> 6$ :

**Regression:**  $K_{D(II)} = -1,40 \text{ pH} + 12,67$  **(Gl. 11)**

Modellgüte:  $R^2 = 0,76$

Probenanzahl:  $n = 59$

Ausreißer: 05010

mit

$K_{D(II)}$  = Linearer Verteilungskoeffizient [ $\text{L kg}^{-1}$ ]       $\text{pH} = -\text{Log H}^+$  Konzentration [-]

#### Böden mit pH-Werten $< 6$ :

**Regression:**  $K_{D(II)} = 0,43 \text{ pH} + 1,30$  **(Gl. 12)**

Modellgüte:  $R^2 = 0,32$

Probenanzahl:  $n = 13$

Ausreißer: -

mit

$K_{D(II)}$  = Linearer Verteilungskoeffizient [ $\text{L kg}^{-1}$ ]       $\text{pH} = -\text{Log H}^+$  Konzentration [-]

Der Zusammenhang zwischen  $K_{D(II)}$ - und pH-Wert ist ähnlich wie in verschiedenen Literaturangaben. Vandenhove et al. (2007b) beschreiben die  $K_D$ -Variation von 18 Versuchsböden mit pH-Werten zwischen 4,6 – 7,5 ebenfalls durch zwei Regressionsmodelle ( $\text{pH} > 6$  und  $\text{pH} < 6$ ) und kommen dabei auf ähnliche Modellparameter [ $\text{pH} < 6$ :  $K_D = 0,46 \text{ pH} + 1,12$  ( $R^2 = 0,29$ );  $\text{pH} > 6$ :  $K_D = -1,18 \text{ pH} + 10,8$  ( $R^2 = 0,65$ )]. Echevarria et al. (2001) konnten die  $K_D$ -Variation

von 13 Böden im pH-Bereich 5,8 – 8,8 durch eine einzige Regressionsgleichung beschreiben ( $K_D = -1,25 \text{ pH} + 10,9$  ( $R^2 = 0,89$ )). Eine Erweiterung der Datenbasis um acht Datenpunkte von Sheppard et al. (1989) erweiterte den pH-Bereich auf 5,5 – 8,8 [ $K_D = -1,29 \text{ pH} + 11,0$  ( $R^2 = 0,76$ )]. Die von der US-EPA (1999) zusammengestellte Datenbank von  $K_D$ -Werte von Böden und Mineralen weist eine trapezförmige pH-Abhängigkeit mit großer Streuung auf (vgl. Abbildung 2-2). Dabei erhöht sich die Streuung von etwa drei Größenordnungen bei pH-Werten unter pH 5, auf etwa 3 – 4 Größenordnungen von pH 5 – 7 und etwa 4 – 5 Größenordnungen von pH 7 – 9. Dabei ist der  $K_D$ -Wert bei pH-Werten um pH 3 niedrig, steigt schnell mit steigendem pH-Wert von pH 3 auf pH 5 an, erreicht ein Maximum in einem pH-Bereich von pH 5 – 8 und nimmt mit steigendem pH-Wert wieder ab. Vandenhove et al. (2009a) versuchten mit Literaturdaten aus 30 unterschiedlichen Quellen die Ableitung von Sorptionskoeffizienten aus Bodendaten zu verbessern. Der Datensatz wurde hierfür in pH-Werte 2 – 5,5 und 5,8 – 8,8 unterteilt. Grundsätzlich zeigt die Datenmatrix eine ähnliche pH-Abhängigkeit, jedoch mit deutlich schlechterer Modellgüte (pH > 5,8:  $\text{Log } K_D = -0,77 \text{ pH} + 7,73 - R^2 = 0,30$ ; pH < 5,8:  $\text{Log } K_D = 0,50 \text{ pH} - 0,07 R^2 = 0,21$ ). Die geringe Modellgüte führten die Autoren auf die große Anzahl unterschiedlicher Versuchsmethoden zurück.

### 3.2.3.2 Multiple Regressionsanalyse – Linearer Sorptionskoeffizient

Auch die  $K_{D(II)}$ -Werte wurden mittels multipler Regression auf simultane Einflüsse verschiedener Bodenparameter untersucht. Für die Analyse wurden die Bodenparameter  $U_H$ ,  $\text{CaCO}_3$ , Ton,  $C_{\text{org}}$ ,  $\text{Fe}_{\text{ox}}$ ,  $\text{Al}_{\text{ox}}$ ,  $\text{Mn}_{\text{ox}}$ ,  $U_{\text{tot}}$  sowie der pH-Wert berücksichtigt. Analog zur Auswertung der  $K_F$ -Werte konnte eine multiple Regressionsgleichung mit hohem Bestimmtheitsmaß für alle  $K_{D(II)}$ -Werte bestimmt werden (Gl. 13).

#### Alle Versuchsböden:

**Regression:**  $K_{D(II)} = -0,98 \log U_H + 1,00 \log \text{Fe}_{\text{ox}} + 0,37 \log C_{\text{org}} + 2,45$  (Gl. 13)

Modellgüte:  $R^2_{\text{adj.}} = 0,74$

Probenanzahl:  $n = 82$

Ausreißer: -

$\beta$ -Koeffizient:  $-0,67 (U_H), 0,33 (\text{Fe}_{\text{ox}}), 0,16 (C_{\text{org}})$

mit

$K_{D(II)}$  = Linearer Verteilungskoeffizient [ $\text{L kg}^{-1}$ ]

$\text{Fe}_{\text{ox}}$  = Oxalatlöslicher Fe-Gehalt [ $\text{g kg}^{-1}$ ]

$U_H$  = 0,01M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -extrahierbarer U-Gehalt [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ]

$C_{\text{org}}$  = Gehalt organischer Kohlenstoff [Gew.-%]

Demnach sind niedrige  $K_{D(II)}$ -Werte bei Böden mit hohem  $U_H$ -Gehalt und niedrigen  $Fe_{ox}$ - und  $C_{org}$ -Konzentrationen zu erwarten. Der varianzerklärende Anteil der  $U_H$ -Konzentration ( $\beta = -0,67$ ) ist etwa doppelt so groß wie der des  $Fe_{ox}$ -Gehalts ( $\beta = 0,33$ ) und dieser nochmals doppelt so groß wie der des  $C_{org}$ -Gehalts ( $\beta = 0,16$ ).

Im Gegensatz zur Regressionsgleichung der  $K_F$ -Analyse (Gl. 8) ist hier eine Kausalität durchaus gegeben. Je geringer die Tendenz eines Bodens ist, das bodenbürtig vorhandene Uran ( $U_H$ ) am Boden zu binden, desto geringer ist auch das Sorptionsvermögen für zusätzlich eingetragenes Uran. Dabei wird das Sorptionsvermögen zusätzlich durch die Gehalte an organischem Kohlenstoff und amorphen pedogenen Eisenoxiden beeinflusst. Je geringer deren Gehalte im Boden, desto weniger Uran kann adsorbiert werden. Allerdings ist auch hier anzumerken, dass die Anwendbarkeit der Formel in der Praxis durch die Verwendung der  $U_H$ -Gehalte eingeschränkt ist und es für praktische Anwendungen von Interesse sein könnte, die Gleichung ohne die Variable  $U_H$  anzuwenden. Deshalb wurde auch hier, analog zu der  $K_F$ -Auswertung, die Regressionsanalyse ohne die  $U_H$ -Konzentrationen durchgeführt. Dabei wurde das Datenkollektiv erneut in zwei Untergruppen untergliedert: Böden mit pH-Werten  $> 6$  und mit pH-Werten  $< 6$ . Die Analyse führte jedoch zu keiner signifikanten Verbesserung der Modellgüte. Es bleibt dabei, dass der  $K_{D(II)}$ -Wert für Böden mit pH-Werten  $> 6$  gut über den pH-Wert abgeleitet werden kann und für Böden mit pH-Werten  $< 6$  keine signifikante Regressionsgleichung abzuleiten ist.

### 3.2.4 Effekt von $CaCO_3$ auf das Sorptionsverhalten von Uran

Nach Takeda et al. (2006), Utermann et al. (2009), Yamaguchi et al. (2009) und Wetterlind et al. (2012) gibt es Indizien für eine düngerbürtige Uran-Akkumulation in Oberböden ackerbau-lich genutzter Standorte. Gleichzeitig gibt es Hinweise, dass die Bildung stabiler Uranyl-Karbonat-Komplexe die Verfügbarkeit von Uran im Boden stark erhöhen kann (Duff & Amrhein, 1996; Zheng et al., 2003; Vandenhove et al., 2007b). Unter der Annahme einer tendenziellen Anreicherung von Uran im Boden und einer regelmäßigen Kalkung von Ackerböden, könnte der Einsatz von Kalk in der Landwirtschaft möglicherweise eine Uran-Mobilisierung fördern. Um den Effekt der Kalkung auf die Uran-Fest-/Flüssigphasenverteilung im Boden zu quantifizieren, wurden Batch-Sorptionsexperimente unter Zugabe unterschiedlicher  $CaCO_3$ -Mengen durchgeführt.

### 3.2.4.1 Bodenbürtige Uran-Konzentrationen

Abbildung 3-12 zeigt für die acht ausgewählten Böden den Effekt unterschiedlicher  $\text{CaCO}_3$ -Konzentrationen auf die  $U_H$ -Konzentration im Boden. Dargestellt ist der Quotient aus  $U_H$ -Gehalt der jeweiligen  $\text{CaCO}_3$ -Konzentrationsstufe und  $U_H$ -Gehalt des Grundsubstrats (= Mobilisierungsfaktor). Es zeigt sich sehr deutlich, dass die Zugabe von  $\text{CaCO}_3$  eine erhebliche Uran-Mobilisierung bewirkt. Schon bei einer  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration von 0,1 % ist eine Erhöhung der  $U_H$ -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  $U_H$ -Konzentration um das 5,8 – 38,4-fache ansteigt. Ausnahmen bilden der Boden 18001, bei dem eine Zugabe von 0,1 %  $\text{CaCO}_3$  eine Verringerung der  $U_H$ -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. Wie bereits in den vorherigen Ergebnissen diskutiert, lässt sich die Mobilisierung von Uran vermutlich auf die Bildung leicht löslicher Uranyl-Karbonat-Komplexe zurückführen, die die Adsorption an Bodenpartikel verringert (Duff & Amrhein, 1996). Gleichzeitig wird durch die  $\text{CaCO}_3$ -Zugabe der pH-Wert in Bereiche erhöht, in denen die Uran-Sorption im Boden deutlich verringert wird (US-EPA, 1999; Echevarria et al., 2001; Vandenhove et al., 2007b).

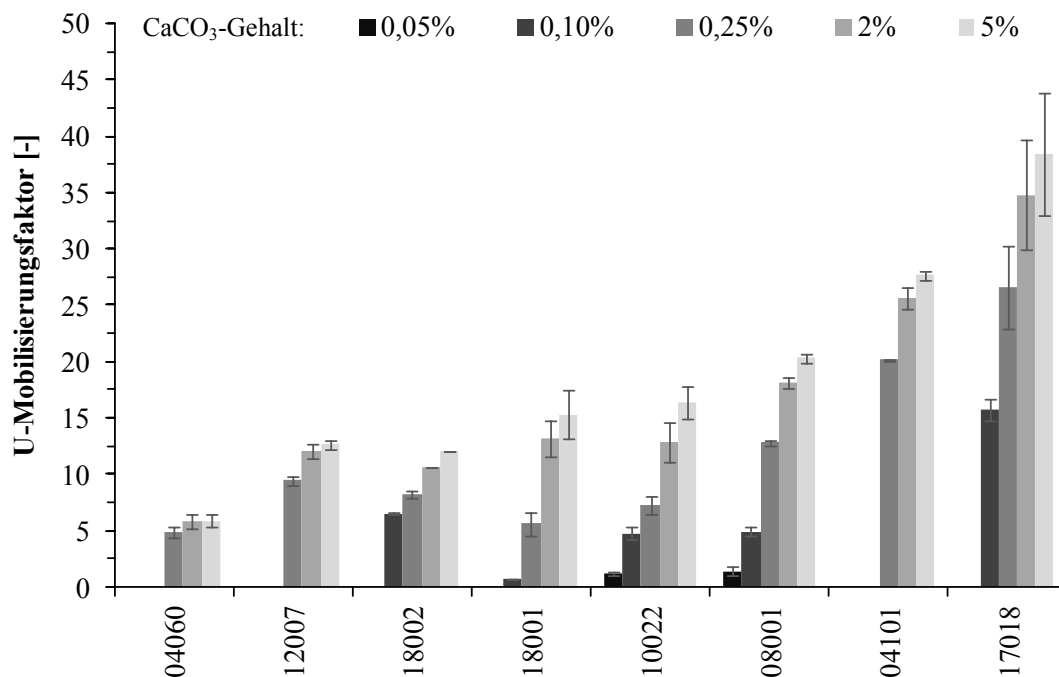


Abbildung 3-12: Mittlerer Uran-Mobilisierungsfaktor (n = 2) und Min/Max für acht Böden bei unterschiedlichen  $\text{CaCO}_3$ -Konzentrationen (0,05 – 5%) in Relation zum jeweiligen Grundsubstrat ohne Zugabe von  $\text{CaCO}_3$ .

Warum die Unterschiede zwischen den Böden so deutlich ausfallen, kann nicht eindeutig geklärt werden. Es konnte kein Zusammenhang zwischen dem Grad der Mobilisierung und den jeweiligen chemisch-physikalischen Bodenparametern hergestellt werden. Bei der Mobilisierung des bodenbürtigen Urans spielt es eine entscheidende Rolle, in welcher Form das vorhandene Uran am Boden sorbiert vorliegt. Wie in Kapitel 3.2.2 diskutiert, wird die Sorption von Uran vermutlich durch verschiedene Bindungstypen mit unterschiedlichen Bindungsstärken geprägt. Prinzipiell ist auch hier möglich, dass die Mobilisierung des bodenbürtigen Urans umso deutlicher ausfällt, je größer der Anteil an Sorptionsplätzen mit geringer Bindungsstärke ist.

#### 3.2.4.2 FREUNDLICH-Sorptionsisotherme

Abbildung 3-13 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 deutlich nach rechts verschieben und die korrespondierenden  $K_F$ -Werte kleiner werden (Tabelle 3-10). 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 des Bodens 18001 liegt bei 2,7, bei einem pH-Wert von pH 4,7. 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, 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.

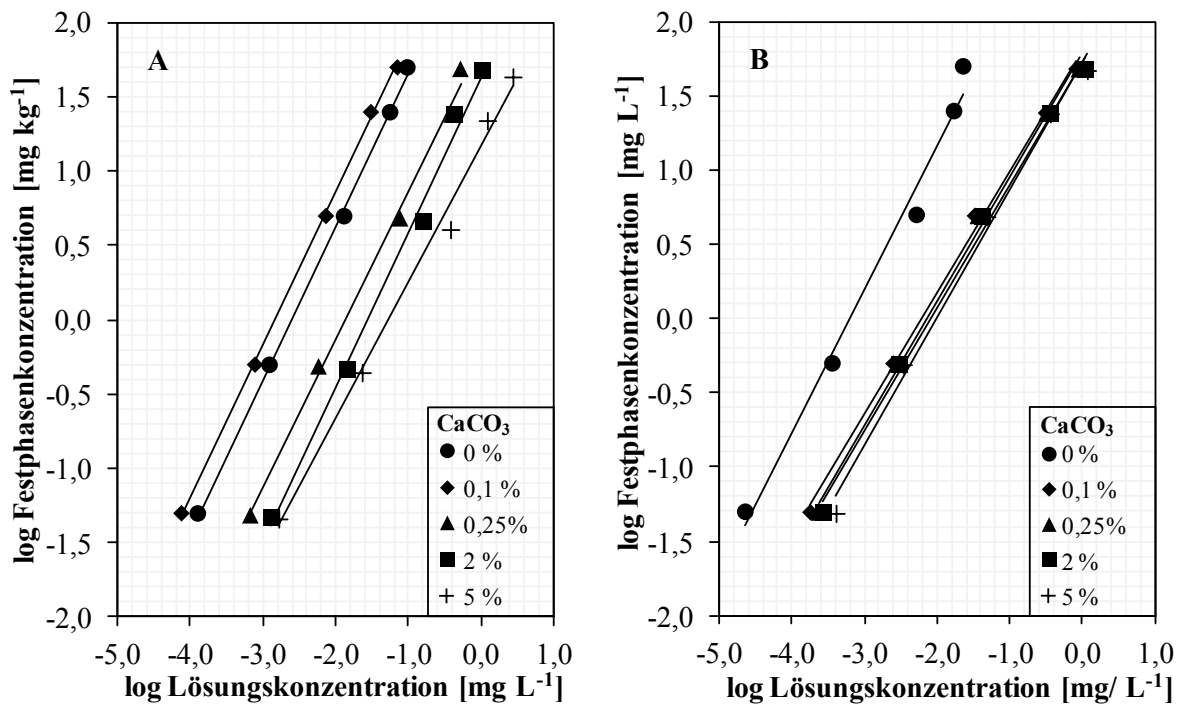


Abbildung 3-13: Der Einfluss unterschiedlicher  $\text{CaCO}_3$ -Konzentrationen auf den Verlauf von FREUNDLICH-Sorptionsisothermen der Böden 18001 (A) und 18002 (B).

Tabelle 3-10: 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

In Tabelle 3-11 sind die  $K_F$ -Werte und die korrespondierenden pH-Werte aller Versuchsböden mit unterschiedlichen  $\text{CaCO}_3$ -Konzentrationen angegeben. Die  $K_F$ -Werte der 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. Um die Effektstärke nochmals zu verdeutlichen, wurden alle Böden erneut nach dem Klassifizierungsverfahren von Kukowski (1989) bewertet (siehe Anhang: Tabelle A2). Demnach besitzen alle Grundsubstrate ein sehr hohes Sorptionsvermögen für Uran (Klasse E). Nach

Zugabe von 0,25% CaCO<sub>3</sub> sind bereits sechs Böden der Klasse D (Hoch) und zwei Böden der Klasse C (Mittel) zuzuordnen. Bei 5 % CaCO<sub>3</sub> können bereits vier Böden der Klasse C (Mittel) und ein Boden der Klasse B (Niedrig) zugeordnet werden.

**Tabelle 3-11: FREUNDLICH-Sorptionskoeffizienten ( $K_F$ ) und korrespondierende pH-Werte der acht Versuchsböden aus Zielsetzung (B) bei unterschiedlichen CaCO<sub>3</sub>-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

Die relativ große Spannbreite der  $K_F$ -Werte der Grundsubstrate (2,72 – 3,56) wird durch den Effekt der CaCO<sub>3</sub>-Gabe überdeckt. Ab einer CaCO<sub>3</sub>-Konzentration von 0,25 % variieren alle  $K_F$ -Werte in einem Wertebereich von 1,51 – 1,98 bei pH-Werten  $\geq 5,9$ . Die Erhöhung der CaCO<sub>3</sub>-Konzentrationen auf 2 % und 5 % hat anschließend nur eine geringfügige  $K_F$ -Änderung zur Folge (mit Ausnahme von Boden 18001). Offensichtlich stellt ein CaCO<sub>3</sub>-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 CaCO<sub>3</sub> nicht isoliert zu bewerten, sondern stets rückgekoppelt mit den jeweiligen pH-Bedingungen ist. Prinzipiell stehen diese Ergebnisse im Widerspruch zu der gezeigten U<sub>H</sub>-Mobilisierung. Dort wurde bei einer Erhöhung auf bis zu 5 % CaCO<sub>3</sub> sukzessive mehr Uran freigesetzt.

Bei niedrigen CaCO<sub>3</sub>-Konzentrationen verhalten sich die untersuchten Böden unterschiedlich. Bei zwei Substraten (10022, 18001) kann bei der jeweils geringsten CaCO<sub>3</sub>-Konzentration (0,05 % bzw. 0,1 %) eine Erhöhung des  $K_F$ -Wertes beobachtet werden (Tabelle 3-11). Diese Erhöhung lässt sich nach Abbildung 3-7 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 (US-EPA, 1999; 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 ( $\approx 2,9$ ) zu beobachten (Tabelle 3-11). Bei der 0,25 %-Variante des

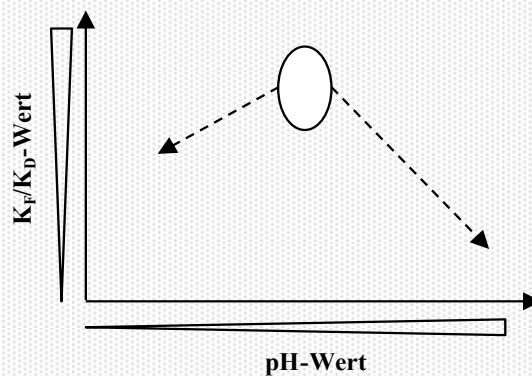
Bodens 10022 sinkt der  $K_F$ -Wert sogar um mehr als eine Größenordnung von 3,5 auf 2,4, trotz einer nur minimalen pH-Erhöhung von pH 5,8 auf pH 5,9. An diesen Beispielen wird erneut ersichtlich, dass das Sorptionsverhalten von Uran in einem Bereich von pH 5,5  $\pm$  0,5 sehr variabel ist und aufgrund der vielen möglichen Komplexierungsreaktionen in diesem pH-Bereich nicht alleine durch pH-Änderungen erklärt werden kann. Komplexierungsreaktionen werden maßgeblich durch die Anzahl und Konzentration potentieller Liganden und die vorherrschenden Lösungs-pH-Bedingungen bestimmt. Die vorliegenden pH-Werte beziehen sich auf den pH-Wert einer Bodensuspension aus 0,01 M CaCl<sub>2</sub> und stellen somit die potentielle und nicht die aktuelle Boden-/Lösungsacidität dar. Da bereits kleine Änderungen des realen pH-Milieus große Auswirkungen auf die Uran-Speziierung haben können, ist die Nutzung der potentiellen Acidität mit Unsicherheiten behaftet. Zudem sind die Konzentrationen möglicher Liganden in Bodensuspension nicht bekannt. Es können keine genauen Aussagen über Uran-Speziierung im Einzelfall gemacht werden, sondern lediglich auf allgemeine Relationen verwiesen werden. Die hier präsentierten Ergebnisse können somit lediglich die Mobilisierungseffekte quantifizieren, ohne die zu Grunde liegenden Prozesse abbilden zu können.

Die nachfolgende Darstellung soll abschließend die wesentlichen Erkenntnisse der Sorptionsversuche zusammenfassen, bevor im Anschluss die Versuche zum Uran-Aufnahmepotential von Weidelgras präsentiert werden. Eine gemeinsame Schlussfolgerung beider Teilerperimente erfolgt in Kapitel 5.

## Überblick: Sorptionsexperimente

Wie hoch ist das Uran-Sorptionsvermögen von Böden?

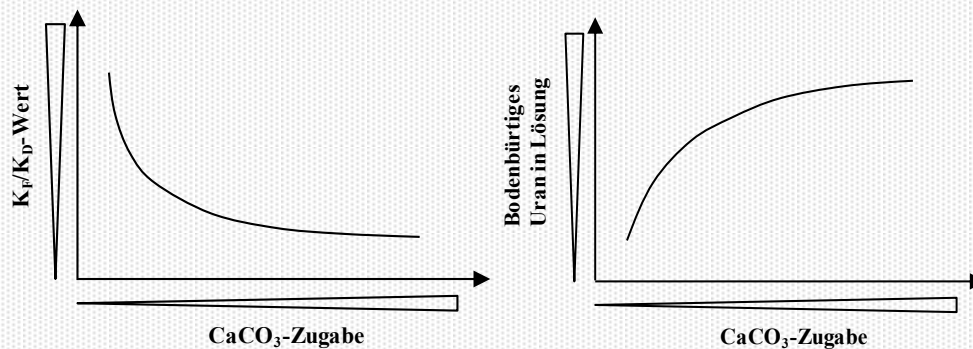
- ❖ Sorptionsisotherme verlaufen überwiegend **nicht-linear**.  
(→ *Freundlich Exponent*  $\neq 1$ )
- ❖ Überwiegend **hohes bis sehr hohes Sorptionsvermögen**.  
(→  $K_F$  bzw.  $K_D > 2$ )
- ❖ **Große Unterschiede** im Sorptionsvermögen der Versuchsböden.  
(→  $K_F$  bzw.  $K_D$  im Bereich  $\approx 1 - 5$ )
- ❖ Sorptionskoeffizienten weisen starke **pH-Abhängigkeit** auf:



- ❖ Weitere Einflussfaktoren:
  - a. **Konzentration des bodenbürtigen Urans**
  - b. **Tongehalt**
  - c. **Gehalt an Manganoxiden**

Welchen Einfluss hat  $\text{CaCO}_3$  auf das Sorptionsvermögen von Böden?

- ❖  $\text{CaCO}_3$  beeinflusst deutlich das **Sorptionsgleichgewicht**  
(→  $\Delta K_F \approx 1 - 2$  Größenordnungen)
- ❖  $\text{CaCO}_3$  **mobilisiert** das bodenbürtige Uran  
(→ bis zu 38-fache Mobilisierung)



## 4 Uran-Aufnahme von Weidelgras

In Kapitel 4 werden die Gefäßversuche zur Uran-Aufnahme von Weidelgras dargestellt. Das Kapitel gliedert sich in die methodische Vorgehensweise (4.1) sowie die Darstellung und Diskussion (4.2) sämtlicher Ergebnisse für die Zielsetzungen (C), (D) und (E). Eine gemeinsame Schlussfolgerung der Sorptionsexperimente (Zielsetzung A – B) und Gefäßversuche (Zielsetzung C – E) erfolgt in Kapitel 5.

### 4.1 Material und Methoden

Im folgenden Kapitel werden die verwendeten Böden (4.1.1), der Versuchsaufbau (4.1.2), die analytischen Methoden (4.1.3 - 4.1.4) und alle Auswertungsverfahren (4.1.5- 4.1.6) der Gefäßversuche detailliert beschrieben.

#### 4.1.1 Versuchsböden

Die Gefäßversuche wurden mit zwei verschiedenen Böden durchgeführt, um den Effekt unterschiedlicher Bodensubstrate auf die Uran-Aufnahme zu untersuchen (Zielsetzung C).

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 der Probenahme sowie dem Probenahmegebiet sind in Waida (2012) angegeben.

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 befreit und anschließend auf eine Partikelgröße von  $\leq 2$  mm gesiebt.

Beide Böden wurden auf die in Tabelle 4-1 zusammengestellten Bodenparameter analysiert. Sämtliche Laboranalysen wurden mit auf  $\leq 2$  mm gesiebt Feinboden (pH,  $U_{CN}$ , Bodentextur) oder mittels Planetenmühle homogenisiertem Probenmaterial ( $CaCO_3$ ,  $C_{ges}$ ,  $C_{org}$ ,  $Fe_{ox}$ ,

Mn<sub>ox</sub>, Al<sub>ox</sub>, U<sub>tot</sub>) in zweifacher Wiederholung durchgeführt. Die Angaben der Elementgehalte beziehen sich jeweils auf die Trockensubstanz (z.B. mg kg<sup>-1</sup> TM). Eine Kennzeichnung innerhalb des Textes und der Abbildungen wird nicht vorgenommen (Angabe als mg kg<sup>-1</sup>).

**Tabelle 4-1: Labormethoden zur Charakterisierung der Versuchsböden.**

Parameter	Methode
<b>Bodenreaktion (pH)</b>	potentiometrisch mit 0,01 M CaCl <sub>2</sub> (DIN 19684 Teil 1)
<b>Karbonatgehalt (CaCO<sub>3</sub>)</b>	SCHEIBLER-Apparatur (DIN 19684-5)
<b>Gesamtkohlenstoff (C<sub>ges</sub>)</b>	C/N-Analyser <sup>12</sup> (DIN ISO 10)
<b>Organischer Kohlenstoff (C<sub>org</sub>)</b>	Differenz aus C <sub>ges</sub> und CaCO <sub>3</sub>
<b>Bodentextur</b>	Pipettverfahren nach Köhn (DIN 18123) <sup>13</sup>
<b>Amorphe pedogene Oxide (Fe<sub>ox</sub>, Mn<sub>ox</sub>, Al<sub>ox</sub>)</b>	Extraktion mittels Ammoniumoxalat <sup>14</sup> (Schlichting et al., 1995)
<b>(Pseudo)-Gesamtgehalt (U<sub>tot</sub>/P<sub>tot</sub>)</b>	Extraktion mittels Königswasseraufschluss (DIN ISO 11466)
<b>Leicht lösliche U-Fraktion (U<sub>CN</sub>)</b>	Extraktion mittels 0,01 M Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Lösung; BLV = 1:10 geändert nach Zeien (1995)

Die wichtigsten Bodenparameter beider Böden sind in Tabelle 4-2 dargestellt. Mit einem Sandgehalt von 89 % ist Boden 18001 nach Blume et al. (2010) als schwach toniger Lehmsand (St2) zu klassifizieren. Neben dem sehr hohen Sandgehalt zeichnet sich das Substrat durch einen sehr niedrigen pH-Wert (4,9) und einen relativ hohen C<sub>org</sub>-Gehalt (2,7 %) aus. Auffällig ist weiterhin der recht hohe Gehalt an amorphen pedogenen Aluminiumoxiden (1,27 g kg<sup>-1</sup>).

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<sub>org</sub>-Gehalt (1,2 %) und einen relativ hohen Gehalt an amorphen pedogenen Eisenoxiden (1,93 g kg<sup>-1</sup>) 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.

**Tabelle 4-2: 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> [g kg <sup>-1</sup> ]	Mn <sub>ox</sub> [g kg <sup>-1</sup> ]	Al <sub>ox</sub> [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

<sup>12</sup> NA 1500, Carlo Erba

<sup>13</sup> C<sub>ges</sub> und Bodentextur aus Waida (2012)

<sup>14</sup> Oxalsäure-dihydrat p.A., Merck, Darmstadt (D)

### 4.1.2 Versuchsaufbau

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung sollte neben dem Einfluss verschiedener Bodensubstrate auch der Effekt unterschiedlicher  $\text{CaCO}_3$ -Konzentrationen im Boden und der Effekt einer Applikation von mineralischem Phosphordünger auf die Uran-Aufnahme von Weidelgras untersucht werden. Hierfür wurden folgende Versuchsvariationen etabliert:

Neben einer Kontrollvariante ( $K_0$  - ohne Zugabe von  $\text{CaCO}_3$ ) wurden beiden Böden jeweils 0,1 % ( $K_{0,1}$ ), 0,25 % ( $K_{0,25}$  - nur Sandboden) und 2 %  $\text{CaCO}_3$ <sup>15</sup> ( $K_2$ ) zugegeben. Bei der Auswahl der Konzentrationsstufen wurden die sich nach der  $\text{CaCO}_3$ -Gabe einstellenden pH-Bedingungen der Böden berücksichtigt (siehe Anhang: Tabelle A1), da der pH-Wert maßgeblichen Einfluss auf die Uran-Verfügbarkeit im Boden ausübt. Aufgrund des niedrigen pH-Wertes des Sandbodens fiel die pH-Änderung insgesamt wesentlich stärker aus, weshalb hier mit 0,25 %  $\text{CaCO}_3$  eine zusätzliche Zwischenkonzentration etabliert wurde.

Den jeweiligen  $\text{CaCO}_3$ -Varianten wurde neben einer Kontrollvariante ( $\text{TSP}_0$  - ohne Zugabe von Dünger) jeweils 50 mg P  $\text{kg}^{-1}$  ( $\text{TSP}_{50}$ ) und 150 mg P  $\text{kg}^{-1}$  ( $\text{TSP}_{150}$ ) in Form eines mineralischen Phosphordüngers zugegeben. Als Phosphordünger wurde ein handelsüblicher Triple Superphosphat-Dünger (TSP) verwendet. Der Dünger wurde vorab auf den Königswasserextrahierbaren Uran- und Phosphor-Gehalt (bezogen auf die Trockenmasse) analysiert. Der Phosphor-Gehalt des Düngers ist mit 207 g P  $\text{kg}^{-1}$  sehr hoch, liegt aber in einer vergleichbaren Größenordnung wie andere TSP-Dünger (Waida, 2012). Die Uran-Konzentration des Düngers ist mit 165 mg U  $\text{kg}^{-1}$  ebenfalls vergleichsweise hoch und bewegt sich in dem oberen zu erwartenden Uran-Konzentrationsbereich mineralischer Phosphordünger (Kratz et al., 2008).

Der düngerbürtige Uran-Eintrag liegt somit bei einer Applikationsrate von 50 mg P  $\text{kg}^{-1}$  ( $\text{TSP}_{50}$ ) bei 39,3  $\mu\text{g kg}^{-1}$  und bei einer Düngerate von 150 mg P  $\text{kg}^{-1}$  ( $\text{TSP}_{150}$ ) bei 118,0  $\mu\text{g U kg}^{-1}$ . Insgesamt wurden bei den Gefäßversuchen 21 unterschiedliche Versuchsansätze etabliert. Jede Versuchsvariante wurde in vierfacher Wiederholung angesetzt. Eine Übersicht der Substratvariationen ist in Tabelle 4-3 dargestellt.

**Tabelle 4-3: Übersicht der Versuchsvariationen in den Gefäßversuchen (n=4).**

	$K_0$			$K_{0,1}$			$K_{0,25}$			$K_2$		
	$\text{TSP}_0$	$\text{TSP}_{50}$	$\text{TSP}_{150}$	$\text{TSP}_0$	$\text{TSP}_{50}$	$\text{TSP}_{150}$	$\text{TSP}_0$	$\text{TSP}_{50}$	$\text{TSP}_{150}$	$\text{TSP}_0$	$\text{TSP}_{50}$	$\text{TSP}_{150}$
Sand	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Lehm	x	x	x	x	x	x	-	-	-	x	x	x

<sup>15</sup> Calciumcarbonat p.A., Merck, Darmstadt (D)

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 Phosphordünger und  $\text{CaCO}_3$  zugegeben (Tabelle 4-4). Um eine ausreichende Nährstoffversorgung zu gewährleisten, wurden jeder Versuchsvariation einheitlich  $250 \text{ mg kg}^{-1}$  Kalium als Kaliumchlorid ( $\text{KCl}$ ),  $150 \text{ mg kg}^{-1}$  Stickstoff als Ammoniumnitrat ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) und  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  Magnesium als Magnesiumsulfat ( $\text{MgSO}_4$ ) zugegeben (Tabelle 4-4). 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  $0,01 \text{ M Ca}(\text{NO}_3)_2$ - ( $\text{U}_{\text{CN}}$ ) und Königswasserextrahierbare Uran- und Phosphor-Fraktion ( $\text{U}_{\text{tot}}/\text{P}_{\text{tot}}$  - nur bei 1 aus 4 Wiederholungen) gemessen (siehe Tabelle 4-1).

**Tabelle 4-4: Einwaagen der Zugabestoffe der Gefäßversuche bezogen auf 700g Bodensubstrat.**

	P-Dünger			CaCO <sub>3</sub>				Nährstoffe		
	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  $\sim 960 \text{ cm}^3$  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  $20^\circ\text{C}$  und wurde in der Nacht auf  $16^\circ\text{C}$  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 Beleuchtungsunterschieden 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.

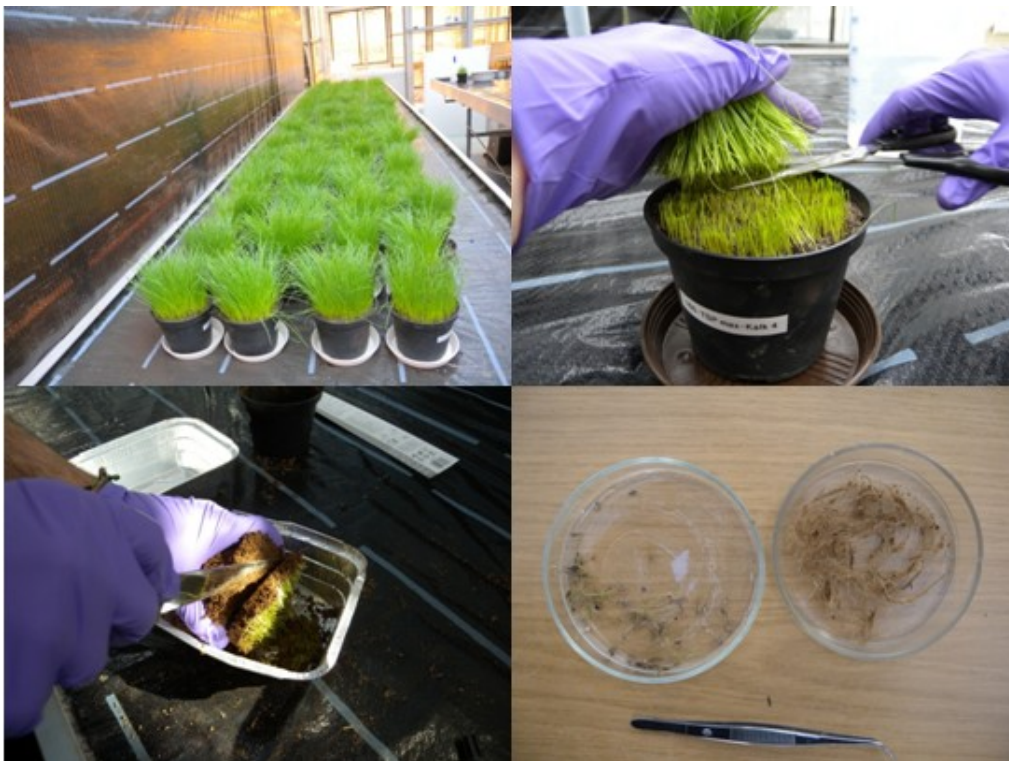


Abbildung 4-1: Anzucht von Weidelgras im Gewächshaus (oben links), Ernte der oberirdischen Pflanzenteile (oben rechts), Verwerfung des Wurzelansatzes (unten links) sowie manuelles Herauspräparieren von anorganischen Verunreinigungen der Wurzeln (unten rechts).

### 4.1.3 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  $\text{HNO}_3$ <sup>16</sup> behandelt und nach einstündiger Reaktionszeit mit 2 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>17</sup> versetzt. Das Gemisch wurde unter Anwendung eines gekoppelten Leistungs- (0 – 600 Watt) und Temperaturprogramms (200 – 600 °C) mikrowel-

<sup>16</sup> Salpetersäure  $\geq 65\%$  p.A., Sigma Aldrich

<sup>17</sup> Hydrogen peroxide solution, TraceSelect Ultra,  $\geq 30\%$ , for trace analysis, Fluka Analytical

lenunterstützt<sup>18</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 Extrakte wurden bis zur Analyse bei Raumtemperatur gelagert.

Die im Rahmen der Arbeit angegebenen Elementgehalte der pflanzlichen Biomasse beziehen sich jeweils auf die Konzentration pro Trockenmasse (z.B. mg kg<sup>-1</sup> TM). Eine Kennzeichnung innerhalb des Textes und der Abbildungen wird nicht vorgenommen (Angabe als mg kg<sup>-1</sup>).

#### 4.1.4 Analytik

Die Extraktionslösungen wurden massenspektrometrisch mittels **Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS<sup>19</sup>)** analysiert<sup>20</sup>. Für die Messungen wurden Kalibrierstandards<sup>21</sup> in den jeweiligen Matrices angesetzt. Von den Proben wurden, den zu erwartenden Lösungskonzentrationen entsprechend, jeweils zwei Verdünnungswiederholungen (Faktor 2 – 100) angesetzt und gemessen. Zur Qualitätssicherung der Messungen wurden gleichzeitig verschiedene mittels Königswasser extrahierte Referenzsubstanzen gemessen (Tabelle 4-5). Die Driftkorrektur der Messungen erfolgte mittels interner Standardlösung<sup>22</sup> über die Elemente Sc<sup>45</sup>, Y<sup>89</sup>, Rh<sup>103</sup> und <sup>193</sup>Ir. Die analytische Bestimmungsgrenze für <sup>238</sup>U lag, je nach Geräteeinstellungen, meist zwischen 2,5 – 10 ng L<sup>-1</sup>. Entsprechend der probenspezifischen Verdünnungsfaktoren, des Aufschlussvolumens und der Probeneinwaagen multiplizierte sich die reale Bestimmungsgrenze auf Werte im Bereich 16,6 – 33,3 µg kg<sup>-1</sup> (Königswasser), 0,63 – 1,25 µg kg<sup>-1</sup> (HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) und 0,10 – 0,25 µg kg<sup>-1</sup> (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Extrakte).

**Tabelle 4-5: Zertifizierte Referenzmaterialien, Extraktionsmethode und Verdünnungsfaktor der ICP-MS-Messungen.**

Extrakt	Referenzmaterial	Methode	Verdünnungsfaktor
0,01 M Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CRM – 7001 CRM – 7003 NSC – DC 73319	Königswasser [DIN ISO 11466]	VF 2 – VF 5
Königswasser	CRM – 7001 CRM – 7003 NSC – DC 73319	Königswasser [DIN ISO 11466]	VF 100
HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mikrowellenunterstützt)	NSC – DC 73350	Mikrowelle (nach Herstellerangabe)	VF 2 – VF 10

<sup>18</sup> MLS 1200 Mega, MLS GmbH Leutkirch

<sup>19</sup> ICP-MS, Agilent 7500ce, Agilent Technologies, Waldbronn (D)

<sup>20</sup> Mikrowelle: Na, Mg, K, Ca, Co, Ni, Zn, Cu, Pb, Cr, Al, Fe, Mn - Königswasser: U, P - Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: U

<sup>21</sup> Uranium oxide analytical standard diluted in 1 % HNO<sub>3</sub>; Co. Ultra Scientific

<sup>22</sup> Multielement-Standardlösung, 4 Elemente (Sc, Y, Rh, Ir) in 1 mol/L Salzsäure; Bernd Kraft GmbH

#### 4.1.5 Statistische Methoden

Die Datenaufbereitung und statistische Auswertung der Ergebnisse erfolgte mittels *Microsoft Office Excel*, *Microsoft Office Access* und *IBM SPSS Statistics 20.0*. 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 Phosphordüngung 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. Dunnett-T3-Tests (Varianzinhomogenität) bei einer 2-seitigen Fragestellung und einem  $p < 0,05$ .

#### 4.1.6 Datenaufbereitung

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 Kontaminationsleveln erzielt wurden. Die Transferfaktoren für Uran wurden in der vorliegenden Arbeit nach Gl. 1 (vgl. 2.5.2) 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. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Migrationsverhalten von Uran in direkten Vergleich 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 SM-Konzentration gebildet. Die resultierenden Elementfaktoren (EF)  $EF_{U/SM}$  berechnen sich nach:

$$EF_{U/SM} = \frac{C_{U - \text{Kompartiment I}}}{C_{SM - \text{Kompartiment I}}} \quad (\text{Gl.15})$$

mit

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

## 4.2 Ergebnisse und Diskussion der Gefäßversuche

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Gefäßversuche zur Uran-Aufnahme von Weidelgras dargestellt und diskutiert. Dabei werden aufeinanderfolgend zunächst die Effekte der Versuchsvariationen auf die Bodeneigenschaften (4.2.1) und auf die Uran-Konzentrationen und -Entzüge der oberirdischen Pflanzenteile und Wurzeln (4.2.2) präsentiert und diskutiert. Anschließend wird der Boden/Pflanze-Transfer von Uran anhand von Transferfaktoren in Relation zum Uran-Angebot im Boden (4.2.3) sowie anhand von Elementfaktoren in Relation zur Aufnahme der Schwermetalle Cadmium, Nickel und Zink (4.2.4) vorgestellt.

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 überwiegend 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 wird innerhalb des Textes hingewiesen. Eine vollständige Darstellung der Mittelwertvergleiche ist als Kreuztabelle im Anhang (Tabelle C1 – C3) angegeben.

Im Rahmen der Arbeit wurden neben Uran weitere Elemente in den oberirdischen Pflanzenteilen und Wurzel bestimmt, die für die nachfolgenden Auswertungen nicht berücksichtigt wurden. Eine Zusammenstellung aller gemessenen Elementgehalte in den Pflanzenteilen (Tabelle D1 – D2) sowie die chemisch-physikalischen Eigenschaften der Versuchsböden (Tabelle D3 – D4) ist im Anhang angegeben.

### 4.2.1 Chemisch-physikalische Bodeneigenschaften

Abbildung 4-2 zeigt die  $U_{\text{tot}}$ - und  $P_{\text{tot}}$ -Konzentrationen der Versuchsböden bei unterschiedlichen TSP-Applikationsraten. Die gemessenen und berechneten mittleren Uran- und Phosphor-Einträge der verschiedenen TSP-Varianten sind in Tabelle 4-6 gegenüber gestellt.

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  $0,35 \text{ g kg}^{-1}$ . Beide Böden weisen deutlich unterschiedliche  $U_{\text{tot}}$ -Konzentrationen auf. Diese sind im Lehm Boden mit  $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$  etwa 4-fach höher als im Sandboden mit  $0,26 \text{ mg kg}^{-1}$ . 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.

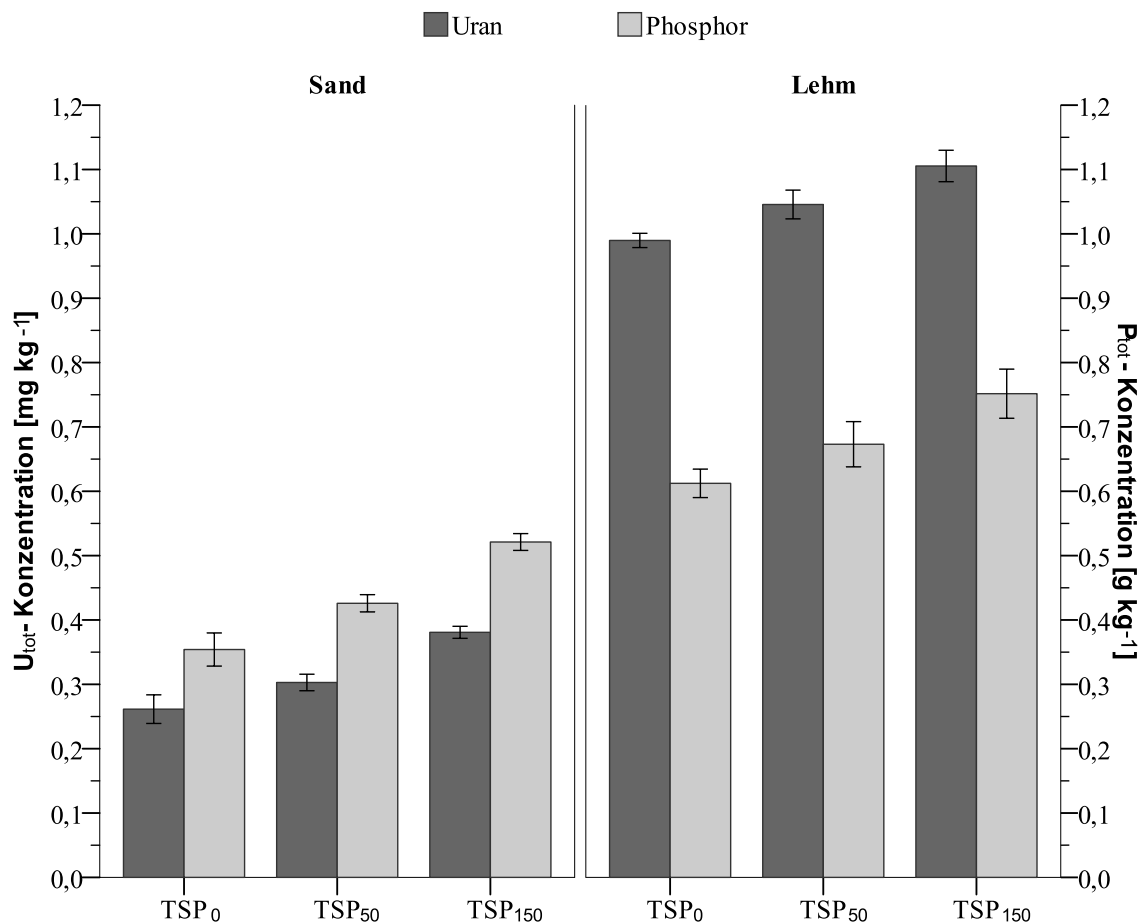


Abbildung 4-2: Mittelwerte (n=4) und Standardabweichungen (Fehlerbalken) der  $U_{\text{tot}}$ - und  $P_{\text{tot}}$ -Konzentrationen beider Bodensubstrate (Sand, Lehm) bei unterschiedlichen TSP-Applikationsraten (TSP<sub>0</sub>, TSP<sub>50</sub>, TSP<sub>150</sub>).

Der mittlere düngerbürtige Uran-Eintrag beträgt im Sandboden  $41,5 \mu\text{g kg}^{-1}$  (TSP<sub>50</sub>) bzw.  $119,4 \mu\text{g kg}^{-1}$  (TSP<sub>150</sub>) und im Lehmboden  $55,8 \mu\text{g kg}^{-1}$  (TSP<sub>50</sub>) bzw.  $115,7 \mu\text{g kg}^{-1}$  (TSP<sub>150</sub>). Die gemessenen Uran-Einträge stimmen überwiegend mit den rechnerisch zu erwartenden Einträgen überein. Lediglich bei der TSP<sub>150</sub>-Variante des Lehmbodens weicht der Uran-Eintrag mit  $\sim 15 \mu\text{g kg}^{-1}$  deutlich von dem berechneten Eintrag ab. Berücksichtigt man bei der Bewertung des Uran-Eintrags die jeweiligen Hintergrundgehalte der Grundsubstrate, zeigt sich im Sandboden bei der TSP<sub>150</sub>-Variante eine 46 %ige Konzentrationserhöhung, während im Lehmboden der Uran-Gehalt lediglich um 12 % ansteigt.

Auch die gemessenen mittleren Phosphor-Einträge der TSP<sub>150</sub>-Varianten weichen mit  $167,1 \text{ mg kg}^{-1}$  bzw.  $139,4 \text{ mg kg}^{-1}$  nur geringfügig von den rechnerisch ermittelten Einträgen ab. Dafür können jeweils bei den TSP<sub>50</sub>-Varianten deutliche Unterschiede festgestellt werden.

Mit  $71,9 \text{ mg P kg}^{-1}$  (Sandboden) und  $60,8 \text{ mg P kg}^{-1}$  (Lehmboden) beträgt die Abweichung der gemessenen von den rechnerisch zu erwartenden Phosphor-Einträge  $22,5 \text{ mg kg}^{-1}$  bzw.  $11,4 \text{ mg kg}^{-1}$ , was einer relativen Abweichung von  $26,2 \%$  bzw.  $14,6 \%$  (CV) entspricht.

**Tabelle 4-6: Gemessene und berechnete mittlere Uran- und Phosphor-Einträge (n=4) der verschiedenen TSP-Varianten mit relativer Standardabweichung (CV).**

		Phosphor			Uran		
		gemessen [mg kg <sup>-1</sup> ]	berechnet [mg kg <sup>-1</sup> ]	CV [%]	gemessen [µg kg <sup>-1</sup> ]	berechnet [µg kg <sup>-1</sup> ]	CV [%]
<b>Sand</b>	TSP <sub>50</sub>	71,9	49,4	26,2	41,5	39,3	3,9
	TSP <sub>150</sub>	167,1	148,2	8,5	119,4	118,0	0,8
<b>Lehm</b>	TSP <sub>50</sub>	60,8	49,4	14,6	55,8	39,3	24,5
	TSP <sub>150</sub>	139,4	148,2	4,3	115,7	118,0	1,4

Abbildung 4-3 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. Durch die Zugabe des CaCO<sub>3</sub> steigen die pH-Werte beider Substrate systematisch an. Dabei werden durch den Ca<sup>2+</sup>-Überschuss austauschbare H<sup>+</sup>-Ionen freigesetzt und diese gemeinsam mit den H<sup>+</sup>-Ionen der Bodenlösung und des austauschbaren Aluminiums sowie dem dissoziierbaren Wasserstoff an schwach sauren organischen und anorganischen Gruppen neutralisiert (Blume et al., 2010). Aufgrund des niedrigeren pH-Milieus ist der Effekt der CaCO<sub>3</sub>-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 auf beiden Substraten leicht versauernd. Innerhalb gleicher CaCO<sub>3</sub>-Konzentrationsstufen sinken sich die pH-Werte um etwa 0,1 – 0,5 pH-Einheiten. 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 CaCO<sub>3</sub>- und TSP-Konzentrationen jeweils individuelle pH-Bedingungen einstellen, die wiederum einen Einfluss auf die Uran-Verfügbarkeit im Boden haben können.

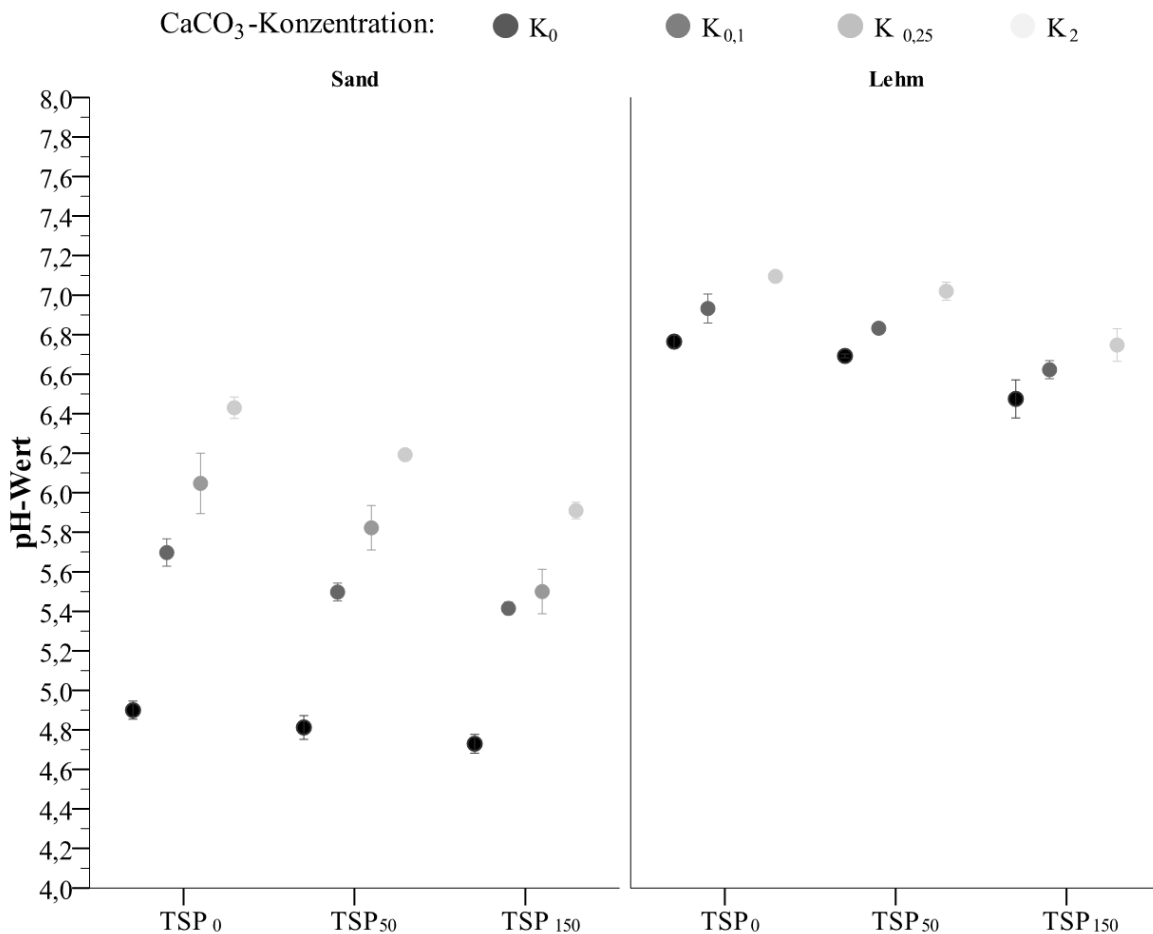


Abbildung 4-3: Mittlere pH-Werte (n=4) und Standardabweichungen der Bodensubstrate (Sand, Lehm) in Abhängigkeit von TSP-Applikation (TSP<sub>0</sub>, TSP<sub>50</sub>, TSP<sub>150</sub>) und CaCO<sub>3</sub>-Konzentration (K<sub>0</sub>, K<sub>0,1</sub>, K<sub>0,25</sub>, K<sub>2</sub>).

Abbildung 4-4 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 (Kapitel 3.2.1). Die Zugabe von CaCO<sub>3</sub> 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. 34-fachen Konzentrationsanstieg entspricht.

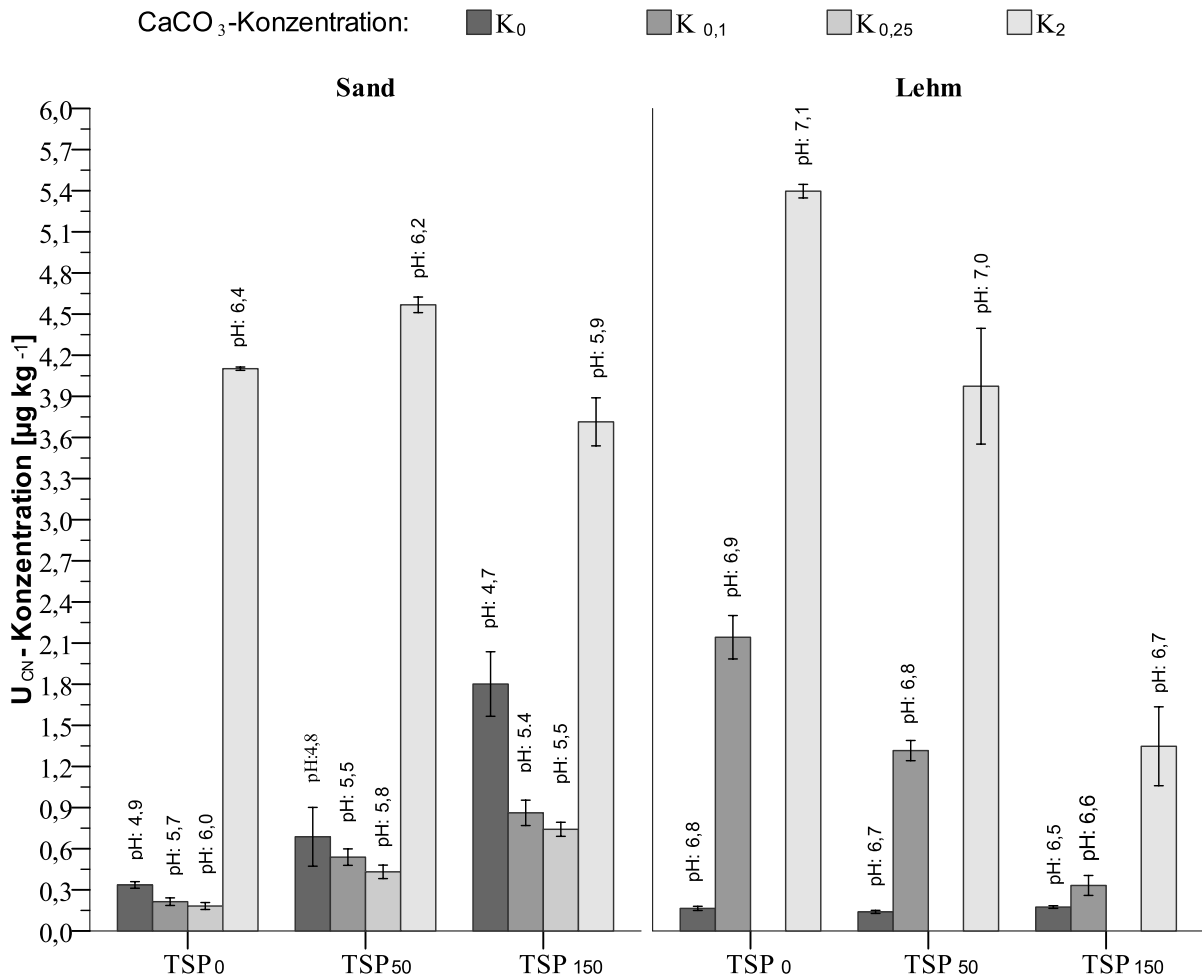


Abbildung 4-4: Mittelwerte (n=4) und Standardabweichungen der U<sub>CN</sub>-Konzentrationen in Abhängigkeit des Substrats (Sand, Lehm), der CaCO<sub>3</sub>-Konzentration (K<sub>0</sub>, K<sub>0,1</sub>, K<sub>0,25</sub>, K<sub>2</sub>) und der TSP-Applikation (TSP<sub>0</sub>, TSP<sub>50</sub>, TSP<sub>150</sub>) und die jeweiligen pH-Werte der Substrate.

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 (Duff & Amrhein, 1996). Zudem werden durch die eingetragenen Ca<sup>2+</sup>-Ionen adsorbierte UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Ionen von den Bodenaustauschern verdrängt und in Lösung gebracht (Schroetter et al., 2005). Mit der CaCO<sub>3</sub>-Gabe geht zudem eine deutliche pH-Änderung einher. Die pH-Bedingungen wiederum bestimmen maßgeblich die Uran-Spezifizierung in der Bodenlösung sowie das Sorptionsvermögen der Bodenaustauscher und beeinflussen so das Uran-Sorptionsgleichgewicht.

Wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, nimmt die Uran-Sorption im Boden generell von sauren zu (annähernd) neutralen pH-Werten zu und sinkt zu basischen pH-Bedingungen wieder ab. Die Abnahme des U<sub>CN</sub>-Gehalts im Sandboden bei niedrigen CaCO<sub>3</sub>-Konzentrationen (K<sub>0,1</sub> und K<sub>0,25</sub>) könnte durch die pH-Anhebung hervorgerufen worden sein. Hierdurch steigt das

Sorptionsvermögen des Bodens leicht an und verringert so die Uran-Lösungskonzentrationen. Bei der  $K_2$ -Variante liegt der pH-Wert des Sandbodens in einem Bereich, in dem die Uran-Sorption sehr variabel ist (vgl. Kapitel 3.2.2.1) und nicht immer ausschließlich durch pH-Änderungen erklärt werden kann. Durch den massiven Überschuss an  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen wird Uran hier scheinbar von den Bodenaustauschern verdrängt und in Lösung gebracht. Ab pH-Werten  $> 6$  kommt es vermehrt zur Bildung von Uranyl-Karbonat-Komplexen, welche die Uran-Löslichkeit erhöhen und einen deutlichen Anstieg der  $U_{\text{CN}}$ -Konzentration verursachen. Beim Lehm Boden ist der pH-Wert bei allen Versuchsvariationen  $> 6$ , sodass sich hier die gut löslichen Uranyl-Karbonat-Komplexe bereits bei der geringen  $\text{CaCO}_3$ -Gabe bilden können und die  $U_{\text{CN}}$ -Konzentration stark ansteigt.

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 nach Kapitel 3.2.4.2 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 Phosphor erheblichen Einfluss auf die Verfügbarkeit/Sorption von Uran nehmen kann. Hohe Phosphor-Konzentrationen können eine Ausfällung schwerlöslicher Uranyl-Phosphate verursachen oder die Adsorption von Uran, unter Bildung ternärer Oberflächenkomplexe bei einer Beteiligung von  $\text{UO}_2^{2+}$  und  $\text{PO}_4^{3-}$ , herabsetzen und so die Lösungskonzentration minimieren (Ebbs et al., 1998; Payne et al., 1998; Giammar, 2001; Schroetter et al., 2005). 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. Rufyikiri 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 Phosphor-Konzentrationen

im Boden feststellen. Die Autoren schlossen meist auf die Ausfällung von Uran-Phosphat-Komplexen bzw. eine verminderte Uran-Sorption.

Offensichtlich hat die Erhöhung der Phosphor-Konzentration infolge der TSP-Düngung nur im sandigen Substrat einen Einfluss auf die  $U_{CN}$ -Konzentrationen. Grundsätzlich sind die  $P_{tot}$ -Gehalte des Lehmbodens deutlich höher die des Sandbodens. Hierdurch könnten die Phosphat-Konzentrationen in der Bodenlösung des lehmigen Substrats ebenfalls höher liegen und die Ausfällung von Uranyl-Phosphat-Komplexen begünstigen, während im sandigen Substrat die Phosphor-Lösungsgehalte für eine Ausfällung zu niedrig sein könnten. Zudem ist der düngerbürtige Uran-Eintrag im Sandboden mit bis zu 46% deutlich höher als im Lehmboden. Bei gleichzeitig geringerem Uran-Sorptionsvermögen könnte hierdurch die Erhöhung der  $U_{CN}$ -Konzentration im Sandboden verursacht worden sein, während der vergleichsweise geringe Uran-Eintrag im Lehmboden „abgepuffert“ werden konnte.

#### **4.2.2 Uran-Aufnahme durch Weidelgras**

Im folgenden Kapitel werden zunächst die Ergebnisse der Pflanzenbiomasseerträge (4.2.2.1) sowie die Uran-Konzentrationen (4.2.2.2) und -Entzüge (4.2.2.3) jeweils der oberirdischen Pflanzenteile (Schnitt 1 und Schnitt 2) und Pflanzenwurzeln getrennt präsentiert. In Abschnitt 4.2.2.4 erfolgt eine ganzheitliche Diskussion der Effekte aller Versuchsvariationen auf die Uran-Aufnahme durch Weidelgras.

##### **4.2.2.1 Biomasseertrag**

Abbildung 4-5 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 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 des zweiten Schnitts 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 Lehmboden wesentlich geringer ist als auf dem sandigen Substrat. Die Zugabe von  $CaCO_3$  bzw. TSP-Dünger verursacht auf beiden Substraten keine systematischen Änderungen 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 handelt und ob diese im 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.

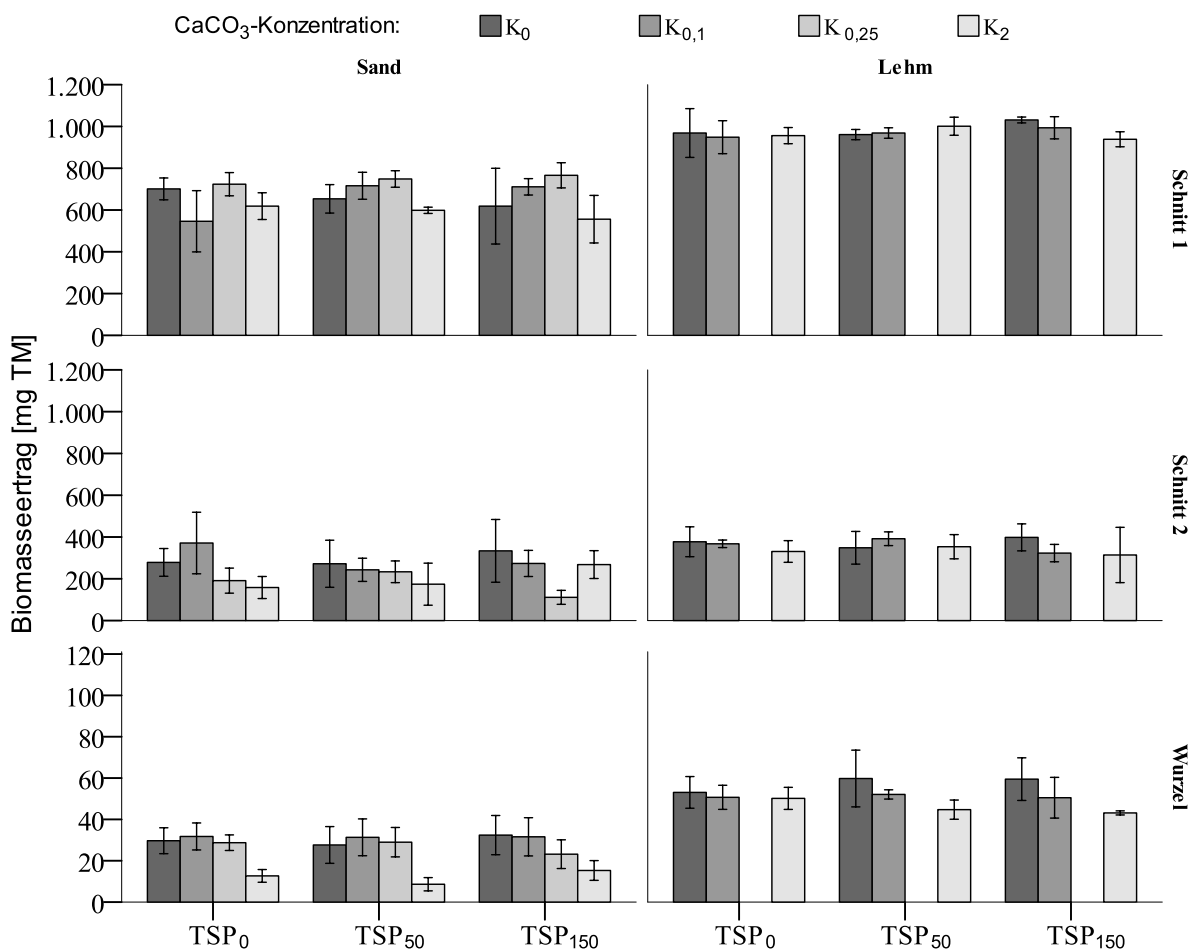


Abbildung 4-5: Trockenmasseertrag der oberirdischen Pflanzenteile (Schnitt 1 und Schnitt 2) und der Pflanzenwurzeln. Dargestellt sind Mittelwert (n=4) und Standardabweichung in Abhängigkeit von Bodensubstrat (Sand, Lehm), CaCO<sub>3</sub>-Konzentration (K<sub>0</sub>, K<sub>0,1</sub>, K<sub>0,25</sub>, K<sub>2</sub>) und TSP-Applikation (TSP<sub>0</sub>, TSP<sub>50</sub>, TSP<sub>150</sub>).

### 4.2.2.2 Uran-Konzentrationen der Biomasse

Abbildung 4-6 zeigt die mittleren Uran-Konzentrationen der oberirdischen Pflanzenteile (Schnitt 1 und Schnitt 2) in Abhängigkeit des Bodensubstrats, der TSP-Applikationsrate und der CaCO<sub>3</sub>-Konzentration. Generell konnten in den oberirdischen Pflanzenteilen mittlere Uran-Gehalte zwischen 0,76 – 19,5 µg kg<sup>-1</sup> im ersten Schnitt und zwischen 1,66 – 12,3 µg kg<sup>-1</sup> 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 µg kg<sup>-1</sup> bzw. 3,9 / 4,2 µg kg<sup>-1</sup>) und sehr hohen (10,7 / 16,3 µg kg<sup>-1</sup> bzw. 29,7 / 40,0 µg kg<sup>-1</sup>) 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 die Standardabweichung meist im Bereich < 1,5 – 5 liegt.

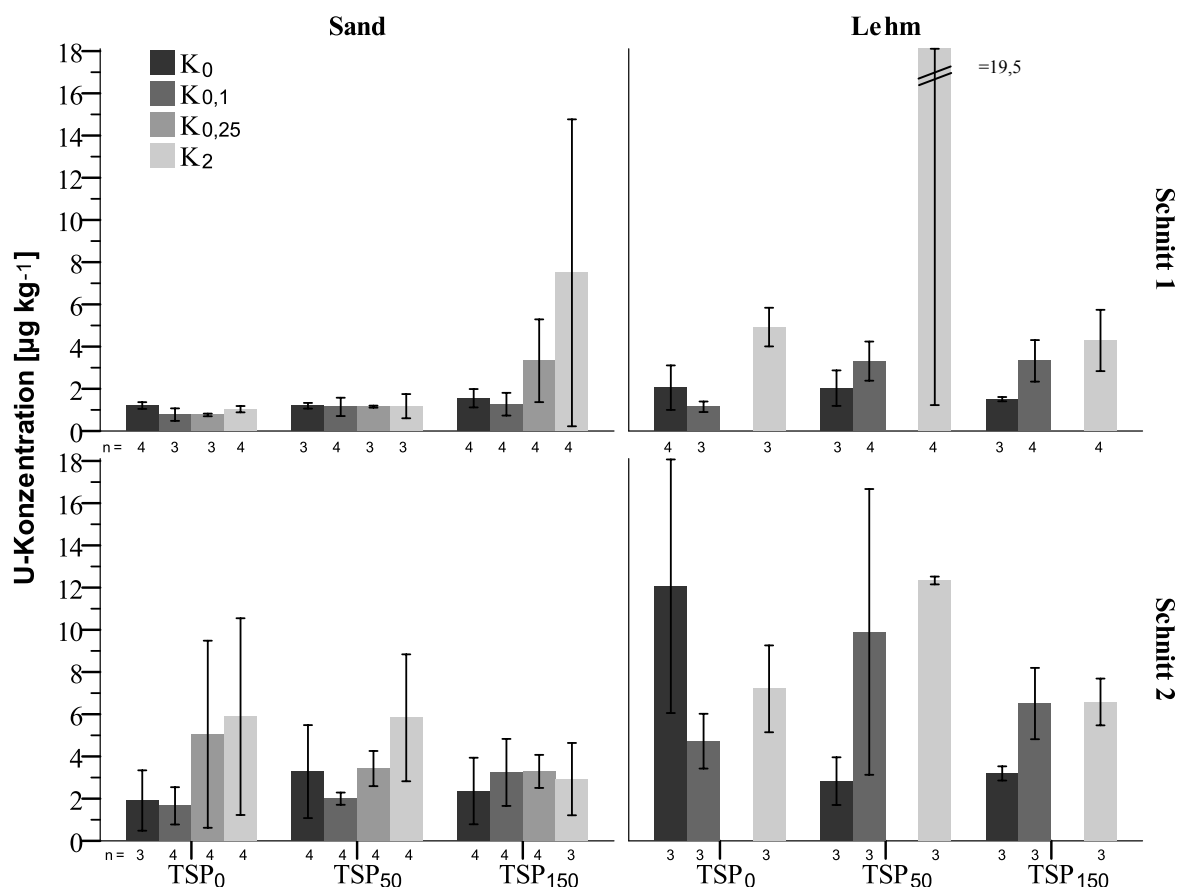


Abbildung 4-6: Mittlere Uran-Konzentrationen und Standardabweichungen der oberirdischen Pflanzenteile (Schnitt 1 und Schnitt 2) in Abhängigkeit von Bodensubstrat (Sand, Lehm), TSP-Dünger-Applikation (TSP<sub>0</sub>, TSP<sub>50</sub>, TSP<sub>150</sub>) und CaCO<sub>3</sub>-Konzentration (K<sub>0</sub>, K<sub>0,1</sub>, K<sub>0,25</sub>, K<sub>2</sub>).

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 im ersten als auch im zweiten Schnitt auf dem Lehmboden 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 µg kg<sup>-1</sup> 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 Wiederholungsvarianzen 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 erreichen. Obwohl hier systematische Effekte der Versuchsvariation generell nicht ausgeschlossen werden können, scheinen die hohen Werte vermutlich eher durch individuelle Bedingungen verursacht worden zu sein (z.B. Inhomogenität im Boden, pflanzenphysiologische Aspekte). 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 CaCO<sub>3</sub> verursacht auf dem Lehmboden, 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 Lehmboden die CaCO<sub>3</sub>-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 TSP<sub>0</sub>-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 (Bodensubstrat,  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration im Boden und TSP-Applikationsrate) verursachen, mit wenigen Ausnahmen, keine signifikanten Effekte.

Abbildung 4-7 zeigt die mittleren Uran-Konzentrationen der Pflanzenwurzeln in Abhängigkeit des Bodensubstrats, der TSP-Applikationsrate und der  $\text{CaCO}_3$ -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  $284 \mu\text{g kg}^{-1}$  (Sandboden) bzw.  $589 \mu\text{g kg}^{-1}$  (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 Uran-Konzentrationen beider Substrate signifikante Mittelwertunterschiede (vgl. Anhang C1).

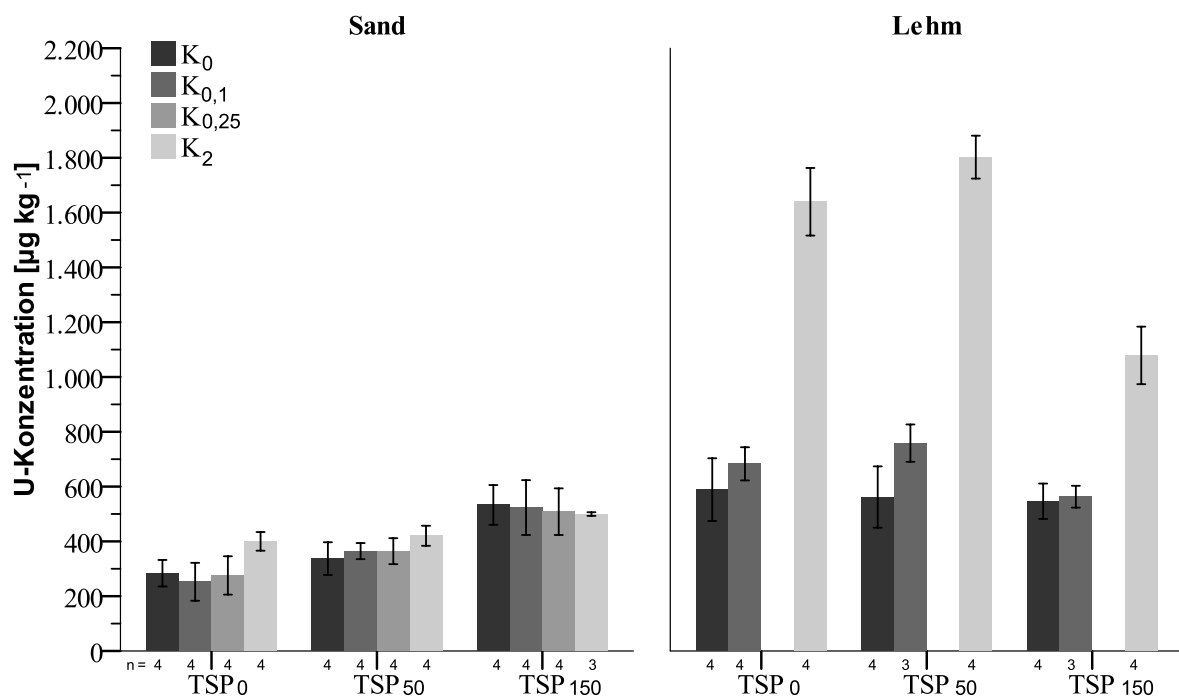


Abbildung 4-7: Mittlere Uran-Konzentrationen und Standardabweichungen der Pflanzenwurzeln in Abhängigkeit von Bodensubstrat (Sand, Lehm), TSP-Dünger Applikation (TSP<sub>0</sub>, TSP<sub>50</sub>, TSP<sub>150</sub>) und  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration (K<sub>0</sub>, K<sub>0,1</sub>, K<sub>0,25</sub>, K<sub>2</sub>).

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<sub>2</sub>-Variante) 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 Lehm Boden meist keine Effekte der TSP-Gabe zu erkennen. Lediglich bei der TSP<sub>150</sub>-Variante ist eine signifikant niedrigere Uran-Konzentration festzustellen. Dagegen hat die CaCO<sub>3</sub>-Gabe wiederum nur sehr geringe bis keine Effekte auf dem Sandboden, erhöht aber sehr deutlich die Uran-Konzentrationen auf dem Lehm Boden. Während hier bei den K<sub>0,1</sub>-Varianten nur ein sehr geringer bis kein Effekt auszumachen ist, liegt die Konzentrationserhöhung bei den K<sub>2</sub>-Varianten im Bereich Faktor 2 – 3 und ist bei allen Düngevarianten signifikant.

Um die Konzentrationsunterschiede zwischen Wurzel und oberirdischen Pflanzenteile nochmals zu veranschaulichen, wurde in Tabelle 4-7 zusammenfassend das Konzentrationsverhältnis (U<sub>W/S</sub>) zwischen beiden Pflanzenteilen dargestellt. Im ersten Schnitt liegt das U<sub>W/S</sub>-Verhältnis zwischen 46 und 786 bei einem Mittelwert von 330 und 10%- bzw. 90%-Perzentilen von 169 bzw. 515. Aufgrund der niedrigeren Uran-Konzentrationen verengt sich das mittlere Konzentrationsverhältnis im zweiten Schnitt auf 164 bei 10%- bzw. 90%-Perzentilen von 63 bzw. 279. Für beide Schnitte ergibt sich ein mittleres U<sub>W/S</sub>-Verhältnis von 247.

**Tabelle 4-7: Mittelwert, 10%- und 90%-Perzentile sowie Minimum und Maximum des Verhältnisses der Uran-Konzentration in den Wurzeln und in den oberirdischen Pflanzenteilen (U<sub>W/S</sub>) jeweils getrennt für den 1. und 2. Schnitt sowie für beide Schnitte.**

	U <sub>W/S</sub> -Verhältnis		
	1. Schnitt	2. Schnitt	1. & 2. Schnitt
Mittelwert	330	164	247
10%-Perzentil	169	63	72
90 %-Perzentil	515	279	443
Min	46	30	30
Max	786	576	786

#### 4.2.2.3 Uran-Entzüge 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 4-8 zeigt die mittleren Uran-Entzüge der oberirdischen Pflanzenteile (*Schnitt 1* und *Schnitt 2*) in Abhängigkeit des Bodensubstrats, der TSP-Applikationsrate und der CaCO<sub>3</sub>-Konzentration. Die mittleren Uran-Entzüge liegen 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<sub>0,25</sub> – TSP<sub>150</sub>* und *Schnitt 1 – Sand – K<sub>2</sub> – TSP<sub>150</sub>* leicht höhere Uran-Entzüge auf, die jedoch aufgrund der sehr hohen Standardabweichungen der Stichproben nicht auf signifikante Effekte der Versuchsvariationen hindeuten.

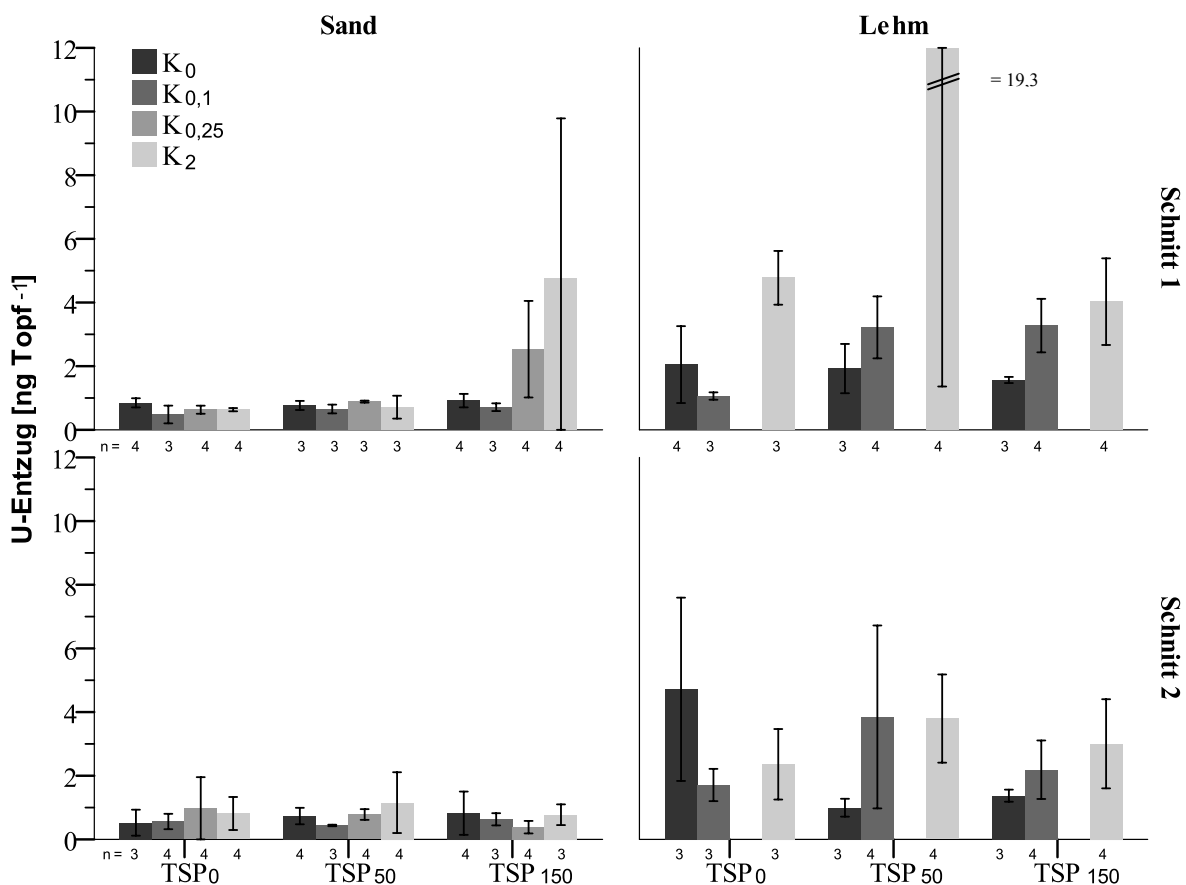


Abbildung 4-8: Mittlere Uran-Entzüge und Standardabweichungen der oberirdischen Pflanzenteile (*Schnitt 1* und *Schnitt 2*) in Abhängigkeit von Bodensubstrat (Sand, Lehm), TSP-Dünger Applikation (TSP<sub>0</sub>, TSP<sub>50</sub>, TSP<sub>150</sub>) und CaCO<sub>3</sub>-Konzentration (K<sub>0</sub>, K<sub>0,1</sub>, K<sub>0,25</sub>, K<sub>2</sub>).

Die Uran-Entzüge auf dem Lehm Boden sind tendenziell höher als auf dem Sandboden und liegen in einem Wertebereich von etwa 1,0 – 4,0 ng Topf<sup>-1</sup>. Auch bei den Entzügen fallen die Variante *Schnitt 1 – Sand – TSP<sub>150</sub> – K<sub>2</sub>* und *Schnitt 1 – Lehm – TSP<sub>50</sub> – K<sub>2</sub>* mit einer sehr hohen Streuung der Messwerte auf. Die mittleren Uran-Entzüge sind mit 19,3 ng Topf<sup>-1</sup> bzw. 4,7 ng Topf<sup>-1</sup> 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 überwiegend in einer Größenordnung liegen. Da die Versuchsva-riationen keine systematischen Effekte auf die Biomasseerträge ausgeübt haben, ergeben sich die gleichen Zusammenhänge wie bei den Pflanzenkonzentrationen: Die Uran-Entzüge sind auf dem Lehm Boden tendenziell höher als auf dem Sandboden. Die Zugabe von TSP-Dünger übt keine signifikanten Effekte auf die Uran-Entzüge aus. Dafür ist eine leichte Zunahme der Uran-Entzüge nach  $\text{CaCO}_3$ -Gabe zu erkennen, die jedoch statistisch nicht signifikant ausfällt.

Abbildung 4-9 zeigt die mittleren Uran-Entzüge der Pflanzenwurzeln in Abhängigkeit des Bodensubstrats, der TSP-Applikationsrate und der  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration. Die Uran-Entzüge der Pflanzenwurzel liegen deutlich höher als die Entzüge der oberirdischen Pflanzenteile. Mit Ausnahme der Varianten  $K_0 - \text{TSP}_{50}$ ,  $K_0 - \text{TSP}_{150}$  und  $K_{0,1} - \text{TSP}_{150}$  bestehen zwischen den Uran-Entzügen der beiden Substrate signifikante Mittelwertunterschiede (vgl. Anhang C1).

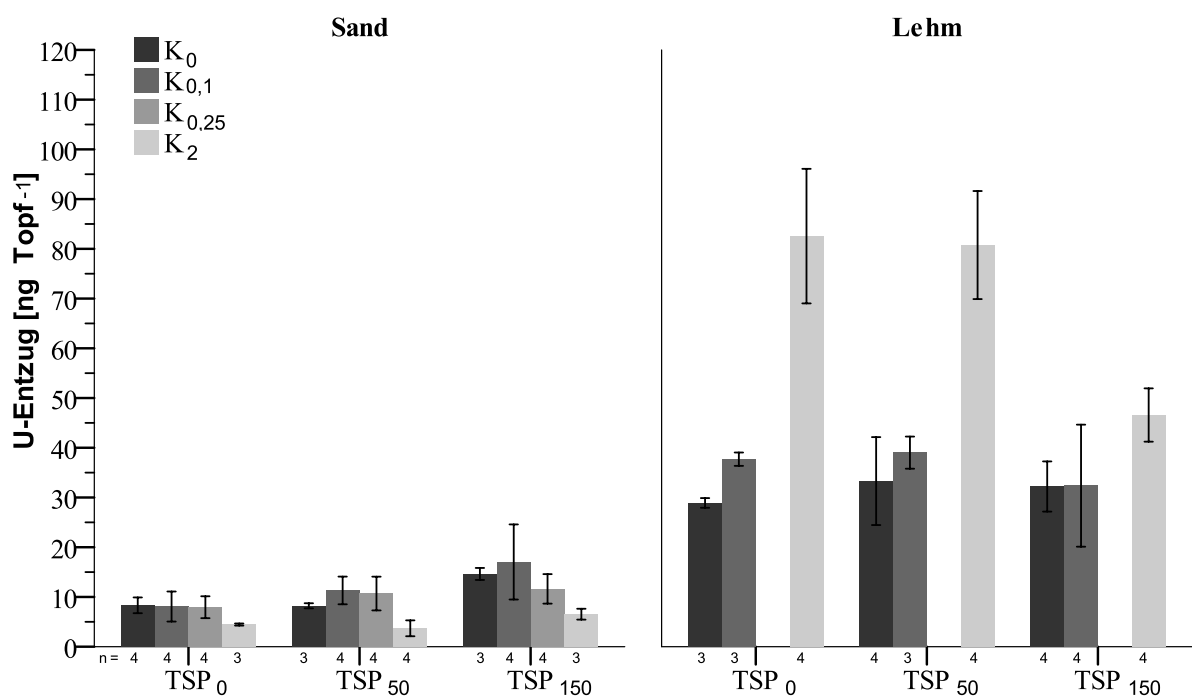


Abbildung 4-9: Mittlere Uran-Entzüge und Standardabweichungen der Pflanzenwurzeln in Abhängigkeit von Bodensubstrat (Sand, Lehm), TSP-Dünger Applikation (TSP<sub>0</sub>, TSP<sub>50</sub>, TSP<sub>150</sub>) und  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration (K<sub>0</sub>, K<sub>0,1</sub>, K<sub>0,25</sub>, K<sub>2</sub>).

Auf dem Sandboden beträgt der mittlere Uran-Entzug (mit Ausnahme der  $K_2$ -Variante) je nach Versuchsvariante zwischen 7,9 – 17,0 ng Topf<sup>-1</sup>. Die Uran-Entzüge aller  $K_2$ -Varianten auf dem Sandboden liegen im Vergleich zu den übrigen Varianten deutlich niedriger. Ursache ist die geringere Wurzelmassebildung der  $K_2$ -Varianten (vgl. Kapitel 4.2.2.1), wodurch die mittlere Uran-Fracht in die Wurzel auf 3,7 – 6,5 ng Topf<sup>-1</sup> abgenommen hat.

Auf dem Lehmboden liegen die mittleren Uran-Entzüge aller  $K_0$ - und  $K_{0,1}$ -Varianten in einem Wertebereich von 28,9 – 39,0 ng Topf<sup>-1</sup>. Zwischen *Lehm – TSP<sub>0</sub> – K<sub>0</sub>* und *Lehm – TSP<sub>0</sub> – K<sub>0,1</sub>* besteht hier ein signifikanter Unterschied. Die Uran-Entzüge nehmen bei allen  $K_2$ -Varianten deutlich zu (46,6 – 82,6 ng Topf<sup>-1</sup>), wobei nur bei der  $TSP_{50}$ -Variante signifikante Unterschiede auszumachen sind. Bei der  $TSP_0$ - und  $TSP_{50}$ -Variante nimmt der Uran-Entzug um das 2,9- bzw. 2,4-fache zu. Die Zunahme bei der  $TSP_{150}$ -Variante beträgt nur das 1,4-fache

#### 4.2.2.4 Diskussion der Versuchsvariationen auf die Uran-Aufnahme

Im Folgenden werden zunächst allgemein die Ergebnisse der Uran-Aufnahme durch Weidelgras diskutiert. Anschließend erfolgt eine detaillierte Diskussion der Effekte der CaCO<sub>3</sub>- 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 (pH,  $U_{\text{tot}}$ ,  $U_{\text{CN}}$ ).

Es konnte gezeigt werden, dass Uran von den Pflanzenwurzeln aufgenommen und von dort in die oberirdischen Pflanzenteile transloziert 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 ( $U_{\text{W/S}}$ ) lag meist zwischen 72 und 443 (10 %- und 90 %-Perzentile), bei einem Mittelwert von 247. 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. Allerdings variieren die  $U_{\text{W/S}}$ -Werte in der Fachliteratur erheblich. Während Shahandeh & Hossner (2002b) für 22 Pflanzenspezies (u.a. Weidelgras)  $U_{\text{W/S}}$ -Werte zwischen 30-50 angeben, bestimmten Rufyikiri et al. (2006) ein W/S-Verhältnis für Uran in Erdklee (*T. subterraneum* L. cv Mount Barker) und Gerste (*H. vulgare* L. cv Barke) von 14 – 56 bzw. 82 – 2209. Die  $U_{\text{W/S}}$ -Werte für Weidelgras schwanken zwischen 4,5 (Chen et al., 2005) über ca. 30 (Rufyikiri et al., 2006) bis zu 827 (Duquène et al., 2006). Es wird ersichtlich, dass die  $U_{\text{W/S}}$ -Werte in der Fachliteratur um 1 – 2 Größenordnungen sowohl zwischen verschiedenen Pflanzenspezies als auch direkt für Weidelgras unterscheiden. Die Gründe für die große Variabilität sind wahrscheinlich u.a. auf die sehr unterschiedlichen Versuchsbedingungen zurückzuführen (vor allem bezüglich des Uran-Kontaminationslevels der Versuchsböden), wodurch die Uran-Aufnahmedynamik im Einzelnen beeinflusst wurde.

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 den Literaturangaben. Die große Variabilität der  $U_{w/s}$ -Verhältnisse in der Fachliteratur ist auch in den vorliegenden Ergebnissen zu erkennen.

### **Effekte der Phosphor-Düngung auf die Uran-Aufnahme**

Ebbs et al. (1998) konnten in Hydrokultur-Versuchen zeigen, dass eine Zugabe von 100  $\mu\text{M}$  Phosphor 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 ehemaligem Uran-Bergbau-Haldematerial sinkende 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 die Bildung von Uran-Phosphat-Komplexen (Ebbs et al., 1998; Schroetter et al., 2005) zurück.

Eine verminderte Uran-Aufnahme infolge der 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 Phosphordüngers 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 Phosphordünger 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 Phosphordüngers 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. Kapitel 4.2.1). 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 der $\text{CaCO}_3$ -Zugabe 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. Kapitel 4.2.1). 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 4-10 (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 Lehm Bodens 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 4-10 (A) untergliedert die Datenmatrix in Untergruppen gleicher  $\text{CaCO}_3$ -Konzentrationen, sodass der TSP-Effekt innerhalb der Gruppen ersichtlich wird. 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 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>* kontinuierlich ab. Ab einem pH-Wert von pH 6,5 sinkt die Uran-Konzentration tendenziell innerhalb der TSP-Gruppen mit fallendem pH-Wert (zunehmenden TSP-Konzentration), wobei wiederum der negative Trend mit steigendem pH-Wert (steigende  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration) zunimmt.

Abbildung 4-10 (B) untergliedert die Datenmatrix in Untergruppen gleicher TSP-Konzentrationen und verdeutlicht den Effekt der  $\text{CaCO}_3$ -Zugabe. Bei Variante *Sand-TSP<sub>150</sub>* liegen die Uran-Konzentrationen im pH-Bereich 4,7 – 6,0 konstant bei etwa  $520 \mu\text{g kg}^{-1}$ . 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 6,2 bzw. 6,4) eine leichte Zunahme der Uran-Konzentrationen zu beobachten ist. Die Konzentrationszunahme mit steigendem pH-Wert (steigende  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration) ist anschließend bei allen Lehm-boden-Varianten ab pH 6,7 – 7,0 deutlich ausgeprägt.

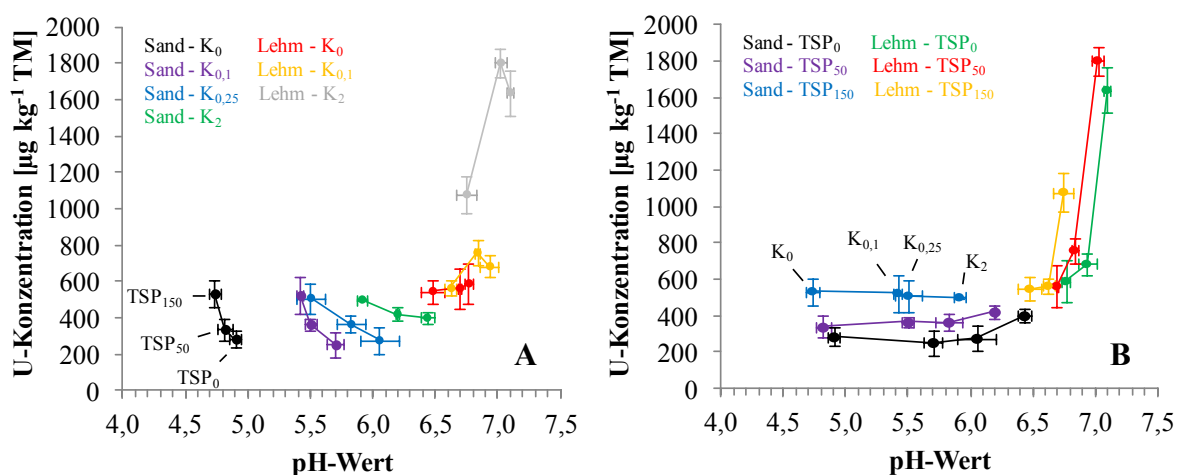


Abbildung 4-10: Zusammenhang zwischen pH-Wert im Boden und Uran-Konzentration der Wurzeln untergliedert in Gruppen gleicher  $\text{CaCO}_3$ -Konzentrationen (A) und TSP-Konzentrationen (B).

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.

### **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 -Lösungskonzentration feststellen. Dieser Zusammenhang wurde allerdings bei späteren Versuchen von Vandenhove et al. (2007a) 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<sub>50</sub>) bzw. 46 % (TSP<sub>150</sub>) wesentlich höher als im Lehm Boden mit nur 5,6 % (TSP<sub>50</sub>) bzw. 11,7 % (TSP<sub>150</sub>). 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  $U_{CN}$ -Gehalt und der Uran-Konzentration in der Pflanze konnte kein einheitlicher Zusammenhang hergeleitet werden. Bei beiden Substraten konnte in vitro eine starke Mobilisierung des  $U_{CN}$ -Gehalts mit zunehmender  $CaCO_3$ -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 4-11 zeigt den Zusammenhang zwischen den Uran-Gehalten der Wurzeln und den  $U_{CN}$ -Gehalten des Lehm- (A) und Sandbodens (B).

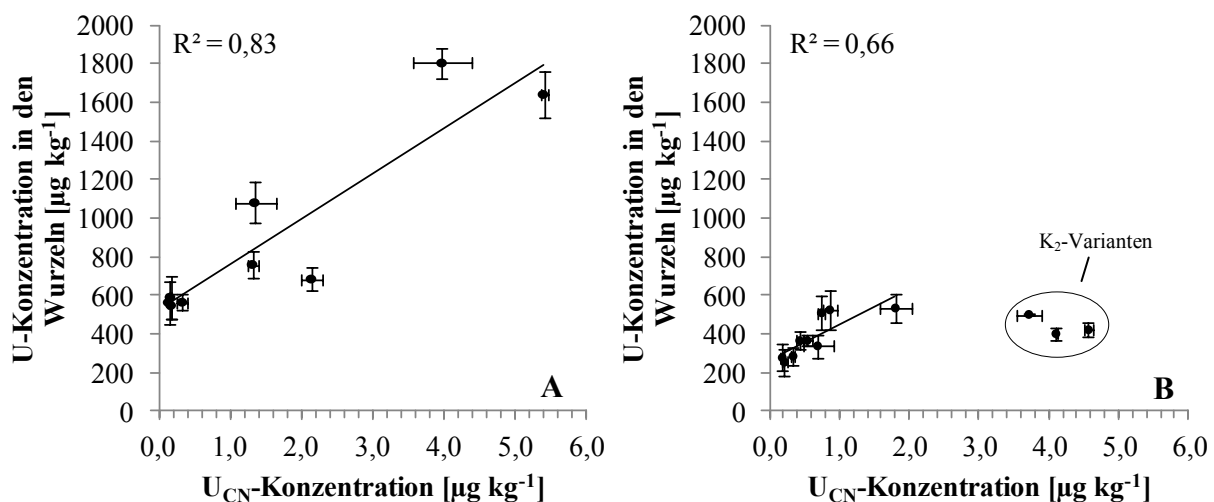


Abbildung 4-11: Zusammenhang zwischen Uran-Konzentration in den Pflanzenwurzeln und der  $U_{CN}$ -Konzentration für den Lehm- (A) und Sandboden (B). Regression des Sandbodens bezieht die  $K_2$ -Variante nicht mit ein.

Auf dem Lehm Boden korreliert die Uran-Aufnahme recht gut mit der  $U_{CN}$ -Konzentration, sodass mit steigenden  $U_{CN}$ -Konzentrationen auch die Uran-Gehalte der Wurzeln zunehmen. Auf dem Sandboden korreliert die durch die TSP-Gabe verursachte  $U_{CN}$ -Konzentrationserhöhung der Varianten  $K_0$ ,  $K_{0,1}$  und  $K_{0,25}$  ebenfalls recht gut mit einer höheren Wurzelaufnahme (wie bei den  $U_{tot}$ -Gehalten). Allerdings spiegelt sich hier die massive Uran-Mobilisierung der  $K_2$ -Variante im  $U_{CN}$ -Extrakte nicht in der Uran-Aufnahme der Wurzeln wider.

Wie in 4.2.2.1 beschrieben, wurden bei allen  $K_2$ -Varianten des Sandbodens weiße, kristalline Ausfällungsprodukte an den Wurzeloberflächen gefunden. Jones et al. (1995) berichten von kristallinen Ausfällungen in den Spitzen von Pflanzenwurzeln, die als Autunit  $[(Ca(UO_2PO_4)_2 \cdot H_2O)]$  identifiziert wurden. Unter Umständen ist es bei den  $K_2$ -Varianten des Sandbodens, aufgrund der hohen Kalziumkonzentrationen im Boden, zu Ausfällungen an den Wurzeloberflächen gekommen, welche die Uran-Verfügbarkeit im unmittelbaren Wurzelraum

verringert haben. Es ist allerdings unklar, warum die Ausfällungen ausschließlich im sandigen Substrat auftraten.

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  $U_{CN}$ -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  $Ca(NO_3)_2$ -Lösung nicht den pflanzenverfügbaren-Pool im Boden erfasst und die Extraktionsmethode nicht für eine Ableitung der Uran-Aufnahme geeignet ist.

### **4.2.3 Transfer Boden – Pflanze**

Es konnten auf beiden Böden generell leicht unterschiedliche Uran-Konzentrationen und -Entzüge nachgewiesen werden. Die chemisch-physikalischen Bodeneigenschaften sowie die Uran-Konzentrationen des Substrats bestimmen maßgeblich die Bioverfügbarkeit von Uran. Verschiedene Autoren konnten bereits zeigen, dass die Uran-Aufnahme generell von den Substrateigenschaften beeinflusst wird (z.B. Sheppard et al., 1989; Duquène et al., 2006; Vandenhove et al., 2007a). Ein direkter Vergleich von Pflanzenkonzentrationen oder -entzügen, die auf sehr unterschiedlichen Böden kultiviert wurden, ist jedoch nur eingeschränkt möglich, da die Größenordnung der Uran-Aufnahme entscheidend von dem Uran-Kontaminationslevel des Bodens abhängt (Schroetter et al., 2005). Viele Studien untersuchten den Boden/Pflanze-Transfer auf stark kontaminierten Böden ehemaliger Uran-Bergbaugebiete oder -halden bzw. simulierten durch Uran-Zugabe einen entsprechenden Konzentrationsbereich. Dort werden Uran-Konzentrationen in einer Größenordnung von  $20 \text{ mg kg}^{-1}$  und mehr erreicht und übersteigen die natürlichen Uran-Konzentrationen um ein Vielfaches. Anhand von Boden/Pflanze-Transferfaktoren (TF) kann das Migrationsverhalten von Schadstoffen vom Boden in die Pflanzen unter Berücksichtigung des Schadstoffangebots im Boden quantifiziert werden. Anhand der Normierung lässt sich der Schadstofftransport verschiedener Pflanzentypen unter variierenden Umweltbedingungen (z.B. Uran-Angebot) miteinander vergleichen.

Tabelle 4-8 zeigt die Transferfaktoren der oberirdischen Pflanzenteile und Wurzeln für Uran in Abhängigkeit des Bodensubstrats, der  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration und der TSP-Applikationsrate. Die Transferfaktoren der oberirdischen Pflanzenteile sind mit Werten von  $3,2 \cdot 10^{-3}$  –  $3,3 \cdot 10^{-2}$  um 2 – 3 Größenordnungen niedriger als die Transferfaktoren der Wurzeln mit Werten zwischen 0,87 – 1,43 (Sandboden) bzw. 0,61 – 1,81 (Lehmboden). Die Transferfaktoren der vorliegenden Arbeit liegen insgesamt in einem vergleichbaren Wertebereich zu Literaturdaten. Dort werden für Weidelgras Uran-Transferfaktoren für die oberirdischen Pflanzenteile in einer Größenordnung von  $3,1 \cdot 10^{-4}$  –  $7,0 \cdot 10^{-2}$  und für Wurzeln zwischen 1,1 – 1,4 angegebenen (Chen et al., 2005; Duquène et al., 2006; Vandenhove et al., 2007a).

**Tabelle 4-8: Boden-Pflanze Transferfaktoren (TF) in Abhängigkeit von Bodensubstrat,  $\text{CaCO}_3$ -Konzentration und TSP-Düngung für die oberirdischen Pflanzenteile (Schnitt 1 und Schnitt 2) und die Pflanzenwurzeln.**

$\text{CaCO}_3$	P-Dünger	Schnitt 1		Schnitt 2		Wurzel	
		Sand	Lehm	Sand	Lehm	Sand	Lehm
$\mathbf{K_0}$	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
$\mathbf{K_{0,1}}$	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
$\mathbf{K_{0,25}}$	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	-
$\mathbf{K_2}$	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

Zwischen den Transferfaktoren der oberirdischen Pflanzenteile können im Vergleich beider Substrate keine einheitlichen Unterschiede festgestellt werden. Die Wurzel-Transferfaktoren des Lehmbodens sind, mit Ausnahme der  $K_2$ -Variante (aufgrund der erhöhten Uran-Verfügbarkeit nach  $\text{CaCO}_3$ -Gabe) etwa halb so groß wie die des Sandbodens. Es muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass die angegebenen Transferfaktoren jeweils nur für eine Pflanze ermittelt werden konnten, da der  $U_{\text{tot}}$ -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.

Bereits bei der Darstellung der Pflanzengehalte bzw. -entzüge konnte gezeigt werden, dass die Uran-Aufnahme der oberirdischen Pflanzenteile deutlich geringer ist als die der Pflanzenwurzel. Dieses Ergebnis soll an dieser Stelle nicht nochmals diskutiert 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  $K_2$ -Variante). Es werden zwar im Vergleich zu dem 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 im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Böden feststellen. Aufgrund des deutlich niedrigeren pH-Wertes ist die Uran-Verfügbarkeit im Sandboden höher einzuschätzen als im Lehm Boden. Auch die  $K_F$ -Werte beider Substrate deuten mit Werten von 2,7 (Sandboden) bzw. 3,1 (Lehm Boden) eine höhere Uran-Verfügbarkeit im Sandbodens an.

Es wird in der Fachliteratur allerdings diskutiert, ob standortspezifische Transferfaktoren unabhängig von dem jeweiligen Kontaminationslevel im Boden sind und Transferfaktoren somit auf verschiedene Standorte übertragbar sind. Sheppard et al. (1989) berichten von steigenden Uran-Transferfaktoren bei zunehmender Uran-Konzentration im Boden. Demnach sind Transferfaktoren bei unterschiedlichen Bodenkonzentrationen nicht konstant. Sheppard et al. (2005) verglichen die auf stark Uran-kontaminierten Standorten ermittelten Transferfaktoren verschiedener Pflanzentypen mit Transferfaktoren von natürlich belasteten Kontrollflächen und konnten dagegen keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Testgruppen feststellen.

guez et al. (2002) verglichen ebenfalls Transferfaktoren verschiedener Pflanzentypen von Uran-Bergbau belasteten Flächen mit unbelasteten Kontrollflächen. Dabei konnte für die gesamte Datenmatrix ein linearer Zusammenhang zwischen Boden- und Pflanzenkonzentration festgestellt werden. Wurden die Daten allerdings untergliedert in Gruppen gleicher Uran-Konzentrationsgrößenordnung (Test- und Kontrollfläche), konnte dieser Zusammenhang nicht wiedergegeben werden. Die Autoren folgerten, dass eine Linearität von Transferfaktoren über einen Konzentrationsbereich von mindestens zwei Größenordnungen gegeben ist, diese jedoch durch den Einfluss der Uran-Spezifizierung oder des Stoffbestands des Bodens in einem engeren Konzentrationsfenster nicht anzunehmen ist.

Bei der Bewertung von Transferfaktoren bleibt weiterhin anzumerken, dass bereits Sheppard & Evenden (1988) sowie 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 auch 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 Größenordnungsbereich von 1 – 5 gefunden.

#### **4.2.4 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 bewerten und so die Größenordnungen der Schadstoffaufnahme 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 wurde in den Kompartimenten Boden, Wurzel und oberirdische Pflanzenteile (Schnitt 1 und Schnitt 2) jeweils der Quotient aus den Konzentrationen 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 4-12 zeigt die mittleren Elementfaktoren  $EF_{U/Cd}$ ,  $EF_{U/Ni}$  und  $EF_{U/Zn}$  getrennt für den Sand- und Lehm Boden. Es wird ersichtlich, dass die Uran-Konzentration des Sandbodens 2-fach ( $EF_{U/Cd} = 2,0$ ) und des Lehm Bodens 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 aus dem Boden in die Wurzel ändern sich die Elementfaktoren. Mit Ausnahme des  $EF_{U/Ni}$  im Lehm Boden werden die Elementfaktoren immer kleiner, es wird - relativ zu den betrachteten Elementen - weniger Uran aufgenommen. Anhand der Faktorenänderung (Werte neben den Pfeilen in Abbildung 4-12) wird ersichtlich, 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 Aufnahmerate von Nickel und Uran auf dem Lehmboden etwa gleich hoch ist.

Beim Übergang aus den Wurzeln in die oberirdischen Pflanzenteile findet erneut eine Verschiebung der Konzentrationsverhältnisse statt. Auf allen Substraten wird Uran im Vergleich zu den betrachteten Schwermetallen deutlich schlechter in die oberirdischen Pflanzenteile transloziert. Die Transportraten-Unterschiede liegen bei Cadmium im Bereich von 2,8 – 7,9, bei Nickel im Bereich von 25 – 51 und bei Zink im Bereich von 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.

Es lässt sich anhand der Elementfaktoren zusammenfassend folgern: Im Vergleich zu Cadmium, Nickel und Zink wird Uran deutlich schlechter von den Pflanzenwurzeln aufgenommen und die Translokation von Uran aus der Wurzel in die oberirdischen Pflanzenteile ist nochmals deutlich geringer als die von Cadmium, Nickel und Zink.

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

Abbildung 4-12: Quotienten aus Konzentration an Uran (U) und 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. Zwischen den Kompartimenten angegebene Werte geben an, wie viel höher die Transferrate des betrachteten Elements in Relation zu Uran ist.

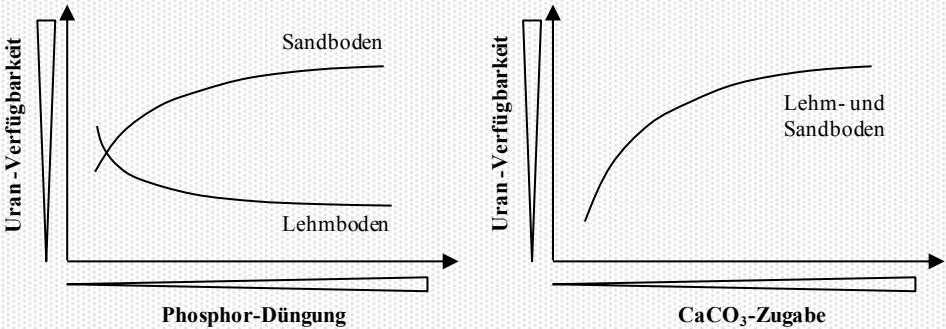
Die nachfolgende Darstellung fasst die wesentlichen Erkenntnisse der Gefäßersuche zusammen. Im Anschluss daran erfolgt in Kapitel 5 eine gemeinsame Schlussfolgerung mit den Sorptionsexperimenten.

### Überblick: Gefäßversuche

Verfügbarkeit im Boden

Welchen Effekt haben Phosphordünger und  $\text{CaCO}_3$  auf die Uran-Verfügbarkeit?

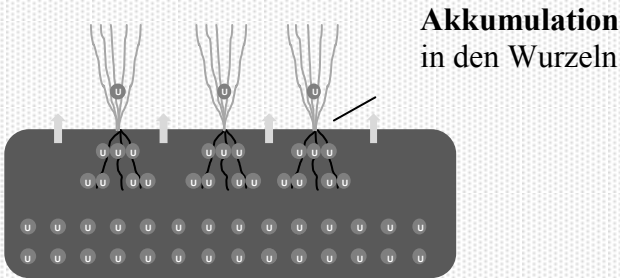
- ❖ Effekt von **Phosphordünger-Zugabe** substratabhängig
- ❖ Zugabe von  **$\text{CaCO}_3$**  verursacht **Uran-Mobilisierung**



Aufnahme & Translokation

Welchen Effekt haben Phosphordünger und  $\text{CaCO}_3$  auf die Uran-Aufnahme?

Geringer Transfer in die oberirdischen Pflanzenteile



- ❖ Keine höhere Uran-Aufnahme nach Phosphor-Düngung
- ❖ Geringfügig höhere Uran-Aufnahme nach  $\text{CaCO}_3$ -Zugabe

## 5 Schlussfolgerung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Verhalten von Uran im System Boden/Pflanze unter besonderer Berücksichtigung des Uran-Eintrags durch mineralische Phosphordünger untersucht. Es wurden insgesamt fünf Zielsetzungen formuliert, die in zwei aufeinanderfolgenden Teiluntersuchungen bearbeitet wurden. Die Ergebnisse sollten eine belastbare Abschätzung des Mobilitätspotenzials von düngerbürtigen Uran-Verbindungen ermöglichen. Im ersten Teil der Arbeit wurde in Batch-Sorptionsexperimenten das Sorptionsverhalten von Uran im Boden ermittelt und systematische Zusammenhänge zwischen verschiedenen chemisch-physikalischen Bodeneigenschaften identifiziert. Anschließend wurde im zweiten Teil der Arbeit in Gefäßversuchen das Uran-Aufnahmepotential von Weidelgras auf zwei unterschiedlichen Böden mit Zugabe von mineralischem Phosphordünger und  $\text{CaCO}_3$  untersucht.

Das Sorptionsverhalten von Uran wurde in den meisten Böden stark von der Uran-Systemkonzentration beeinflusst und konnte deshalb nicht immer durch lineare Sorptionsisotherme beschrieben werden. Dieses Ergebnis hat direkten Einfluss auf die Verwendung von Sorptionskoeffizienten in Schwermetall-Bilanzierungsmodellen, welche zur Vorhersage des Verbleibs von Uran-Verbindungen auf Landschaftsebene genutzt werden können. Die in solchen Modellen verwendeten Sorptionsdaten sollten entweder einen weiten Uran-Konzentrationsbereich abdecken oder in einem an die Fragestellung angepassten Konzentrationsbereich ermittelt werden, um ein systematisches Über- oder Unterschätzen der Uran-Lösungskonzentration zu vermeiden.

Es konnten systematische Zusammenhänge zwischen den Sorptionskoeffizienten und den chemisch-physikalischen Bodeneigenschaften aufgezeigt werden. Vor allem in dem für landwirtschaftlich genutzten Böden typischen pH-Bereich ( $\text{pH} > 6$ ) können Sorptionskoeffizienten sehr gut über den jeweiligen Boden-pH-Wert abgeleitet werden. Dieser einfache funktionale Zusammenhang ermöglicht es, die Phasenverteilung von Uran in Böden mittels leicht bestimm- und verfügbarer Bodenparameter abzuleiten und so, bei bekannter Uran-Systemkonzentration und unter der gegebenen Unsicherheit, die Uran-Lösungskonzentration abzuschätzen. Die Ergebnisse verdeutlichen allerdings auch, dass die Zusammenhänge zwischen den chemisch-physikalischen Bodeneigenschaften und dem Sorptionsverhalten von Uran noch nicht ausreichend beschrieben sind. Die im Rahmen dieser Arbeit berücksichtigten Bodenparameter konnten nicht sämtliche Sorptionskoeffizienten mit einer ausreichenden

Modellgüte ableiten. Es liegt die Vermutung nahe, dass nicht alle sorptionsbeeinflussenden Bodenparameter erfasst wurden.

Das Sorptionsverhalten von Uran variierte in den untersuchten Böden deutlich, wobei grundsätzlich eine hohe bis sehr hohe Affinität zur Bodenmatrix festgestellt wurde. Die Verfügbarkeit im Boden kann demnach als gering eingestuft werden. Dieses Resultat konnte auch durch die Gefäßversuche bestätigt werden, in denen nur ein geringer Uran-Transfer aus dem Boden in Pflanzen (Weidegras) festgestellt wurde. Uran-Verbindungen scheinen somit grundsätzlich wenig pflanzenverfügbar zu sein. Dabei akkumulierte das von den Pflanzen aufgenommene Uran hauptsächlich in den Pflanzenwurzeln. Dort lagen die Uran-Konzentrationen überwiegend ein bis zwei Größenordnungen höher als in den oberirdischen Pflanzenteilen. Die Wurzeln scheinen somit eine effektive Barriere für Uran innerhalb der Pflanze darzustellen. Die Gefahr einer Uran-Aufnahme durch den Konsum pflanzlicher Ernteprodukte scheint somit nur für Wurzel- oder Knollengewächse zu bestehen. Es bleibt allerdings zu bedenken, dass die Ergebnisse ausschließlich das Aufnahmepotential von Weidelgras repräsentieren. Zudem könnten die hohen Uran-Konzentrationen der Wurzeln unter Umständen durch eine Uran-Anlagerung an die Wurzeloberflächen beeinflusst worden sein. Hierdurch würden sich die Uran-Konzentrationen bei Wurzel- und Knollengewächsen durch die hohe Wurzelmassebildung bzw. die geringere relative Wurzeloberfläche nochmals verdünnen. Vor diesem Hintergrund sollten weitere Untersuchungen vor allem mit Wurzel- und Knollengewächsen durchgeführt werden, um deren Aufnahmepotential zu quantifizieren und ein Gefährdungspotential ausschließen zu können.

Weiterhin konnten Bodeneigenschaften identifiziert werden, die das Sorptionsvermögen von Böden deutlich minimieren. Neben sehr niedrigen und hohen Boden-pH-Werten führte vor allem die Zugabe von  $\text{CaCO}_3$  zu einer deutlich höheren Uran-Verfügbarkeit. Auf Standorten mit geringen pH-Werten oder hohen Kalkgehalten könnte somit ein Teil des durch mineralische Phosphor-Düngung eingetragenen Urans nicht retardiert werden. Allerdings zeigten die Gefäßversuche, dass weder bei niedrigen Boden-pH-Bedingungen noch durch die Zugabe von  $\text{CaCO}_3$  ein signifikant höherer Uran-Transfer in die Pflanzen zu erwarten ist. Auch die Zugabe von uranhaltigem Phosphordünger führte zu keinem höheren Uran-Transfer in die Pflanzen, sodass eine höhere Verfügbarkeit von düngerbürtigem Uran ausgeschlossen werden kann.

Die Ergebnisse beider Teilstudien geben Grund zu der Annahme, dass von dem Einsatz mineralischer Phosphordünger kein akutes Risiko für das Schutzgut Grundwasser ausgeht. Weiterhin ist ein Risiko im Sinne des Verbraucherschutzes durch den Übergang in die Nahrungskette derzeit als gering anzusehen. Sowohl die Verfügbarkeit im Boden als auch die Aufnahme durch Pflanzen kann allgemein als niedrig eingestuft werden. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse mit Weidelgras ist ein direkter Transfer vom Boden in die oberirdischen Pflanzenteile von geringerer Bedeutung für die Beurteilung des Schadriskos uranhaltiger Verbindungen. Als Konsequenz aus dem hohen Sorptionsvermögen von Böden scheint durch den kontinuierlichen Einsatz mineralischer Phosphordünger in der Landwirtschaft mittel- bis langfristig die Bildung eines Uran-Akkumulationshorizonts in Oberböden ackerbaulich genutzter Standorte zu resultieren. Die hierdurch verursachten Langzeitfolgen, vor allem hinsichtlich des ökotoxikologischen Verhaltens von Uran, zum Beispiel im Bezug auf die Bodenfauna, sind noch nicht hinreichend erforscht. Auch ist weiterhin unklar, wie hoch die Uran-Sorptionskapazität von Böden ist und inwieweit die zunehmende, düngerbürtige Uran-Akkumulation langfristig das Retardationsvermögen von Böden minimiert.

Trotz des überwiegend hohen Sorptionsvermögens von Böden besteht weiterer Forschungsbedarf bezüglich des Verlagerungspotentials uranhaltiger Verbindungen. Es gibt Indizien, die einen Eintrag von düngerbürtigem Uran in das Grundwasser andeuten, ein schlussendlicher Beweis für eine Uran-Verlagerung liegt jedoch noch nicht vor. Die vorliegenden Untersuchungen konnten zeigen, dass einige Standortfaktoren grundsätzlich eine höhere Uran-Verfügbarkeit im Boden zu begünstigen scheinen. Vor dem Hintergrund des Uran-Eintrags durch mineralische Phosphordüngung in der Landwirtschaft scheint vor allem das Uran-Mobilisierungspotential durch  $\text{CaCO}_3$  von größerer Bedeutung. Das Kalken von Böden ist eine häufig eingesetzte Bodenverbesserungsmaßnahme in der Landwirtschaft und könnte, unter der Annahme einer tendenziellen düngerbürtigen Uran-Akkumulation im Oberboden, ein zeitlich und räumlich begrenztes Mobilisierungspotential beinhalten. Hier könnten sowohl geochemische Modelle als auch Lysimeterstudien auf langzeitgedüngten Bodenflächen einen Beitrag leisten, offene Fragen bezüglich des Ausmaßes, der zeitlichen Variabilität als auch der zu Grunde liegenden Mechanismen von Uran-Verlagerungsprozessen zu beantworten.

## 6 Zusammenfassung

Uran (U) besitzt aufgrund seiner chemisch-physikalischen Eigenschaften ein hohes toxikologisches Potential für menschliche, pflanzliche und tierische Organismen. Mineralische Phosphordünger weisen, je nach Herkunft und Verarbeitung der Rohmaterialien, zum Teil erhebliche Uran-Konzentrationen auf, sodass durch deren Einsatz relevante Uran-Mengen in ackerbaulich genutzte Böden eingetragen werden können. 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 (Blume et al., 2010). Die Interaktion einer Substanz mit dem Boden bestimmt somit entscheidend dessen Bioverfügbarkeit und Mobilität in der Umwelt. Diese wird neben anderen Faktoren maßgeblich durch die chemisch-physikalischen Bodeneigenschaften bestimmt. Dabei steigt die Mobilität/Bioverfügbarkeit in der Pedosphäre umso mehr an, je geringer das Retardationsvermögen eines Bodens ist.

Es sind bereits einige Studien veröffentlicht, die sich mit dem Verbleib von düngerbürtigem Uran in Böden beschäftigten. Takeda et al. (2006), Utermann et al. (2009), Yamaguchi et al. (2009) und Wetterlind et al. (2012) konnten zeigen, dass düngerbürtiges Uran tendenziell im Oberboden ackerbaulich genutzter Standorte akkumuliert. Uran kann somit als eher immobiles Element bezeichnet werden. Trotzdem wird in der Öffentlichkeit immer wieder diskutiert, ob und in welchem Ausmaß durch Phosphor-Düngung eingebrachtes Uran über pflanzliche Ernteprodukte und/oder Grund-/Trinkwasser in die menschliche Nahrungskette gelangen kann. Grundlegend für beide Pfade ist die Frage ob es Standortfaktoren gibt, die das Verhalten von Uran in der Pedosphäre beeinflussen und so dessen Mobilität/Verfügbarkeit minimieren oder begünstigen. Um diese Frage zu beantworten, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit das Verhalten von Uran im System Boden/Pflanze unter besonderer Berücksichtigung des Uran-Eintrags durch mineralische Phosphordünger untersucht.

Hierfür wurde zunächst in Sorptionsexperimenten die allgemeine Verteilung von Uran zwischen der Bodenlösungsphase und -festphase quantifiziert, um anhand dieser Verteilung die Verfügbarkeit von Uran in der Pedosphäre abzuschätzen. Die Batch-Sorptionsexperimente wurden mit 105 Böden in einem Konzentrationsbereich von  $0,005 - 50 \text{ mg U kg}^{-1}$  durchgeführt. Anschließend wurde die ermittelte Phasenverteilung durch das FREUNDLICH-Sorptionsmodell mathematisch beschrieben. Die FREUNDLICH-Sorptionskoeffizienten  $K_F$  ( $\log K$ ) variierten in einem Wertebereich von  $1,06 - 5,31$ . Die große Spannbreite der Koeffi-

zienten 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 % der Böden ein niedriges Sorptionsvermögen aufweisen. Der FREUNDLICH -Exponent ( $m$ ) gilt als Maß für die konzentrationsabhängige Verschiebung des Verteilungsgleichgewichts. Die Werte für  $m$  variieren zwischen 0,7 – 1,4 und verdeutlichen, dass die Sorption von Uran über den untersuchten Konzentrationsbereich nicht linear verläuft.

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. Durch lineare Regression konnte für Böden mit pH-Werten  $> 6$  78 % der  $K_F$ -Variation durch die pH-Werte erklärt werden. Für Böden mit pH-Werten  $< 6$  konnte mittels multipler Regression anhand der Bodenparameter pH, Ton- und (amorpher) Manganoxidgehalte 70 % der  $K_F$ -Variation erklärt werden.

Die Auswertung des in dem für den Eintrag durch Phosphordünger relevanten Konzentrationsbereichs ( $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ ) linearen Verteilungskoeffizienten ( $K_{D(II)}$ ) konnte ebenfalls ein hohes Sorptionsvermögen feststellen. Dabei zeigten die  $K_{D(II)}$ -Werte eine ähnliche funktionale pH-Abhängigkeit wie die  $K_F$ -Werte. Hier konnten 76 % der  $K_{D(II)}$ -Variation für Böden mit pH-Werten  $> 6$  durch die pH-Werte erklärt werden. Eine Ableitung der  $K_{D(II)}$ -Werte für Böden mit pH-Werten  $< 6$  war nicht möglich. Unter Berücksichtigung des leicht verfügbaren, bodenbürtigen Uran-Gehalts (Extraktion mittels  $0,01\text{M Ca(NO}_3)_2$ ) und der Gehalte an (amorphen) Eisenoxiden und organischem Kohlenstoff konnte eine Ableitungsfunktion für alle Böden generiert werden, die 74 % der  $K_{D(II)}$ -Variation erklären konnte.

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 Phosphordünger-Applikation (0, 50 und  $150 \text{ mg P kg}^{-1}$  in Form von Triple Superphosphat (TSP)) und  $\text{CaCO}_3$ -Zugabe (0 %, 0,1 %, 0,25 % (nur Sandboden) und 2 %) untersucht. Die Zugabe beider Additive hatte deutlichen

Einfluss auf die pH-Werte beider Böden. Während die  $\text{CaCO}_3$ -Gabe im Lehm Boden eine leichte und im Sandboden eine deutlichen pH-Erhöhung verursachte, führt die TSP-Gabe in beiden Substraten jeweils zu einer leichten pH-Senkung. Durch die TSP-Gabe erhöhte sich das Uran-Angebot im Boden jeweils um 0,04 ( $\text{TSP}_{50}$ ) bzw. 0,12 ( $\text{TSP}_{150}$ )  $\text{mg kg}^{-1}$ . Aufgrund des niedrigeren geogenen Uran-Gehalts des sandige Substrats ( $U_{\text{tot}} = 0,25 \text{ mg kg}^{-1}$ ) war der relative Uran-Eintrag mit 16 % ( $\text{TSP}_{50}$ ) bzw. 46 % ( $\text{TSP}_{150}$ ) deutlich höher als im lehmigen Substrat ( $U_{\text{tot}} = 1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ ) mit 5,6 % ( $\text{TSP}_{50}$ ) bzw. 11,7 % ( $\text{TSP}_{150}$ ). Es konnte nachgewiesen werden, dass sowohl die TSP- als auch die  $\text{CaCO}_3$ -Gabe einen deutlichen Effekt auf die  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -extrahierbare Uran-Fraktion ( $U_{\text{CN}}$ ) im Boden ausübt. Während die Düngergabe die  $U_{\text{CN}}$ -Konzentration des sandigen Substrats leicht erhöhte, führte die TSP-Gabe zu niedrigeren  $U_{\text{CN}}$ -Gehalten im lehmigen Substrat. Eine geringe  $\text{CaCO}_3$ -Gabe (0,1 & 0,25 %) verringerte wiederum den  $U_{\text{CN}}$ -Gehalt des Sandbodens leicht, während eine Zugabe von 2 %  $\text{CaCO}_3$  eine massive Uran-Mobilisierung verursachte. Im Lehm Boden 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 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 Uran-Lösungsgehalte zu beeinflussen und stand dabei vermutlich in Konkurrenz zu dem düngerbürtigen Uran-Eintrag.

Auf allen Bodensubstrat-Varianten konnte ein Uran-Transfer in die Wurzel und oberirdischen Pflanzenteile des Weidelgrases festgestellt werden. Die Uran-Konzentration der Pflanzenwurzel lagen mit einer Größenordnung von 250 - 500  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (Sandboden) bzw. 500 – 1800  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (Lehm Boden) deutlich höher als die Uran-Gehalte der oberirdischen Pflanzenteile, die sich auf beiden Substraten meist 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 Lehm Boden eine signifikante Uran-Konzentrationserhöhung. Im Vergleich zu der in vitro nachgewiesenen Uran-Mobilisierung ist die gesteigerte Uran-Aufnahme in die Wurzeln allerdings vernachläss-

sigbar. Während die Uran-Konzentrationen auf dem Lehm Boden zwar leicht höher als auf dem Sandboden 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  $U_{CN}$ -Fraktion deutete sich für das lehmige Substrat an und war nur eingeschränkt für das sandige Substrat nachweisbar.

Durch einen 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.

## Literaturverzeichnis

- Alloway B.J. (2013):** Environmental Pollution: Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and Their Bioavailability - Third Edition. Springer, Dordrecht Heidelberg, New York, London.
- 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.
- Bundesrat-Drucksache 530/10 (2010):** Verordnung des Bundesministeriums für Gesundheit. Erste Verordnung zur Änderung der Trinkwasserverordnung vom 02.09.2010.
- BBodSchV (1999):** Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung vom 12. Juli 1999 (BGBl. I S. 1554), die zuletzt durch Artikel 5 Absatz 31 des Gesetzes vom 24. Februar 2012 (BGBl. I S. 212) geändert worden ist.
- BfS (2013):** Bundesamt für Strahlenschutz - Wirkung ausgewählter radioaktiver Stoffe - Uran. Zuletzt abgerufen am 21.11.13 von:  
[http://www.bfs.de/de/ion/wirkungen/wirkungen\\_radioaktive\\_stoffe/uranmunition.html](http://www.bfs.de/de/ion/wirkungen/wirkungen_radioaktive_stoffe/uranmunition.html)
- Blanco Rodriguez P., Vera Tomé F., & Lozano J. (2002):** About the assumption of linearity in soil-to-plant transfer factors for uranium and thorium isotopes and <sup>226</sup>Ra. *Science of The Total Environment*, **284**, 167–175.
- Bleise A., Danesi P., & Burkart W. (2003):** Properties, use and health effects of depleted uranium (DU): a general overview. *Journal of environmental radioactivity*, **64**, 93–112.
- Bliefert C. (2002):** Umweltchemie - 3. aktualisierte Auflage. Wiley-VCH, Weinheim.
- Blume H.P., Brümmner G.W., Schwertman U., Horn R., Kogel-Knabner I., Stahr K., Auerswald K., Beyer L., Hartmann A., Litz N., Scheinost A.C., Stanjek H., Welp G., & Wilke B.M. (2002):** Scheffer/Schachtschabel: Lehrbuch der Bodenkunde - 15. Auflage. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin.
- Blume H.P., Horn R., Brümmner G.W., Kandeler E., Kogel-Knabner I., Kretzschmar R., Kögel-Knabner I., Stahr K., Wilke B.M., & Schachtschabel P. (2010):** Scheffer/Schachtschabel: Lehrbuch der Bodenkunde - 16. Auflage. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.
- Borovec Z. (1981):** The adsorption of uranyl species by fine clay. *Chemical Geology*, **32**, 45–58.
- Brand A. (2011):** Bestimmung von Transferfaktoren von Uran aus natürlich belasteten Böden entlang der Zwickauer und Vereinigten Mulde. Phillips-Universität Marburg, Dissertation.

- Brugge D., de Lemos J., & Oldmixon B. (2005):** Exposure pathways and health effects associated with chemical and radiological toxicity of natural uranium: a review. *Reviews on environmental health*, **20**, 177–193.
- Chen S., Zhu Y., & Hu Q. (2005):** Soil to plant transfer of <sup>238</sup>U, <sup>226</sup>Ra and <sup>232</sup>Th on a uranium mining-impacted soil from southeastern China. *Journal of environmental radioactivity*, **82**, 223–236.
- Cowart J.B. & Burnett W.C. (1994):** The Distribution of Uranium and Thorium Decay-Series Radionuclides in the Environment-A Review. *J. Environ. Qual.*, **23**, 651–662.
- DHHS (2013):** Toxicological Profile for Uranium. U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, February 2013.
- Dienemann C. & Utermann J. (2012):** Uran in Boden und Wasser. Umweltbundesamt, Texte Nr. 37/2012, Dessau-Roßlau.
- 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.
- Duff M.C. & Amrhein C. (1996):** Uranium (VI) adsorption on goethite and soil in carbonate solutions. *Soil Science Society of America Journal*, **60**, 1393–1400.
- Duff M.C., Coughlin J.U., & Hunter D.B. (2002):** Uranium co-precipitation with iron oxide minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**, 3533–3547.
- Duquène L., Vandenhove H., Tack F., Van der Avoort E., Van Hees M., & Wannijn J. (2006):** Plant-induced changes in soil chemistry do not explain differences in uranium transfer. *Journal of Environmental Radioactivity*, **90**, 1–14.
- 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.
- El-Arabi A.E.-G.M. & Khalifa I.H. (2002):** Application of multivariate statistical analyses in the interpretation of geochemical behaviour of uranium in phosphatic rocks in the Red Sea, Nile Valley and Western Desert, Egypt. *Journal of Environmental Radioactivity*, **61**, 169–190.
- Frissel M.J. & van Bergeijck (1989):** VIth Report of the IUR Working Group Soil-to-Plant Transfer Factors: Report of the Working Group Meeting in Guttannen Switzerland, 1989. In: Frissel, M.J., van Bergeijck, K.E. (Eds.). RIVM, Bilthoven, The Netherlands.
- Fiedler H.-J. & Rößler H.J. (1993):** Spurenelemente in der Umwelt. - 2. überarb. Auflage; 58 Abb., 188 Tab. Gustav Fischer Verlag, Jena, Stuttgart.

- 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.
- Fisenne I.M., Perry P.M., Decker K.M., & Keller H.W. (1987):** The Daily Intake of  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  and  $^{226}\text{Ra}$  by New York City Residents. *Health Physics*, **53**, 357 – 363.
- Giammar D. (2001):** Geochemistry of Uranium at Mineral-water Interfaces: Rates of Sorption-desorption and Dissolution-precipitation Reactions. California Institute of Technology, Ph.D Thesis.
- Gisi U. (1997):** Bodenökologie. Thieme Georg Verlag, Stuttgart.
- Hemond H.F. & Fechner-Levy E.J. (2000):** Chemical fate and transport in the environment. Academic Press, San Diego.
- 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.
- Hsi C.D. & Langmuir D. (1985):** Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: Application of the surface complexation site-binding model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**, 1931–1941.
- IAEA (2009):** Quantification of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater Environments for Radiological Assessments. International Atomic Energy Agency, Vienna, 2009.
- 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.
- Kabata-Pendias A. (2011):** Trace Elements in Soils and Plants, Fourth Edition. CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton.
- KBU (2012):** Positionspapier der Kommission Bodenschutz beim Umweltbundesamt - Uran-Einträge in landwirtschaftliche Böden durch Düngemittel. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.
- Kratz S., Knappe F., Rogasik J., & Schnug E. (2008):** Uranium balances in Agroecosystems. in De Kok, L. und Schnug, E., (Hrsg.): *Loads and Fate of Fertilizer-derived Uranium* pp. 179 – 189. Backhuys Publishers, Leiden.
- Kukowski H. (1989):** Untersuchungen zur Ad- und Desorption ausgewählter Chemikalien in Böden. Universität Kiel, Dissertation.
- Kurtio P., Auvinen A., Salonen L., Saha H., Pekkanen J., Mäkeläinen I., Väisänen S., Penttilä I., & Komulainen H. (2002):** Renal effects of uranium in drinking water. *Environ Health Perspect*, **110**, 337–42.

- Kurttio P., Harmoinen A., Saha H., Salonen L., Karpas Z., Komulainen H., & Auvinen A. (2006):** Kidney Toxicity of Ingested Uranium From Drinking Water. *American Journal of Kidney Diseases*, **47**, 972–982.
- Kurttio P., Komulainen H., Leino A., Salonen L., Auvinen A., & Saha H. (2005):** Bone as a possible target of chemical toxicity of natural uranium in drinking water. *Environmental health perspectives*, **113**, 68–72.
- Lakshmanan A.R. & Venkateswarlu K.S. (1988):** Uptake of uranium by vegetables and rice. *Water, Air, and Soil Pollution*, **38**, 151–155.
- Lamas M., Fleckenstein J., Schroetter S., Sparovek R.M., & Schnug E. (2002):** Determination of Uranium by Means of ICP-QMS. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **33**, 3469–3479.
- Lamas M.C. (2005):** Factors Affecting the Availability of Uranium in Soils. *Landbauforschung Völkenrode Sonderheft 278*, Federal Agricultural Research Center (FAL), Braunschweig.
- Langmuir D. (1978):** Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42**, 547–569.
- Langmuir D. (1997):** *Aqueous environmental geochemistry*. Prentice Hall, New York.
- LAU-ST (2007):** Urankonzentrationen im Grundwasser von Sachsen-Anhalt, Landesamt für Umweltschutz/Landesbetrieb für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft.
- Lenhart J.J., Cabaniss S.E., MacCarthy P., & Honeyman B.D. (2000):** Uranium (VI) complexation with citric, humic and fulvic acids. *Radiochimica Acta*, **88**, 345.
- Ludwig D.-G.F. & Berthold G. (2010):** Uran in hessischen Grund- und Rohwässern. Abschlussbericht, Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Wiesbaden.
- McKinley J.P., Zachara J.M., Smith S.C., & Turner G.D. (1995):** The influence of uranyl hydrolysis and multiple site-binding reactions on adsorption of U (VI) to montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, **43**, 586–598.
- Merkel B. (2002):** Kinetics of uranium removal from water. In: FG Simon, T Meggyes and C McDonald (Editors) (2002): *Advanced groundwater remediation - Active and passive technologies*. Thomas Telford Publishers, London.
- Merkel B. & Sperling B. (1998):** *Hydrogeochemische Stoffsysteme II*. DVWK Schriftenreihe 117. Kommissionsvertrieb Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, Bonn.
- Mitchell N., Pérez-Sánchez D., & Thorne M.C. (2013):** A review of the behaviour of U-238 series radionuclides in soils and plants. *Journal of Radiological Protection*, **33**, R17–R48.
- Mortvedt J.J. (1994):** Plant and Soil Relationships of Uranium and Thorium Decay Series Radionuclides—A Review. *J. Environ. Qual.*, **23**, 643–650.

- Moss M.A. (1985):** Chronic low level uranium exposure via drinking water—clinical investigations in Nova Scotia. Halifax, Nova Scotia, Dalhousie University, M.Sc. thesis.
- Muikku M., Puhakainen M., Heikkinen T., & Ilus T. (2009):** The Mean Concentration of Uranium in Drinking Water, Urine, and Hair of the Occupationally Unexposed Finnish Working Population. *Health Physics*, **96**, 646–54.
- OECD (2000):** Test No. 106: Adsorption – Desorption Using a Batch Equilibrium Method.
- OMEE (1996):** Monitoring data for uranium—1990–1995. Toronto, Ontario, Ontario Ministry of Environment and Energy, Ontario Drinking Water Surveillance Program.
- Pabalan R.T. & Turner D.R. (1996):** Uranium (6+) sorption on montmorillonite: Experimental and surface complexation modeling study. *Aquatic Geochemistry*, **2**, 203–226.
- Pais I. & Jones J.B. (1997):** The Handbook of Trace Elements. CRC Press LLC published by St. Lucie Press, Boca Raton.
- Payne T.E., Lumpkin G.R., & Waite T.D. (1998):** Uranium(VI) Adsorption on Model Minerals. *Adsorption of Metals by Geomedia: Variables, Mechanism and Model Application* Academic Press, San Diego.
- 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,
- Rufyikiri G., Wannijn J., Wang L., & Thiry Y. (2006):** Effects of phosphorus fertilization on the availability and uptake of uranium and nutrients by plants grown on soil derived from uranium mining debris. *Environmental pollution*, **141**, 420–427.
- Sattouf M. (2007):** Identifying the Origin of Rock Phosphates and Phosphorous Fertilisers Using Isotope Ratio Techniques and Heavy Metal Patterns. *Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL) Braunschweig*, Dissertation.
- Scharpenseel H.W., Pietig F., & Kruse E. (1975):** Urankonzentration in Böden und ihre mögliche Nutzung als Prospektionshilfe. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, **138**, 131–139.
- Schendera C. (2008):** Regressionsanalyse mit SPSS. Oldenbourg Wissenschaftlicher Verlag.
- 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, Dissertation.
- Schroetter S., Rivas M., Lamas M., Schnug E., & Fleckenstein J. (2005):** Einfluss von Parametern der Bodenfruchtbarkeit auf den Uran Transfer Boden Pflanze. LANDBAUFORSCHUNG VÖLKENRODE, Special Issue 286, 2005.
- Schug B., Düring R.-A., & Gäth S. (2000):** Improved cadmium sorption isotherms by the determination of initial contents using the radioisotope  $^{109}\text{Cd}$ . 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.
- Seldén A.I., Lundholm C., Edlund B., Högdahl C., Ek B.-M., Bergström B.E., & Ohlson C.-G. (2009):** Nephrotoxicity of uranium in drinking water from private drilled wells. Environmental Research, **109**, 486–494.
- Shahandeh H. & Hossner L.R. (2002a):** Enhancement of Uranium Phytoaccumulation From Contaminated Soils. Soil Science, **167**, 269–280.
- Shahandeh H. & Hossner L.R. (2002b):** Role of soil properties in phytoaccumulation of uranium. Water, air, and soil pollution, **141**, 165–180.
- Sheppard M.I., Sheppard S.C., & Thibault D.H. (1984):** Uptake by Plants and Migration of Uranium and Chromium in Field Lysimeters<sup>1</sup>. J. Environ. Qual., **13**, 357–361.
- Sheppard S.C. & Evenden W.G. (1988):** Critical compilation and review of plant/soil concentration ratios for uranium, thorium and lead. Journal of Environmental Radioactivity, **8**, 255–285.
- 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., & Thompson P. (2005):** Soil-to-plant transfers of uranium series radionuclides in natural and contaminated settings. Radioprotection, **40**, 253–259.
- Singh N., Burleigh D., Ruth H., & Wrenn M. (1990):** Daily U intake in Utah residents from feed and drinking water. Health Physics, **59**, 333 – 337.
- Sposito G. (1984):** The surface chemistry of soils. Oxford University Press, New York.

- SSK (1991):** Strahlenschutzgrundsätze für die Nutzung von durch den Uranbergbau kontaminierten Flächen zu forst- und landwirtschaftlichen Zwecken sowie als Grünanlage (Parkanlage) und Wohngebiet. Bundesanzeiger Nr. 227 vom 07. Dezember 1991 – Veröffentlichungen der Strahlenschutzkommission, Band 24.
- Streit B. (1994):** Lexikon Ökotoxikologie - zweite aktualisierte und erweiterte Auflage. VCH, Weinheim.
- Stucker V., Ranville J., Newman M., Peacock A., Cho J., & Hatfield K. (2011):** Evaluation and application of anion exchange resins to measure groundwater uranium flux at a former uranium mill site. *Water Research*, **45**, 4866–4876.
- 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,  $K_d$ , for Use in Environmental Assessments. Atomic Energy Canada, Manitoba, Canada., AECL-10125, Whiteshell Nuclear Research Establishment.
- Turner G.D., Zachara J.M., McKinley J.P., & Smith S.C. (1996):** Surface-charge properties and  $UO_2^{2+}$  adsorption of a subsurface smectite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 3399–3414.
- Tyler G. & Olsson T. (2001):** Plant uptake of major and minor mineral elements as influenced by soil acidity and liming. *Plant and soil*, **230**, 307–321.
- UBA (2013):** Uran (U) im Trinkwasser: Kurzbegründung des gesundheitlichen Grenzwertes der Trinkwasserverordnung<sup>1</sup> (10  $\mu\text{g/l}$  U) und des Grenzwertes für „säuglingsgeeignete“ abgepackte Wässer (2  $\mu\text{g/l}$  U). Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, Januar 2013.
- US-EPA (1999):** Understanding Variation In Partition Coefficients,  $K_D$ , Volume II: Review Of Geochemistry And Available  $K_D$  Values For Cadmium, Chromium, Lead, Plutonium, Thorium, Radon, Strontium, Thorium, Tritium and Uranium. US-Environmental Protection Agency, Office of Air and Radiation, Washington, USA.
- Utermann J., Duijnsveld W., Godbersen L., & Fuchs M. (2009):** Uran in Böden und Sickerwässern-gibt es Indizien für eine Phosphordünger-bürtige Uran-Anreicherung? Tagungsbeitrag zu: Jahrestagung der DBG, Kom. I. Titel der Tagung: Böden – eine endliche Ressource. Veranstalter: DBG, September 2009, Bonn.
- Utermann J. & Fuchs F. (2008):** Uranium in German soils. in De Kok, L. und Schnug, E., (Hrsg.): Loads and Fate of Fertilizer-derived Uranium pp. 33– 47. Backhuys Publishers, Leiden.
- Vandenhove H., Gil-García C., Rigol A., & Vidal M. (2009a):** New best estimates for radionuclide solid–liquid distribution coefficients in soils. Part 2. Naturally occurring radionuclides. Quantification of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments, **100**, 697–703.

- Vandenhove H. & Van Hees M. (2004):** Phytoextraction for clean-up of low-level uranium contaminated soil evaluated. *Journal of Environmental Radioactivity*, **72**, 41–45.
- 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. (2009b):** 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.
- Wagner H. (1999):** Stoffmengenflüsse und Energiebedarf bei der Gewinnung ausgewählter mineralischer Rohstoffe. Teilstudie Phosphat. *Geologisches Jahrbuch 1999. Reihe H. Wirtschaftsgeologie, Berichte zur Rohstoffwirtschaft, Heft SH 5. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe.*
- Wagner M. (2005):** Rohphosphat – Verfügbarkeit und Verbrauch. In Pinnekamp (Hrsg.): *Gewässerschutz, Wasser, Abwasser (GWA) Band 198 zur 38. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft der RWTH Aachen, 11.03.2005 Aachen.*
- Waida C. (2012):** Bewertung verschiedener Sekundärrohstoffe aus dem Phosphor-Recycling. *Boden und Landschaft, Band 54, Justus-Liebig-Universität Gießen, Dissertation.*
- Waite T. D., Payne T. E., Davis J. A., & Sekine K. (1992)** Alligators Rivers Analogue Project. Final Report Volume 13. Uranium Sorption. ISBN 0-642-599394 (DOE/HMIP/RR/92/0823, SKI TR 92:20-13.
- Waite T.D., Davis J.A., Payne T.E., Waychunas G.A., & Xu N. (1994):** Uranium(VI) adsorption to ferrihydrite: Application of a surface complexation model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 5465–5478.
- 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.
- Wetterlind J., Richer De Forges A.C., Nicoullaud B., & Arrouays D. (2012):** Changes in uranium and thorium contents in topsoil after long-term phosphorus fertilizer application. *Soil Use and Management*, **28**, 101–107.
- WHO (2012):** Uranium in Drinking Water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. World Health Organization, 2012.
- Wismut (2013):** Sanierung - Die Aufgaben und Anforderungen. Wismuth GmbH. Zuletzt abgerufen am 21.11.13 von [http://www.wismut.de/de/sanierung\\_aufgaben.php](http://www.wismut.de/de/sanierung_aufgaben.php).

- WNA (2011):** Environmental Aspects of Uranium Mining (updated February 2011). World Nuclear Association. Zuletzt abgerufen am 21.11.13 von <http://www.world-nuclear.org/info/Nuclear-Fuel-Cycle/Mining-of-Uranium/Environmental-Aspects-of-Uranium-Mining/#.UIFfkIMp5bx>.
- WNA (2013):** Uranium from Phosphates (updates June 2013). World Nuclear Association. Zuletzt abgerufen am 21.11.13 von <http://www.world-nuclear.org/info/Nuclear-Fuel-Cycle/Uranium-Resources/Uranium-from-Phosphates/#.UIFfNVMp5bw>.
- Wrenn M., Durbin P., Howard B., Lipsztein J., Rundo J., Still E., & Willis D. (1985):** Metabolism of ingested U and Ra. *Health physics*, **48**, 601–633.
- 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.
- Zamora M.L., Tracy B.L., Zielinski J.M., Meyerhof D.P., & Moss M.A. (1998):** Chronic Ingestion of Uranium in Drinking Water: A Study of Kidney Bioeffects in Humans. *Toxicological Sciences*, **43**, 68–77.
- Zamora M.L.L., Zielinski J.M., Moodie G.B., Falcomer R.A.F., Hunt W.C., & Capello K. (2009):** Uranium in Drinking Water: Renal Effects of Long-Term Ingestion by an Aboriginal Community. *Archives of Environmental & Occupational Health*, **64**, 228–241.
- Zeien H. (1995):** Chemische Extraktionen zur Bestimmung der Bindungsformen von Schwermetallen in Böden. *Bonner Bodenkundliche Abhandlungen*. Band 17. Rheinische Friedrich-Wilhelm-Universität Bonn.
- 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.

# Anhang

## Inhaltsverzeichnis Anhang

Anhang A	Zusatzinformationen für Teilergebnisse der Sorptionsexperimente
Anhang B	Messdaten der Sorptionsexperimente
Anhang C	Mittelwertvergleich der Gefäßversuche
Anhang D	Messdaten der Gefäßversuche

## Tabellen- und Abbildungsverzeichnis Anhang

<b>A 1:</b>	pH-Werte der Böden aus dem Sorptions-Nebenexperiment bei unterschiedlicher $\text{CaCO}_3$ -Konzentrationen.....	109
<b>A 2:</b>	Einteilung der Böden aus dem Sorptions-Nebenexperiment nach dem Klassifizierungsverfahren von Kukowski (1989). ....	109
<b>B-1:</b>	FREUNDLICH-Sorptionskoeffizienten ( $K_F = \log K$ ) und FREUNDLICH-Exponent ( $m$ ), berücksichtigte Zugabestufe der Sorptionsisotherme (BZ), Uran-Hintergrundkonzentration ( $U_H$ ) der Sorptionsexperimente, linearer Sorptionskoeffizient der Zugabestufe II ( $K_{D(II)}$ ), chemisch-physikalische Bodeneigenschaften (pH, $\text{CaCO}_3$ , $C_{\text{org}}$ , $U_{\text{tot}}$ , $\text{Al}_{\text{ox}}$ , $\text{Mn}_{\text{ox}}$ , $\text{Fe}_{\text{ox}}$ , Sand, Schluff, Ton) und Standortinformationen (Entnahmetiefe (ET), Horizont, Nutzung) aller Versuchsböden der Sorptionsexperimente (Hauptexperimente). ....	110
<b>C-1:</b>	Ergebnis der Mittelwertvergleiche für die Wurzel-Gehalte (A) und –Entzüge (B). Die Testung erfolgte durch ANOVA und anschließendem paarweisen Post-Hoc-Test nach Scheffe (Gehalt) oder Dunette-T3 (Entzug). Die Vergleiche beziehen sich jeweils auf die Effekte des TSP (D), $\text{CaCO}_3$ (K) oder Substrat (S). Signifikate Unterschiede (Alpha = 5%) sind gekennzeichnet durch grau hinterlegte Buchstaben. ....	113
<b>C 2:</b>	Ergebnis der Mittelwertvergleiche für die Konzentrationen der oberirdischen Pflanzenteile Schnitt 1 (A) und Schnitt 2 (B). Die Testung erfolgte durch ANOVA und anschließendem paarweisen Post-Hoc-Test nach Dunette-T3. Die Vergleiche beziehen sich jeweils auf die Effekte des TSP (D), $\text{CaCO}_3$ (K) oder Substrat (S). Signifikate Unterschiede (Alpha = 5%) sind gekennzeichnet durch grau hinterlegte Buchstaben.....	114
<b>C 3:</b>	Ergebnis der Mittelwertvergleiche für die Entzüge der oberirdischen Pflanzenteile Schnitt 1 (A) und Schnitt 2 (B). Die Testung erfolgte durch ANOVA und anschließendem paarweisen Post-Hoc-Test nach Dunette-T3. Die Vergleiche beziehen sich jeweils auf die Effekte des TSP (D), $\text{CaCO}_3$ (K) oder Substrat (S). Signifikate Unterschiede (Alpha = 5%) sind gekennzeichnet durch grau hinterlegte Buchstaben.....	115

- 
- D 1:** Biomasseertrag (Trockenmasse) und Elementkonzentrationen der oberirdischen Pflanzenteile (S1, S2) und Wurzeln (W) von Weidelgras (*Lolium perenne*) in Abhängigkeit von Bodensubstrat,  $\text{CaCO}_3$ -Zuagbe und Düngerapplikation.....116
- D 2:** Elementkonzentrationen der oberirdischen Pflanzenteile (S1, S2) und Wurzeln (W) von Weidelgras (*Lolium perenne*) in Abhängigkeit von Bodensubstrat,  $\text{CaCO}_3$ -Zuagbe und Düngerapplikation .....119
- D 3:** Chemisch-physikalische Bodeneigenschaften (pH,  $P_{\text{tot}}$ ,  $U_{\text{tot}}$ ,  $U_{\text{CN}}$ ) des Lehmbodens aus den Gefäßversuchen in Abhängigkeit von  $\text{CaCO}_3$ -Zuagbe und Düngerapplikation....122
- D 4:** Chemisch-physikalische Bodeneigenschaften (pH,  $P_{\text{tot}}$ ,  $U_{\text{tot}}$ ,  $U_{\text{CN}}$ ) des Sandbodens aus den Gefäßversuchen in Abhängigkeit von  $\text{CaCO}_3$ -Zuagbe und Düngerapplikation.....123

## Anhang A

A-1: pH-Werte der Böden aus dem Sorptions-Nebenexperiment bei unterschiedlicher CaCO<sub>3</sub>-Konzentrationen.

Boden ID	CaCO <sub>3</sub> Konzentration [Gew.-%]										
	0	0,05	0,10	0,15	0,25	0,50	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
08001	4,68	5,38	5,70	5,88	6,10	6,15	6,27	6,36	6,37	6,43	6,34
04101	5,90	-	6,06	-	5,99	6,26	6,35	6,37	6,34	6,39	6,41
04060	6,90	-	7,05	-	6,97	6,98	7,04	6,98	7,06	7,04	7,07
10022	5,21	5,76	5,89	6,05	6,06	6,17	6,23	6,33	6,37	6,35	6,40
17018	5,67	5,84	5,92	-	6,20	6,41	6,48	6,49	6,49	6,56	6,59
12007	6,18	-	6,35	-	6,40	6,40	6,53	6,52	6,59	6,59	6,59
18001	4,70	-	5,66	-	5,94	-	-	6,07	-	-	6,12
18001	6,60	-	6,89	-	6,95	-	-	7,00	-	-	7,04

A-2: Einteilung der Böden aus dem Sorptions-Nebenexperiment nach dem Klassifizierungsverfahren von Kukowski (1989).

Boden ID	CaCO <sub>3</sub> -Konzentration [Gew.-%]					
	0	0,05	0,1	0,25	2	5
18001	E	-	E	D	C	B
18002	E	E	E	D	C	C
08001	E	E	D	C	C	C
04101	E	-	D	D	D	D
04060	E	-	-	C	C	C
10022	E	-	-	D	D	D
17018	E	-	-	D	D	D
12007	E	-	E	D	D	C

## Anhang B

B-1: FREUNDLICH-Sorptionskoeffizienten ( $K_F = \log K$ ) und FREUNDLICH-Exponent ( $m$ ), berücksichtigte Zugabestufe der Sorptionsisotherme (BZ), Uran-Hintergrundkonzentration ( $U_{II}$ ) der Sorptionsexperimente, linearer Sorptionskoeffizient der Zugabestufe II ( $K_{D(II)}$ ), chemisch-physikalische Bodeneigenschaften (pH,  $CaCO_3$ ,  $C_{org}$ ,  $U_{tot}$ ,  $Al_{ox}$ ,  $Mn_{ox}$ ,  $Fe_{ox}$ , Sand, Schluff, Ton) und Standortinformationen (Entnahmetiefe (ET), Horizont, Nutzung) aller Versuchsböden der Sorptionsexperimente (Hauptexperimente).

Nr.	Boden ID	$K_F$	$m$	BZ	$U_{II}$	$K_{D(II)}$	pH	$CaCO_3$	$C_{org}$	$U_{tot}$	$Al_{ox}$	$Fe_{ox}$	$Mn_{ox}$	Sand	Schluff	Ton	ET	Horizont	Nutzung
		$mg^{1-m} L^m kg^{-1}$	-		$\mu g kg^{-1}$	$L kg^{-1}$		%	%	$mg kg^{-1}$	$g kg^{-1}$	$g kg^{-1}$	$g kg^{-1}$	%	%	%	cm		
1	05009	2,52	0,96	II - VI	1,30	2,8	7,4	4,90	2,20	0,97	1,02	0,85	0,42	8,9	58,7	32,4	0-30	Ap	Acker
2	05026	1,53	0,81	I - VI	1,16	2,1	7,5	2,80	2,90	0,56	0,64	0,86	0,47	3,8	44,8	51,4	0-30	Ap	Acker
3	05004	2,67	0,97	II - VI	0,46	2,9	7,3	1,00	2,50	0,82	1,14	0,58	0,60	3,7	65,8	30,5	0-30	Axp	Acker
4	05001	2,50	0,99	I - VI	0,62	2,6	7,5	3,90	2,30	0,91	1,51	1,63	1,14	5,8	42,2	52,0	0-20	Axp	Acker
5	04076	4,25	1,22	II - VI	0,15	3,2	6,8	0,01	1,91	1,02	0,99	1,38	0,26	14,9	76,7	8,5	0-28	Ap	Acker
6	04081	2,56	0,96	II - VI	0,86	2,9	7,1	0,14	1,28	1,15	0,65	1,55	0,35	16,0	71,6	12,4	0-33	Ap	Acker
7	04085	4,28	1,25	II - VI	0,18	3,2	6,8	0,03	1,51	1,09	0,80	1,79	0,48	4,3	86,9	8,8	0-30	Ap	Acker
8	05031	2,36	1,08	I - VI	1,21	1,9	7,3	1,20	3,10	1,09	1,86	0,55	0,70	5,5	31,8	62,7	0-30	Axp	Acker
9	05036	3,36	1,06	I - VI	0,24	3,3	7,2	3,80	2,50	0,96	1,32	0,74	0,58	8,4	45,8	45,8	0-30	Axp	Acker
10	05040	2,25	0,98	II - VI	0,58	2,3	7,3	0,90	1,70	0,78	0,99	0,37	0,51	2,3	74,8	22,9	0-30	Axp	Acker
11	14002	2,03	0,88	I - VI	0,67	2,4	7,4	0,89	2,00	1,02	0,66	0,61	0,39	4,1	66,9	29,0	0-22	Ah	Acker
12	14014	3,98	0,96	II - VI	0,08	4,3	6,2	0,06	1,60	1,07	0,70	0,96	0,47	11,1	61,0	27,9	0-30	Ah	Acker
13	15015	2,30	1,02	II - VI	2,09	2,2	7,2	0,18	1,15	1,02	1,13	0,71	0,44	18,9	55,7	25,4	0-30	Ah	Acker
14	17028	4,37	1,06	III - VI	0,04	-	5,8	-	1,02	1,09	0,66	1,07	0,54	6,2	64,6	29,2	0-30	Ah	Acker
15	12001	4,17	1,02	II - VI	0,13	4,0	6,2	-	2,53	1,34	2,65	2,47	1,36	38,8	43,9	17,3	0-25	Ap	Acker
16	12003	3,69	0,91	I - VI	0,13	4,3	5,9	-	2,51	1,09	1,86	2,00	1,09	43,1	35,4	21,5	0-30	Ap	Acker
17	12005	3,82	1,00	I - VI	0,21	3,7	5,2	-	1,98	2,34	3,31	2,02	1,03	37,7	40,5	21,7	0-30	Ap	Acker
18	10022	2,80	0,93	II - VI	0,20	3,2	6,0	-	0,75	0,81	0,55	1,04	0,42	63,1	32,4	4,7	0-3	Ah	Acker
19	16001	3,20	0,96	II - VI	0,31	3,5	6,9	0,05	1,83	1,05	0,96	0,69	0,57	3,9	63,3	32,8	0-30	Ah	Acker
20	16007	2,74	0,94	II - VI	0,74	3,1	7,1	0,13	1,61	1,00	1,08	0,72	0,58	2,7	65,5	31,8	0-30	Ah	Acker
21	16022	1,63	0,90	II - VI	4,95	1,9	7,3	0,21	1,58	0,94	1,12	0,86	0,57	3,2	66,5	30,3	0-30	Ah	Acker
22	16024	4,87	1,36	II - VI	0,10	3,3	6,4	0,03	1,26	1,18	0,90	1,02	0,60	2,7	71,4	25,9	0-30	Ah	Acker
23	05021	4,12	1,03	II - VI	0,14	3,8	6,9	1,20	1,60	1,00	0,97	0,79	0,31	1,5	68,0	30,5	0-30	Ap	Acker
24	09014	5,31	1,46	I - VI	0,06	3,4	6,6	-	1,16	1,06	0,83	0,89	0,40	2,7	68,5	28,8	0-25	Ap	Acker
25	04101	3,18	0,93	II - VI	0,12	3,5	5,9	-	1,51	0,88	0,96	1,42	0,34	35,3	56,4	8,3	0-41	Ap	Acker
26	04107	1,53	0,88	II - VI	2,62	1,8	7,2	3,17	1,51	0,89	0,39	0,66	0,12	51,3	32,1	16,6	0-17	Ap	Acker
27	08001	2,88	0,99	II - VI	0,27	2,9	4,9	-	0,76	0,50	0,43	0,54	0,09	78,5	16,8	4,7	0-30	Ap	Acker
28	08002	3,12	0,99	II - VI	0,18	3,1	5,7	-	1,17	0,47	0,43	0,61	0,12	80,2	13,8	6,1	0-30	Ap	Acker
29	08003	3,63	1,07	II - VI	0,12	3,3	6,3	-	1,44	0,52	0,61	0,94	0,13	78,8	14,6	6,7	0-30	Ap	Acker
30	08004	2,91	0,98	I - VI	0,18	2,9	6,6	0,20	1,31	0,46	0,57	0,83	0,15	75,1	17,5	7,4	0-30	Ap	Acker
31	14012	2,33	0,91	II - VI	0,64	2,8	7,2	0,41	1,63	0,98	0,84	0,84	0,49	6,6	56,2	37,2	0-30	Ah	Acker
32	14013	2,17	0,90	II - VI	0,68	2,6	7,2	0,24	1,52	0,94	0,79	0,78	0,46	4,4	65,6	30,0	0-30	Ah	Acker

Nr.	Boden ID	log K <sub>F</sub>	m	BZ	U <sub>H</sub>	K <sub>D(II)</sub>	pH	CaCO <sub>3</sub>	C <sub>org</sub>	U <sub>tot</sub>	Al <sub>ox</sub>	Fe <sub>ox</sub>	Mn <sub>ox</sub>	Sand	Schluff	Ton	ET	Horizont	Nutzung
		mg <sup>l-m</sup> L <sup>m</sup> kg <sup>-1</sup>	-		µg kg <sup>-1</sup>	L kg <sup>-1</sup>	-	%	%	mg kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>	%	%	%	cm		
33	01014	3,13	0,79	III - VI	0,16	-	5,2	-	1,20	1,75	1,00	2,96	0,71	15,9	63,8	20,3	0-10	-	Acker
34	02001	3,63	1,07	II - VI	0,23	3,4	5,3	-	1,60	2,11	2,68	2,14	1,22	36,9	43,9	19,2	0-10	-	Acker
35	04014	3,17	0,98	II - VI	0,56	3,3	6,7	-	2,61	1,72	1,36	3,03	0,34	24,0	65,9	10,1	0-20	Ap	Acker
36	04033	3,64	0,95	II - VI	0,24	3,9	6,5	-	1,91	0,96	1,13	1,52	0,64	22,6	70,9	6,6	0-30	Ap	Acker
37	04060	3,21	1,08	II - VI	0,54	3,0	6,9	-	3,36	1,20	1,70	1,95	0,38	9,5	84,9	5,6	0-39	Axp	Acker
38	04068	4,40	1,27	II - VI	0,15	3,1	6,7	0,03	1,97	1,00	1,03	1,57	0,33	16,1	78,8	5,1	0-34	Ap	Acker
39	02022	2,73	0,88	II - VI	0,83	3,4	6,3	-	1,50	1,40	0,92	2,17	0,86	17,9	67,0	15,0	0-10	-	Acker
40	02028	3,63	1,02	III - VI	0,40	-	5,1	-	1,90	1,68	1,19	2,25	0,81	20,8	64,8	14,4	0-10	-	Acker
41	01004	2,45	1,04	II - VI	2,70	2,2	5,9	-	2,30	2,04	2,95	2,10	1,62	45,1	36,7	18,2	0-10	-	Acker
42	01011	4,30	1,16	III - VI	0,23	-	5,6	-	1,80	2,45	3,20	2,23	1,21	29,2	50,9	20,0	0-10	-	Acker
43	12007	3,24	0,79	II - VI	0,15	4,7	6,2	-	1,81	0,83	1,53	1,91	0,91	37,8	44,7	17,5	0-30	Ap	Acker
44	12009	3,34	0,90	II - VI	0,32	4,0	4,9	-	2,46	1,94	3,59	2,45	1,31	41,3	37,1	21,6	0-30	Ap	Acker
45	14006	4,23	1,17	III - VI	0,21	-	6,6	0,04	1,32	1,07	0,45	0,78	0,32	47,7	30,5	21,9	0-30	Ah	Acker
46	17020	4,42	1,10	I - VI	0,05	3,8	5,9	-	0,96	1,21	0,91	1,06	0,45	2,6	68,2	29,2	0-30	Ah	Acker
47	17021	3,91	0,93	II - VI	0,07	4,4	6,4	0,04	1,20	1,28	0,93	1,17	0,48	3,1	65,9	31,0	0-30	Ah	Acker
48	13054	3,72	0,92	III - VI	0,09	-	5,1	-	2,21	0,96	1,67	2,24	1,72	32,5	47,0	20,4	0-28	Ap	Acker
49	14003	2,17	0,92	I - VI	0,56	2,5	7,4	1,17	1,73	1,00	0,69	0,74	0,47	3,8	66,0	30,2	0-22	Ah	Acker
50	17031	3,42	0,83	III - VI	0,09	-	5,3	-	1,12	1,15	0,71	1,10	0,54	4,3	70,7	25,0	0-30	Ah	Acker
51	01022	3,69	1,16	II - VI	0,46	3,0	5,6	-	1,60	1,55	1,39	1,66	1,00	29,8	52,3	17,9	0-10	-	Acker
52	04001	3,61	1,20	II - VI	0,38	2,8	6,7	0,05	1,33	1,14	1,09	1,54	0,36	14,6	75,3	10,1	0-30	Ap	Acker
53	04022	4,08	1,02	II - VI	0,11	4,0	6,1	-	1,62	1,29	0,92	2,57	0,27	8,4	78,6	13,1	0-30	Ap	Acker
54	03041	1,77	0,69	II - VI	0,11	3,0	4,1	-	0,20	1,97	0,53	1,25	0,19	59,2	26,8	14,1	95-105	II Swd	Acker
55	04051	1,60	0,68	II - VI	0,13	2,8	4,3	-	0,24	0,97	0,57	0,34	0,00	42,3	26,2	31,5	63-65	Bt	Acker
56	04006	3,71	0,98	II - VI	0,16	3,9	6,5	-	1,04	1,05	0,91	1,35	0,38	12,1	81,0	7,0	0-30	Ap	Acker
57	04010	3,74	1,01	III - VI	0,16	-	6,2	-	1,10	1,06	1,02	1,53	0,45	15,9	75,7	8,4	0-30	Ap	Acker
58	04026	3,10	0,91	III - VI	0,27	-	5,7	-	1,39	1,30	0,79	1,17	0,19	5,4	78,6	16,0	0-30	Ap	Acker
59	04029	4,16	1,17	III - VI	0,18	-	6,6	-	1,39	0,94	0,90	1,54	0,41	23,7	68,2	8,1	0-30	Ap	Acker
60	04044	3,96	1,02	III - VI	0,03	-	5,8	-	1,22	1,11	0,80	1,78	0,50	6,6	78,1	15,2	0-27	Ap	Acker
61	04048	4,09	1,10	II - VI	0,07	3,5	6,4	-	1,10	0,96	0,82	1,28	0,45	26,6	56,3	17,1	0-28	Ap	Acker
62	04052	3,68	1,01	III - VI	0,21	-	6,4	-	1,91	1,23	1,19	1,50	0,42	39,0	47,6	13,3	0-34	Ap	Acker
63	04110	3,63	0,99	III - VI	0,12	-	6,4	-	1,80	1,08	1,12	1,44	0,34	14,4	74,6	11,0	0-26	Ap	Acker
64	04074	1,80	0,90	II - VI	1,19	2,2	7,8	-	0,31	1,06	0,53	0,29	0,23	9,7	74,1	16,2	55-69	(Bht)-Bv-Sw	Acker
65	04115	3,57	0,93	II - VI	0,10	4,0	6,1	-	1,91	1,07	0,93	1,34	0,32	16,5	72,7	10,7	0-29	Ap	Acker
66	10004	4,15	1,18	III - VI	0,14	-	6,4	-	1,29	1,13	0,66	1,46	0,47	11,6	76,7	11,7	0-3	Ah	Acker
67	10025	3,05	0,97	II - VI	0,23	3,1	6,0	-	0,57	0,74	0,51	1,04	0,40	61,8	33,2	5,1	0-3	Ah	Acker
68	12011	3,78	0,96	III - VI	0,28	-	5,9	-	3,62	3,90	13,22	3,00	1,52	41,8	35,8	22,4	0-30	Ap	Acker
69	15007	3,48	1,25	III - VI	0,84	-	7,0	0,05	1,00	0,90	0,48	1,04	0,51	46,8	41,2	12,0	0-27	Ah	Acker

Nr.	Boden ID	log K <sub>F</sub>	m	BZ	U <sub>H</sub>	K <sub>D(II)</sub>	pH	CaCO <sub>3</sub>	C <sub>org</sub>	U <sub>tot</sub>	Al <sub>ox</sub>	Fe <sub>ox</sub>	Mn <sub>ox</sub>	Sand	Schluff	Ton	ET	Horizont	Nutzung
		mg <sup>l</sup> -m L <sup>m</sup> kg <sup>-1</sup>	-		μg kg <sup>-1</sup>	L kg <sup>-1</sup>	-	%	%	mg kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>	%	%	%	cm		
70	15009	2,38	1,22	I - VI	2,39	1,8	7,1	0,08	1,09	0,87	0,53	1,14	0,33	46,2	36,0	17,8	0-27	Ah	Acker
71	15012	2,53	0,99	II - VI	1,48	2,7	7,2	0,13	1,27	0,96	0,57	1,42	0,59	22,0	61,6	16,5	0-30	Ah	Acker
72	15021	1,83	0,92	I - VI	2,15	2,1	7,4	0,85	1,28	1,02	0,80	1,15	0,54	5,7	57,3	37,0	0-30	Ah	Acker
73	15022	1,92	0,92	II - VI	2,49	2,2	7,4	0,95	1,43	1,08	1,12	0,62	0,42	8,9	53,3	37,8	0-30	Ah	Acker
74	15025	1,39	0,88	II - VI	3,01	1,7	7,6	1,30	1,98	0,91	0,81	0,58	0,36	9,7	59,1	31,3	0-30	Ah	Acker
75	16010	4,53	1,19	II - VI	0,08	3,5	6,4	0,05	1,44	1,13	0,81	0,97	0,60	3,4	69,0	27,6	0-30	Ah	Acker
76	17017	3,48	0,84	III - VI	0,06	-	5,4	-	0,91	1,00	0,62	1,19	0,65	44,3	36,7	19,0	0-30	Ah	Acker
77	17018	3,56	0,84	III - VI	0,09	-	5,6	-	0,88	1,04	0,57	1,29	0,63	33,2	48,7	18,2	0-30	Ah	Acker
78	17023	1,77	0,91	II - VI	2,66	2,0	7,5	1,72	1,13	1,16	0,81	0,95	0,45	2,7	69,7	27,6	0-30	Ah	Acker
79	17025	4,27	1,01	III - VI	< BG	-	6,2	0,03	1,02	1,17	0,67	0,73	0,38	2,8	59,2	38,0	0-30	Ah	Acker
80	17030	4,82	1,24	II - VI	< BG	3,5	5,8	-	1,18	1,10	0,85	1,17	0,53	3,6	62,7	33,7	0-30	Ah	Acker
81	16017	1,67	0,84	I - VI	3,39	2,0	7,4	0,64	1,49	0,94	1,09	0,55	0,46	3,3	62,9	33,8	0-30	Ah	Acker
82	17002	4,54	1,13	II - VI	0,06	3,7	6,2	0,03	0,99	1,12	0,59	1,50	0,79	29,7	53,9	16,4	0-30	Ah	Acker
83	17006	3,56	0,98	II - VI	0,21	3,8	6,7	0,06	0,99	1,21	0,63	1,59	0,69	15,4	63,1	21,6	0-30	Ah	Acker
84	05011	1,37	0,76	II - VI	0,54	2,0	7,6	24,4	0,20	1,00	0,84	0,34	0,32	28,0	52,4	19,6	60-90	rGo+ckC	Acker
85	05043	1,15	0,78	II - VI	0,55	1,7	7,7	26,2	0,10	0,94	0,49	0,36	0,16	4,1	71,4	24,5	50-80	ICc	Acker
86	05048	1,06	0,79	II - VI	0,72	1,6	7,6	31,1	0,10	1,01	0,56	0,43	0,19	7,5	61,8	30,7	55-95+	ICc	Acker
87	05010	4,08	1,16	II - VI	0,06	3,4	7,6	27,0	0,70	0,91	1,43	0,85	0,37	15,5	57,4	27,1	30-60	rGo+Ach	Acker
88	05029	1,31	0,76	II - VI	0,58	2,0	7,7	34,2	0,70	0,94	0,52	0,38	0,69	6,3	52,5	41,2	50-60	II eSwd	Acker
89	09018	1,30	0,76	II - VI	0,11	2,0	7,9	13,8	0,43	0,93	0,65	0,50	0,44	4,3	75,8	19,9	80-85	fAh	Acker
90	01040	2,70	0,90	II - VI	1,22	3,2	4,4	-	3,70	1,26	1,69	2,36	0,52	14,4	56,5	29,1	10-20	-	Grünland
91	13069	2,71	0,92	I - VI	0,31	3,1	4,0	-	2,58	0,74	2,08	1,99	1,38	32,2	41,5	26,3	0-27	rAp	Grünland
92	13065	2,90	0,99	I - VI	0,36	3,1	4,1	-	2,54	0,68	1,78	2,08	1,88	31,8	42,8	25,4	0-20	rAp	Grünland
93	13050	3,13	0,96	II - VI	0,20	3,3	4,4	-	2,66	0,75	2,39	2,43	1,81	22,6	50,0	27,4	0-31	rAp	Grünland
94	04065	3,05	1,03	III - VI	1,14	-	6,9	-	4,87	1,62	2,97	3,32	0,59	12,6	80,0	7,4	0-24	Ap	Grünland
95	13125	2,72	0,94	I - VI	0,39	2,9	7,5	-	6,53	0,39	1,30	1,40	1,43	32,5	27,6	39,9	0-10	Ah/rAp	Grünland
96	12025	3,09	0,93	II - VI	0,33	3,5	4,7	-	5,99	0,54	3,43	3,83	0,60	26,5	45,3	28,2	0-5	-	Grünland
97	04056	3,70	1,02	III - VI	0,40	-	6,3	-	5,28	1,27	2,16	2,50	0,41	5,4	82,2	12,4	0-22	Axp	Grünland
98	13073	2,82	0,90	II - VI	0,29	3,3	4,3	-	2,91	0,81	1,91	2,05	1,44	30,4	44,0	25,6	0-20	rAp	Grünland
99	16014	3,76	0,89	II - VI	0,06	4,4	6,3	0,05	1,45	1,04	0,89	0,83	0,57	2,4	69,6	28,0	0-30	Ah	Acker
100	01027	3,27	0,98	II - VI	0,08	3,2	4,7	-	1,90	1,60	1,22	2,12	0,64	18,8	62,2	19,0	0-10	-	Acker
101	10019	3,40	0,97	II - VI	0,04	3,4	5,8	-	1,17	0,87	0,54	1,09	0,43	66,5	29,2	4,4	0-3	Ah	Acker
102	13046	3,36	0,76	III - VI	0,02	-	5,7	-	2,84	0,80	2,03	2,17	1,83	27,2	44,5	28,4	0-23	Ap	Acker
103	14011	1,65	0,80	I - VI	0,19	2,3	7,5	0,83	2,62	0,97	0,71	0,65	0,33	5,4	67,1	27,5	0-30	Ah	Acker
104	15017	3,42	0,91	II - VI	0,04	4,0	6,7	0,05	1,26	1,12	0,72	1,16	0,57	17,0	62,4	20,6	0-30	Ah	Acker
105	15024	1,55	0,84	I - VI	0,54	1,9	7,5	1,01	1,43	0,90	0,92	0,66	0,43	7,6	57,1	35,3	0-30	Ah	Acker







## Anhang D

D-1: Biomassertrag (Trockenmasse) und Elementkonzentrationen der oberirdischen Pflanzenteile (S1, S2) und Wurzeln (W) von Weidelgras (*Lolium perenne*) in Abhängigkeit von Bodensubstrat, CaCO<sub>3</sub>-Zugabe und Düngerapplikation.

Nummer	Dünger	Kalk	Substrat	Trockenmasse [mg]			Uran [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ TM]			Cadmium [ $\text{mg kg}^{-1}$ TM]			Zink [ $\text{mg kg}^{-1}$ TM]			Nickel [ $\text{mg kg}^{-1}$ TM]			Blei [ $\text{mg kg}^{-1}$ TM]			Kupfer [ $\text{mg kg}^{-1}$ TM]			Kobalt [ $\text{mg kg}^{-1}$ TM]		
				S1	S2	W	S1	S2	W	S1	S2	W	S1	S2	W	S1	S2	W	S1	S2	W	S1	S2	W	S1	S2	W
73	TSP <sub>0</sub>	0%	Sand	661	346	28,4	0,98	1,18	251,5	0,034	0,066	0,52	49,3	40,7	237,7	1,67	2,63	4,23	0,10	0,16	10,5	13,28	16,18	88,2	0,10	0,14	3,83
74	TSP <sub>0</sub>	0%	Sand	771	275	38,4	1,23	3,56	244,5	0,030	0,066	0,64	49,5	44,5	240,0	2,13	4,13	3,60	0,11	0,22	10,5	14,46	23,06	75,0	0,09	0,19	3,32
75	TSP <sub>0</sub>	0%	Sand	711	189	23,5	1,35	1,00	289,2	<BG	<BG	0,47	53,2	42,6	194,0	2,18	3,59	3,97	0,07	0,12	15,7	14,20	19,32	102,5	0,13	0,12	2,80
76	TSP <sub>0</sub>	0%	Sand	661	304	28,4	1,27	12,65	350,1	0,028	0,072	0,49	50,9	41,7	240,4	2,24	5,63	5,28	0,12	0,57	13,2	14,35	23,37	110,6	0,09	0,14	3,68
77	TSP <sub>50</sub>	0%	Sand	611	328	29,9	1,31	1,11	287,8	0,028	0,069	0,47	49,4	38,1	238,5	1,84	3,06	3,50	0,09	0,11	8,6	14,13	17,52	39,7	0,07	0,10	3,35
78	TSP <sub>50</sub>	0%	Sand	581	401	39,1	1,05	2,13	284,0	<BG	<BG	0,69	55,6	42,5	262,2	1,88	3,53	4,51	0,07	0,15	9,5	14,41	18,57	92,7	0,10	0,13	3,47
79	TSP <sub>50</sub>	0%	Sand	721	204	22,4	1,23	3,71	377,5	0,029	0,064	0,49	52,7	43,1	271,3	2,05	5,39	5,06	0,07	0,17	12,3	14,41	26,00	112,7	0,08	0,15	3,51
80	TSP <sub>50</sub>	0%	Sand	701	155	19,2	2,18	6,17	399,0	0,035	0,058	0,40	51,4	47,3	186,4	2,36	4,14	3,97	0,10	0,23	14,5	15,33	21,32	54,5	0,08	0,17	2,26
81	TSP <sub>150</sub>	0%	Sand	721	273	27,3	1,29	3,36	575,8	<BG	<BG	0,78	55,6	44,6	290,4	1,81	3,58	4,63	0,07	0,17	11,0	14,55	17,32	85,9	0,10	0,14	3,73
82	TSP <sub>150</sub>	0%	Sand	781	152	25,2	1,55	1,03	590,3	0,033	0,074	0,68	53,2	39,3	278,7	1,97	2,81	6,45	0,07	0,11	13,3	15,30	16,73	110,6	0,07	0,08	3,26
83	TSP <sub>150</sub>	0%	Sand	601	427	46,2	1,21	4,05	536,4	0,038	0,111	0,88	51,9	43,7	250,9	1,93	1,50	4,43	0,08	0,17	12,6	15,16	13,00	91,1	0,07	0,11	3,03
84	TSP <sub>150</sub>	0%	Sand	371	483	31,0	2,17	1,01	429,7	0,033	0,063	0,46	50,4	38,7	241,8	2,68	3,38	3,96	0,10	0,10	8,9	16,23	18,34	72,0	0,07	0,07	2,28
85	TSP <sub>0</sub>	0,1%	Sand	431	511	26,7	<BG	0,86	256,0	<BG	<BG	1,07	52,1	41,0	256,7	1,87	2,89	5,54	<BG	0,08	8,3	13,63	15,27	134,1	0,08	0,08	3,23
86	TSP <sub>0</sub>	0,1%	Sand	411	485	41,3	0,49	1,76	285,4	0,025	0,049	0,96	48,2	37,4	212,6	1,96	3,49	3,63	0,06	0,13	11,8	14,25	17,26	100,5	0,04	0,07	2,92
87	TSP <sub>0</sub>	0,1%	Sand	641	228	28,6	0,76	2,86	313,8	0,029	0,056	0,55	50,8	43,3	187,8	2,12	1,49	9,17	0,06	0,14	15,4	14,24	11,14	156,4	0,06	0,11	2,29
88	TSP <sub>0</sub>	0,1%	Sand	701	261	30,4	1,08	1,16	155,0	0,028	0,071	0,63	51,5	40,8	258,4	2,28	2,61	3,66	0,07	0,10	7,8	14,59	15,04	142,6	0,06	0,09	3,15
89	TSP <sub>50</sub>	0,1%	Sand	631	292	26,6	0,90	2,04	350,2	0,033	0,078	0,62	61,3	46,8	233,2	2,04	3,29	3,88	0,06	0,09	11,1	14,56	17,10	125,3	0,07	0,10	2,49
90	TSP <sub>50</sub>	0,1%	Sand	761	185	34,1	0,76	2,31	392,1	<BG	<BG	0,98	52,9	44,1	258,2	2,06	1,19	6,66	0,09	0,18	11,5	14,38	11,05	78,9	0,08	0,10	3,90
91	TSP <sub>50</sub>	0,1%	Sand	701	206	22,2	1,16	2,04	385,6	0,032	0,075	0,70	60,6	48,9	261,2	2,22	1,25	4,62	0,06	0,09	12,9	15,10	11,18	46,9	0,07	0,10	2,90
92	TSP <sub>50</sub>	0,1%	Sand	771	289	42,4	1,75	1,61	330,1	0,031	0,071	0,98	63,1	46,2	242,2	2,23	3,00	3,08	0,09	0,10	9,6	14,84	16,54	58,4	0,07	0,07	2,56
93	TSP <sub>150</sub>	0,1%	Sand	701	184	21,3	1,08	3,45	510,0	0,036	0,081	1,05	50,1	42,2	318,0	1,92	2,05	4,30	<BG	0,13	9,9	12,92	12,42	102,3	0,05	0,09	3,01
94	TSP <sub>150</sub>	0,1%	Sand	661	309	26,2	1,21	5,21	387,1	0,027	0,068	0,85	42,3	31,7	218,3	1,97	1,08	3,53	<BG	0,18	7,7	12,65	8,94	76,1	0,07	0,09	3,57
95	TSP <sub>150</sub>	0,1%	Sand	751	323	38,9	0,76	1,36	600,2	<BG	<BG	0,92	55,5	40,9	209,3	1,81	2,80	3,68	0,12	0,10	11,3	14,40	15,96	67,4	0,09	0,09	3,78
96	TSP <sub>150</sub>	0,1%	Sand	731	278	39,8	2,03	2,96	596,8	0,030	0,075	1,17	44,3	36,4	230,5	1,96	1,02	3,46	0,06	0,10	11,2	13,13	10,12	49,6	0,06	0,08	3,13
157	TSP <sub>0</sub>	0,25%	Sand	641	244	24,1	1,26	1,11	215,1	0,030	0,066	0,99	47,4	41,6	138,0	2,56	3,67	4,07	<BG	<BG	9,3	14,23	16,60	84,9	0,05	0,05	3,11
158	TSP <sub>0</sub>	0,25%	Sand	751	133	27,3	0,78	8,10	369,0	<BG	0,107	0,55	48,6	46,0	83,9	2,20	1,34	3,73	0,08	0,60	15,6	14,38	10,93	65,8	<BG	0,12	2,19
159	TSP <sub>0</sub>	0,25%	Sand	761	146	31,4	0,81	1,39	229,5	0,030	0,018	0,79	46,5	41,5	175,8	2,29	0,91	3,35	<BG	<BG	12,1	14,48	10,57	82,2	0,05	0,22	2,75
160	TSP <sub>0</sub>	0,25%	Sand	741	242	32,2	0,69	9,60	289,2	0,035	0,068	0,92	51,1	46,5	184,1	2,46	1,17	3,43	<BG	0,34	13,7	15,34	11,84	104,1	0,08	0,14	2,82
161	TSP <sub>50</sub>	0,25%	Sand	761	215	31,5	1,13	2,61	422,4	0,044	0,074	1,29	50,0	44,9	194,2	2,44	3,17	4,55	0,08	<BG	11,9	14,51	15,42	55,1	0,07	0,10	3,28
162	TSP <sub>50</sub>	0,25%	Sand	761	283	34,1	1,21	3,42	383,6	0,030	0,079	0,99	49,8	44,2	170,2	2,35	0,91	3,29	<BG	0,09	12,5	15,02	10,37	73,9	0,08	0,10	2,93
163	TSP <sub>50</sub>	0,25%	Sand	691	169	18,4	1,56	4,57	326,5	<BG	0,113	0,77	48,3	47,0	163,2	1,80	1,12	4,24	0,09	0,24	11,1	13,96	13,70	92,5	<BG	0,11	3,63

Nummer	Dünger	Kalk	Substrat	Trockenmasse [mg]			Uran [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ TM]			Cadmium [ $\text{mg kg}^{-1}$ TM]			Zink [ $\text{mg kg}^{-1}$ TM]			Nickel [ $\text{mg kg}^{-1}$ TM]			Blei [ $\text{mg kg}^{-1}$ TM]			Kupfer [ $\text{mg kg}^{-1}$ TM]			Kobalt [ $\text{mg kg}^{-1}$ TM]		
				S1	S2	W	S1	S2	W	S1	S2	W	S1	S2	W	S1	S2	W	S1	S2	W	S1	S2	W	S1	S2	W
				164	TSP <sub>50</sub>	0,25%	Sand	781	267	31,8	1,12	3,10	324,6	0,036	0,076	1,40	49,0	43,1	206,2	2,20	1,04	3,80	<BG	0,11	9,8	15,32	10,29
165	TSP <sub>150</sub>	0,25%	Sand	821	156	17,3	5,28	4,06	441,7	0,044	0,072	0,91	50,1	45,7	181,1	2,35	1,24	4,36	0,11	0,16	11,3	15,54	11,87	158,4	0,06	0,14	3,29
166	TSP <sub>150</sub>	0,25%	Sand	681	78	19,9	4,73	2,50	563,8	0,042	0,058	0,81	46,1	39,9	140,6	2,07	0,96	3,38	0,13	0,19	12,1	13,30	9,61	127,8	0,09	0,18	2,33
167	TSP <sub>150</sub>	0,25%	Sand	791	96	22,5	1,40	2,75	598,2	<BG	0,115	0,85	50,3	43,7	171,6	1,80	1,36	6,28	0,07	0,12	14,4	14,53	14,17	160,3	<BG	0,13	3,36
168	TSP <sub>150</sub>	0,25%	Sand	771	115	33,1	1,90	3,86	430,0	0,049	0,074	0,64	51,2	42,2	137,6	1,75	1,02	3,17	0,12	0,23	9,2	13,31	10,47	102,2	0,07	0,17	2,17
97	TSP <sub>0</sub>	2%	Sand	591	135	10,1	1,05	6,92	438,5	<BG	0,108	1,03	39,8	32,9	125,1	1,63	1,23	4,54	<BG	0,14	0,0	7,79	5,44	100,1	0,03	0,10	1,33
98	TSP <sub>0</sub>	2%	Sand	541	237	11,4	1,22	1,99	373,9	<BG	<BG	1,08	40,1	35,4	141,6	1,43	1,23	12,07	<BG	<BG	12,6	7,53	5,51	173,9	0,03	0,05	1,68
99	TSP <sub>0</sub>	2%	Sand	671	137	12,1	0,85	2,58	387,7	<BG	<BG	1,14	47,2	40,8	91,9	1,65	1,26	4,82	0,08	<BG	10,7	8,65	6,07	41,4	0,04	0,09	1,18
100	TSP <sub>0</sub>	2%	Sand	671	124	17,1	1,03	12,05	668,4	<BG	<BG	1,94	43,8	34,0	124,1	1,35	1,56	6,82	<BG	0,29	20,1	7,83	6,07	138,7	<BG	0,13	2,46
101	TSP <sub>50</sub>	2%	Sand	581	63	12,7	0,70	3,22	450,6	0,020	0,029	1,37	50,0	41,7	130,8	1,35	1,40	5,44	<BG	0,10	9,4	8,48	5,75	113,0	0,03	0,09	2,23
102	TSP <sub>50</sub>	2%	Sand	611	149	8,1	1,81	3,45	447,2	<BG	<BG	1,24	44,5	34,8	116,9	1,31	1,31	6,03	<BG	0,06	11,2	7,80	6,38	174,9	<BG	0,07	2,15
103	TSP <sub>50</sub>	2%	Sand	611	179	8,8	1,01	9,38	411,6	0,029	0,032	1,09	50,7	41,3	130,8	1,46	1,24	5,60	<BG	0,19	9,6	8,64	6,13	149,8	0,04	0,07	2,07
104	TSP <sub>50</sub>	2%	Sand	591	306	4,9	6,43	7,27	372,5	<BG	0,039	1,03	43,9	40,4	115,6	4,61	1,07	6,25	0,15	0,16	6,5	13,54	5,73	172,1	0,04	0,05	2,21
105	TSP <sub>150</sub>	2%	Sand	611	289	13,9	10,66	1,39	499,9	0,026	<BG	1,60	49,5	36,2	141,4	2,68	0,84	4,62	0,18	<BG	6,9	9,99	5,99	91,4	0,04	0,05	2,10
106	TSP <sub>150</sub>	2%	Sand	511	210	15,0	1,27	4,77	493,1	0,026	0,039	1,16	50,6	45,6	122,2	1,73	1,07	4,35	<BG	0,09	8,2	8,99	6,45	57,3	0,04	0,05	1,81
107	TSP <sub>150</sub>	2%	Sand	681	220	21,9	16,27	16,24	743,4	<BG	<BG	1,31	43,4	33,7	133,5	6,05	1,26	4,48	0,26	0,37	12,3	17,71	5,45	87,3	0,08	0,13	2,52
108	TSP <sub>150</sub>	2%	Sand	421	353	10,5	1,78	2,61	506,4	<BG	0,027	1,85	50,7	42,9	128,2	2,29	0,87	4,26	<BG	0,09	7,5	11,08	6,45	52,6	0,04	0,07	1,75
109	TSP <sub>0</sub>	0%	Lehm	1011	398	49,0	1,16	52,58	608,3	0,228	0,235	8,71	61,4	37,9	250,3	2,57	6,01	10,39	0,06	0,69	5,0	15,46	19,40	181,5	<BG	0,32	1,69
110	TSP <sub>0</sub>	0%	Lehm	801	408	47,9	1,19	18,42	606,9	0,209	0,246	13,77	63,5	46,0	343,2	1,94	4,60	10,58	0,09	0,32	5,7	15,53	18,97	99,9	0,06	0,16	2,11
111	TSP <sub>0</sub>	0%	Lehm	1071	272	51,0	3,27	6,48	707,9	0,209	0,290	8,28	65,5	49,0	225,8	2,53	3,47	10,53	<BG	0,09	7,7	18,98	17,69	82,3	0,06	0,10	2,44
112	TSP <sub>0</sub>	0%	Lehm	991	431	64,4	2,60	11,29	432,4	0,212	0,322	7,06	46,9	35,1	173,1	2,60	3,58	6,51	<BG	0,11	2,3	17,77	16,64	116,9	0,04	0,08	1,08
113	TSP <sub>50</sub>	0%	Lehm	991	349	49,5	7,80	3,62	701,5	0,223	0,294	10,08	52,2	37,1	225,7	2,43	3,27	10,68	0,06	0,05	6,1	15,93	16,52	104,7	0,06	0,07	2,29
114	TSP <sub>50</sub>	0%	Lehm	941	281	79,0	1,90	8,53	572,7	0,231	0,318	6,55	50,8	34,6	165,7	2,37	3,70	8,38	<BG	0,16	3,6	16,12	17,44	45,8	0,03	0,08	1,29
115	TSP <sub>50</sub>	0%	Lehm	971	458	60,5	1,27	1,53	428,8	0,268	0,315	9,58	59,5	36,5	242,7	2,28	3,76	7,84	<BG	<BG	2,7	16,35	17,85	147,5	0,03	0,05	1,43
116	TSP <sub>50</sub>	0%	Lehm	941	306	50,2	2,93	3,33	544,3	0,210	0,301	10,28	55,8	39,1	251,5	2,94	4,18	9,07	0,11	<BG	3,1	19,15	19,41	169,3	0,07	<BG	1,41
117	TSP <sub>150</sub>	0%	Lehm	1041	415	65,4	1,44	3,41	471,4	0,278	0,323	7,84	56,7	43,0	241,0	3,39	3,75	10,59	<BG	<BG	0,0	20,36	18,82	158,9	0,04	0,06	1,26
118	TSP <sub>150</sub>	0%	Lehm	1031	457	65,5	1,63	3,37	593,6	0,225	0,283	9,85	56,7	41,2	214,8	2,94	3,76	10,33	<BG	<BG	3,5	19,53	17,46	172,2	<BG	<BG	1,68
119	TSP <sub>150</sub>	0%	Lehm	1041	306	44,1	1,46	34,46	606,6	0,247	0,353	8,53	60,0	43,6	294,5	3,11	3,93	12,33	<BG	0,40	3,1	21,56	19,31	202,2	0,04	0,17	1,60
120	TSP <sub>150</sub>	0%	Lehm	1011	415	62,9	2,22	2,81	514,6	0,251	0,337	10,29	57,7	43,2	254,5	3,12	4,48	9,72	<BG	0,00	2,8	23,04	22,02	151,0	0,04	0,06	1,27
121	TSP <sub>0</sub>	0,1%	Lehm	1001	346	56,8	0,97	3,36	676,5	0,257	0,258	8,11	61,8	42,0	223,0	2,21	3,69	10,53	<BG	0,11	4,6	17,04	19,54	127,1	0,04	0,07	2,01
122	TSP <sub>0</sub>	0,1%	Lehm	831	364	51,1	1,43	5,94	754,2	0,226	0,245	7,35	62,0	43,7	224,7	2,16	3,29	11,08	<BG	0,11	5,2	16,37	16,18	131,0	<BG	0,08	2,31
123	TSP <sub>0</sub>	0,1%	Lehm	981	390	42,8	1,05	73,21	607,2	0,242	0,282	7,84	62,2	40,8	232,5	2,71	5,31	9,57	<BG	0,33	3,3	19,65	20,37	116,7	0,04	0,16	1,94
124	TSP <sub>0</sub>	0,1%	Lehm	981	370	52,1	2,39	4,87	694,6	0,257	0,272	8,62	65,4	43,8	235,8	2,82	3,34	9,07	<BG	<BG	3,5	18,18	16,84	124,9	0,04	0,05	1,85
125	TSP <sub>50</sub>	0,1%	Lehm	971	432	52,3	2,36	95,76	680,6	0,301	0,304	8,18	67,2	44,3	244,9	2,35	7,55	10,82	<BG	1,17	5,9	15,68	21,45	110,4	0,03	0,46	2,19

Nummer	Dünger	Kalk	Substrat	Trockenmasse [mg]			Uran [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ TM]			Cadmium [ $\text{mg kg}^{-1}$ TM]			Zink [ $\text{mg kg}^{-1}$ TM]			Nickel [ $\text{mg kg}^{-1}$ TM]			Blei [ $\text{mg kg}^{-1}$ TM]			Kupfer [ $\text{mg kg}^{-1}$ TM]			Kobalt [ $\text{mg kg}^{-1}$ TM]		
				S1	S2	W	S1	S2	W	S1	S2	W	S1	S2	W	S1	S2	W	S1	S2	W	S1	S2	W	S1	S2	W
126	TSP <sub>50</sub>	0,1%	Lehm	1001	405	53,3	4,58	17,62	788,7	0,283	0,295	7,89	66,1	45,6	235,6	2,90	4,91	12,10	0,06	0,22	7,3	17,34	19,18	80,8	0,04	0,11	2,33
127	TSP <sub>50</sub>	0,1%	Lehm	941	363	53,9	3,13	7,09	1121,6	0,225	0,303	7,58	59,5	40,6	190,2	2,77	4,66	12,87	<BG	0,12	10,1	19,44	22,45	65,8	<BG	0,09	2,83
128	TSP <sub>50</sub>	0,1%	Lehm	961	367	48,9	3,18	4,99	806,5	0,284	0,316	7,98	69,6	44,6	215,9	2,50	4,88	13,01	0,07	0,13	7,4	16,58	21,94	92,1	0,04	0,06	2,79
129	TSP <sub>150</sub>	0,1%	Lehm	971	290	42,2	2,74	5,47	525,6	0,243	0,336	6,70	55,4	38,6	216,1	2,86	3,36	11,55	<BG	0,07	2,4	18,85	17,92	137,9	<BG	0,06	1,38
130	TSP <sub>150</sub>	0,1%	Lehm	1051	384	41,7	2,38	8,46	558,6	0,269	0,305	9,02	56,8	39,5	241,6	2,81	4,69	10,26	<BG	<BG	3,4	18,19	21,17	140,0	0,05	0,08	1,60
131	TSP <sub>150</sub>	0,1%	Lehm	1021	310	59,0	3,58	5,59	604,9	0,277	0,335	9,08	54,0	39,6	252,2	1,79	5,25	11,14	<BG	<BG	4,3	13,91	24,38	128,9	0,05	0,06	1,80
132	TSP <sub>150</sub>	0,1%	Lehm	931	308	59,0	4,60	112,0	818,7	0,274	0,319	7,25	56,5	36,1	202,6	2,45	2,04	12,90	<BG	0,94	7,6	16,82	9,99	91,8	0,05	0,34	2,48
133	TSP <sub>0</sub>	2%	Lehm	1001	283	54,3	5,12	6,12	1790,9	0,201	0,278	6,74	57,4	35,8	175,2	2,37	4,37	13,32	0,07	0,10	5,2	14,84	22,32	124,6	0,07	0,07	2,26
134	TSP <sub>0</sub>	2%	Lehm	941	371	47,0	5,72	40,97	1489,3	0,245	0,254	6,36	58,0	33,1	176,9	2,51	5,04	9,74	<BG	0,47	3,4	15,11	18,47	122,3	0,07	0,22	2,22
135	TSP <sub>0</sub>	2%	Lehm	971	289	44,3	3,93	5,91	1629,6	0,232	0,281	6,69	59,2	37,6	178,9	3,25	4,52	10,55	<BG	<BG	4,5	17,01	21,71	126,4	0,05	0,07	2,56
136	TSP <sub>0</sub>	2%	Lehm	911	380	55,0	11,48	9,58	1648,4	0,214	0,229	6,52	56,6	33,3	185,0	3,18	4,28	11,17	0,08	<BG	4,1	16,53	19,38	167,1	0,08	0,08	2,34
137	TSP <sub>50</sub>	2%	Lehm	1061	294	41,0	3,92	12,51	1726,2	0,223	0,236	7,98	56,0	36,5	208,2	2,92	1,40	12,72	<BG	0,09	5,7	16,97	10,74	112,7	0,06	0,09	2,61
138	TSP <sub>50</sub>	2%	Lehm	961	347	46,1	4,30	12,35	1748,0	0,227	0,229	8,10	57,4	33,3	167,5	2,63	4,18	14,18	<BG	0,08	6,9	16,98	20,02	114,1	0,05	0,10	3,05
139	TSP <sub>50</sub>	2%	Lehm	981	340	41,1	40,09	5,77	1844,8	0,208	0,297	7,85	54,5	36,7	198,6	5,69	4,40	11,77	0,48	0,12	3,9	20,47	21,53	136,9	0,20	0,07	2,34
140	TSP <sub>50</sub>	2%	Lehm	1001	433	50,7	29,69	12,14	1890,8	0,207	0,222	7,45	54,5	34,7	190,7	5,97	4,75	13,22	0,28	<BG	7,8	21,62	22,17	77,8	0,15	0,08	2,84
141	TSP <sub>150</sub>	2%	Lehm	921	236	42,8	5,94	5,78	1106,2	0,255	0,236	8,35	54,8	35,8	212,0	3,58	1,45	14,15	<BG	<BG	5,1	16,90	11,00	95,4	0,05	0,05	2,14
142	TSP <sub>150</sub>	2%	Lehm	991	171	43,5	4,60	27,91	1000,0	0,258	0,270	7,38	55,1	35,0	219,8	3,48	2,19	11,77	<BG	0,25	2,9	17,04	11,78	103,3	0,04	0,15	1,64
143	TSP <sub>150</sub>	2%	Lehm	911	453	44,3	4,21	6,11	1215,8	0,265	0,237	10,41	60,8	35,4	241,9	3,02	4,25	15,45	<BG	<BG	5,5	15,95	18,86	123,1	0,08	0,05	2,52
144	TSP <sub>150</sub>	2%	Lehm	931	396	42,0	2,41	7,85	993,2	0,246	0,299	11,04	57,9	36,8	241,5	2,62	4,14	12,88	<BG	0,14	2,6	15,83	21,18	159,2	<BG	0,07	1,80

D-2: Elementkonzentrationen der oberirdischen Pflanzenteile (S1, S2) und Wurzeln (W) von Weidelgras (*Lolium perenne*) in Abhängigkeit von Bodensubstrat, CaCO<sub>3</sub>-Zugabe und Düngerapplikation.

Nummer	Dünger	Kalk	Substrat	Aluminium [mg kg <sup>-1</sup> TM]			Phosphor [g kg <sup>-1</sup> TM]			Eisen [mg kg <sup>-1</sup> TM]			Mangan [mg kg <sup>-1</sup> TM]			Natrium [g kg <sup>-1</sup> TM]			Magnesium [g kg <sup>-1</sup> TM]			Kalium [g kg <sup>-1</sup> TM]			Kalzium [g kg <sup>-1</sup> TM]		
				S1	S2	W	S1	S2	W	S1	S2	W	S1	S2	W	S1	S2	W	S1	S2	W	S1	S2	W	S1	S2	W
73	TSP <sub>0</sub>	0%	Sand	16,6	24,1	2819,3	8,41	5,77	5,74	88,9	69,7	1296,2	272,3	692,2	442,8	0,66	1,47	0,48	3,53	6,91	1,39	71,0	72,8	16,81	4,02	9,02	7,88
74	TSP <sub>0</sub>	0%	Sand	21,6	60,3	2888,7	8,31	6,13	6,25	88,0	75,0	1214,6	276,5	774,6	426,9	0,68	1,70	0,64	3,66	8,64	1,49	71,7	69,5	20,58	4,09	10,46	7,29
75	TSP <sub>0</sub>	0%	Sand	20,5	24,1	2745,3	7,18	4,66	4,12	81,2	62,8	1222,3	253,9	565,4	241,0	n.b.	n.b.	<BG	3,25	5,70	1,05	66,2	69,7	5,42	3,69	7,28	6,89
76	TSP <sub>0</sub>	0%	Sand	21,5	165,2	3614,6	8,83	4,45	4,95	87,8	93,2	1521,2	261,6	579,4	429,5	0,68	1,46	0,25	3,79	6,25	1,48	74,5	66,4	2,91	4,07	7,90	12,05
77	TSP <sub>50</sub>	0%	Sand	19,0	17,0	2118,2	9,07	5,37	5,97	88,7	62,5	1090,5	227,2	500,0	357,6	0,65	1,53	0,59	3,50	5,49	1,24	70,2	68,3	15,27	3,62	6,71	7,04
78	TSP <sub>50</sub>	0%	Sand	18,4	37,2	2060,1	7,46	5,25	5,37	84,9	68,4	955,0	252,0	541,9	389,4	n.b.	n.b.	<BG	3,50	5,56	1,15	69,7	70,5	9,20	4,00	7,51	6,80
79	TSP <sub>50</sub>	0%	Sand	18,1	57,0	2944,0	8,87	6,19	5,41	80,9	74,7	1464,3	228,0	705,8	376,2	0,62	1,58	0,37	3,41	7,33	1,38	67,6	63,6	3,42	3,52	9,52	12,91
80	TSP <sub>50</sub>	0%	Sand	33,2	91,8	3339,4	8,45	6,27	4,20	85,2	83,8	1374,4	256,4	625,3	303,8	0,61	1,50	0,21	3,35	6,58	1,09	66,1	64,8	0,65	4,20	9,26	10,14
81	TSP <sub>150</sub>	0%	Sand	16,3	70,1	2398,4	8,80	6,03	6,92	80,9	74,8	1115,1	209,2	606,3	358,0	n.b.	n.b.	<BG	3,39	6,37	1,18	68,4	69,6	14,63	3,57	8,79	6,09
82	TSP <sub>150</sub>	0%	Sand	18,2	18,4	3215,6	9,74	6,56	6,24	79,8	63,5	1507,8	208,6	453,0	360,0	0,64	1,44	0,20	3,12	5,03	1,54	67,1	69,4	2,22	3,69	7,89	12,19
83	TSP <sub>150</sub>	0%	Sand	15,8	46,5	3469,6	10,23	7,13	8,67	85,3	69,0	1269,8	214,6	588,5	381,3	0,64	1,62	1,04	3,14	6,18	1,45	69,2	65,0	26,71	4,13	9,92	6,60
84	TSP <sub>150</sub>	0%	Sand	27,9	16,3	2062,2	9,75	5,96	5,69	84,0	61,4	907,8	174,7	376,8	358,0	0,54	1,30	0,64	2,74	4,40	1,25	62,4	69,6	12,52	3,31	6,57	6,52
85	TSP <sub>0</sub>	0,1%	Sand	11,8	17,0	1980,4	6,80	4,12	3,79	82,5	63,1	920,0	129,5	279,8	446,8	n.b.	n.b.	<BG	2,87	5,12	1,35	64,3	74,7	4,13	3,45	7,63	10,59
86	TSP <sub>0</sub>	0,1%	Sand	8,9	33,9	3120,9	6,90	4,55	3,79	79,6	67,4	1272,0	140,4	291,2	468,6	0,46	1,29	0,71	2,73	4,75	1,35	62,6	68,5	11,76	4,16	8,70	7,77
87	TSP <sub>0</sub>	0,1%	Sand	10,6	55,6	3213,0	8,04	5,27	3,02	85,9	78,0	1435,5	174,5	399,1	427,7	0,58	1,53	0,14	3,27	5,72	1,18	69,1	69,8	0,90	5,16	10,94	10,36
88	TSP <sub>0</sub>	0,1%	Sand	18,7	22,8	1353,8	8,04	5,06	3,40	85,3	66,9	1005,0	193,9	448,2	408,1	0,66	1,52	0,34	3,41	5,75	1,14	71,6	67,3	7,05	5,74	11,52	7,78
89	TSP <sub>50</sub>	0,1%	Sand	13,1	34,1	2741,0	8,43	5,39	3,55	82,4	63,0	1296,1	177,9	431,8	369,8	0,66	1,65	0,40	3,36	6,99	1,20	68,6	63,5	7,00	5,55	11,87	8,00
90	TSP <sub>50</sub>	0,1%	Sand	12,0	47,2	2341,0	7,24	5,39	5,36	75,1	72,4	1235,3	161,3	486,0	438,5	n.b.	n.b.	<BG	3,20	6,50	1,24	67,4	65,3	13,67	4,55	12,45	7,00
91	TSP <sub>50</sub>	0,1%	Sand	14,1	26,1	2702,4	7,66	5,11	2,83	70,7	61,0	1157,2	155,7	404,3	440,5	0,55	1,43	0,44	2,96	5,33	0,99	63,0	58,9	0,81	4,57	10,93	9,22
92	TSP <sub>50</sub>	0,1%	Sand	25,0	20,4	2363,4	6,86	4,62	4,36	72,6	55,9	1075,2	168,1	342,9	414,2	0,54	1,19	0,52	2,82	4,45	1,15	62,5	59,8	12,23	5,20	9,93	7,19
93	TSP <sub>150</sub>	0,1%	Sand	10,1	36,4	2083,7	9,09	6,81	4,81	69,4	64,2	1172,4	146,5	408,4	396,8	0,58	1,49	0,48	2,72	5,50	1,28	62,3	60,0	2,49	4,30	12,36	10,93
94	TSP <sub>150</sub>	0,1%	Sand	12,0	52,4	1261,2	8,22	6,11	4,84	68,3	66,7	1049,6	156,5	360,9	387,8	0,60	1,48	0,67	2,83	4,91	1,00	64,9	61,5	9,20	4,82	10,65	6,62
95	TSP <sub>150</sub>	0,1%	Sand	10,7	25,9	2134,8	7,91	4,77	4,26	76,7	64,6	1181,4	174,4	329,1	437,3	n.b.	n.b.	<BG	3,43	4,61	1,21	72,8	69,1	10,18	5,25	8,80	7,59
96	TSP <sub>150</sub>	0,1%	Sand	18,1	29,8	2868,5	7,93	5,83	6,19	67,8	61,6	1189,6	160,7	390,5	525,1	0,59	1,41	0,77	2,86	4,68	1,33	59,5	59,3	17,83	5,00	11,07	7,71
157	TSP <sub>0</sub>	0,25%	Sand	19,7	22,4	1736,8	6,41	3,91	2,02	71,4	61,8	976,8	123,2	220,6	1036,3	0,51	1,20	0,13	2,66	4,03	0,96	61,1	67,3	0,86	4,71	8,74	9,35
158	TSP <sub>0</sub>	0,25%	Sand	18,2	140,3	2589,0	6,60	4,83	1,72	72,2	94,7	1120,8	128,3	233,5	1560,6	n.b.	1,27	0,14	2,94	5,78	0,93	64,4	56,8	0,00	5,67	14,14	9,01
159	TSP <sub>0</sub>	0,25%	Sand	12,2	26,3	1926,1	6,30	3,84	2,35	68,6	63,9	1121,1	127,6	240,1	1375,8	0,51	1,40	0,23	2,73	4,26	1,04	62,4	60,0	3,10	5,40	11,07	9,17
160	TSP <sub>0</sub>	0,25%	Sand	10,0	116,5	2392,3	6,51	5,00	2,53	67,7	81,1	1183,8	123,1	290,2	952,6	0,48	1,41	0,08	2,72	5,99	1,12	65,9	58,5	4,10	5,17	15,12	9,08
161	TSP <sub>50</sub>	0,25%	Sand	15,8	37,9	2382,7	6,78	4,17	2,93	68,6	64,3	1211,0	126,8	265,9	1012,2	0,51	1,27	<BG	2,74	4,62	1,03	65,4	62,2	0,12	5,55	12,44	9,93

Nummer	Dünger	Kalk	Substrat	Aluminium [mg kg <sup>-1</sup> TM]			Phosphor [g kg <sup>-1</sup> TM]			Eisen [mg kg <sup>-1</sup> TM]			Mangan [mg kg <sup>-1</sup> TM]			Natrium [g kg <sup>-1</sup> TM]			Magnesium [g kg <sup>-1</sup> TM]			Kalium [g kg <sup>-1</sup> TM]			Kalzium [g kg <sup>-1</sup> TM]		
				S1	S2	W	S1	S2	W	S1	S2	W	S1	S2	W	S1	S2	W	S1	S2	W	S1	S2	W	S1	S2	W
162	TSP <sub>50</sub>	0,25%	Sand	16,3	37,3	2293,7	6,72	4,66	2,74	72,0	59,7	1228,5	137,8	309,1	858,5	0,49	1,28	<BG	2,81	5,32	1,03	65,6	58,4	4,46	5,56	12,39	7,56
163	TSP <sub>50</sub>	0,25%	Sand	24,9	58,3	1838,6	7,33	5,23	2,34	77,3	65,9	1114,0	141,5	355,8	588,9	n.b.	1,21	0,17	2,87	4,79	0,91	66,4	55,4	0,00	5,60	13,77	8,59
164	TSP <sub>50</sub>	0,25%	Sand	13,4	54,2	1715,3	6,73	4,70	3,26	68,0	71,2	1060,8	124,8	278,4	812,9	0,46	1,21	<BG	2,69	4,41	1,10	63,3	59,8	4,84	5,33	11,81	8,09
165	TSP <sub>150</sub>	0,25%	Sand	33,5	41,0	1696,1	7,32	6,05	2,73	70,9	67,1	1209,5	129,9	309,5	674,6	0,46	1,55	<BG	2,62	7,22	1,00	62,8	60,4	2,18	5,47	16,59	8,49
166	TSP <sub>150</sub>	0,25%	Sand	29,6	47,2	2039,0	7,40	5,42	2,40	72,1	62,7	1170,0	117,3	227,1	1039,4	0,53	1,27	<BG	2,76	4,78	1,02	60,1	59,3	1,39	5,17	10,86	8,51
167	TSP <sub>150</sub>	0,25%	Sand	19,3	61,6	2263,1	7,54	6,28	2,38	69,8	67,1	1218,6	129,6	311,2	1301,8	n.b.	1,57	0,16	2,76	5,45	0,93	66,7	53,1	0,00	5,47	16,88	9,54
168	TSP <sub>150</sub>	0,25%	Sand	17,2	48,0	1654,8	7,92	5,55	2,34	69,2	58,0	985,3	132,9	251,3	907,5	0,61	1,45	0,15	3,05	5,86	1,25	67,1	58,4	2,45	6,51	13,48	9,07
97	TSP <sub>0</sub>	2%	Sand	15,9	80,1	3955,6	6,08	3,64	2,16	56,6	56,5	1124,3	84,8	88,9	3077,4	0,55	1,09	0,81	2,32	3,51	0,97	51,5	49,3	3,56	6,07	14,63	11,90
98	TSP <sub>0</sub>	2%	Sand	12,7	19,4	2868,5	5,58	4,01	1,83	57,1	49,5	648,5	91,4	112,4	3373,3	0,57	1,43	0,52	2,34	4,07	0,96	50,5	50,3	0,61	6,22	16,05	11,87
99	TSP <sub>0</sub>	2%	Sand	13,9	33,7	3177,2	6,24	4,23	1,73	60,6	51,1	697,4	93,1	104,0	3872,6	0,51	1,30	0,32	2,46	4,58	0,93	49,3	51,6	0,35	5,58	19,07	11,58
100	TSP <sub>0</sub>	2%	Sand	15,0	177,7	3458,6	5,77	3,50	1,84	66,1	77,5	742,1	96,3	117,5	3783,7	n.b.	n.b.	<BG	2,73	3,73	1,06	54,8	50,8	0,00	6,11	14,36	12,82
101	TSP <sub>50</sub>	2%	Sand	13,1	44,8	2944,3	6,65	3,95	2,31	61,2	55,9	794,3	96,9	121,4	2574,5	0,51	1,25	0,36	2,49	4,16	1,14	49,5	52,2	1,84	5,66	16,06	13,26
102	TSP <sub>50</sub>	2%	Sand	23,8	59,7	2726,5	5,85	4,39	1,76	65,6	51,1	703,6	95,8	94,5	4416,3	n.b.	n.b.	<BG	2,76	5,32	1,14	55,6	51,9	0,00	6,09	18,12	13,13
103	TSP <sub>50</sub>	2%	Sand	13,8	99,0	2951,0	6,47	4,51	2,29	58,2	56,1	736,6	92,0	107,2	3406,8	0,52	1,31	0,50	2,46	4,84	1,05	47,7	52,1	3,53	5,82	17,22	13,49
104	TSP <sub>50</sub>	2%	Sand	76,1	63,0	2470,1	6,04	4,14	2,47	72,1	58,4	632,4	78,3	132,7	2567,7	0,49	1,29	0,56	2,28	4,12	0,88	44,6	50,5	3,06	5,54	16,75	12,59
105	TSP <sub>150</sub>	2%	Sand	80,7	14,8	2042,8	6,09	3,98	2,42	75,7	48,6	686,7	101,4	123,0	2598,2	0,55	1,32	0,44	2,54	3,76	1,19	47,8	50,8	4,73	6,85	14,61	11,18
106	TSP <sub>150</sub>	2%	Sand	12,5	48,5	1935,4	6,38	4,13	2,06	59,6	58,1	607,1	92,5	132,5	2357,1	0,54	1,33	0,31	2,45	4,19	0,96	47,9	53,4	0,52	5,59	15,61	10,44
107	TSP <sub>150</sub>	2%	Sand	105,8	156,8	2777,4	5,75	3,07	2,42	120,1	80,0	863,4	100,7	128,2	3293,0	n.b.	n.b.	<BG	2,67	3,41	1,32	54,3	53,0	4,03	6,61	12,77	13,15
108	TSP <sub>150</sub>	2%	Sand	11,4	24,9	2293,7	6,63	4,46	2,81	63,7	53,1	700,4	86,4	120,7	2219,3	0,53	1,29	0,63	2,43	4,21	1,29	48,8	53,5	6,19	5,32	15,26	11,61
109	TSP <sub>0</sub>	0%	Lehm	18,6	1258,8	5648,2	7,54	4,90	4,48	74,6	471,5	2987,4	83,2	128,0	188,7	n.b.	n.b.	<BG	3,70	6,72	1,74	81,9	49,2	5,38	11,24	28,93	10,19
110	TSP <sub>0</sub>	0%	Lehm	24,0	437,1	11133,7	8,45	5,89	5,21	74,6	205,6	4479,3	81,5	132,7	280,0	0,50	1,01	0,40	3,53	6,45	2,54	72,9	53,7	7,34	9,02	22,95	11,11
111	TSP <sub>0</sub>	0%	Lehm	82,6	160,5	15122,1	8,80	6,69	4,59	86,9	96,0	5770,7	81,4	136,0	239,2	0,50	1,29	0,39	3,54	7,90	2,60	76,2	49,3	7,57	9,89	31,00	10,42
112	TSP <sub>0</sub>	0%	Lehm	59,8	229,3	3543,8	7,62	6,23	4,37	78,2	123,9	2072,8	76,3	139,4	166,3	0,55	1,45	0,34	3,46	7,31	1,63	77,6	55,5	5,64	10,79	33,40	11,30
113	TSP <sub>50</sub>	0%	Lehm	85,9	84,0	10987,4	8,23	6,70	5,65	90,5	74,6	4641,4	82,0	153,7	265,9	0,52	1,34	0,35	3,38	7,04	2,75	75,3	51,1	7,09	9,67	29,78	11,94
114	TSP <sub>50</sub>	0%	Lehm	39,3	44,9	5381,8	8,42	9,46	3,71	70,1	80,9	2495,1	80,2	94,1	135,4	0,50	0,56	0,33	3,24	3,80	1,52	70,4	80,6	6,93	9,40	10,49	8,32
115	TSP <sub>50</sub>	0%	Lehm	25,0	36,9	3693,7	8,49	6,04	5,31	71,0	55,2	2133,3	88,0	128,7	214,5	0,53	1,25	0,35	3,51	5,90	2,02	79,0	51,6	6,33	11,04	25,56	10,89
116	TSP <sub>50</sub>	0%	Lehm	63,4	97,9	3880,6	9,19	7,98	5,99	87,3	89,7	2382,8	88,4	194,2	212,3	n.b.	n.b.	<BG	3,73	9,06	1,84	76,7	64,6	6,32	10,81	38,25	11,75
117	TSP <sub>150</sub>	0%	Lehm	26,6	82,2	4320,1	8,29	7,30	5,64	65,5	70,6	2226,5	86,6	183,9	239,2	0,57	1,62	0,68	3,21	6,11	1,60	74,8	55,4	14,26	9,96	28,21	8,18
118	TSP <sub>150</sub>	0%	Lehm	31,1	67,1	4968,7	9,22	5,83	5,69	69,7	60,3	2458,2	92,0	162,5	269,0	n.b.	n.b.	<BG	3,47	5,63	2,07	76,5	47,7	5,00	10,43	23,86	11,60
119	TSP <sub>150</sub>	0%	Lehm	28,2	738,5	4602,3	9,24	7,27	5,21	65,2	285,8	2769,5	92,4	192,9	288,0	0,58	1,60	0,37	3,28	6,93	1,69	74,9	48,9	6,51	9,97	31,29	11,53
120	TSP <sub>150</sub>	0%	Lehm	34,7	70,4	4240,2	9,10	7,70	6,42	71,0	70,5	2373,0	91,3	210,7	349,6	0,60	1,68	0,41	3,34	6,28	2,14	75,8	56,4	6,91	10,32	28,19	12,36

Nummer	Dünger	Kalk	Substrat	Aluminium [mg kg <sup>-1</sup> TM]			Phosphor [g kg <sup>-1</sup> TM]			Eisen [mg kg <sup>-1</sup> TM]			Mangan [mg kg <sup>-1</sup> TM]			Natrium [g kg <sup>-1</sup> TM]			Magnesium [g kg <sup>-1</sup> TM]			Kalium [g kg <sup>-1</sup> TM]			Kalzium [g kg <sup>-1</sup> TM]		
				S1	S2	W	S1	S2	W	S1	S2	W	S1	S2	W	S1	S2	W	S1	S2	W	S1	S2	W	S1	S2	W
121	TSP <sub>0</sub>	0,1%	Lehm	22,8	95,2	9275,5	7,89	5,93	5,01	78,5	82,3	4121,6	65,1	58,3	157,8	0,56	1,30	0,49	3,48	6,88	2,28	77,7	52,2	7,37	12,60	35,36	12,06
122	TSP <sub>0</sub>	0,1%	Lehm	45,0	177,1	8103,4	8,42	4,92	4,16	96,3	106,2	3596,9	59,5	49,9	133,4	n.b.	1,06	<BG	3,72	6,38	2,02	79,2	50,2	7,24	13,45	33,15	11,05
123	TSP <sub>0</sub>	0,1%	Lehm	26,2	616,3	5567,5	7,56	5,15	5,01	70,6	265,6	2596,9	56,8	58,0	142,3	0,51	1,11	0,56	3,33	6,36	1,86	76,8	49,0	8,42	11,65	31,91	11,41
124	TSP <sub>0</sub>	0,1%	Lehm	61,2	107,1	6675,5	8,36	5,12	5,00	89,1	80,1	2996,4	57,6	42,6	124,9	0,56	1,15	0,42	3,64	5,80	2,08	78,5	47,1	7,42	12,78	32,07	11,88
125	TSP <sub>50</sub>	0,1%	Lehm	47,6	1864,9	11397,0	9,28	5,94	4,47	79,9	756,8	4420,1	60,6	88,7	157,5	0,53	1,28	0,46	3,44	6,87	2,28	75,8	49,6	7,58	11,53	32,73	11,07
126	TSP <sub>50</sub>	0,1%	Lehm	70,1	423,2	13128,1	8,74	5,73	4,99	84,3	196,3	4941,5	56,5	55,0	170,4	0,51	1,18	0,55	3,27	6,12	2,49	73,1	50,1	10,18	11,36	31,07	10,62
127	TSP <sub>50</sub>	0,1%	Lehm	65,6	154,6	18126,9	8,99	6,25	4,45	79,8	98,6	6692,0	52,1	54,1	210,4	n.b.	1,18	<BG	3,33	6,55	2,81	75,3	49,2	7,22	10,60	32,08	10,66
128	TSP <sub>50</sub>	0,1%	Lehm	63,1	133,4	13172,9	8,23	6,05	4,99	73,7	84,2	4995,8	50,9	53,3	175,3	0,50	1,24	0,68	3,09	5,95	2,63	68,6	48,3	9,56	11,00	31,36	11,51
129	TSP <sub>150</sub>	0,1%	Lehm	37,5	98,5	3075,9	9,33	7,22	6,01	69,8	75,0	1980,6	68,3	76,1	133,5	n.b.	1,74	<BG	3,43	6,73	1,65	75,6	48,1	4,87	11,35	35,33	12,81
130	TSP <sub>150</sub>	0,1%	Lehm	35,5	140,2	5157,4	9,42	7,43	6,12	66,6	85,4	2849,2	67,8	69,4	235,1	0,62	1,68	0,47	3,57	6,54	2,09	81,4	56,1	6,18	12,08	29,81	11,59
131	TSP <sub>150</sub>	0,1%	Lehm	54,5	103,5	7070,0	9,15	7,63	5,34	72,2	74,2	3090,0	67,9	79,2	155,2	0,60	1,68	0,48	3,34	6,39	2,07	75,3	51,5	5,74	10,53	30,16	11,95
132	TSP <sub>150</sub>	0,1%	Lehm	77,1	1714,8	14174,6	9,84	6,98	4,86	77,2	637,8	5260,3	68,1	102,2	188,2	0,62	1,60	0,45	3,41	6,35	2,51	80,5	46,2	6,97	11,17	32,80	11,08
133	TSP <sub>0</sub>	2%	Lehm	111,3	131,6	7130,2	6,45	4,77	3,78	99,6	91,0	3033,6	47,4	41,3	118,3	n.b.	1,12	<BG	3,48	6,14	1,91	71,0	46,9	7,18	12,48	34,42	11,08
134	TSP <sub>0</sub>	2%	Lehm	125,9	708,4	5214,1	7,25	4,55	3,94	103,4	408,3	2323,8	51,1	56,5	112,6	0,61	1,27	0,98	3,27	5,89	1,59	76,1	50,7	14,76	12,51	34,60	8,77
135	TSP <sub>0</sub>	2%	Lehm	78,5	132,3	7693,6	7,11	4,69	3,93	84,1	92,3	3228,1	49,0	41,7	130,3	0,52	1,22	0,27	3,34	6,41	2,03	73,6	47,1	5,00	11,78	33,75	11,46
136	TSP <sub>0</sub>	2%	Lehm	206,3	164,2	7482,7	6,75	4,48	4,35	128,3	99,1	2945,0	50,5	41,0	121,8	0,52	1,18	0,81	3,46	5,83	1,97	74,5	51,6	17,22	12,38	32,39	9,76
137	TSP <sub>50</sub>	2%	Lehm	78,1	212,9	9921,9	7,90	5,40	5,17	84,1	117,8	4063,3	49,4	41,2	145,2	0,52	1,24	0,56	3,36	6,22	2,33	72,4	47,7	9,19	11,96	34,23	12,43
138	TSP <sub>50</sub>	2%	Lehm	75,5	218,1	12671,0	7,77	5,09	4,92	82,6	116,1	5323,5	47,0	38,7	168,6	0,57	1,24	0,44	3,47	5,75	2,63	74,2	46,8	9,87	11,85	32,04	11,87
139	TSP <sub>50</sub>	2%	Lehm	824,0	103,7	5236,0	7,86	5,59	4,76	380,2	77,5	2589,9	60,7	40,7	116,7	n.b.	1,19	<BG	3,64	6,22	1,75	71,8	47,0	6,86	12,51	34,82	12,60
140	TSP <sub>50</sub>	2%	Lehm	533,2	172,4	16007,7	7,60	5,35	4,41	250,0	104,0	5584,4	55,0	40,9	190,2	0,52	1,22	0,56	3,32	5,57	2,71	72,9	50,8	11,32	11,79	30,83	11,23
141	TSP <sub>150</sub>	2%	Lehm	86,8	116,3	9692,6	9,00	6,64	6,10	84,3	79,1	3800,6	44,3	36,9	123,5	0,57	1,37	0,80	3,49	6,25	2,22	72,1	48,5	16,54	11,98	32,34	9,86
142	TSP <sub>150</sub>	2%	Lehm	70,0	524,1	5607,5	8,69	6,47	5,64	74,1	229,8	2637,9	40,7	41,2	98,8	0,57	1,40	0,40	3,30	6,08	1,96	72,7	44,5	6,26	12,06	35,86	12,60
143	TSP <sub>150</sub>	2%	Lehm	62,0	92,6	9872,7	9,01	6,41	5,89	76,6	73,1	4008,5	48,5	40,0	142,5	0,56	1,39	0,51	3,36	6,09	2,35	71,5	50,3	8,81	11,32	33,77	12,57
144	TSP <sub>150</sub>	2%	Lehm	52,2	151,0	3666,5	10,00	6,64	6,99	77,8	92,4	1983,3	49,6	38,9	88,8	n.b.	1,21	<BG	3,62	5,92	1,70	76,7	50,3	10,32	12,52	31,58	13,48

**D-3: Chemisch-physikalische Bodeneigenschaften (pH, P<sub>tot</sub>, U<sub>tot</sub>, U<sub>CN</sub>) des Lehmbodens aus den Gefäßversuchen in Abhängigkeit von CaCO<sub>3</sub>-Zugabe und Düngerapplikation.**

Nr.	Dünger	CaCO <sub>3</sub>	Substrat	pH	P <sub>tot</sub> [mg kg <sup>-1</sup> ]	U <sub>tot</sub> [mg kg <sup>-1</sup> ]	U <sub>CN</sub> [µg kg <sup>-1</sup> ]
109	TSP <sub>0</sub>	0%	Lehm	6,72	614,0	1,00	0,15
110	TSP <sub>0</sub>	0%	Lehm	6,77	n.b.	n.b.	0,17
111	TSP <sub>0</sub>	0%	Lehm	6,78	n.b.	n.b.	0,15
112	TSP <sub>0</sub>	0%	Lehm	6,79	n.b.	n.b.	0,18
113	TSP <sub>50</sub>	0%	Lehm	6,70	n.b.	n.b.	0,13
114	TSP <sub>50</sub>	0%	Lehm	6,70	694,8	1,06	0,14
115	TSP <sub>50</sub>	0%	Lehm	6,69	n.b.	n.b.	0,15
116	TSP <sub>50</sub>	0%	Lehm	6,68	n.b.	n.b.	0,13
117	TSP <sub>150</sub>	0%	Lehm	6,39	n.b.	n.b.	0,17
118	TSP <sub>150</sub>	0%	Lehm	6,50	n.b.	n.b.	0,16
119	TSP <sub>150</sub>	0%	Lehm	6,60	795,6	1,12	0,18
120	TSP <sub>150</sub>	0%	Lehm	6,41	n.b.	n.b.	0,19
121	TSP <sub>0</sub>	0,1%	Lehm	6,86	n.b.	n.b.	1,97
122	TSP <sub>0</sub>	0,1%	Lehm	6,98	n.b.	n.b.	2,14
123	TSP <sub>0</sub>	0,1%	Lehm	6,88	n.b.	n.b.	2,35
124	TSP <sub>0</sub>	0,1%	Lehm	7,01	633,6	0,98	2,10
125	TSP <sub>50</sub>	0,1%	Lehm	6,81	691,9	1,05	1,22
126	TSP <sub>50</sub>	0,1%	Lehm	6,85	n.b.	n.b.	1,29
127	TSP <sub>50</sub>	0,1%	Lehm	6,81	n.b.	n.b.	1,39
128	TSP <sub>50</sub>	0,1%	Lehm	6,86	n.b.	n.b.	1,36
129	TSP <sub>150</sub>	0,1%	Lehm	6,68	n.b.	n.b.	0,24
130	TSP <sub>150</sub>	0,1%	Lehm	6,61	n.b.	n.b.	0,31
131	TSP <sub>150</sub>	0,1%	Lehm	6,57	732,7	1,12	0,41
132	TSP <sub>150</sub>	0,1%	Lehm	6,63	n.b.	n.b.	0,36
133	TSP <sub>0</sub>	2%	Lehm	7,08	n.b.	n.b.	5,35
134	TSP <sub>0</sub>	2%	Lehm	7,08	589,4	0,99	5,37
135	TSP <sub>0</sub>	2%	Lehm	7,09	n.b.	n.b.	5,46
136	TSP <sub>0</sub>	2%	Lehm	7,13	n.b.	n.b.	5,40
137	TSP <sub>50</sub>	2%	Lehm	7,06	n.b.	n.b.	3,86
138	TSP <sub>50</sub>	2%	Lehm	6,98	n.b.	n.b.	4,41
139	TSP <sub>50</sub>	2%	Lehm	6,98	632,5	1,02	4,19
140	TSP <sub>50</sub>	2%	Lehm	7,06	n.b.	n.b.	3,44
141	TSP <sub>150</sub>	2%	Lehm	6,78	n.b.	n.b.	1,14
142	TSP <sub>150</sub>	2%	Lehm	6,82	n.b.	n.b.	1,56
143	TSP <sub>150</sub>	2%	Lehm	6,76	n.b.	n.b.	1,06
144	TSP <sub>150</sub>	2%	Lehm	6,63	726,6	1,08	1,63

**D-4: Chemisch-physikalische Bodeneigenschaften (pH, P<sub>tot</sub>, U<sub>tot</sub>, U<sub>CN</sub>) des Sandbodens aus den Gefäßversuchen in Abhängigkeit von CaCO<sub>3</sub>-Zugabe und Düngerapplikation.**

Nr.	Dünger	CaCO <sub>3</sub>	Substrat	pH	P <sub>tot</sub> [mg kg <sup>-1</sup> ]	U <sub>tot</sub> [mg kg <sup>-1</sup> ]	U <sub>CN</sub> [µg kg <sup>-1</sup> ]
73	TSP <sub>0</sub>	0%	Sand	4,94	n.b.	n.b.	0,36
74	TSP <sub>0</sub>	0%	Sand	4,94	371,0	0,28	0,34
75	TSP <sub>0</sub>	0%	Sand	4,86	n.b.	n.b.	0,34
76	TSP <sub>0</sub>	0%	Sand	4,86	n.b.	n.b.	0,30
77	TSP <sub>50</sub>	0%	Sand	4,89	n.b.	n.b.	0,38
78	TSP <sub>50</sub>	0%	Sand	4,83	n.b.	n.b.	0,71
79	TSP <sub>50</sub>	0%	Sand	4,77	443,8	0,32	0,87
80	TSP <sub>50</sub>	0%	Sand	4,76	n.b.	n.b.	0,79
81	TSP <sub>150</sub>	0%	Sand	4,68	n.b.	n.b.	1,87
82	TSP <sub>150</sub>	0%	Sand	4,78	n.b.	n.b.	1,45
83	TSP <sub>150</sub>	0%	Sand	4,76	n.b.	n.b.	1,96
84	TSP <sub>150</sub>	0%	Sand	4,70	528,3	0,38	1,92
85	TSP <sub>0</sub>	0,1%	Sand	5,77	367,3	0,27	0,23
86	TSP <sub>0</sub>	0,1%	Sand	5,66	n.b.	n.b.	0,18
87	TSP <sub>0</sub>	0,1%	Sand	5,74	n.b.	n.b.	0,24
88	TSP <sub>0</sub>	0,1%	Sand	5,62	n.b.	n.b.	0,20
89	TSP <sub>50</sub>	0,1%	Sand	5,50	n.b.	n.b.	0,49
90	TSP <sub>50</sub>	0,1%	Sand	5,44	n.b.	n.b.	0,56
91	TSP <sub>50</sub>	0,1%	Sand	5,50	428,6	0,31	0,62
92	TSP <sub>50</sub>	0,1%	Sand	5,55	n.b.	n.b.	0,49
93	TSP <sub>150</sub>	0,1%	Sand	5,39	n.b.	n.b.	0,92
94	TSP <sub>150</sub>	0,1%	Sand	5,40	509,0	0,38	0,96
95	TSP <sub>150</sub>	0,1%	Sand	5,46	n.b.	n.b.	0,77
96	TSP <sub>150</sub>	0,1%	Sand	5,41	n.b.	n.b.	0,80
97	TSP <sub>0</sub>	2%	Sand	6,39	n.b.	n.b.	4,10
98	TSP <sub>0</sub>	2%	Sand	6,41	362,1	0,27	4,10
99	TSP <sub>0</sub>	2%	Sand	6,51	n.b.	n.b.	4,12
100	TSP <sub>0</sub>	2%	Sand	6,41	n.b.	n.b.	4,09
101	TSP <sub>50</sub>	2%	Sand	6,20	n.b.	n.b.	4,57
102	TSP <sub>50</sub>	2%	Sand	6,18	n.b.	n.b.	4,59
103	TSP <sub>50</sub>	2%	Sand	6,20	415,4	0,29	4,49
104	TSP <sub>50</sub>	2%	Sand	6,19	n.b.	n.b.	4,62
105	TSP <sub>150</sub>	2%	Sand	5,89	n.b.	n.b.	3,66
106	TSP <sub>150</sub>	2%	Sand	5,86	n.b.	n.b.	3,50
107	TSP <sub>150</sub>	2%	Sand	5,95	n.b.	n.b.	3,90
108	TSP <sub>150</sub>	2%	Sand	5,94	535,9	0,38	3,80
157	TSP <sub>0</sub>	0,25%	Sand	6,19	315,9	0,23	0,16
158	TSP <sub>0</sub>	0,25%	Sand	6,17	n.b.	n.b.	0,16
159	TSP <sub>0</sub>	0,25%	Sand	5,92	n.b.	n.b.	0,22
160	TSP <sub>0</sub>	0,25%	Sand	5,91	n.b.	n.b.	0,18
161	TSP <sub>50</sub>	0,25%	Sand	5,99	n.b.	n.b.	0,45
162	TSP <sub>50</sub>	0,25%	Sand	5,75	n.b.	n.b.	0,37
163	TSP <sub>50</sub>	0,25%	Sand	5,78	415,8	0,30	0,49
164	TSP <sub>50</sub>	0,25%	Sand	5,77	n.b.	n.b.	0,42
165	TSP <sub>150</sub>	0,25%	Sand	5,65	n.b.	n.b.	0,81
166	TSP <sub>150</sub>	0,25%	Sand	5,47	511,4	0,39	0,76

## Danksagung

Zum Abschluss dieser Arbeit möchte ich mich bei den vielen Menschen bedanken, ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer und ersten Gutachter Prof. Dr. Rolf-Alexander Düring für die fachliche und persönliche Unterstützung während meiner Promotionszeit. Seine konstruktive Kritik und Motivation vor allem in der Endphase dieser Arbeit waren mir eine überaus große Stütze und Ansporn zugleich. Ohne seine Hilfsbereitschaft wäre die Arbeit in dieser Form nicht zustande gekommen. Herrn Prof. Dr. Christoph Müller danke ich herzlich für die Übernahme des zweiten Gutachtens.

Ich möchte mich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Bodenkunde und Bodenerhaltung sowie des Instituts für Landschaftsökologie und Ressourcenmanagement für die herzliche Aufnahme und die fortwährende Hilfsbereitschaft bedanken, die meine Promotionszeit sehr erleichtert haben.

Bei Prof. Dr. Stefan Gäth bedanke ich mich für die fachliche Unterstützung und die Bereitstellung der Mittel und Infrastruktur.

Mein besonderer Dank gilt Jazusz Czynski, Julia Graf, Julia Imhof und Heike Weller für die Laborarbeiten und gute Zusammenarbeit. Der hohe Probenumfang wäre ohne die große Mithilfe nicht zu schaffen gewesen. Bedanken möchte ich mich zudem bei Dr. Dorit Julich, die mir in der Anfangsphase der Arbeit, aber auch nach ihrem Weggang aus Gießen stets unterstützend zur Seite stand.

Stellvertretend für die vielen Kollegen und Mitarbeiter, die mich während meiner Zeit an der Universität Gießen in verschiedenster Weise fachlich oder freundschaftlich unterstützt haben, möchte ich mich bei Martin Bach, Leonard Böhm, Lutz Breuer, Christian Felten, Isabelle Gröticke, Christoph Hartwig, Sebastian Multsch, Natalie Orłowski, Ruth Strittmatter, Christine Waida und David Windhorst bedanken. Ihr Mitwirken hat meine Zeit in Gießen zu einer sehr schönen Erinnerung werden lassen. Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Frede für sein außergewöhnliches Interesse. Der Austausch mit Ihnen war mir stets eine große Freude.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden, allen voran meiner Mutter Margit Petry, für die fortwährende Motivation und Unterstützung innerhalb der letzten dreieinhalb Jahre bedanken.

Meine unendliche Wertschätzung und Bewunderung gehört dir, Frauke, für deine unermessliche Geduld, deine andauernde Hilfsbereitschaft und Unterstützung sowie deine warmherzige Gegenwart in den letzten zweieinhalb gemeinsamen Jahren.

## **Erklärung**

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

---

Gießen, Dezember 2013