

Departement Gezondheidszorg en Chemie
Gegradueerde in Chemie
Optie milieuzorg



Testen van efficiëntie van additieven in
het verhogen van de
uraniumbeschikbaarheid in besmette
gronden

CAMPUS
Geel



Joke Baeten

Academiejaar 2005-2006

De houder van dit diploma is gerechtigd tot het voeren van de titel van bachelor

VOORWOORD

Om mijn stage en eindwerk tot een goed einde te brengen heb ik heel wat hulp gekregen van verschillende personen.

Eerst zou ik graag het SCK-CEN bedanken omdat ik de mogelijkheid heb gekregen om hier mijn stage te lopen op de afdeling radio-ecologie.

Mijn externe begeleider Hildegard Vandenhove, sectiehoofd van de afdeling radio-ecologie, zou ik graag bedanken omdat zij geholpen heeft bij het interpreteren van de resultaten en toelichten van theoretische informatie en de link tussen beide. Ze stond voor mij altijd klaar voor het beantwoorden van vragen en een opbeurend gesprek als het even wat minder ging.

Ook zou ik graag Lise Duquène en Jean Wannijn willen bedanken voor de samenwerking in het labo, voor hun begeleiding en tips tijdens het praktische werk.

May Van Hees, Jef Sannen, Els Tessens en alle anderen van de afdeling radio-ecologie zou ik willen bedanken voor de aangename sfeer tijdens mijn stage periode.

Een woordje van dank gaat ook uit naar mijn interne begeleider Kristien Schoone voor het lezen van mijn eindwerk en corrigeren waar het nodig was om tot dit resultaat te bekomen.

Extra zou ik mijn ouders, mijn zus Leen en vriend Tom willen bedanken om mij de mogelijkheid te bieden om te studeren en de steun die ze mij gaven gedurende mijn ganse schoolcarrière.

SAMENVATTING

Het doel van dit onderzoek is na te gaan of het haalbaar is de fytoextractieefficiëntie van uranium uit bodems te verhogen en of fytoextractie een haalbare techniek kan zijn om de uraniumconcentratie in de bodem te verminderen tot de gewenste niveaus.

Om de efficiëntie van fytoextractie mogelijk te verhogen worden er vijf verschillende additieven uitgetest, elk op drie bodems die verschillende eigenschappen en uraniumcontaminatiegeschiedenis hebben.

Bij het onderzoek naar de verhoging van de uraniumbeschikbaarheid in de bodem door toevoegen van additieven wordt vastgesteld dat de hoogste uraniumconcentratie in de bodemoplossing meestal wordt verkregen één dag na het toevoegen van de additieven. De additieven citroenzuur en een oplossing van ammoniumcitraat en citroenzuur blijken in deze context het meest effectief te zijn, en dit voor alle bodems.

Bij het onderzoek naar de verhoging van de uraniumopname door planten na amendatie - getest met de planten raaigras en mosterd - blijkt deze uraniumopname sterk bodem- en additiefafhankelijk te zijn. Geen van beide testplanten neemt éénduidig meer uranium op. Als meest effectieve additief komt in dit geval EDDS het vaakst naar voor en dit met een maximale verhoging met een factor 20 gevolgd door citroenzuur en de oplossing van ammoniumcitraat en citroenzuur;

Bij vergelijking van de resultaten van beide onderzoeken blijkt dat er na amendatie veel meer uranium wordt vrijgezet in de bodemoplossing dan dat er verhoudingsgewijs wordt opgenomen in de planten. Het vrijgestelde uranium is dus niet volledig beschikbaar voor opname door de planten.

Op basis van de bekomen gegevens blijkt fytoextractie geen haalbare techniek om de uraniumcontaminatie in deze historisch besmette bodems te verminderen tot een toelaatbaar niveau. In het meest gunstige geval wordt er 0.16% van het totaal uranium in de bodem geëxtraheerd met één oogst en zou het 239 jaar duren om 10% van het oorspronkelijk uranium te verwijderen.

SUMMARY

The objective of the present research is to evaluate if it is feasible to increase the phytoextraction efficiency of uranium from soils and if phytoextraction is a feasible remediation technique to decrease the uranium concentration in soils to acceptable levels.

To increase the extraction efficiency, 5 amendments were tested, each on three soils, differing in soil characteristics and uranium contamination history.

Studying the effect of amendments in increasing uranium availability, we observed that generally, the highest uranium concentration in the soil solution was obtained one day after the application of the amendment. Citric acid and the mixture citric acid/ammonium citrate were the most efficient in increasing uranium availability and this for all soils.

Screening the effects of amendments in increasing uranium uptake by ryegrass or mustard, it was observed that uranium uptake was highly influenced by the amendment applied and soil type. We did not observe an unequivocal difference in uranium uptake between the plants tested. EDDS, followed by citric acid and the solution ammonium citrate and citric acid, was generally most effective in increasing uranium uptake.

Comparing the results of both experiments, it was obvious that, following the application of the amendments, much more uranium was released to the soil solution than was proportionally taken up by the plants. The uranium released is hence not completely available for plant uptake.

Based on the results, we must conclude that phytoextraction is not a feasible technique to decrease the uranium concentration of historically contaminated soils to acceptable levels. In the most optimal scenario, only 0.16 % of the total uranium present in the soil could be extracted with one harvest and it would hence take 239 years to reduce the initial uranium content with 10 %.

INHOUDSTAFEL

VOORWOORD	2
SAMENVATTING	3
SUMMARY	4
INHOUDSTAFEL	5
LIJST VAN GEBRUIKTE AFKORTINGEN EN SYMBOLEN	7
INLEIDING	8
1 STRALING	10
1.1 SOORTEN STRALING	10
1.1.1 <i>Alfastraling</i>	10
1.1.2 <i>Bètastraling</i>	10
1.1.3 <i>Gammastraling</i>	11
1.2 HET EFFECT VAN STRALING	11
1.3 DOSISGROOTHEDEN	12
1.4 NATUURLIJKE RADIOACTIVITEIT	12
1.4.1 <i>Kosmische straling</i>	12
1.4.2 <i>Aardstraling</i>	12
2 DE NORM-INDUSTRIE	13
2.1 URANIUMONTGINNING EN -VERWERKING	13
2.2 FOSFAATINDUSTRIE	13
2.3 OLIE- EN GASONTGINNING	14
2.4 TOEPASSING VAN ZIRKOOZANDEN	14
2.5 KOOLVERBRANDING	14
2.6 DE RADIUMINDUSTRIE	15
3 URANIUM	16
3.1 GEDRAG VAN URANIUM IN DE BODEM	16
3.2 URANIUMSORPTIE OP MINERALE FASEN	17
3.3 U SORPTIE/DESORPTIE OP BODEMS	18
3.4 URANIUMOPNAME DOOR PLANTEN	19
3.4.1 <i>Uranium bodem/plant transfer factor</i>	19
3.4.2 <i>Effect van bodemkarakteristieken op uranium-beschikbaarheid voor planten en het belang van speciatie</i> ²⁰	
4 FYTOEXTRACTIE	21
4.1 FYTOEXTRACTIEPOTENTIEEL	21
4.2 FYTOEXTRACTIEPOTENTIEEL VOOR URANIUM	22
5 MATERIALEN EN METHODEN	24
5.1 MATERIALEN	24
5.1.1 <i>Bodems</i>	24
5.1.2 <i>Planten</i>	25
5.1.3 <i>Amendementen</i>	26
5.2 METHODEN	27
5.2.1 <i>Bepalen van bodemkarakteristieken</i>	27
5.2.2 <i>Experiment 1</i>	30
5.2.3 <i>Experiment 2</i>	32
6 VERWERKING VAN DE RESULTATEN	35
6.1 BODEMKARAKTERISTIEKEN	35
6.2 TESTEN VAN EFFICIËNTIE VAN AMEDEMEMENTEN OP VERHOGEN VAN DE URANIUMBESCHIKBAARHEID	36
6.2.1 <i>Resultaten voor Bankloop 2</i>	37
6.2.2 <i>Resultaten voor Bankloop 3</i>	39

6.2.3	<i>De resultaten voor Bioul</i>	41
6.2.4	<i>Elektrische conductiviteit en pH</i>	42
6.2.5	<i>Effect van bodem op de efficiëntie van amendementen</i>	43
6.3	TESTEN VAN EFFICIËNTIE VAN AMEDEMEMENTEN VOOR HET VERHOGEN VAN DE URANIUMOPNAME.....	45
6.3.1	<i>Het drooggewicht van de planten</i>	45
6.3.2	<i>De concentratie aan uranium in de planten en de transfer factor</i>	47
6.3.3	<i>Vergelijking van efficiëntie van amendementen voor beschikbaarheid- en transferexperiment</i>	48
6.3.4	<i>Totale uraniumopname door het gewas</i>	50
6.3.5	<i>De relatieve opname door de planten</i>	50
6.3.6	<i>Extractieefficiëntie</i>	51
ALGEMEEN BESLUIT		54
LITERATUURLIJST		55
BIJLAGEN		57

LIJST VAN GEBRUIKTE AFKORTINGEN EN SYMBOLEN

NTA	: nitrilo-triacetaat
EDDS	: ethyleen diamine disuccinaat
AAS	: atomaire absorptiespectrometrie
TOC	: total organic carbon (totaal organische koolstof)
ICP-MS	: inductief gekoppeld plasma-massa spectrometer
TF	: transferfactor
T $\frac{1}{2}$: halveringstijd
Eh	: reductiepotentiaal
CEC	: cation exchange capacity (kationenuitwisselingscapaciteit)
OM	: organische materiaal
LOI	: loss on ignition (verlies bij verhitting)
NORM	: Naturally Occuring Radioactive Material (natuurlijkvoorkomende radioactieve materialen)
UV-VIS	: ultra violet- visible light (zichtbaar licht)
Kd	: verdelingscoëfficiënt
BK 2	: Bankloop 2
BK 3	: Bankloop 3
Bi	: Bioul

INLEIDING

De stageplaats waar ik onderzoek heb gedaan is het SCK-CEN (studiecentrum voor kernenergie) bij de sectie radio-ecologie. Hier onderzoekt men de invloed van omgevingsparameters op de beschikbaarheid en verspreiding van radionucliden in de bodem. Ook de transfer van radionucliden van bodem naar planten wordt hier bestudeerd. De kennis met betrekking tot de bodem- en plantparameters die de beschikbaarheid en opname beïnvloeden wordt aangewend voor het formuleren van en onderzoek te doen naar tegenmaatregelen of herstelmaatregelen. Het radionuclide dat onderzocht wordt in dit werk is uranium.

De verhoging aan uranium in de bodem kan van verschillende oorsprong zijn. Enerzijds is de verhoging aan uranium van natuurlijke oorsprong zoals in sedimentaire gesteenten en hydrothermische aders. Anderzijds kan er ook een artificieel verhoogde uraniumconcentratie aanwezig zijn, bijvoorbeeld in de omgeving van uraniummijnen en uraniumverwerkingsinstallaties, de fosfaatindustrie, de radiumindustrie,... Deze contaminatie gebeurt bijvoorbeeld door ongevallen, foutieve afvalopslag of lozingen.

Het uranium dat hierdoor in het milieu wordt verspreid, kan via de bodem in de planten terecht komen. De planten nemen uranium op en mobiliseren het via hun wortels naar de bovengrondse delen. Op deze manier kan uranium in de voedselketen terecht komen en dit kan een risico inhouden voor de mens.

Er wordt onderzoek gedaan naar manieren om gebieden met een verhoging aan uranium en radionucliden in het algemeen te kunnen saneren. Hiervoor worden er labo- en veldexperimenten gedaan. Eerst en vooral is het belangrijk om te weten in welke vorm deze radionucliden aanwezig zijn in de bodem. De chemische vorm, mobiliteit en beschikbaarheid van uranium hangen af van de chemische en fysische parameters van de bodem. Als deze gekend zijn kan hierop worden ingespeeld voor het verwijderen van de radionucliden of voor de stabilisatie van de contaminatie.

Fytoreextractietechnieken zijn technieken die worden toegepast om radionucliden, zware metalen of andere contaminanten uit de bodem te verwijderen op een milieuvriendelijke manier. Het is dus de betrachting om zo veel mogelijk van de contaminant vanuit de bodem te transloceren naar de planten die op de bodem werden gezaaid. Dit kan eventueel gerealiseerd worden door planten te kiezen met een hoge opnamecapaciteit voor de betreffende contaminant en met een hoge biomassa. In dit eindwerk wordt de fytoextractie van uranium bestudeerd. Omdat de opname van uranium zeer laag is worden er een reeks additieven getest die de uraniumbeschikbaarheid en –opname door de plant zouden moeten verhogen.

Voor de experimenten wordt er gebruik gemaakt van drie bodems met een verschillende uranium contaminatiegeschiedenis en verscheiden in parameters die de uraniumbeschikbaarheid beïnvloeden.

In het eerste experiment worden er vijf additieven toegevoegd aan deze drie bodems om de uraniumbeschikbaarheid te verhogen. De uraniumconcentratie in de bodemoplossing wordt geanalyseerd 1, 3, 7 en 14 dagen na het toevoegen van de amendementen en ook een aantal andere bodemparameters worden opgevolgd. Uit dit experiment kan er bepaald worden welk amendement het meeste uranium mobiliseert vanuit de bodemstructuur naar de

bodemoplossing en of de efficiëntie van de amendementen beïnvloed wordt door de bodemeigenschappen.

In het tweede experiment worden er twee planten (mosterd en raaigras) op de drie bodems gezaaid en deze drie bodems worden ook behandeld met de vijf amendementen. De uraniumconcentratie in de planten wordt bepaald en via deze resultaten wordt nagegaan

- welk amendement het meest efficiënt is in het verhogen van de uraniumopname door de planten;
- of de efficiëntie van de amendementen plant –en/of bodemafhankelijk is;
- welk percentage geëxtraheerd is door de planten vanuit de bodem na de oogst;
- en tenslotte: of fytoextractie een haalbare optie is voor het verminderen van uranium tot een toelaatbaar niveau voor bodems met reeds een langdurige contaminatiegeschiedenis.

1 STRALING

Als een kern een onjuiste verhouding heeft tussen protonen en neutronen, is deze onstabiel. De kern zal hierdoor vervallen naar een evenwichtige verhouding van kerndeeltjes. Hierbij wordt straling uitgezonden. Deze instabiele kernen die ioniserende straling uitzenden zijn radioactief. Straling is energieoverdracht welke in de vorm van deeltjes en golven kan zijn. Wij beperken ons tot ioniserende straling. De meest voorkomende ioniserende straling is alfa-, bèta- en gammastraling. Alfa- en bètastraling is het uitzenden van deeltjes en gammastraling is een vorm van elektromagnetische straling.

1.1 Soorten straling

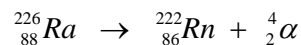
1.1.1 Alfastraling

Het alfadeeltje is een atomaire kern en bestaat uit twee protonen en twee neutronen. Het element heeft dus dezelfde kernsamenstelling als Helium. Bij het vervallen van een alfastraler verliest dit element twee protonen en twee neutronen. De energie van het alfadeeltje is sterk afhankelijk van het specifieke isotoop dat vervalt.

Door de grote massa (afmetingen) van dit deeltje raakt het zijn energie snel kwijt door middel van botsingen met het materiaal waarin het zich bevindt.

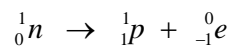
Alfadeeltjes hebben een klein doordringend vermogen, maar omdat ze geladen zijn ioniseren ze de atomen van de materie waar ze doorheen gaan. Ze slaan elektronen los uit de atomen waar ze langs komen, waardoor deze een netto positieve lading krijgen. Door deze ionisatieprocessen raken de alfadeeltjes hun bewegingsenergie snel kwijt. De dracht van alfadeeltjes in de lucht is maximaal 7 cm.

Een voorbeeld van alfastraling is als radium-226 vervalt naar radon-222.

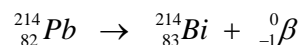


1.1.2 Bètastraling

Bij bètastraling wordt er in de kern een neutron omgezet in een proton. Wanneer een neutron omgezet wordt in een proton verdwijnt het elektron uit de kern, dit verdwijnende elektron is bètastraling.



Voor de kern heeft dit als gevolg dat het totaal aantal neutronen gelijk is gebleven, maar het aantal protonen is met één toegenomen. De kern die vervalt gaat over in een kern van een ander element. Een voorbeeld is het verval van ${}^{214}\text{Pb}$ naar ${}^{214}\text{Bi}$.



Ook bètadeeltjes raken hun energie kwijt door opwekking van ionisatieprocessen in het materiaal waar ze doorheen vliegen. De energie-overdracht is minder efficiënt omdat de deeltjes veel lichter en daardoor ook sneller zijn. Hierdoor neemt het doordringend vermogen van bètadeeltjes toe. Bètastraling wordt door een dun laagje metaal afgeschermd.

1.1.3 Gammastraling

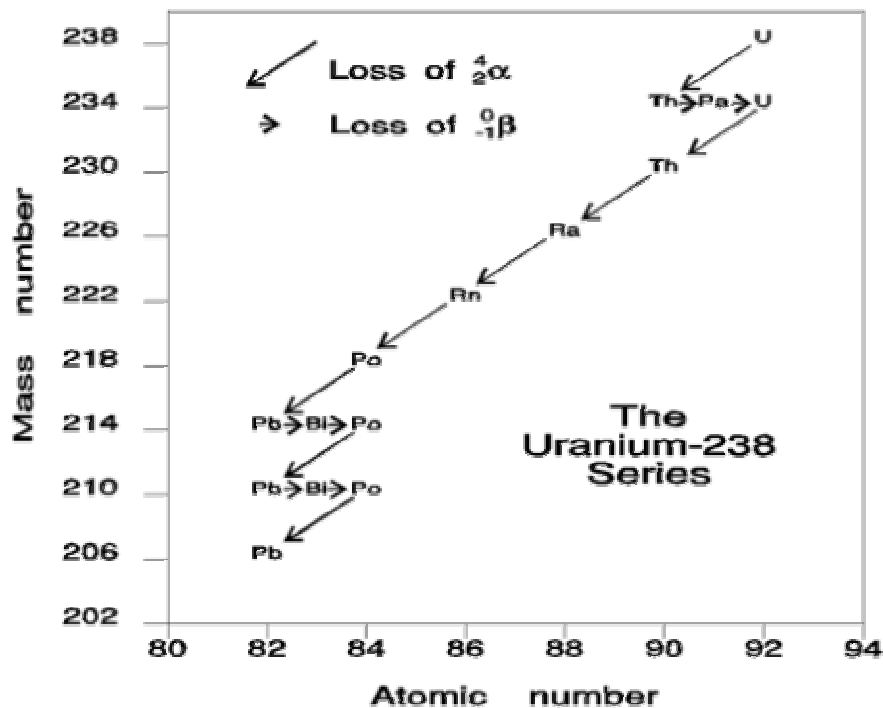
In veel gevallen gaat het uitzenden van een alfa- of bètadeeltje gepaard met een krachtige flits van pure energie. Deze kernstraling wordt gammastraling genoemd.

Gammastraling is een vorm van elektromagnetische straling en behoort dan ook bij de familie van de röntgenstraling, licht, UV straling,.. Gammastraling is een hoog-frevente straling en gedraagt zich als een bundel deeltjes of fotonen. In feite gaat het hier om kleine energiepakketjes.

Omdat gammastraling het meeste moeite heeft om zijn energie kwijt te raken, is deze straling het meest doordringend. Het vereist dikke blokken beton of lood om gammastraling tegen te houden.



In de figuur 1.1 is het verval van uranium-238 weergegeven. Op deze figuur is duidelijk weergegeven dat bij het verval van uranium-238 naar de dochterproducten, alfa- en bètastraling vrijkomt. Uranium vervalt tot het stabiele lood-206.



Figuur 1.1 De vervalreeks van uranium-238

1.2 Het effect van straling

Alfa- en bètastraling zijn weinig doordringend, de huid biedt hier een natuurlijke barriere. Als via de voeding of via de ademhaling alfa- of bètastralers worden opgenomen kan via ionisatieprocessen schade worden aangebracht aan het lichaam. Lokaal kan grote schade worden aangericht aan de cellen en dus ook aan het DNA.

Gammastraling heeft een zeer doordringend vermogen en wordt gedeeltelijk geabsorbeerd door ons lichaam. Hierdoor brengt gammastraling eveneens schade toe.

1.3 Dosisgrootheden

Het begrip dosis of stralingsdosis is de hoeveelheid stralingsenergie die de bestraalde materie per kg absorbeert. Deze absorptie vindt plaats via ionisaties, die in levend weefsel onherstelbare schade kunnen aanrichten.

De eenheid van *geabsorbeerde dosis* is de Gray (Gy). Een geabsorbeerde dosis van één Gray in een bepaald materiaal komt overeen met de opname van 1 joule per kilogram.

Met alleen afgifte van energie zijn we er echter niet als het gaat om het vinden van een maat voor de biologische schadelijkheid van bepaalde straling.

De grootheid *dosisequivalent* houdt rekening met het verschil in schadelijkheid van de verschillende stralingssoorten. De grootheid wordt berekend door de geabsorbeerde dosis te vermenigvuldigen met een gewichtsfactor Q. De eenheid waarin de grootheid dosisequivalent wordt uitgedrukt is sievert (Sv).

In de grootheid *effectief dosisequivalent* wordt er rekening gehouden met het verschil in gevoeligheid van de verschillende lichaamsdelen.

Het effectieve dosisequivalent vinden we door het dosisequivalent dat elk getroffen orgaan ontvangt te vermenigvuldigen met een bepaalde gewichtsfactor. De eenheid van effectief dosisequivalent is eveneens sievert (Sv).

1.4 Natuurlijke radioactiviteit

In het milieu komen verschillende stralingsbronnen voor. Een deel daarvan is van natuurlijke oorsprong, zoals kosmische straling en straling afkomstig van radioactieve spoorelementen in de bodem. Naast deze natuurlijke bronnen zorgt de mens zelf voor allerlei stralingsbronnen. Zoals het verrijken van uranium voor energieproductie, voor militaire doeleinden,...

1.4.1 Kosmische straling

Er zijn zeer energierijke deeltjes uit de ruimte die de aarde bereiken, waarvan een klein deel bestaat uit alfadeeltjes. De meeste deeltjes bereiken het aardoppervlak niet maar botsen hoog in de atmosfeer tegen moleculen. Het gevolg is een cascade van botsingen, die zich aan het aardoppervlak manifesteert als de zogenoemde secundaire kosmische straling, waarin snelle elektronen en muonen voorkomen. De intensiteit van de kosmische straling neemt toe met de hoogte.

De kosmische straling zorgt voor kernreacties in de atmosfeer, waardoor niet-radioactieve atoomsoorten kunnen getransformeerd in radioactieve isotopen bijvoorbeeld tritium en koolstof-14.

1.4.2 Aardstraling

In de oermassa waaruit de aarde zo'n 5 miljard jaar werd gevormd, kwamen in zeer geringe concentraties allerlei radioactieve isotopen voor. De meeste daarvan zijn in de loop van de aardgeschiedenis overgegaan in niet-radioactieve isotopen. Sommige van deze isotopen hebben zulke lange halfwaardetijden dat ze nu nog voor een belangrijk deel aanwezig zijn zoals K-40, Th-232, U-238,... Thorium en Uranium vormen het startpunt van een vervalreeks, dat betekent dat ze overgaan in dochterproducten. Bij het vervallen naar de dochterproducten komt er straling vrij.

2 DE NORM-INDUSTRIE

Natuurlijke grondstoffen (ertsen) bevatten in het algemeen lage concentraties aan natuurlijk radioactieve stoffen (NORM: Naturally Occuring Radioactive Materials) als uranium-238, thorium-232, kalium-40,.. Bij ontginning of verwerking van deze materialen kan er een verhoogde kans op blootstelling zijn. Door middel van industriële processen kunnen deze radioactieve stoffen geconcentreerd worden in eindproducten en afvalstoffen. Het voorkomen van deze verhoogde concentraties aan radionucliden is meestal een bijkomend neveneffect van het proces. Omwille van het verhoogde gehalte aan radionucliden bij sommige processen is er risico tot verhoogde stralingsbelasting voor de mens en omgeving. Naast radionucliden bevatten deze NORM niet radioactieve contaminanten zoals zware metalen die tevens tot belasting voor mens en milieu kunnen leiden.

2.1 Uraniumontginning en -verwerking

Het doel van ontginnen van uraniumertsen is voornamelijk brandstof verkrijgen voor kerncentrales. Om deze brandstoffen te verkrijgen worden een paar processen doorlopen. Het uraniumerts wordt ontgonnen in open steengroeven of in ondergrondse gangen. Het erts wordt meestal ter plaatse fijngestampt en vermalen. Hierna worden verschillende chemische processen op het erts uitgevoerd om uranium te solubiliseren en vervolgens te concentreren. De uranylionen worden opgezuiverd uit het extractant en vervolgens neergeslagen om de "yellow cake" te vormen. Deze "yellow cake" met hoge uraniumconcentratie wordt vervoerd naar bedrijven waar het uranium verder gezuiverd en opgewerkt wordt. Het uranium wordt verrijkt zodat de brandstof uit 3 tot 5% uranium-235 bestaat.

Tijdens de extractie van het erts wordt vrijwel al het uranium aan het erts onttrokken, maar de residues behouden nog 85% van de radioactiviteit van het bronmateriaal. De enorme hoeveelheden mijnresidue's bevatten ook giftige chemische stoffen zoals zuren, arsenen, nitraten en zware metalen.

Er komt dus heel wat straling en andere afvalstoffen vrij bij deze activiteiten, wat een mogelijk risico inhoudt voor de mens en het milieu.

2.2 Fosfaatindustrie

Fosfaaterts, dat in verschillende werelddelen wordt gewonnen, bevat van nature een verhoogde concentratie aan natuurlijke radionucliden.

De concentratie aan NORM in de ertsen kan erg variëren afhankelijk van de plaats van herkomst, maar ligt in het algemeen een factor 10 tot 100 hoger dan de gemiddelde achtergrondconcentratie aan natuurlijke radionucliden.

De fosfaatindustrie is onder te verdelen in bedrijven die uit het ruwe fosfaaterts door middel van reactie met zuren hoofdzakelijk fosforzuur produceren als halffabrikaat. Er zijn ook bedrijven die het hele proces doorvoeren tot de productie van kunstmeststoffen en veevoeders. Bij de ontsluiting van het erts met zuren, wordt er naast het eindproduct, fosforzuur, ook een reeks afvalstoffen geproduceerd. Bijvoorbeeld bij extractie van het erts met zwavelzuur, wat voor 90% gebeurt, worden belangrijke hoeveelheden (1 ton per ton erts) fosforgips gevormd. Tijdens dit extractieproces gaat het uranium dat zich in het erts bevond, voornamelijk naar de fosforzuurfractie.

Radium en andere contaminanten (vb. zware metalen) vinden we voornamelijk terug in het fosforgips. Doordat dit fosforgips verhoogde concentraties aan radium en zware metalen bevat, mag dit gips in een aantal landen niet meer worden toegepast als bouwmateriaal voor woningen. In België is het nog steeds gebruikelijk om het overtollige fosforgips te storten. Hierdoor is in het verleden een groot aantal historische stortplaatsen ontstaan, waar de achtergrondstraling aanzienlijk is verhoogd ten opzichte van die van de omgeving. Door een aantal bedrijven worden andere processen, gebaseerd op zoutzuur of salpeterzuur, toegepast voor de ontsluiting van het fosfaaterts. Bij de reactie met zoutzuur wordt het onoplosbare CaF_2 gevormd dat een deel van het radium en al het uranium bevat. Het resterende CaCl_2 , dat het grootste deel van het radium bevat, blijft in oplossing en wordt afgevoerd naar het oppervlaktewater. Om de radiumlozing te beperken wordt er BaCl_2 of BaSO_4 toegevoegd. Radium coprecipiteert met Ba als $(\text{Ba,Ra})\text{SO}_4$ dat samen met het CaF_2 wordt afgevoerd.

2.3 Olie- en gasontginning

Bij de winning van aardolie en aardgas worden ook natuurlijke radionucliden vanuit de ondergrondse formaties naar de oppervlakte gebracht. De radionucliden, voornamelijk radiumisotopen en lood-210 bevinden zich als opgeloste zouten in het meegevoerde productiewater. Aardgas bevat daarnaast relatief hoge concentraties radon, dat met de gasstroom wordt meegevoerd.

Door verandering van temperatuur en druk verandert de oplosbaarheid van de opgeloste zouten, waardoor ze neerslaan op de binnenzijde van de productieinstallaties. Hierdoor wordt er een harde afzetting gevormd met verhoogde concentraties van radium-226 en radium-228. Bij de winning van aardgas kunnen er soms afzettingen voorkomen met zeer hoge concentraties aan lood-210.

2.4 Toepassing van zirkoonzanden

Zirkoonzand bestaat overwegend uit zirkoniumsilicaat (ZrSiO_4), ook wel zirkoon genoemd. Zirkoonzand heeft fysische eigenschappen die het materiaal zeer geschikt maken voor toepassing bij o.a. gieterijen als vormzand. Zirkoonzand heeft een grote warmteopnamecapaciteit, is zeer hard en heeft een hoog smeltpunt. Daarnaast is het extreem onoplosbaar en heeft het een grote corrosiebestendigheid tegen allerlei chemicaliën, gesmolten metalen en slakken. Naast de hoofdtoepassing als vormzand in gieterijen, vindt zirkoonzand ook toepassing als vuurvast materiaal in ovens, in de keramische industrie, als slijp- en polijstmiddel en als zirkoniummetaal in brandstofstaven in nucleaire installaties.

Beroepsmatige blootstelling aan straling afkomstig van natuurlijke radioactieve stoffen in zirkoonzanden zullen optreden in werkplaatsen waar aanzienlijke hoeveelheden zirkoonzand liggen opgeslagen zoals maalbedrijven, staalgieterijen en waar er gewerkt wordt met zeer fijn vermalen zirkoonzanden zoals de keramische industrie en in maalbedrijven. De beroepsmatige blootstellingen kunnen in sommige situaties 1 mSv per jaar gemakkelijk overschrijden.

2.5 Koolverbranding

Steenkool bevat over het algemeen slechts geringe concentraties natuurlijke radioactieve stoffen. De gemiddelde concentratie in steenkool ligt wereldwijd zelfs onder de gemiddelde concentratie van natuurlijke radioactieve stoffen in de aardbodem.

Bij verbranding van de steenkool worden de organische bestanddelen omgezet in gassen, terwijl de anorganische bestanddelen inclusief de natuurlijke radionucliden in de verbrandingsgas achterblijven. Aangezien de anorganische fractie in steenkool gemiddeld ca. 10 massa % bedraagt, betekent dit dat de concentratie in de verbrandingsgassen met ongeveer een factor 10 toeneemt. De meeste vlieggas wordt in elektrostatische filters afgevangen. De afgevangen poederkoolvlieggas en de bodemas worden voor het overgrote deel afgezet in de cementindustrie en de wegenbouw. Hoewel de concentratie aan NOR relatief laag is, zijn de jaarlijkse hoeveelheden geproduceerd groot en kunnen beroepsmatig relevante blootstellingen optreden zowel bij werknemers van de kolencentrales als bij de werknemers die de kolenreststoffen verwerken.

2.6 De radiumindustrie

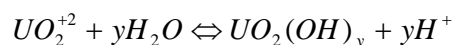
De radiumconcentratie in de uraniumertsen is zeer laag. Volgens extractieprocessen in 1920 waren 300 tot 400 ton uraniumerts nodig om 1 gram radium te produceren (Landa, 1982). In Olen (België) was er enkel tien ton uraniumerts nodig om 1 gram radium te verkrijgen. De helft van de wereldproductie, namelijk 2,3 kg radium, werd geproduceerd in Olen. De interesse in radium daalde met de ontwikkeling van nucleaire reactoren en acceleratoren, waardoor er meer betrouwbare, minder gevaarlijke en minder dure radionucliden beschikbaar waren. In de jaren 40 tot 60 werd radium vaak gebruikt als luminescerend materiaal op toestellen (vb. de wijzerpunten van een klok). Radium vond ook toepassingen in de geneeskunde en bij het onderzoek naar materiaalstructuren. In de industriële complexen naar radium werd gebruikt als luminescerende substantie van toestellen zijn muren, vloeren, werkbanken en zo besmet. In Olen, België waar aan radiumproductie werd gedaan is er naast de besmetting van industriële gebouwen, de 10 ha D-1 stortplaats die radium en chemisch afval bevat. Verder zijn de rivieroeveren en sedimenten van de Bankloop over een afstand van 1400 meter een breedte van maximum 10 meter diepte van maximum 1 meter. Een 3 ha akkerland is besmet doordat het in het overstromingsgebied van de Bankloop ligt.

3 URANIUM

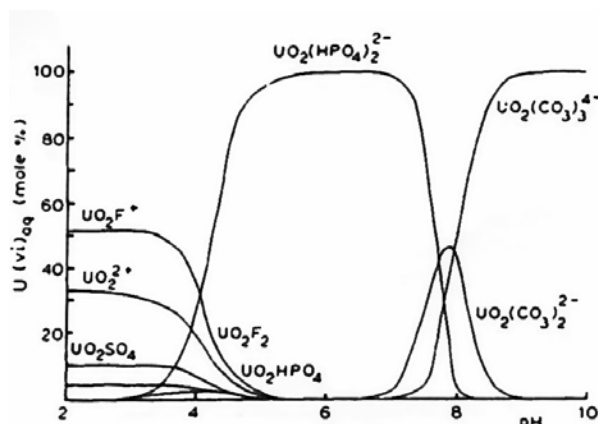
Uranium is in zijn zuivere vorm een zilverkleurig, zwaar, radioactief metaal. Het element is in de natuur alomtegenwoordig en werd in 1789 ontdekt door Klaproth, die het 'uranium' noemde naar de toen juist ontdekte planeet uranus. Uraniumerts bevat tussen enkele honderdsten tot tientallen gewichtsprocenten uranium. In zijn natuurlijke isotopensamenstelling bevat uranium, uitgedrukt in gewichtsprocenten, 99,2739% U-238, 0,7204% U-235 en 0,0057% U-234. Uranium is een reactief metaal van hoge dichtheid, 1,7 maal hoger dan die van lood. Uranium komt in de natuur niet voor als metaal maar als component van mineralen zoals carnotiet, uraniet en pekblende. Evenals aluminium- en magnesiumpoeder is uraniumpoeder zelfontbrandend. Bij kamertemperatuur kan het spontaan tot ontbranding komen in aanwezigheid van lucht, zuurstof of water. Wanneer uraniummetaal in zuivere vorm wordt blootgesteld aan de atmosfeer, oxideert het snel en wordt er een dun laagje uraniumoxide (UO_2) aan het oppervlak gevormd dat verdere oxidatie van het onderliggende materiaal tegengaat.

3.1 Gedrag van uranium in de bodem

Uranium komt voor in de valenties +3, +4, +5 en +6 en onder de condities van de bodem komen de valenties +4 en +6 het meest voor. U^{+4} domineert bij $Eh < 200$ mV, welke typisch is voor natte bodems. Tetravalent U heeft de eigenschap om snel te binden aan organisch materiaal en zo te precipiteren zodat uranium immobiel wordt. De meest geoxideerde staat voor U in de natuur is U^{+6} . In een geoxideerd, waterige omgeving, komt U voor als het uranylion, UO_2^{+2} . In de afwezigheid van fluoride, is het (gehydrateerde) uranyl ion het meest voorkomend in water met een pH lager dan 5. Bij een hogere pH, hydrolyzeert het uranylion en vormt verschillende waterige hydroxide complexen, volgens onderstaande algemene hydrolysereactie



Deze hydrolyseproducten zoals UO_2OH^+ , $UO_2(OH)_2^0$ en $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ domineren vaak de U^{+6} valentie als er geen opgeloste anorganische liganden aanwezig zijn (carbonaten, fluoride, sulfaten en fosfaten). In de aanwezigheid van opgeloste carbonaten, vormt het uranylion sterke carbonaatcomplexen: $(UO_2)_2CO_3(OH)^{3-}$, UO_2CO_3 , $UO_2(CO_3)^{2-}$, $UO_2(CO_3)_3^{4-}$. Over een pH bereik van 6 tot 10, is uranium verdeeld over 3 stabiele complexen: het zure bifosfaat, bicarbonaat en tricarbonaat, deze complexen zijn weergegeven in de figuur 3.1. De geoxideerde uranylion fosfaat-, sulfaat- en carbonaat-complexen zijn meestal oplosbaar. De meest mobiele (beschikbare) U-complexen, zijn uranylcarbonaatcomplexen die domineren bij een $pH > 7.5$. Normaal zijn er minimale hoeveelheden opgelost en uitwisselbaar uranylion aanwezig. Dit komt door de in het algemeen hoge waarde van de vast-vloeibaar distributiecoëfficiënt (K_d) van uranium.



Figuur 3.1 Het voorkomen van uranium in de bodem

3.2 Uraniumsorptie op minerale fasen

Het gedrag van radionucliden hangt af van de eigenschappen van het radionuclide, van de minerale en organische eigenschappen van de bodem en de chemische reacties in het milieu. Dit systeem is zeer complex omdat vele processen simultaan verlopen. De complexiteit wordt verhoogd door de interacties van de processen en de afhankelijkheid van omgevingscondities zoals temperatuur, neerslag en bodembeheer. De mobiliteit van de radionucliden wordt beïnvloed door sorptie- en complexatieprocessen op anorganische bodemdeeltjes zoals kleimineralen, oxides en organische stof en biologische fixatie en transformatie.

Om de retentiecapaciteit te bepalen van een bodem of minerale fase wordt de vast-vloeibare distributiecoëfficiënt (K_d) gebruikt.

$$K_d = \frac{C_{bodem}}{C_{oplossing}}$$

Hierbij is C_{bodem} de hoeveelheid radio-element in de bodem ($Bq\ kg^{-1}$) en $C_{oplossing}$ is de concentratie in de oplossing ($Bq\ l^{-1}$)

Ebbs et al. (1997) rapporteerden kwantitatieve waarnemingen van U^{+6} sorptie voor zuivere (minerale) fasen en complexe substraten.

Verskillende adsorptiestudies (Ebbs et al., 1997) van het uranylion op ijzeroxides/ hydroxides zijn gerapporteerd. Er werd geacht dat deze fase de belangrijkste U sorptiefase is in de bodem. Er werd ook waargenomen dat de sorptie stijgt als ijzer oxyhidriden worden toegevoegd.

Vele onderzoekers (o.a. Payne et al., 1996) hebben de rol van pH onderzocht op uraniumadsorptie. De resultaten toonden aan dat U^{+6} adsorptie daalt in een zwak basisch en basisch milieu omdat er oplosbare U^{+6} -carbonaat complexen worden gevormd.

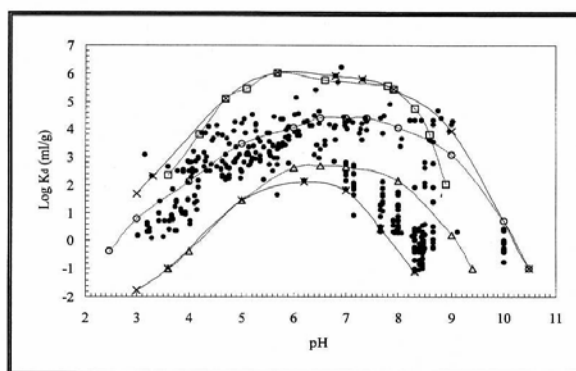
Payne et al. (1996), bestudeerden de adsorptie in functie van de pH in aan- en afwezigheid van toegevoegde fosfaten. De aanwezigheid van fosfaat verhoogde de U-sorptie bij pH waarden tot 8, dit is te wijten aan het vormen van ternaire verbindingen tussen het uranylion, fosfaat en het substraatoppervlak.

3.3 U sorptie/desorptie op bodems

Verschillende sorptiemechanismen zijn betrokken in de dynamiek van uranium in de bodems. Uranium interageert met alle componenten van de bodemmatrix zoals kleimineralen, aluminium- en ijzeroxides, organische stof en micro organismen.

Het bivalente uranylion (UO_2^{+2}) wordt geadsorbeerd aan het negatieve oppervlak van kleimineralen, sesquioxides en organische stoffen. Als de pH toeneemt, zijn er meer negatief geladen bindingsplaatsen vrij op minerale oppervlakken, door het verlies aan protonen, wat sorptie promoot.

Over het algemeen is uranium het meest geadsorbeerd rond pH 6-7, het neutrale pH gebied. Maar als de pH verder stijgt, zal de concentratie aan carbonaten ook toenemen, en carbonaten zijn het belangrijkste complexerend agens voor uranium. Boven een pH van 7, stijgt de fractie van uranium die gecomplexeerd is met de carbonaten en dit leidt tot een verhoging van de mobiliteit van uranium. De trapezoidale afhankelijkheid van de K_d van de pH is gevisualiseerd in figuur 3.2.



Figuur 3.2 Gelogaritmiseerde K_d -waarden voor uranium i.f.v. de pH voor een reeks bodems en zuivere fasen

Zheng et al. (2003), toonden aan dat de aanwezigheid van calciumcarbonaat in de bodem een groot effect heeft op de U^{+6} -sorptie. Door toevoeging van calciumcarbonaat daalt de sorptie omdat er een heel stabiel complex wordt gevormd dat in oplossing blijft namelijk calciumuranylcarbonaat.

De invloed van organisch materiaal op de uraniummobiliteit is tweeledig. Een verhoogd gehalte aan organisch materiaal resulteert in een dalende mobiliteit door grotere concentratie aan uitwisselingsplaatsen (verhoogde CEC). Anderzijds vormen bepaalde organische componenten (vb. fulvuszuur) mobiele complexen met uranium. Bij afwezigheid van grote hoeveelheden organische stof en klei kan uranium redelijk mobiel zijn. De uraniummobiliteit wordt ook beïnvloed door micro-organismen. U^{+6} kan gereduceerd worden en enzymatisch worden neergeslagen tot U^{+4} door sulfaat- of ijzerreducerende bacteriën. Dit gebeurt als Eh ongeveer 100mV is. Deze condities komen voor als er langdurig regen is.

3.4 Uraniumopname door planten

3.4.1 Uranium bodem/plant transfer factor

Hoewel er veel onderzoek is gedaan rond de oplosbaarheid van uranium in bodems, is er relatief weinig informatie over de invloed van bodemfactoren op de uraniumopname door planten en over de factoren die de verdeling van uranium in de plant beïnvloeden.

Vroeger onderzoek spitste zich voornamelijk toe op de uraniumgehalten in planten die groeiden in uraniumrijke gebieden voor uraniumexploitatie doeleinden of op de uraniumopname door gewassen belangrijk voor menselijke of dierlijke consumptie.

Het algemene proces van opname van uranium in het plantenweefsel van gecontamineerde bodems wordt uitgedrukt in een transferfactor (TF) en wordt gedefinieerd als

$$TF = \frac{C_{plant}}{C_{bodem}}$$

met C_{plant} en C_{bodem} , de concentraties aan radionuclide in de plant en bodem ($Bq\ g^{-1}$). Afhankelijk van het type van de plant en omgeving, liggen de TF voor uranium tussen $10^{-4}\ g\ g^{-1}$ en $1\ g\ g^{-1}$.

Bladgroenten vertonen in het algemeen hogere TF waarden, gevolgd door wortelgewassen, fruit en graangewassen. Wortels nemen veel meer uranium op dan stengels, bladeren en zaden. De TF overschrijdt zelden de waarde van 0,1, behalve voor planten die groeien op zeer gecontamineerde, meestal zure, bodems zoals uraniummijnsites en bodems die een hoog calciumcarbonaat gehalte hebben.

Over het algemeen kan er gezegd worden dat de uranium transferfactoren dalen van zandige-lemige-klei bodems. In aanwezigheid van organisch materiaal observeert men meestal hogere TF waarden.

In een studie van uraniumopname door veld- en tuingewassen, werden de hoogste TF waarden verkregen in bodems een met lage CEC, pH en kleigehalte.

Ijzeroxyhydroxide kunnen belangrijke absorbeers zijn van U^{+6} en de biobeschikbaarheid van U^{+6} reduceren.

Ook de diepte waarop U voorkomt in de bodem kan de uranium-TF beïnvloeden. De bodemlaag waarin het uranium domineert, zou ook de zone moeten zijn waar de wortels van de plant de bodemoplossing opnemen om een hoge opname te hebben.

De groei van planten verschilt voor elk bodemtype en de mogelijke verdunning van de contaminatie in de biomassa kan de TF beïnvloeden.

Voor de meeste studies waar bodem-plant TF voor uranium werden bestudeerd, was er geen of zeer weinig informatie over de bodemkarakteristieken. Er wordt verondersteld dat de factoren die uranium sorptie beïnvloeden (pH, anionen, kationen, redox toestand, aanwezigheid van organische of ijzer oxyhydroxiden, complexatie door organische stoffen) ook de biobeschikbaarheid en toxiciteit van uranium bij de planten beïnvloeden.

3.4.2 Effect van bodemkarakteristieken op uranium-beschikbaarheid voor planten en het belang van speciatie

In het onderzoek naar een verband tussen een welbepaalde bodemfactor of een serie van bodemkarakteristieken en de uranium bodem-plant TF werd er tot nog toe er geen eenduidig relatie gevonden tussen één bepaalde of een reeks van bodemeigenschappen en de uranium-TF.

De hoofdreden is misschien dat de TF een somparameter is en zijn waarde afhangt van verschillende integrerende factoren zoals de experimentele en opnamecondities, bodemtype, type plant, deel van de plant dat geanalyseerd werd en het type van contaminatie.

Sheppard en Evenden (2002) hebben de uraniumopname door bonen en radijzen vergeleken op bodems die recent werden gecontamineerd. Zij hebben de uranium geëxtraheerd met natriumwaterstofcarbonaat (NaHCO_3) en ammoniumacetaat ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$). De extractieefficiëntie van $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ was lager dan deze van NaHCO_3 en was gecorreleerd met de TF. Omdat echter de extractieefficiëntie en de TF afhankelijk waren van de uraniumconcentratie in de bodem konden ze geen eenduidige biobeschikbaarheid voorop stellen.

Punshon et al. (2003) onderworpen verschillende bodems aan sequentiële extractie om zo een relatie te vinden tussen uranium in een extractant en de uraniumopname. Zij vonden echter geen eenduidige relatie gevonden tussen de geëxtraheerde fracties en de uraniumtransfer naar een gewas.

Tyler en Olson (2001), onderzochten het effect van stijgende bodem-pH (pH 5,2-7,8) door het toevoegen van calciumcarbonaat korrels aan een zure bodem die beplant werd met struisgras. Zij hebben een stijgende hoeveelheid opgeloste uranium waargenomen bij stijgende pH en dit was gelinkt met het vormen van negatief geladen mobiele carbonaatcomplexen. Bij een pH hoger dan 7, werd er een toename van uraniumopname in de wortels verkregen, wat wijst op de opname van oplosbare uranylcarbonaten.

Shahandeh en Hossner (2002) hebben de rol van de bodemeigenschappen op de accumulatie van uranium in verschillende bodems onderzocht. De bodems met een pH van 4,7 tot 8,1 werden gecontamineerd met uranyl nitraat (100-600 mg U/ kg). De uraniumopname tussen de onderzochte bodems verschilde een factor 100. De planten die groeiden op de bodems met een hoge uranylcarbonaatfractie, accumulereerden het meeste uranium in wortels en bovengrondse plantendelen. De bodem waar het minste uranium is opgenomen door de plant is een zure kleibodem met het uranium voornamelijk geassocieerd met de ijzer, mangaan en organische fractie van de bodem.

4 FYTOEXTRACTIE

Fytoextractie is een manier om gecontamineerde bodems te zuiveren door accumulerende planten. Bij fytoextractie moet het metaal of radionuclide, beschikbaar zijn voor opname door de wortels en getransloceerd worden van de wortels naar de bovengrondse delen. Wat ook van belang is, is dat er toch een aanzienlijke hoeveelheid biomassa wordt gevormd.

Het metaal of radionuclide wordt van de gecontamineerde bodem verwijderd bij de oogst van de planten. Deze planten die het metaal of radionuclide hebben geaccumuleerd worden behandeld (thermisch, microbiologisch, chemisch behandeld) om zo de afvalverwerking te vergemakkelijken en de afvalstromen te minimaliseren. Om zo veel mogelijk metaal of radionucliden in de biomassa te krijgen, kunnen we de bodemkarakteristieken wijzigen, zoals het optimaliseren van bodem pH, toevoegen van nutriënten en het toevoegen van amendementen, zodat de beschikbaarheid van het radionuclide/metaal verhoogd wordt of de biomassa toeneemt.

De haalbaarheid van fytoextractie hangt niet alleen af van de fytoextractie zelf, maar ook van de vereiste manipulaties (bodembehandeling, plantenoogst), het transporteren van de gecontamineerde biomassa en de afvalverwerkingskosten.

4.1 Fytoextractiepotentieel

Met fytoextractiepotentieel bedoelen we de hoeveelheid aan een contaminant die jaarlijks en in de loop van de jaren uit een bodem verwijderd kan worden met behulp van planten.

De hoeveelheid contaminant die jaarlijks met het oogsten van de biomassa kan worden verwijderd wordt bepaald door het product van de opbrengst of hoeveelheid geoogste biomassa (opbrengst: kg ha^{-1}) en de concentratie aan de contaminant in de plant (C_{plant} in Bq kg^{-1}).

$$\text{Totaal contaminant verwijderd met gewas} = \text{opbrengst} \times C_{\text{plant}} \quad (1)$$

De concentratie van een element in de plant hangt af van de concentratie van dit element in de bodem, type van de bodem, type van de plant. Deze relatie is de eerder vermelde transfer factor

$$TF = \frac{C_{\text{plant}}}{C_{\text{bodem}}} \quad (2)$$

met C_{bodem} de concentratie aan radionuclide in de bodem (Bq g^{-1}).

De transferfactor is belangrijk bij het bepalen van de efficiëntie van fytoextractie.

Met de formules 1 en 2 kan het percentage jaarlijkse reductie in bodemcontaminanten bepaald worden.

$$\text{Jaarlijkse verwijdering \%} = \frac{TF \times \text{opbrengst}}{m_{\text{bodem}}} \times 100 \% \quad (3)$$

m_{bodem} is de massa van de gecontamineerde bodemlaag (kg ha^{-1}).

Door deze vergelijking kan je zien dat als de TF en opbrengst stijgen, het jaarlijkse percentage van verwijdering stijgt. Hierbij dient wel opgemerkt te worden dat hoge oogstopbrengst meestal samen gaat met lage TF waarden, omdat door de grote biomassa het radionuclide in de plant verdund wordt.

Een opbrengst van 20 ton per ha en een TF waarde van 0,1 worden aanzien als hoge waarden voor uranium. Dit zou resulteren in een jaarlijks reductiepercentage van 0,1% (met densiteit van bodem 1.5kg L^{-1} en contaminatiediepte over diepte van 10 cm). Als de TF waarde 1,0 zou zijn, is de jaarlijkse reductie 1,0%.

Fytoextractie vereist verschillende jaren. De concentratie aan radionuclide die overblijft in de bodem kan berekend worden via volgende vergelijking

$$C_{bodem,t} = C_{bodem,t=0} \exp\left\{-\left(\frac{TF \times opbrengst}{m_{bodem}} + \frac{0.69}{t_{1/2}}\right) \times t\right\} \quad (4)$$

De tweede term in deze vergelijking houdt rekening met het verval van het radionuclide ($t_{1/2}$ is de halfwaardetijd van het element). Omdat de halfwaardetijd van U-238, $4,9 \cdot 10^9$ jaar is, zal deze term geen effect hebben op de opbrengst van fytoextractie.

Aan de hand van deze formule kan er berekend worden na hoeveel jaar de gewenste reductie van bodem aan radionucliden wordt bekomen. Met een jaarlijkse verwijdering van 0.1% zou het meer dan 2000 jaar duren om een bodem te decontamineren tot 10 % van zijn activiteit. Met een jaarlijkse verwijdering van 1,0% zijn er meer dan 200 jaar nodig. Het is duidelijk dat het percentage van jaarlijkse verwijdering moet verhogen door het type van plant aan te passen en de biobeschikbaarheid te verhogen met bodemadditieven.

4.2 Fytoextractiepotentieel voor uranium

De uranium bodem-plant transfer factor varieert met plant type en plant delen. Wortels nemen meer uranium op dan de stengel, bladeren en zaden.

Ebbs et al. (1998) vonden in een hydrocultuur experiment dat de uraniumvorm die het meest wordt opgenomen door de plant en getransloceerd wordt naar de bovengrondse delen het uranyl kation is. Omdat deze uraniumvorm enkel aanwezig is bij pH van 5,5 of lager, wordt er verondersteld dat aanzuren van de bodem fytoextractie kan bevorderen. Het uranyl kation kan zich deels binden aan de bodem, zodat de opname door de planten minder wordt. Daarom worden er amendementen (additieven) toegevoegd om het uranium sterk te complexeren en complexvorming met het organisch materiaal te beperken om zo het uranium meer beschikbaar te maken voor de uraniumopname door de planten. Sommige componenten als organische zuren kunnen zich ook gedragen als chelerende agentia, die de oplosbaarheid van uranium verhogen. Van de organische zuren die al werden getest (citroenzuur, oxaalzuur, azijnzuur en maleïnezuur) is citroenzuur het meest effectieve om het uraniumgehalte in de bodemoplossing te doen stijgen.

De resultaten duiden ook aan dat citroenzuur uranium meer oplost dan de meest voorkomende zuren zoals HCl en HNO_3 . Chelerende reagentia zoals EDTA en DTPA deden de oplosbaarheid van uranium weinig stijgen.

Ebbs et al. (1998) namen bij het testen van de fytoextractiepotentieel van citroenzuur waar dat, als er gewerkt werd met concentratie van 20-25 mmol per kg bodem, dat de pH 0,5-1,0 eenheid daalde. Deze pH daling heeft een positief effect op het vormen van het uranyl ion. Via deze behandeling steeg de uraniumaccumulatie in mosterd (*Brassica juncea*) 1000 maal.

Shahandeh en Hossner (2002), beschreven een 150 maal hogere uraniumconcentratie in de bovengrondse delen van zonnebloemen door het toevoegen van citroenzuur (20 mmol kg^{-1}). Om de invloed van de uraniumtoename in planten te onderzoeken door citroenzuur toe te voegen werden er verschillende concentraties citroenzuur toegevoegd (0-2-5-10-20 mmol kg^{-1}) en werd de pH gecontroleerd. Bij een concentratie van 20 mmol kg^{-1} daalde de pH onder 5.0 en was de uraniumaccumulatie naar de zonnebloemen het hoogst.

De mogelijkheid om fytoextractie van uranium uit te voeren werd getest op zandbodems met een zeer hoge uranium besmetting door Vandenhove et al. (2001). Raaigras, mosterd en varkensgras werden gebruikt als testplanten. Het toevoegen van citroenzuur (25 mmol kg^{-1}) resulteerde in een afname van het drooggewicht en beperkte de hergroei van gewassen (in het geval van raaigras). Het toevoegen van citroenzuur een week voor de oogst verhoogde de uraniumopname tot 500 maal.

Ebbs et al. (1998) observeerden een 10 maal hogere uraniumaccumulatie in bieten na een behandeling van citroenzuur ($25\text{-}20 \text{ mmol kg}^{-1}$). Het citroenzuur werd één week voor de oogst toegevoegd door de oplossing van citroenzuur over de bodem te sproeien. Na het toevoegen van citroenzuur werd de uranium opname bestudeerd en na drie dagen werd een maximum accumulatie verkregen. Dit wijst er op dat na het toevoegen van een amendement de planten zeer snel kunnen geoogst worden en toch voldoende uranium accumuleren. Citroenzuur is biodegradeerbaar dus er blijven na de oogst slechts kleine hoeveelheden achter in de bodem.

EDTA (ethyleen diamine tetraazijnzuur) en zijn (S,S) isomeer EDDS (ethyleen diamine disuccinaat) werden beiden getest als amendement voor het verhogen van de accumulatie van zware metalen (Pb, Cu en Zn) en uranium uit gecontamineerde bodems (enkel EDTA). De meeste vrije ionen in de bodem en bodemoplossing complexeerden met EDDS. EDDS verhoogt de concentratie aan metaal in de bodemoplossing en zo zijn deze zware metalen meer beschikbaar om op te nemen door planten. EDTA toevoeging resulteert in hogere concentraties aan zware metalen in de bodemoplossing en planten dan EDDS.

Shahandeh en Hossner (2002) deden experimenten om de fytoaccumulatie te verhogen van uraniumgecontamineerde bodems met EDTA (0,2,5,10 en 20 mmol kg^{-1} bodem). EDTA verhoogde de concentratie aan uranium in de wortels en de bovengrondse plantdelen, maar is toxisch voor de planten vanaf 4 mmol kg^{-1} zodat de biomassa van de planten zeer klein was bij het oogsten. Daardoor is de opname van uranium uit de bodem naar de planten klein. Er zijn geen experimenten gedaan met EDDS in verband met het verhogen van uraniumaccumulatie uit gecontamineerde bodems.

NTA (nitrillo triacetaat) werd eveneens als amendement gebruikt voor fytoextractie van zware metalen. NTA werd getest voor Cd, Zn en Cu en vergeleken met citraat en siderofoor DFOB (desferrioxamine B) door Neubauer et al (2000). In de aanwezigheid van klei mobilizeerde NTA de meeste zware metalen in de bodem..

5 MATERIALEN EN METHODEN

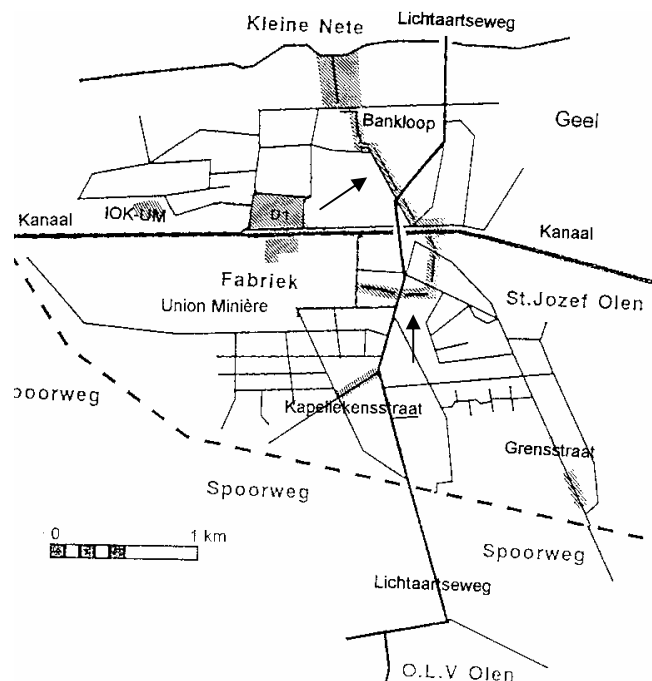
5.1 Materialen

5.1.1 Bodems

De experimenten werden uitgevoerd met 3 bodems, met een andere oorsprong van uraniumverhoging.

5.1.1.1 Bankloop 2 en 3

Gedurende vijftig jaar was een van de grootste radiumproducerende bedrijven ter wereld gevestigd in Sint-Jozef-Olen. Als gevolg van deze bedrijvigheid is er radium in het leefmilieu terecht gekomen. Figuur 5.1 geeft een overzicht van de plaatsen in de omgeving van de vroegere radiumfabriek waar materialen met verhoogde radiumconcentratie te vinden zijn, hetzij door stort- of bergingsactiviteiten, hetzij ten gevolge van vloeibare lozingen. De vloeibare afvalstoffen werden van bij de start van de radiumfabriek in 1922 via de Bankloop-beek naar de Kleine Nete afgevoerd. De radiumbesmetting langs de Bankloop is meestal beperkt tot een tiental meter, het gevolg van periodiek baggeren waarbij het besmette slib op de oever wordt gelegd. In haar benedenloop, waar ze veelvuldig overstroomde, strekt het besmette gebied zich uit over een oppervlakte van een tiental ha.



Figuur 5.1 Plan Sint Jozef Olen en staalnamen aangeduid met pijlen

Aan deze Bankloop-beek zijn 2 bodemstalen genomen, 200m uit elkaar gelegen. De bodemstalen werden genomen op plaatsen met hoge achtergrondstraling ($5-12 \mu\text{S h}^{-1}$ voor Bankloop 3 en $3.6-4.9 \mu\text{S h}^{-1}$ voor Bankloop 2), na het verwijderen van de grasmat. De diepte van de staalname hing af van het besmettingsniveau van de bodem; als de besmetting (gemeten via gammastraling) sterk afnam werd er gestopt met de staalname. De bodemstalen werden gedroogd, gezeefd en gehomogeniseerd.



Figuur 5.3 Engels raai gras

5.1.2.2 Mosterd

Mosterd (*Brassica juncea*) is een plantensoort uit de familie der kruisbloemigen, ook wel mosterdfamilie genoemd. Deze plant kenmerkt zich door rode, behaarde, ronde stengels, de jonge bladeren zijn 2-lobbig en egaal, de bovenste bladeren zijn getand en er komen gele bloemen aan. Deze planten zijn eenjarig, dus na het oogsten groeien deze planten niet meer aan.



Figuur 5.4 Mosterd

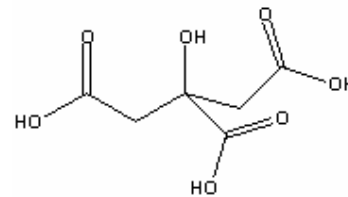
5.1.3 Amendementen

Er werden voor de twee experimenten amendementen gebruikt om de fytoextractieefficiëntie te verhogen. De functie van het amendement is om gefixeerd en te complexeren zodat dit mobieler wordt in de bodem en de bodemoplossing. Vervolgens kunnen de planten deze uraniumcomplexen opnemen en die aldus verwijderen uit de bodem. De amendementen die gebruikt zijn in de experimenten zijn citroenzuur, een oplossing van citroenzuur en ammoniumcitraat, oxaalzuur, NTA en EDDS. De pH van de oplossing met ammoniumcitraat ligt hoger (pH is 3.86) dan deze van citroenzuur. We zullen nagaan of de uraniumopname even hoog blijft als bij citroenzuur (pH is 2.23) en of toediening van de oplossing een minder toxicologisch effect heeft bij de planten.

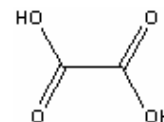
Uit vorige experimenten (Ebbs et al. 1998) is gebleken dat citroenzuur zeer effectief is om de fytoextractieefficiëntie van uranium te verhogen.

Citroenzuur heeft wel een toxische effect op de planten in hoge concentraties waarschijnlijk door de enorm lage pH citroenzuuroplossing (pH is 2.23).

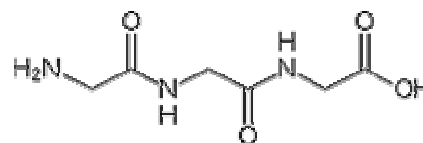
Daarom werd ook de oplossing van ammoniumcitraat en citroenzuur getest.



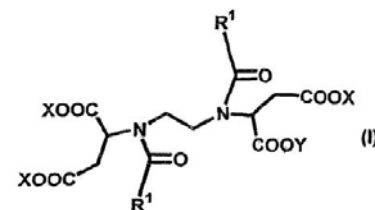
Oxaalzuur is ook al meerdere malen gebruikt bij experimenten om de fytoextractieefficiëntie van uranium te verhogen. Hieruit is gebleken dat oxaalzuur niet zo efficiënt is als citroenzuur, maar wel minder toxisch is voor de planten.



NTA (nitrilo-azijnzuur) werd eerder al gebruikt als amendement om de fytoextractie van zware metalen in de bodem te verhogen (Furrer et al., 2000). Dit amendement blijkt zeer effectief te zijn bij zware metalen en ook voor uranium.



EDDS (ethyleen diamine disuccinaat) is een natuurlijk voorkomend chelaat. Het is een structuurisomeer van EDTA en heeft twee chirale centra. Deze centra zorgen ook voor de biodegradeerbaarheid van deze verbindingen. EDDS is gevormd uit 2 asparaginezuur moleculen aan elkaar verbonden met een ethyleenbrug en kan hierdoor voorkomen als 4 stereomeren. De reden waarom EDDS gekozen is in de experimenten, is omdat dit product sneller biodegradeerd is dan EDTA en het onschadelijk is voor mens en milieu. Dit amendement is zeer effectief voor zware metalen maar is nog niet getest voor uranium (Shahandeh en Hossner, 2000).



5.2 Methoden

5.2.1 Bepalen van bodemkarakteristieken

5.2.1.1 Textuur

Als we de textuur van een bodem gaan bepalen betekent dit dat we de bodem in verschillende fracties gaan onderverdelen. De fracties die we bepalen zijn de zand-, leem- en kleifractie.

Normaal worden de stalen opgestuurd voor een bodemanalyse naar de Belgische Bodemkundige dienst, maar omdat de stalen van Bankloop een verhoogd gehalte aan radium bevatten, wordt de textuur in het labo zelf bepaald aan de hand van de pipetmethode.

Het principe van deze bepaling is gebaseerd op de wet van Stokes. Deze wet zegt dat grotere deeltjes sneller zinken dan kleinere deeltjes als ze zich in een vloeistof bevinden. In deze wet gaan ze er wel vanuit dat alle deeltjes van een fractie dezelfde dichtheid hebben en dus even snel bezinken en dat de deeltjes bolvormig zijn.

Eerst wordt het bodemstaal gezeefd door een 2 mm zeef, zodat de grotere delen zoals steentjes, takjes,.. verwijderd zijn. Nu blijft er enkel de zand (diameter 2 mm-0,05mm), leem (d 0,05mm-0,002mm) en klei (d <0,002mm) fractie over.

De delen kleiner dan 2 mm worden nu nat gezeefd door een zeef van 0,05 mm, zodat de zanddeeltjes op de zeef blijven liggen. Deze deeltjes worden opgevangen en gedroogd, dit is de zandfractie. De kleinere deeltjes worden opgevangen en op eenzelfde volume gebracht, krachtig geschud en na een bepaalde tijd zijn de leemdeeltjes uitgezakt en wordt er gepipetteerd zodat de leemfractie wordt opgezogen en gedroogd. Hiermee wordt de leemfractie bepaald. Uit het totaal gewicht van het genomen bodemstaal kan de kleifractione berekend worden.

5.2.1.2 Zuurtegraad

De zuurtegraad of pH van de bodem is één van de belangrijkste bodemkarakteristieken. Door deze parameter wordt er uitgedrukt of de bodem zuur, basisch of neutraal is. Micro-organismen en planten zijn zeer afhankelijk van de zuurtegraad omdat deze parameter hun omgeving controleert. De vrije H^+ ionen worden bepaald in de bodemoplossing. De pH wordt bepaald door water toe te voegen aan de bodem in een 2.5:1 verhouding. Dit mengsel wordt 2 uur geschud. Na deze 2 uur wordt de oplossing 5 minuten met rust gelaten en hierna wordt de pH bepaald in het supernatans van de oplossing.

5.2.1.3 Totale fosfor

Om het totale fosforgehalte te bepalen van de bodems wordt er eerst een fusie uitgevoerd op de bodemstalen. De boraatfusie is een totale element analyse van anorganische stalen. Eerst worden de bodemstalen zeer fijn gemalen (0,2 mm) om hierna verast te worden via het LOI programma (zie 5.2.1.5). Van elk bodemstaal wordt 0,1 g ($\pm 0,001$ g) afgewogen in een grafieten kroesje samen met het alkalisch mengsel, 1,6 g Li-metaboraat en 1,4 g Li-tetraboraat. Het mengsel wordt gehomogeniseerd en wordt 5 minuten in de oven van 1000°C geplaatst. Als het kroesje uit de oven wordt genomen is er een parel verkregen die wordt opgelost in 2 M HNO_3 . Deze oplossing wordt overgebracht in een kolf van 100 mL en aangelengd met 2 M HNO_3 . De oplossing wordt overgebracht in een PE-pot om te bewaren voor verdere analyse. De fusieoplossing wordt gecomplexeerd met molybdaat en ascorbinezuur zodat er een blauw gekleurd complex wordt gevormd. Dit blauw gekleurd complex wordt gemeten bij 880 nm met een UV-VIS spectrometer.

5.2.1.4 Olson fosfor of beschikbaar fosfor

De meeste bodemfosforbepalingen hebben 2 grote stappen. De eerste is het verkrijgen van een oplossing met al het fosfor van de bodem of fosforfracties en de tweede is het kwantitatief bepalen van de fosfor in deze oplossing.

In de gebruikte methode wordt 0,5 g ($\pm 0,001$ g) bodemstaal geëxtraheerd met 10 mL $NaHCO_3$ 0,5 M bij een pH van 8,5 voor 30 minuten. De oplossing wordt gefiltreerd en dit extract wordt gecomplexeerd met het molybdaat en ascorbinezuur om zo een blauw complex te vormen. Dit blauw gekleurd complex wordt gemeten met een UV-VIS spectrometer bij een golflengte van 880 nm.

5.2.1.5 Organische fractie

Organisch materiaal in de bodem omvat gedeeltelijk ontbonden plant- en dierlijk materiaal en andere organische componenten die door micro-organismen kunnen worden afgebroken. Het gehalte aan organisch materiaal in een bodem die goed gedraineerd is, varieert van 1 tot 6 % van het gewicht van de bodem. Aan de oppervlakte van de bodem is het percentage aan organisch materiaal veel hoger dan in de diepere grondlagen. Organisch materiaal bindt gemakkelijk met minerale deeltjes uit de bodem wat voor de samenhang van de bodem zorgt.

Organisch materiaal is ook belangrijk voor het vasthouden van water in de bodem. Hoe meer organisch materiaal in de bodem is, hoe meer water er wordt vast gehouden. Deze fase is eveneens een grote bron van fosfor, zwavel en stikstof. De bodemlaag met organisch materiaal bevat complexe verbindingen die gekend zijn als humus. Deze humuslaag heeft als eigenschappen dat het water heel goed kan vasthouden en dat het een grote concentratie aan nutriënten bevat.

Om het organisch materiaal in een bodem te bepalen moet de bodem verast worden zodat het organisch materiaal verbrand wordt. Er wordt 20 g ($\pm 0,001$ g) fijn gezeefde grond (0,2 mm) afgewogen in een hittebestendig recipiënt. Hierna wordt het LOI (loss on ignition) programma doorlopen zodat al het organisch materiaal wordt verbrand.

LOI-programma:

Één uur verwarmen met een toename van $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ tot 180°C

Vier uren verwarmen met een toename van $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ tot 300°C

De temperatuur zeven uren constant houden op 300°C

Verwarmen tot 550°C met een toename van $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ voor twee uren

De temperatuur wordt overnacht constant gehouden op 550°C

Na deze behandeling worden de bodemstalen afkoeld in een excicator. Het gehalte organisch materiaal kan bepaald worden uit het gewichtsverlies.

5.2.1.6 Kationenuitwisselingscapaciteit (CEC)

De kationenuitwisselingscapaciteit is gedefinieerd als de totale som van uitwisselbare kationen die een bodem kan absorberen en wordt uitgedrukt in equivalenten van positief geladen ionen geabsorbeerd per massa eenheid (eq kg^{-1}).

De CEC wordt bepaald via de zilverthiourea methode. Deze methode is gebaseerd op de sterke affiniteit van het monovalent zilverthiourea complex (AgTU)⁺ voor de negatief geladen colloïdale oppervlakken, zowel voor de minerale als de organische oppervlakken. Er wordt een extractie uitgevoerd op de bodem met een AgTU 0,015 M oplossing in een 1:20 verhouding. De oplossing wordt 24uur geschud en hierna gefiltreerd. Door deze behandeling worden de kationen volledig uitgewisseld. De afname in zilverconcentratie is een maat voor de CEC. De zilverconcentratie in het staal wordt gemeten door AAS.

5.2.1.7 Ammoniumacetaatextractie voor het bepalen van uitwisselbare kationen

De ammoniumacetaatextractie is een methode om de gecomplexeerde en de geabsorbeerde kationen van de vaste bodemfase te bepalen (vb. K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). Deze extractie wordt uitgevoerd bij pH 7 omdat de carbonaatcomplexen hierdoor minimaal aangetast worden en zo enkel de uitwisselbare fractie geanalyseerd wordt.

Een bodemstaal van 1 g ($\pm 0,001$ g) wordt behandeld met 18 mL ammoniumacetaatoplossing 1M. De NH_4^+ ionen wisselen de andere geabsorbeerde kationen uit. De oplossing wordt 24uur geschud tot er een evenwicht is gekomen tussen de NH_4^+ ionen en de ionen die geabsorbeerd zijn aan de bodem. Het extract wordt gefiltreerd en hierna worden de kationen, Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , geanalyseerd met AAS.

5.2.1.8 Oxalaatextractie voor het bepalen van gehalte aan amorf ijzer

Via deze methode kunnen actieve componenten worden geëxtraheerd zoals ijzer. De zure oxalaatextractie is gebaseerd op het oplossen van colloïdale complexen via de complexerende actie van oxalaat.

Het reagens lost amorfe oxides en hydroxides op. Daar deze bodembestanddelen een grote affiniteit hebben voor uranium is het belangrijk om hun gehalte in de bodem te bepalen. Het organisch materiaal in de bodem wordt niet opgelost door het reagens omdat er gewerkt wordt in zuur pH gebied. Oplossen van kristallijne oxides of kleimineralen blijft beperkt. Het bodemstaal van 0,2 g ($\pm 0,001$ g, gezeefd op 2 mm) wordt geëxtraheerd met 20 ml ammoniumacetaatoplossing 0,2 M (pH 3) en geschud voor 4 uur. Na de extractie wordt het staal gecentrifugeerd en het supernatans afgefilterd. Het ijzer in het filtraat wordt bepaald via AAS.

5.2.1.9 Bepalen van anionen

De anionen worden gemeten in de bodemoplossing bepaald die genomen is in het eerste experiment (zie 5.2.2) voor het toevoegen van de amendementen. De anionen (SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} en NO_3^-) worden bepaald aan het hand van ionenchromatografie.

5.2.1.10 Uraniumanalyse

Om het uraniumgehalte te bepalen van de bodems wordt de oplossing van de boraatfusie (zie totale fosfor 5.2.1.3) gebruikt voor de analyse. De concentratie aan uranium in het staal wordt bepaald door ICP-MS.

5.2.2 Experiment 1

Het doel van het eerste experiment is om het uranium aanwezig in de bodems zo veel mogelijk te mobiliseren naar de bodemoplossing waar het uranium het meest beschikbaar is voor opname door planten. In het eerste experiment worden vijf verschillende amendementen toegevoegd aan de bodems en wordt de bodemoplossing opgevangen na bepaalde tijdstippen. De bodemoplossing wordt in het kader van dit eindwerk geanalyseerd op uraniumconcentratie, pH, elektrische conductiviteit en TOC-gehalte. Aldus kunnen we nagaan welk amendement het meest effectief is in de mobilisatie van uranium en op welke wijze het amendement verder de bodem verandert (pH en elektrische conductiviteit). Door een analyse te doen in de tijd kan men een inschatting maken van het optimale tijdstip van amendement toediening voor de oogst (vb. het aantal dagen tussen ogenblik van amendementtoediening en maximale uraniumconcentratie in bodemoplossing). De analyse van het TOC-gehalte-het TOC-gehalte in de bodemoplossing is een maat voor de hoeveelheid resterend amendement-in functie van de tijd laat toe een idee te krijgen hoe snel een amendement wordt afgebroken, wat waarschijnlijk in verband kan gebracht worden met de veranderde mobiliteit van uranium in functie van de tijd.

De bodems worden eerst gedroogd en daarna gezeefd over een 2 mm zeef. Hierna worden de bodems op 50 % van het totale waterhoudend vermogen gebracht, wat ongeveer overeenkomt met het gehalte aan water bij veldcapaciteit, zodat de macroporiën gevuld zijn met lucht en de microporiën gevuld zijn met water.

Na de bodems op veldcapaciteit te hebben gebracht, worden de bodems 2 weken in grote emmers gestockeerd zodat deze tot een evenwicht kunnen komen. De bodems worden regelmatig gemengd om anaërobie tegen te gaan.

Als het evenwicht zich volledig heeft ingesteld worden de bodems in potten van 1 L gebracht zodat de amendementen kunnen toegevoegd worden. Er worden telkens per amendement 3 herhalingen voorzien.

In elke pot wordt een rhizon (zie figuur 5.5) aangebracht om de bodemoplossing uit de bodem te halen. Een rhizon is een rietje dat in de bodem wordt aangebracht. Deze rhizon bestaat onderaan (de kant die in de bodem wordt aangebracht) uit een poreus materiaal dat bodemoplossing aantrekt via capilariteit. Aan de kant waar de rhizon uit de pot hangt is een naald bevestigd waar we de vacuümbuisjes aan kunnen bevestigen zodat de bodemoplossing als het ware uit de bodem kan worden gezogen.



Figuur 5.5 het nemen van de bodemoplossing door middel van een rhizon

5.2.2.1 Toevoegen van de amendementen

De toegevoegde amendementen zijn citroenzuur, een mengsel van citroenzuur en ammoniumcitraat, oxaalzuur, EDDS en NTA.

De amendementen worden telkens toegevoegd in een concentratie van 5 mmol kg^{-1} . Er wordt een oplossing van elk amendement aangemaakt met een concentratie van 100 mmol L^{-1} . Er wordt telkens een andere hoeveelheid toegevoegd aan elke bodem zodat de toegevoegde concentratie 5 mmol kg^{-1} is (zie tabel 5.1). De amendementen worden toegevoegd met spuiten in de bodems van Bankloop 2 en 3. Bij Bioul wordt het amendement toegevoegd aan de oppervlakte van de bodem omdat deze bodem veel klei bevat en het dus moeilijk is om een spuit in de bodem te brengen.

Vanaf het toevoegen van de amendementen worden de bodems ook om de 2 dagen gecontroleerd op hun gewicht en wordt er gedestilleerd water bijgevoegd als het gewicht is afgenomen zodat de bodem steeds op veldcapaciteit blijft.

	Massa bodem per pot (kg)	Aantal mol amendement toe te voegen per pot (mol)	Volume 100 mM amendement toe te voegen (ml)
Bioul	0,846	0,00423	42,3
Bankloop 2	0,923	0,00463	46,3
Bankloop 3	0,786	0,00393	39,3

Tabel 5.1 toevoegen van de amendementen

5.2.2.2 Het nemen van bodemoplossing en analyses

De bodemoplossing wordt voor elke bodem genomen de dag voor amendementen worden toegevoegd. Dit is de referentie. De andere tijdstippen zijn 1, 3, 7 en 14 dagen na het toevoegen van de amendementen. Er wordt telkens ongeveer 23 mL bodemoplossing opgevangen om alle analyses hierop uit te kunnen voeren.

Op deze bodemoplossing worden telkens verschillende analyses gedaan zoals de pH, conductiviteit, TOC (total organic carbon) en het uraniumgehalte.

De zuurtegraad van de bodemoplossing wordt gemeten omdat dit een belangrijke parameter is bij fytoextractie zoals al eerder is vermeld in de theorie. De conductiviteit wordt eveneens gemeten in de bodemoplossing. De conductiviteit is een maat voor de ionenconcentratie in de bodemoplossing en zal dus een indicatie zijn voor het gehalte ionen die naar de bodemoplossing migreren door het toevoegen van het amendement. De TOC wordt bepaald voor de verschillende bodemoplossingen omdat dit een aanwijzing zou kunnen zijn dat als het organisch materiaal vermindert door het amendement, het uranium dat met deze fractie gebonden is, in de bodemoplossing terecht zou komen. Het koolstof gehalte wordt instrumenteel bepaald. Eerst wordt de te onderzoeken vloeistof geoxideerd in CO₂ en H₂O. Aan de hand van een infra rood meting (NDIR) wordt het CO₂-gehalte bepaald in het staal. De hoeveelheid CO₂ is een maat voor het gehalte aan totaal organische koolstof.

5.2.3 Experiment 2

Bij het tweede experiment worden dezelfde amendementen toegevoegd aan de verschillende bodems, maar nu worden er planten op de bodems gezaaid zodat we kunnen bepalen hoeveel uranium de planten opnemen na het toevoegen van de amendementen. De planten die op de bodems gezaaid worden zijn Engels raaigras en mosterd (zie 5.1.2.1 en 5.1.2.2).

De bodems (massa van de bodem per pot zie tabel 5.2) worden in potten van 1 L gebracht en er wordt telkens een rhizon aangebracht in de bodems. Dit experiment omvat 3 bodems (Bioul, Bankloop 2 en Bankloop 3) en 5 amendementen worden getest naast 1 controle bodem. Twee planten worden gebruikt als testplant om na te gaan of er een verschil is in efficiëntie van amendement per plantensoort. Het experiment is opgezet met 3 herhalingen. We hebben dus 108 potten (experimentele eenheden: 3 bodems; 6 behandelingen; 2 plantensoorten; 3 herhalingen).

Voor het zaaien werd er voor elke bodem ongeveer 1 kg bodem op 50 % WHC (water hold capacity) in de potten gebracht. Raaigras (73 mg) en mosterd (15 mg) werden hier bovenop gezaaid en er werd 100 g toplaag aangebracht. De planten worden 4 weken opgekweekt voor toevoegen van de amendementen (zie fig. 5.6). Het gewicht van de potten wordt om de 2 dagen aangepast met gedestilleerd water. De serretemperaturen variëren van 17°C tot 27°C, in een 12u/12u cyclus. De lichtintensiteit overdag was gemiddeld 296 $\mu\text{mol fotonen m}^{-2} \text{s}^{-1}$.



Figuur 5.6 experiment 2

5.2.3.1 Toevoegen van de amendementen

Na 4 weken worden de amendementen toegevoegd. De concentratie van de amendementen is 5 mmol kg^{-1} bodem drooggewicht. De amendementen werden niet toegevoegd door spuiten zoals in het eerste experiment omdat dit de planten te veel zou kwetsen. De nodige hoeveelheid amendement (zie tabel 5.3) werd in een verdunde waterige oplossing aangemaakt (bij Bioul werd er 40 mL, bij Bankloop 2 en 3 werd er 30 mL gedestilleerd water toegevoegd aan het amendement) en vervolgens over het oppervlak van de bodem gegoten zodat deze vloeistof zich door gravitatie zou verspreiden in de bodem. De pot werd hierna op gewicht gebracht met gedestilleerd water; Op deze manier wordt heel de bodem in contact gebracht met het amendement en worden de planten het minst gekwetst.

Na het toevoegen van de amendementen worden de potten elke dag gecontroleerd op gewicht en er werd elke dag gekeken of de planten effect ondervonden van de toegevoegde amendementen.

	Massa bodem per pot (kg) (drooggewicht)	Aantal mol amendement toe te voegen per pot (mol)	Volume 500mM amendement toe te voegen (ml)
Bioul	0,846	0,00423	8,5
Bankloop 2	0,926	0,00463	9,3
Bankloop 3	0,786	0,00393	7,9

Tabel 5.3 toevoegen van de amendementen

5.2.3.2 Oogsten en analyse van de planten

Als de planten niet overleven door de toegevoegde amendementen worden de planten geoogst na 14 dagen. Als de planten effect ondervinden van de amendementen en afsterven worden deze planten eerder geoogst.

Bij het oogsten worden enkel de bovengrondse delen geoogst, de planten worden op 1cm boven de bodem afgeknipt. Als er bodemfractie aan de plantendelen zou kleven wordt deze verwijderd met water. De plantendelen worden in kleinere delen geknipt en het versgewicht van de planten wordt bepaald. De planten worden in de oven geplaatst waar de plantendelen kunnen drogen. Als de plantendelen droog zijn wordt het drooggewicht bepaald.

Als het droog gewicht bepaald is, worden de plantendelen gecalcineerd aan de hand van het LOI-programma (zie 5.2.1.5). Hierbij wordt al het organisch materiaal verbrand en blijven enkel de mineralen over. Na het calcineren wordt het as van de planten opgelost in HCl 37% (1.5 mL en 30 minuten verwarmd om op te lossen) waarna 15 mL gedestilleerd water wordt toegevoegd. Hierna worden de stalen gefiltreerd en opgestuurd voor uraniumanalyse via ICP-MS.

6 VERWERKING VAN DE RESULTATEN

6.1 Bodemkarakteristieken

Tabel 6.1 Resultaten van de bodemanalyses voor Bioul, Bankloop 2 en 3

	Totaal uranium (mg/kg)	Uranium in bodemplossing $\mu\text{g/L}$
Bioul	40.9 (± 0.02)	1.54 (± 0.32)
Bankloop 2	14.1 (± 0.5)	11.39 (± 1.3)
Bankloop 3	13.1 (± 0.6)	2.79 (± 2.7)

	CEC (meq/kg)	Amorf Fe (g/kg)	Totale fosfor P (mg/kg)
Bioul	281 (± 18)	3.6 (± 0.1)	366 (± 2)
Bankloop 2	136 (± 9)	3.2 (± 0.2)	82 (± 8)
Bankloop 3	137 (± 3)	14.0 (± 1.8)	178 (± 4)

	Organische stof %	zuurtegraad pH (H ₂ O)	kleigehalte %
Bioul	9.18	6.68 (± 0.04)	37
Bankloop 2	4.90	6.88 (± 0.04)	5
Bankloop 3	7.77	7.17 (± 0.04)	6

	Ammoniumacetaat pH 7 Uitwisselbare kationen			Olson fosfor
	K (meq/kg)	Ca (meq/kg)	Mg (meq/kg)	Uitwisselbare P (mg/kg)
Bioul	4.19 (± 0.12)	147.31 (± 0.6)	16.10 (± 0.22)	59.3 (± 2.7)
Bankloop 2	2.13 (± 0.10)	238.82 (± 10.2)	5.526 (± 0.13)	23.8 (± 1.0)
Bankloop 3	1.92 (± 0.08)	86.01 (± 4.3)	3.77 (± 0.13)	66.0 (± 1.4)

	Bodemplossing			
	PO ₄ (mg/L)	Cl (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	NO ₃ (mg/L)
Bioul	2.47 (± 0.18)	21.8 (± 2.9)	272.4 (± 32.8)	26.4 (± 1.9)
Bankloop 2	0.81 (± 0.21)	82.7 (± 2.1)	207.0 (± 4.9)	76.7 (± 0.8)
Bankloop 3	0.84 (± 0.13)	30.8 (± 6.6)	269.1 (± 6.1)	211.6 (± 49)

De bodem uit Bioul met een verhoogde natuurlijke radioactiviteit heeft een 3 maal hoger totaal uraniumgehalte dan de Bankloop bodems die besmet zijn via industriële activiteit.

De kationenuitwisselingscapaciteit van de Bioul-bodem (280 meq/kg) is dubbel zo hoog als die van de Bankloop-bodems. De Bioul-bodem heeft een hoog kleigehalte (36%) in vergelijking met de Bankloop-bodems (5-6%) en ook een hoger gehalte aan organisch materiaal. Verder

vertoont de Bioul-bodem ook een hoger P-gehalte in de bodemoplossing (2,5 mg/L ten opzichte van 0.8 mg/L voor de Bankloop bodems) en ook een hoger totaal P-gehalte van de bodems. Al deze parameters dragen bij tot een verminderde beschikbaarheid van uranium in de bodem.

Andere parameters die een belangrijke rol spelen in het bepalen van de uraniumbeschikbaarheid zijn vergelijkbaar: de bodems zijn allen neutraal tot licht alkalisch (pH 6,68-7,17) en het gehalte aan amorf ijzer is vergelijkbaar (3,3-3,6 mg/kg). We verwachten dan ook een lagere uraniumbeschikbaarheid voor de Bioul bodem wat zich ook uit in een lager uraniumgehalte in de bodemoplossing voor de Bioul bodem (1,54 µg/L) in vergelijking met de Bankloop 2- (11,39 µg/L) en de Bankloop 3-bodem (2,79 µg/L).

Voor de bodem van Bioul verwachtten we ook a priori een lager uraniumbeschikbaarheid daar het uranium primair aanwezig is in de bodemmineralen, terwijl voor de Bankloop-bodems, uranium als een secundaire besmetting aanwezig is en dus niet zo vervat zit in een minerale bodemmatrix.

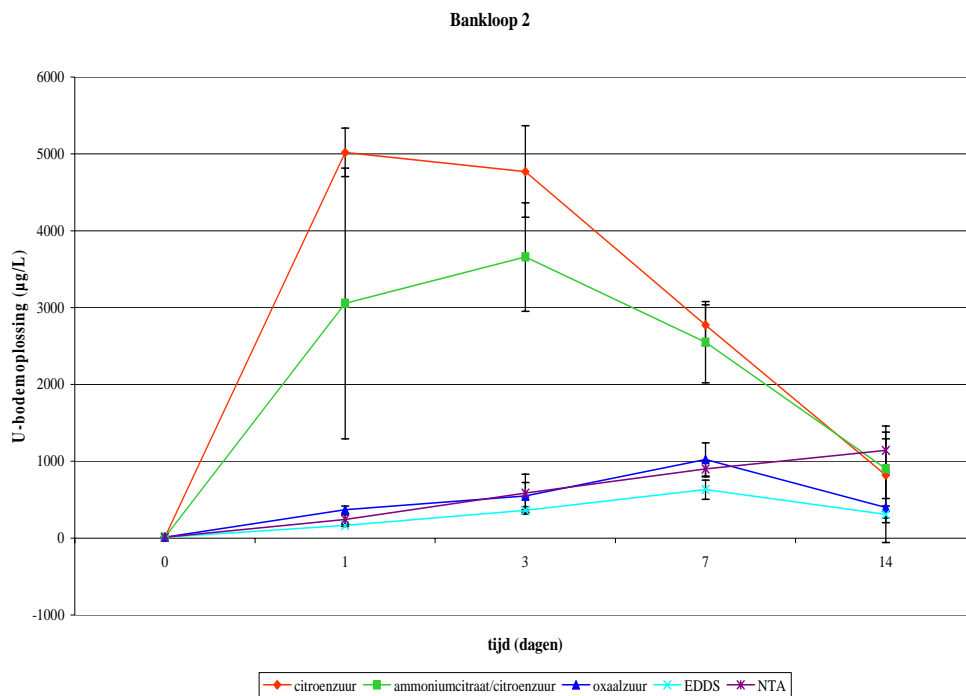
De beide Bankloop-bodems hebben vrij vergelijkbare bodemeigenschappen en het is dan ook niet meteen duidelijk waarom de Bankloop 3-bodem een lager gehalte aan uranium in de oplossing vertoont dan de Bankloop 2 bodem. De hogere pH waarde van de Bankloop 3-bodem (pH 7,17) dan voor de Bankloop 2-bodem (pH 6,88) zou zelfs een hogere uraniumconcentratie in de bodemoplossing van de Bankloop 3-bodem doen vermoeden door de stijging van de uraniumbeschikbaarheid met pH door de aanwezigheid van oplosbare uranylcarbonaten. De enige bodemparameters die kunnen worden aangehaald om het lagere uraniumgehalte in Bankloop 3-bodem te verklaren is het hogere organisch materiaal gehalte en het hogere totaal en beschikbaar P-gehalte van deze bodem vergeleken met de Bankloop 2-bodem.

6.2 Testen van efficiëntie van amendementen op verhogen van de uraniumbeschikbaarheid

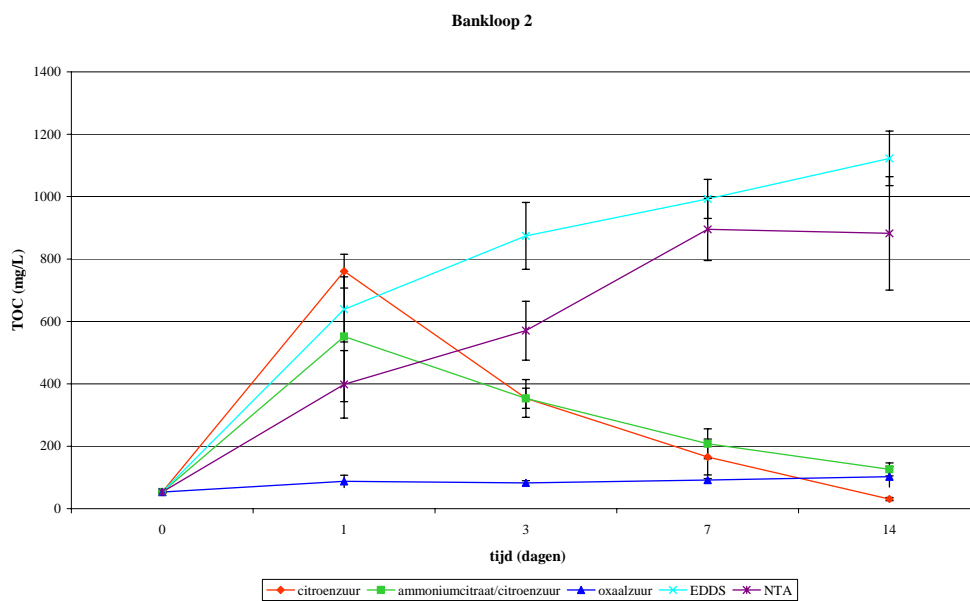
In dit experiment worden de 3 bodems, die een verhoogd gehalte aan uranium hebben, behandeld met 5 amendementen. Na toediening van de amendementen (dag 0) wordt de bodemoplossing na 1,3,7 en 14 dagen opgevangen. In deze bodemoplossing wordt de uraniumconcentratie, de TOC (total organic carbon), pH en de elektrische conductiviteit bepaald. Aan de hand van het uraniumgehalte in de bodemoplossing kunnen we bekijken in welke bodem het meeste uranium naar de bodemoplossing is gemigreerd na toediening van de amendementen en op welk tijdstip een maximum aan uranium wordt verkregen in de bodemoplossing. Via het TOC-gehalte kunnen we opvolgen of het amendement afgebroken wordt in de bodem en hoe deze afbraak verloopt in functie van de tijd. Er wordt nagegaan of er een verband bestaat tussen de uraniumoplosbaarheid en het TOC-gehalte in functie van de tijd. Als de TOC-waarde daalt kunnen we afleiden dat de verbindingen zijn afgebroken en dit zou dan resulteren in een verminderde uraniumbeschikbaarheid.

6.2.1 Resultaten voor Bankloop 2

Figuur 6.1 en 6.2 geven het verloop weer van de uraniumconcentratie in de bodemoplossing en van de TOC in functie van de tijd na toevoeging van de amendementen.



Figuur 6.1: De uraniumconcentratie in de bodemoplossing van de Bankloop 2-bodem in functie van de tijd



Figuur 6.2: De TOC in de bodemoplossing van de Bankloop 2-bodem in functie van de tijd

Aan de hand van deze figuren kunnen we besluiten dat de Bankloop 2-bodem het meeste uranium naar de bodemoplossing gaat als we citroenzuur en de oplossing van ammoniumcitraat en citroenzuur toevoegen. De uraniumconcentratie in de bodemoplossing voor de andere amendementen zijn beduidend lager. Het maximum aan uranium in de bodemoplossing wordt voor citroenzuur bereikt op de eerste dag na het toevoegen van de amendementen (5019 $\mu\text{g/L}$), voor de oplossing van ammoniumcitraat en citroenzuur is dit na de derde dag (3658 $\mu\text{g/L}$). Na de derde dag neemt het uraniumgehalte in de bodemoplossing af voor de grond behandeld met citroenzuur en de ammoniumcitraat en citroenzuur oplossing. Voor de amendementen EDDS, NTA en oxaalzuur blijft de uraniumopname in de bodemoplossing beperkt. Voor EDDS en oxaalzuur neemt de concentratie van uranium in de bodemoplossing af na zeven dagen en voor NTA blijft de uraniumbeschikbaarheid stijgen.

Tabel 6.2: de gemiddelde uraniumconcentraties in bodemoplossing ($\mu\text{g/L}$) voor de Bankloop 2-bodem na 1 dag en gemiddeld over 14 dagen

Behandeling	U-bodemoplossing ($\mu\text{g/L}$)	
	T1	Gemiddelde van T1 tot T14
Citroenzuur	5019 (± 316)	3346 (± 1961)
NH ₄ -citr.	3054 (± 1761)	2541 (± 1182)
Oxaalzuur	370 (± 47)	585 (± 302)
EDDS	165 (± 13)	366 (± 194)
NTA	242 (± 62)	717 (± 390)

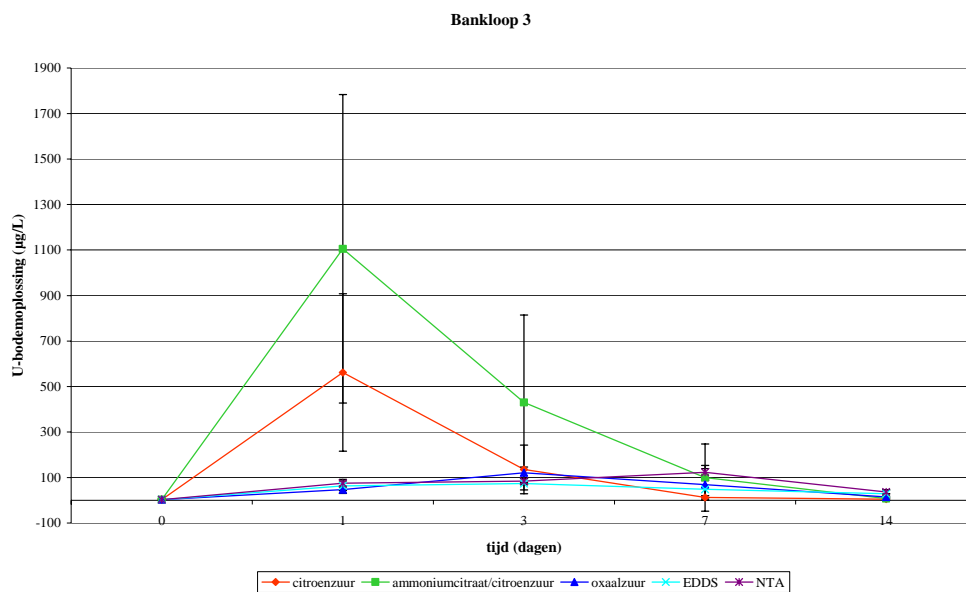
Vergeleken met de initiële concentratie in de bodemoplossing (11,39 $\mu\text{g/L}$) voor de toevoeging van de amendementen, wordt de uraniumbeschikbaarheid na 1 dag amendatie (T1) met een factor 440 verhoogd voor citroenzuur, voor de oplossing ammoniumcitraat en citroenzuur is dit een factor 311, voor oxalaat, EDDS en NTA is dat een factor 10-40. Gemiddeld over de duur van het experiment (T1-T14) verhoogde de uraniumconcentratie in de bodemoplossing voor de verschillende amendementen met een factor 30 (EDDS) tot 300 (citraenzuur) meer uranium vrijgezet.

Als we het verloop van de uraniumconcentratie in de bodemoplossing vergelijken met het verloop van de TOC zien we duidelijk vergelijkbare patronen. Na toediening van citroenzuur of de oplossing van ammoniumcitraat en citroenzuur zien we voor beide parameters een piek na 1 of 3 dagen gevolgd door een daling tot ongeveer de beginconcentraties. Dit wil zeggen dat citroenzuur en de oplossing van ammoniumcitraat en citroenzuur, de eerste dag afgebroken worden en ze zijn op het einde van de behandeling, na veertien dagen, bijna helemaal afgebroken in de bodem.

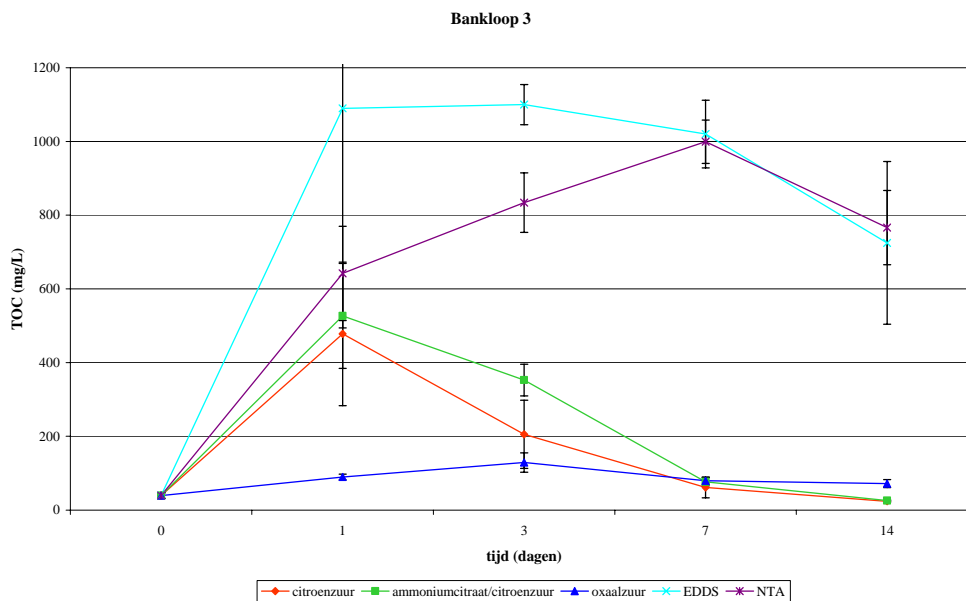
Voor EDDS en NTA waar het uraniumgehalte in de bodemoplossing nagenoeg de hele periode blijft stijgen zien we ook dat het TOC-gehalte blijft stijgen. Na de behandeling met oxaalzuur zien we een langzame stijging van het uraniumgehalte in de oplossing tot 7 dagen maar de concentraties gemeten zijn niet significant verschillend na 3, 7 of 14 dagen. Het TOC-gehalte voor de oxalaat behandelde bodem stijgt zeer langzaam gedurende de hele observatie periode maar de stijging is niet significant. Oxaalzuur, NTA en EDDS worden dus niet of zeer weinig afgebroken in een periode van 14 dagen.

We mogen dus besluiten dat er een duidelijk gelijklopend verloop is tussen de uraniumconcentratie in de bodemoplossing en het verloop van de TOC.

6.2.2 Resultaten voor Bankloop 3



Figuur 6.3 De uraniumconcentratie in de bodemoplossing van de Bankloop 3-bodem in functie van de tijd



Figuur 6.4 De TOC in de bodemoplossing van de Bankloop 3-bodem in functie van de tijd

Zoals voor Bankloop 2 wordt er ook voor de Bankloop 3-bodem het meest uranium vrijgeeft na behandeling met citroenzuur en de oplossing van ammoniumcitraat en citroenzuur (zie figuur 6.3). Na behandeling met de andere amendementen EDDS, NTA en oxaalzuur, is er minder uranium naar de bodemoplossing gemigreerd. Het maximum aan uranium in de bodemoplossing wordt bekomen de eerste dag na het toevoegen van citroenzuur en de oplossing van ammoniumcitraat en citroenzuur. Voor oxaalzuur en EDDS is dit na de derde dag. Voor NTA is dit na de zevende dag.

Tabel 6.3: de gemiddelde uraniumconcentraties in bodemoplossing ($\mu\text{g/L}$) voor de Bankloop 3-bodem

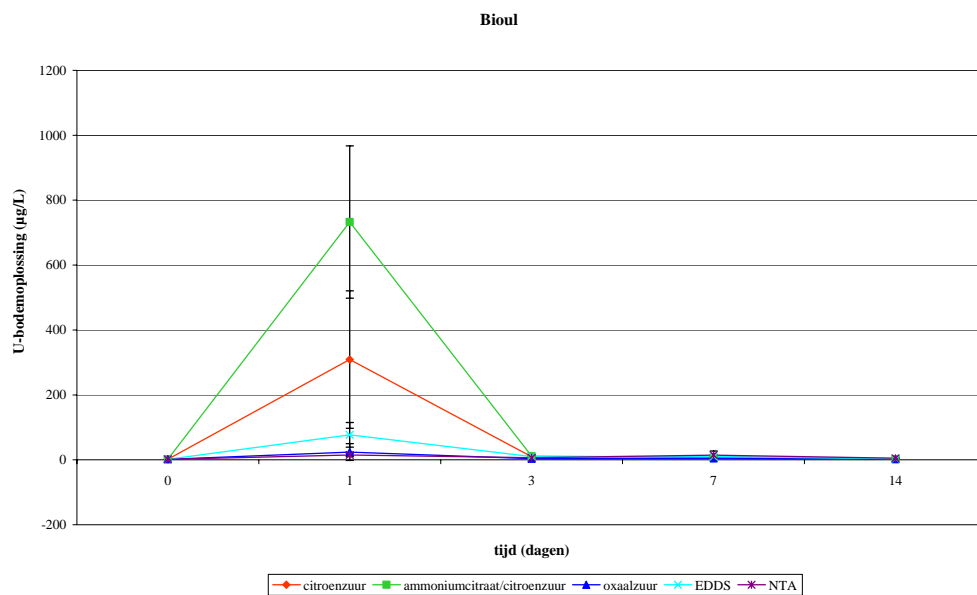
Behandeling	U-bodemoplossing ($\mu\text{g/L}$)	
	T1	Gemiddelde van T1 tot T14
Citroenzuur	562 (± 346)	178 (± 262)
NH ₄ -citr.	1106 (± 678)	410 (± 497)
Oxaalzuur	47 (± 17)	63 (± 44)
EDDS	64 (± 21)	53 (± 19)
NTA	75 (± 17)	80 (± 35)

Op tijdstip T1 werd voor de meeste behandelingen het maximum uranium vrijgezet naar de bodemoplossing zoals uit figuur 6.3 blijkt is de concentratie in de bodem behandeld met de oplossing van ammoniumcitraat en citroenzuur het hoogst namelijk 400 keer de beginconcentratie ($2,79 \mu\text{g L}^{-1}$).

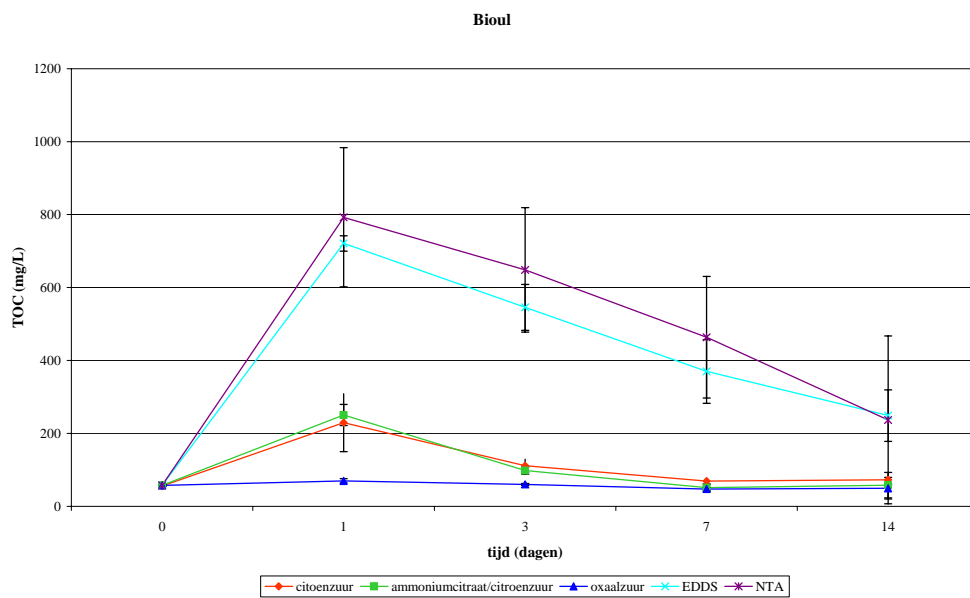
De uraniumconcentratie in de bodemoplossing voor de bodem die behandeld is met de oplossing van ammoniumcitraat en citroenzuur is dubbel zo hoog bij T1 als de uraniumconcentratie van de bodem die behandeld is met citroenzuur (zie tabel 6.3). Het verschil met de concentratie aan uranium in de bodem die behandeld is met de oplossing van ammoniumcitraat en citroenzuur is een factor 20 hoger dan de behandeling met oxaalzuur, een factor 8.2 hoger dan NTA en een factor 14 hoger dan de behandeling met EDDS op tijdstip T1. Als we de gemiddelde waarde bekijken over de duur van het hele experiment wordt er tussen een factor 17 (oxaalzuur) tot 400 (NH₄-citr.) meer uranium vrijgezet in vergelijking met de beginconcentratie aan uranium.

Figuur 6.4 toont het verloop van de TOC in de bodemoplossing van Bankloop 3. De amendementen citroenzuur en de oplossing ammoniumcitraat en citroenzuur worden na de eerste dag dat ze zijn toegevoegd afgebroken. De maximum uraniumconcentratie in de bodemoplossing is dan ook verkregen de eerste dag na het toevoegen van de amendementen. Oxaalzuur wordt afgebroken na de derde dag van de toevoeging. Dit amendement breekt langzaam af zo als blijkt uit de grafiek. De amendementen EDDS en NTA breken pas af de zevende dag na het toevoegen van de amendementen.

6.2.3 De resultaten voor Bioul



Figuur 6.5: De uraniumconcentratie in de bodemoplossing van de Bioul-bodem in functie van de tijd



Figuur 6.6: De TOC in de bodemoplossing van de Bioul-bodem in functie van de tijd

De verandering van de uraniumconcentratie in de bodemoplossing van de Bioul-bodem is weergegeven in figuur 6.5. De uraniumconcentratie is het hoogste de eerste dag na toevoeging van de oplossing ammoniumcitraat en citroenzuur en EDDS. Na toevoeging van oxaalzuur en NTA is er geen significant verschil in concentratie in de bodemoplossing in functie van de tijd.

Tabel 6.4: De gemiddelde uraniumconcentraties in bodemoplossing ($\mu\text{g/L}$) voor de Bioul-bodem na 1 dag en gemiddeld over 14 dagen na de behandelingen

Behandeling	U-bodemoplossing ($\mu\text{g/L}$)	
	T1	Gemiddelde van T1 tot T14
Citroenzuur	309 (± 212)	82 (± 151)
NH ₄ -citr.	733 (± 234)	188 (± 363)
Oxaalzuur	24 (± 26)	8 (± 10)
EDDS	77 (± 38)	25 (± 35)
NTA	15 (± 5)	10 (± 5)

De uraniumconcentratie in de bodemoplossing na behandeling met citroenzuur en de oplossing ammoniumcitraat en citroenzuur bij T1 zijn het hoogst dit zie je in tabel 6.4. De uraniumconcentraties zijn een factor 206 hoger voor citroenzuur en een factor 490 hoger voor de oplossing van ammoniumcitraat en citroenzuur ten opzichte van de beginconcentratie bij T0 ($1,53 \mu\text{g L}^{-1}$). De uraniumconcentratie bij de behandeling van de oplossing ammoniumcitraat en citroenzuur is een factor 2,6 en 7 hoger dan deze na behandeling met citroenzuur, oxaalzuur en EDDS en NTA respectievelijk. De gemiddelde uraniumconcentratie (T1-T14) in de bodemoplossing is een factor 5 (oxaalzuur) tot 125 (NH₄-citr.) hoger dan de beginconcentratie.

Aan de hand van de figuur 6.6 die het verloop van TOC in functie van de tijd weergeeft voor de Bioul-bodem kan je zien dat de amendementen na de eerste dag afgebroken worden en het citroenzuur en ammoniumcitraat en citroenzuur oplossing bijna volledig zijn afgebroken de derde dag na het toevoegen van de amendementen. Dit komt goed overeen met het verloop van de uraniumconcentratie in de bodemoplossing. Voor de bodem behandeld met oxalaat is het TOC-gehalte constant als ook de uraniumconcentratie in de bodemoplossing. Het verloop van het TOC-gehalte in de bodemoplossing voor de EDDS en NTA behandelde bodems is anders voor de Bioul-bodem dan voor de Bankloop-bodems. Er wordt een maximum bereikt in TOC-gehalte één dag na toevoeging van de amendementen, gevolgd door een duidelijke afname in TOC-concentratie. Voor de EDDS behandelde bodem is er nog een zekere overeenkomst tussen het verloop van de uraniumconcentratie en het TOC-gehalte in functie van de tijd. Voor de NTA behandelde bodem is er geen overeenkomst tussen beide parameters.

6.2.4 Elektrische conductiviteit en pH

De grafieken waar voor de verschillende bodems de pH en elektrische conductiviteit in de bodemoplossing na toevoeging van de amendementen zijn uitgezet in functie van de tijd zijn terug te vinden in bijlagen 1 en 2. Het verloop voor beide parameters is voor de meeste behandelingen en voor alle bodems hetzelfde.

De pH stijgt de eerste dag na het toevoegen van de amendementen met 1 tot 1,5 pH-eenheid onafhankelijk van het type amendement. Het is vreemd dat voor alle amendementen een stijging van de pH van de bodemoplossing wordt waargenomen ondanks het feit dat de pH van de amendementoplossing soms zuur is (citraenzuur pH 2, de oplossing van ammoniumcitraat en citroenzuur pH 3.5).

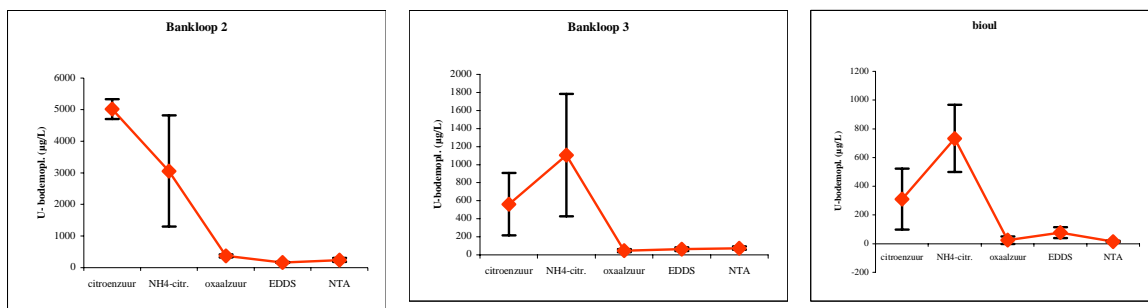
Bij een pH in het zwak basisch milieu worden er carbonaatcomplexen gevormd zodat de adsorptie daalt. Voor de meeste behandelingen geldt ook dat na de eerste zeven dagen de pH terug daalt.

De elektrische conductiviteit heeft een verloop dat blijkbaar vergelijkbaar is met het verloop van de uraniumconcentratie in de bodemoplossing. De hoogste EC-waarde wordt in het algemeen verkregen 1 dag na het toevoegen van het amendement. De toename van de conductiviteit wijst er op dat er meer ionen in de bodemoplossing zijn. De EC-waarde valt niet terug naar de beginwaarde (T0) zoals in het algemeen geobserveerd werd voor de uraniumconcentratie en TOC.

6.2.5 Effect van bodem op de efficiëntie van amendementen

Uit voorgaande analyse blijkt dat voor de drie bodems die bestudeerd werden, citroenzuur en de oplossing van ammoniumcitraat en citroenzuur het meest efficiënt zijn in het verhogen van de uraniumconcentratie in de bodemoplossing.

Dit wordt nog eens duidelijk weergegeven in figuur 6.4 die de concentratie van uranium in de bodem oplossing weergeeft één dag na toevoeging van de amendementen.



Figuur 6.7: Effect van 5 geteste amendementen op het verhogen van de uraniumconcentratie in de bodemoplossing ($\mu\text{g/L}$) 1 dag na toediening van het amendement en dit voor Bankloop 2- en 3- en de Bioul-bodem.

Uit deze figuur 6.7 blijkt ook dat er, afhankelijk van de bodem, een andere concentratie aan uranium in de bodemoplossing wordt teruggevonden. Voor Bankloop 2 zijn de gevonden concentraties gemiddeld 5 maal hoger dan voor Bankloop 3 en gemiddeld 10 keer hoger dan voor Bioul.

Deze verschillen zouden kunnen te wijten zijn aan de initiële uraniumconcentratie in de bodem, aan verschillen in de uranium in de bodemoplossing voor toevoeging van de amendementen of aan andere bodemkarakteristieken.

Daarom berekenden we de relatieve efficiëntie (RE) van het amendement in het verhogen van de uraniumconcentratie 1 dag na toevoeging van het amendement (T1) in de bodemoplossing op twee manieren:

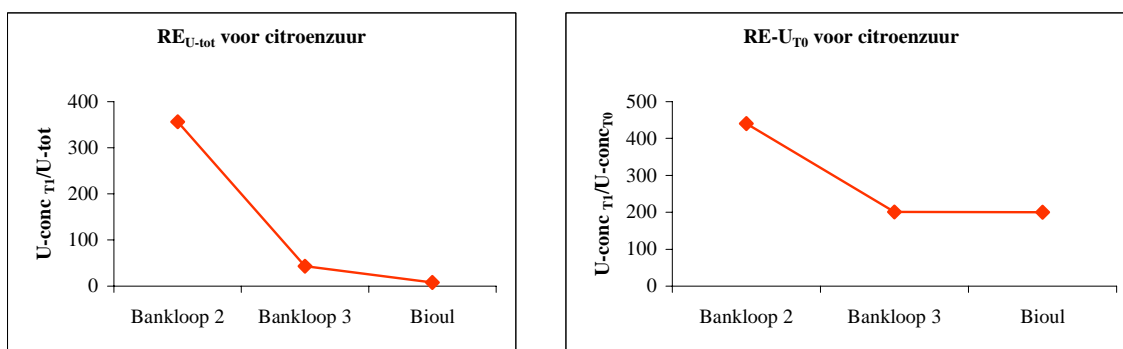
$$1. RE_{U-tot} = \frac{U - conc_{T1}}{U - tot}$$

waarbij de $U\text{-conc}_{T1}$, de uraniumconcentratie is gemeten in de bodemoplossing 1 dag na toevoeging van het amendement en $U\text{-tot}$ de totale uraniumconcentratie ($\mu\text{g}/\text{kg}$) in de bodem is (bepaald via fusie).

$$2. RE_{U_{T0}} = \frac{U - conc_{T1}}{U - conc_{T0}}$$

Waarbij de $U\text{-conc}_{T1}$, de uraniumconcentratie is gemeten in de bodemoplossing 1 dag na toevoeging van de amendementen en $U\text{-conc}_{T0}$, de uraniumconcentratie is gemeten in de bodemoplossing voor toevoeging van het amendement.

In bijlage 3 zijn de resultaten weergegeven voor alle amendementen. Hier bespreken we het voorbeeld van citroenzuur.



Figuur 6.8: Relatieve efficiëntie van toevoegen van citroenzuur en het verhogen van de uraniumconcentratie in de bodemoplossing. De figuur links geeft de relatieve efficiëntie weer uitgedrukt tov de totale uraniumconcentratie in de bodem ($RE_{U\text{-tot}}$), en de figuur rechts, de relatieve efficiëntie uitgedrukt tov de uraniumconcentratie in de bodemoplossing voor toediening van de amendementen ($RE_{U\text{-T0}}$).

Uit figuur 6.8 blijkt dat de vorm waaronder uranium voorkomt in de bodem (in meer beschikbare of minder beschikbare) een rol speelt in de efficiëntie van de amendementen. $RE_{U\text{-tot}}$ verschilt voor de bodems. Er is echter een veel kleiner verschil tussen de bodems in de relatieve efficiëntie van een amendement in het verhogen van de initiële bodemconcentratie ($RE_{U\text{-T0}}$). Dit gaat op voor alle amendementen (zie bijlage 3). Dit betekent dus dat als we de relatieve efficiëntie kennen van een amendement op een bodem A en de initiële U-concentratie voor een bodem B gekend is, we een inschatting kunnen maken van de te verwachten U-concentratie in bodem B na toevoeging van het amendement.

De verkregen $RE_{U\text{-T0}}$ voor citroenzuur is ongeveer 300, die van de oplossing van ammoniumcitraat en citroenzuur ongeveer 400. Voor de andere amendementen ligt de $RE_{U\text{-T0}}$ rond 20.

6.3 Testen van efficiëntie van amendementen voor het verhogen van de uraniumopname

In het tweede experiment worden op de verschillende bodemstalen (Bioul, Bankloop 2 en 3) twee plantensoorten gezaaid namelijk raaigras en mosterd. Vier weken na het inzaaien van de planten worden dezelfde amendementen als in experiment 1 toegevoegd. Voor de controlebehandeling worden er geen amendementen toegevoegd. De planten worden 14 dagen na toediening van de amendementen geoogst. Als er toxische effecten optreden, zodat de planten sterven, worden ze eerder geoogst. Na het oogsten van de bovengrondse plantendelen wordt het versgewicht en het drooggewicht bepaald, zodat we de biomassa van de planten kennen. De gedroogde planten stalen worden verast zodat het uraniumgehalte in de planten bepaald kan worden.

Enkele vragen die bij dit experiment gesteld worden zijn: (1) is er een grotere opname van uranium in de planten na toevoeging van de amendementen en komt deze verhoging overeen met de verhoging in uraniumbeschikbaarheid geobserveerd in het eerste experiment? (2) Is de opname van uranium voor de twee plantensoorten hetzelfde of is er een plantensoort die meer uranium opneemt? (3) Hebben bodemeigenschappen een effect op de fytoextractieefficiëntie? (4) Wat is de fytoextractieefficiëntie voor de verschillende amendementen ten opzichte van de controle bodem? (5) Hoeveel jaar is er nodig om een bepaald deel van de contaminatie te verwijderen door fytoextractie?

6.3.1 Het drooggewicht van de planten

Tabel 6.5: het drooggewicht (g/pot) voor raaigras voor alle behandelingen

Behandeling	Raaigras drooggewicht (g/pot)		
	Bioul	Bankloop 2	Bankloop 3
Controle	4.09 (± 0.20)	0.83 (± 0.09)	0.46
Citroenzuur	3.75 (± 0.14)	0.88 (± 0.07)	0.36
NH ₄ -citr.	3.97 (± 0.11)	0.99 (± 0.35)	0.33
Oxaalzuur	3.91 (± 0.30)	0.92 (± 0.16)	0.38
EDDS	3.69 (± 0.28)	1.12 (± 0.30)	0.44
NTA	4.03 (± 0.17)	1.08 (± 0.14)	0.45
Oogsttijdstip	T14	T14	T4

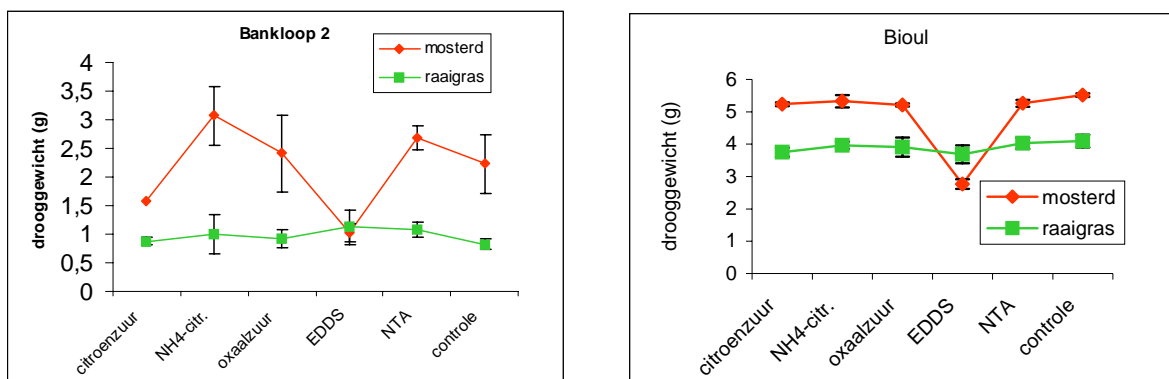
Tabel 6.6: het drooggewicht (g/pot) voor mosterd voor alle behandelingen

Behandeling	Mosterd drooggewicht (g/pot)		
	Bioul	Bankloop 2	Bankloop 3
Controle	5.52 (± 0.06)	2.23 (± 0.52)	0.32
Citroenzuur	5.23 (± 0.06)	1.57	0.24
NH ₄ -citr.	5.33 (± 0.19)	3.07 (± 0.52)	0.32
Oxaalzuur	5.21 (± 0.05)	2.42 (± 0.67)	0.24
EDDS	2.77 (± 0.15)	1.02 (± 0.16)	0.28
NTA	5.26 (± 0.10)	2.68 (± 0.22)	0.35
Oogsttijdstip	T14	Citroenzuur: T4 EDDS: T8 Ander behand.: T14	

Uit de gegevens van de tabel 6.5 en 6.6 kunnen we besluiten dat de opbrengst op de bodem van Bioul beduidend hoger is voor de twee plantensoorten dan voor de Bankloop-bodems. De opbrengst op de bodem van Bioul is gemiddeld rond de 4 á 5 g drooggewicht per pot en bij de bodem van Bankloop 2 is dit 1 á 2 g drooggewicht per pot.

Aan de hand van het drooggewicht is er duidelijk te zien dat de opbrengst op de bodem van Bankloop 3 zeer klein is. De planten ondervonden een effect van de bodem. De bladeren van de planten zagen na 2 weken bruin en de biomassa is dan ook verwaarloosbaar klein. Om deze reden werden zij ook eerder geoogst namelijk de vierde dag na het toevoegen van de amendementen. Omdat deze planten zo een kleine biomassa hadden werd er maar voor één herhaling de uraniumconcentratie in de planten bepaald. Deze gegevens zijn te vinden in tabel 6.5 en 6.6. De gegevens voor de planten van Bankloop 3 werden hierna niet meer opgenomen in de gegevensverwerking.

Op de bodem van Bioul werden er weinig toxische effecten op de planten waargenomen na toediening van amendementen. Enkel voor de behandeling met EDDS. Hier kleurden de randen van de bladeren van de mosterd planten bruin en de bladeren vielen af één week na de behandeling, vandaar dat deze biomassa ook kleiner is dan de andere planten op de bodem van Bioul. De planten van Bioul werden allemaal geoogst op het geplande tijdstip, veertien dagen na de behandeling met de amendementen. Bij de bodem van Bankloop 2 werden bijna alle planten geoogst veertien dagen na het toevoegen van de amendementen. Enkel de mosterdplanten op de Bankloop 2 bodem die behandeld zijn met citroenzuur en EDDS ondervonden toxische effecten van de amendementen en werden eerder geoogst (zie tabel.6.6).



Figuur 6.9: Invloed van toevoegen van amendementen op drooggewicht (g/pot) van raaigras en mosterd

Uit figuur 6.9 blijkt dat in het algemeen de opbrengst van mosterd hoger is dan voor raaigras en dit voor beide bodems. Enkel na behandeling met EDDS is de opbrengst van mosterd lager of vergelijkbaar met die van raaigras voor beide bodems. Dit door de toxische effecten van EDDS. Op de Bankloop 2-bodem is ook het verkregen drooggewicht van mosterd na behandeling met citroenzuur lager dan voor andere behandelingen. De opbrengst van raaigras voor de twee bodemsoorten blijft ongeveer gelijk voor alle behandelingen.

Over het algemeen kan gezegd worden dat de opbrengst van mosterdplanten hoger is dan de opbrengst van raaigras, uitgezonderd voor EDDS bij beide bodems en citroenzuur voor de Bankloop bodem.

6.3.2 De concentratie aan uranium in de planten en de transfer factor

In tabel 6.7 zijn de uraniumconcentraties weergegeven in de planten voor alle behandelingen op de Bioul bodem en de Bankloop bodem.

Tabel 6.7: De uraniumconcentratie in raaigras en mosterd voor Bioul en Bankloop2

	Uranium in raaigras ($\mu\text{g/kg}$)			Uranium in mosterd ($\mu\text{g/kg}$)	
	Bioul	BK 2		Bioul	BK 2
Citroenzuur	32 ($\pm 3,3$)	2665 ($\pm 177,4$)	citroenzuur	74 (± 10)	801
NH ₄ -citr.	31 (± 12)	1434 ($\pm 563,7$)	NH ₄ -citr.	60 (± 29)	879 (± 297)
Oxaalzuur	12 ($\pm 4,2$)	968 (± 419)	oxaalzuur	13 ($\pm 4,5$)	682 (± 320)
EDDS	27 (± 25)	2607 (± 3861)	EDDS	41 ($\pm 4,5$)	5714 (± 1023)
NTA	9 ($\pm 1,3$)	229 ($\pm 75,3$)	NTA	14 ($\pm 6,9$)	302 ($\pm 18,5$)
Controle	12 ($\pm 3,8$)	489 (± 194)	Controle	12 ($\pm 1,8$)	281 ($\pm 84,9$)

De resultante van het proces van de transfer van een element van de bodem naar plantenweefsel wordt gedefinieerd als de transferfactor (concentratie in plantenweefsel/ concentratie in de bodem).

Het transferfactor concept laat eerder dan de uraniumconcentratie in de planten toe om de uraniumopname te vergelijken en voor bodems met verschillende besmettingsniveaus.

Tabel 6.8: De uranium-TF in voor raaigras en mosterd voor alle behandelingen

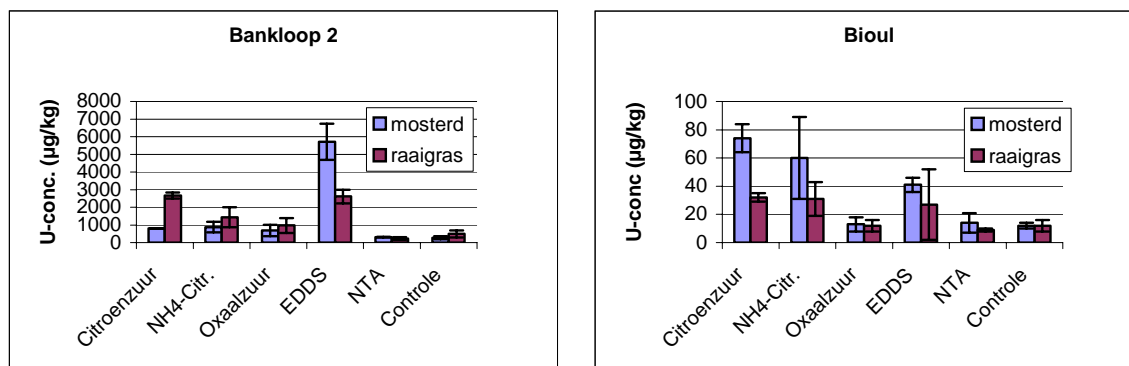
	U-TF in raaigras			U-TF in mosterd	
	Bioul	BK 2		Bioul	BK 2
Controle	0.8 ($\pm 0,3$)	35 (± 14)	Controle	0.9 ($\pm 0,1$)	20 ($\pm 6,0$)
Citroenzuur	2.3 ($\pm 0,2$)	189 ($\pm 13,6$)	Citroenzuur	5 ($\pm 0,7$)	57
NH ₄ -citr.	2.2 ($\pm 0,9$)	102 ($\pm 40,0$)	NH ₄ -citr.	4 (± 2)	62 (± 21)
Oxaalzuur	0.8 ($\pm 0,3$)	69 (± 30)	Oxaalzuur	0.9 ($\pm 0,3$)	48 (± 23)
EDDS	1.9 ($\pm 1,8$)	27 ($\pm 1,2$)	EDDS	3 ($\pm 0,3$)	406 ($\pm 73,6$)
NTA	0.7 ($\pm 0,1$)	16 ($\pm 5,3$)	NTA	1 ($\pm 0,5$)	21 ($\pm 1,3$)

TF-factoren die hier verkregen zijn kunnen dan ook vergeleken worden met die van de literatuur. In wat volgt beperken we ons tot het bespreken van de uraniumconcentratie in de planten.

Aan de hand van de waarden in tabel 6.7 kan je zien dat de uraniumconcentraties in de planten gekweekt op Bankloop 2 veel hoger liggen dan de uraniumconcentraties van Bioul. Alhoewel dat de eigenlijke concentratie aan uranium in de bodem van Bioul een factor 3 hoger is dan voor Bankloop 2. Dit verschil is te wijten aan het soort van contaminatie. In de Bankloop bodem is de uraniumverhoging een historische contaminatie en in de Bioul bodem is dit natuurlijke verhoging aan uranium in de primaire bodemfase, zodat de uranium in Bankloop 2 gemakkelijker mobilizeert dan in Bioul.

De lagere concentraties aan uranium in de Bioul bodem kunnen ook verklaard worden aan de hand van de bodemkarakteristieken. In de bodem van Bioul is er een hoge CEC-waarde, een hoog gehalte aan organisch materiaal en aan de hand van de textuur van de bodem wordt Bioul omschreven als zware kleibodem. Deze factoren dragen allen bij tot een verhoogde sorptie van uranium aan de bodemfase, dit maakt de uranium minder mobiel (zie theorie). Vandaar de lagere concentraties aan uranium in de planten.

Bij de bodem van Bankloop 2 zijn de CEC-waarden veel lager, het kleigehalte is 5% en het organische stof gehalte is in deze bodem de helft van de Bioul bodem wat dus een positief effect heeft op de mobiliteit van uranium naar de planten.



Figuur 6.10: Concentratie van uranium ($\mu\text{g}/\text{kg}$) in mosterd en raaigras voor de Bankloop 2- en Bioul-bodem

Voor de Bankloop-bodem observeren we gemiddeld voor alle amendementen een 20% hogere uraniumconcentratie voor raaigras dan mosterd. Op de Bioul-bodem is het mosterd die meer uranium opneemt gemiddeld 60% meer dan voor raaigras.

Op de Bankloop-bodem wordt de hoogste uraniumconcentratie waargenomen na toediening van EDDS en citroenzuur. De uraniumconcentratie voor mosterd stijgt met een factor 20 en 3 na toediening van, respectievelijk, EDDS en citroenzuur en voor raaigras een factor 5 voor beide amendementen.

Op de Bioul-bodem vinden we de hoogste uraniumconcentraties in mosterd en raaigras na toediening van de oplossing van ammoniumcitraat en citroenzuur (respectievelijk factor 5 en 2,6 hoger dan de controle) en citroenzuur (respectievelijk factor 6,2 en 2,7 hoger dan de controle). Een hoge uraniumconcentratie wordt ook waargenomen bij mosterdplanten behandeld met EDDS (een factor 3,4 ten opzichte van de controle).

6.3.3 Vergelijking van efficiëntie van amendementen voor beschikbaarheid- en transfereperiment

Uit de resultaten van het eerste experiment blijkt dat citroenzuur en de oplossing van ammoniumcitraat en citroenzuur het meest efficiënt zijn in het verhogen van de uraniumconcentratie in de bodemoplossing. Na dit experiment wordt er dus verwacht dat door het behandelen van de bodem met deze amendementen het meeste uranium wordt verkregen in de planten die groeiden op de grond die met deze amendementen werd behandeld.

Tabel 6.9: Vergelijking van efficiëntie van amendementen tussen het eerste en tweede experiment voor de Bankloop-bodem

Banloop 2				
Behandeling			mosterd	raaigras
	C_{T1}/C_{T0}	C_{T1-T14}/C_{T0}	$C_{\text{behandel.}}/C_{\text{contr.}}$	$C_{\text{behandel.}}/C_{\text{contr}}$
Citroenzuur	440.6	293.7	2.9	5.4
NH ₄ -citr.	268.1	223.1	3.1	2.9
Oxaalzuur	32.4	51.4	2.4	2.0
EDDS	14.5	32.2	20.3	5.3
NTA	21.3	63.0	1.1	0.5

Bekijken we deze twee experimenten nu gedetailleerd naast elkaar en dit voor beide bodems afzonderlijk. In tabel 6.9 is de verhouding van de concentratie aan uranium in de bodemoplossing bij T1 van het eerste experiment uitgezet ten opzichte van de concentratie bij T0, dit is de concentratie in de bodemoplossing zonder de bodem te behandelen. Aldus kan men nagaan welk amendement het meeste uranium naar de bodemoplossing vrijzet. Het tijdstip T1 wordt genomen omdat dit het tijdstip is waarbij voor de meeste behandelingen de uraniumconcentratie in de bodemoplossing het grootst is.

We berekenden ook de verhouding van de gemiddelde concentratie in de bodemoplossing bekomen gedurende het hele verloop van experiment 1 (T1-T14) ten opzichte van de concentratie bij T0 om een idee te hebben over de gemiddelde concentratie waaraan de planten werden blootgesteld.

Aan de hand van de waarden van tabel 6.9 kan je dus zien dat bij de bodem van Bankloop 2 citroenzuur en de oplossing van ammoniumcitraat en citroenzuur het meeste uranium vrijzetten.

Beschouwen we vervolgens de verhouding van $C_{\text{behandeling}}/C_{\text{controle}}$, waarbij $C_{\text{behandeling}}$ de concentratie aan uranium is voor de behandelde plant en C_{controle} voor de controle plant. We zien voor Bankloop 2 dat EDDS en de oplossing van ammoniumcitraat en citroenzuur de meest efficiënte behandelingen zijn voor het verhogen van de uraniumconcentratie voor mosterd en EDDS en citroenzuur de meest efficiënte zijn voor raaigras.

Wat sterk opvalt is dat terwijl er van 14 tot 440 keer meer uranium wordt gemeten in de bodemoplossing na amendatie, de verhoging van de uraniumconcentratie in de planten nihil (en zelfs negatief is) tot slechts maximaal een factor 20. Het uranium dat wordt vrijgezet is dus zeker niet volledig beschikbaar voor opname door planten. Een uitzondering blijkt opname na behandeling met EDDS. Alhoewel er slechts een verhoging is in de uraniumconcentratie in de bodemoplossing met een factor 14 ten opzichte van de controlegrond wordt er 20 keer meer uranium opgenomen door mosterd en 5 keer meer door raaigras.

Tabel 6.10: Vergelijking van efficiëntie van amendementen tussen het eerste en tweede experiment voor de Bioul-bodem

Bioul				
Behandeling			mosterd	raaigras
	C_{T1}/C_{T0}	C_{T1-T14}/C_{T0}	$C_{\text{behandel.}}/C_{\text{contr.}}$	$C_{\text{behandel.}}/C_{\text{contr}}$
Citroenzuur	202.1	53.9	5.9	2.7
NH ₄ -citr.	479.0	123.1	4.8	2.7
Oxaalzuur	15.6	5.5	1.1	1.0
EDDS	50.3	16.4	3.3	2.3
NTA	9.8	6.6	1.1	0.8

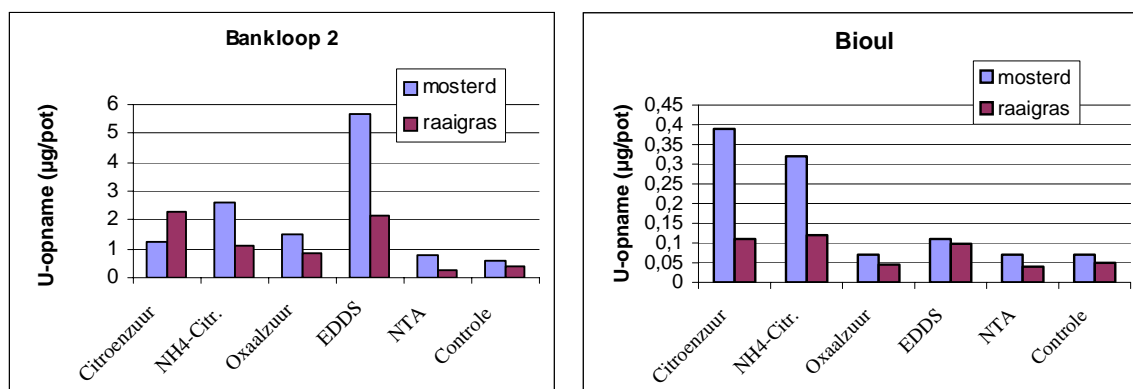
Voor de Bioul-bodem wordt het meeste uranium vrijgezet na behandeling met de oplossing van ammoniumcitraat en citroenzuur en met citroenzuur. Voor de plantopname vinden we min of meer een gelijkaardig patroon. De hoogste uraniumconcentraties in planten worden waargenomen na behandeling van de Bioul-bodem met de oplossing van ammoniumcitraat en citroenzuur en met citroenzuur zowel voor raaigras (factor 2,7) als voor mosterd (factor 4,8-5,9). Zoals voor Bankloop 2-bodem zien we dat het uranium dat is vrijgezet naar de bodemoplossing niet volledig beschikbaar is voor opname door planten. Zoals voor Bankloop 2 wordt relatief het meeste beschikbare uranium opgenomen na de behandeling met EDDS.

6.3.4 Totale uraniumopname door het gewas

Een belangrijke factor in het bepalen van de fytoextractieëfficiëntie is de totale plantopname. Deze wordt gedefinieerd als de concentratie aan uranium in de biomassa ($\mu\text{g g}^{-1}$) maal de opbrengst van de planten (g/pot).

Mosterd en raaigras vertonen een hogere opname op de Bankloop-bodem dan op de Bioul-bodem (figuur 6.11). Gemiddeld is de opname 12 maal hoger voor mosterd en 16 maal hoger voor raaigras. Dit betekent dus dat de hogere concentratie aan uranium in de planten geteeld op de Bankloop-bodem meer dan compenseert voor het lagere drooggewicht op deze bodem.

Er is ook een duidelijk verschil in totale uraniumopname tussen de planten. Mosterd heeft gemiddeld over alle behandelingen een tweemaal hogere uraniumopname dan raaigras voor beide bodems (figuur 6.11). Grootste verschillen (factor 2,6 en 3,5) worden bekomen voor de behandelingen met de oplossing van ammoniumcitraat en citroenzuur of citroenzuur op de Bioul-bodem en voor EDDS (factor 2,6) en NTA (factor 3,5) op de Bankloop-bodem. Enkel wanneer mosterd behandeld werd met citroenzuur op een Bankloop-bodem dan is de totale uraniumopname lager dan voor raaigras (factor 0,5).

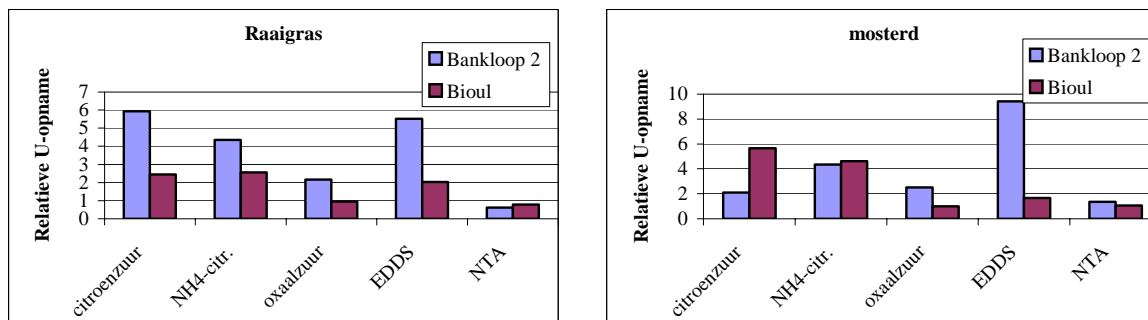


Figuur 6.11 Uraniumopname ($\mu\text{g/pot}$) voor mosterd en raaigras op Bankloop 2 en Bioul-bodem

6.3.5 De relatieve opname door de planten

De duidelijkste manier om het effect van de amendementen op de uraniumopname te beschrijven is via een vergelijking van de relatieve uraniumopname. De relatieve uraniumopname wordt gedefinieerd als de uraniumopname van de behandelde planten gedeeld door de uraniumopname door de controle planten voor een bepaalde bodem.

$$\text{Relatieve U-opname} = \frac{U - \text{opname door de behandelde plant}}{U - \text{opname door de controle plant}}$$



Figuur 6.12: De relatieve uraniumopname voor raaigras en mosterd op de Bankloop en Bioul-bodem

Aan de hand van figuur 6.12 is het duidelijk dat voor raaigras de relatieve opname op Bioul nauwelijks verschilt van 1, dat wil zeggen dat er bijna geen effect is van amendement op uraniumopname vergeleken met de controle. Voor oxaalzuur en NTA is er zelfs een lagere opname vergeleken met de controle. De hoogste relatieve opname wordt verkregen door toediening van citroenzuur (2,4) en de oplossing van ammoniumcitraat en citroenzuur (2,5). De relatieve uraniumopname na amendering is hoger voor de Bankloop-bodem dan voor de Bioul-bodem. Ook hier is de uraniumopname lager dan die van de controle voor NTA. Citroenzuur (5,9) en EDDS (5,5) zijn het meest efficiënt in het verhogen van de uraniumopname voor raaigras.

Voor mosterd is het patroon min of meer gelijklopend. Gemiddeld is de relatieve efficiëntie hoger dan voor raaigras. Voor de Bioul-bodem werd de laagste relatieve opname (1,0) verkregen na toediening van oxaalzuur en NTA, en de hoogste relatieve opname na toediening van citroenzuur (5,7) en de oplossing van ammoniumcitraat en citroenzuur (4,6) zoals voor raaigras op de Bioul-bodem. De hoogste relatieve opname werd verkregen na toediening van EDDS op de Bankloop-bodem (9,4).

De hoogste opname is dus gemiddeld te verwachten met mosterd. Maar dit is afhankelijk van de bodemkenmerken. Voor sommige bodems is de opnameefficiëntie van raaigras na toediening van citroenzuur of de oplossing van ammoniumcitraat en citroenzuur even hoog als voor mosterd. Door de zeer lage verhoging in opname na toediening van NTA en oxalaat kunnen deze niet worden voorgedragen als effectieve amendementen.

6.3.6 Extractieefficiëntie

In de tabel 6.11 en 6.12 is de uraniumflux weergegeven voor raaigras en mosterd. De uraniumflux (of opname) is de concentratie aan uranium in de plant ($\mu\text{g kg}^{-1}$) maal het droog gewicht (kg). Het geëxtraheerde percentage is de uraniumflux gedeeld door de concentratie in de bodem ($\mu\text{g kg}^{-1}$) maal de massa van de bodem (kg). Aan de hand van deze parameters kunnen we zien hoeveel uranium er uit de bodem (per pot) is geëxtraheerd door de verschillende behandelingen.

$$\% \text{ geëxtraheerd} = \frac{U - \text{flux}}{U - \text{conc in de bodem} \times m_{\text{bodem}}}$$

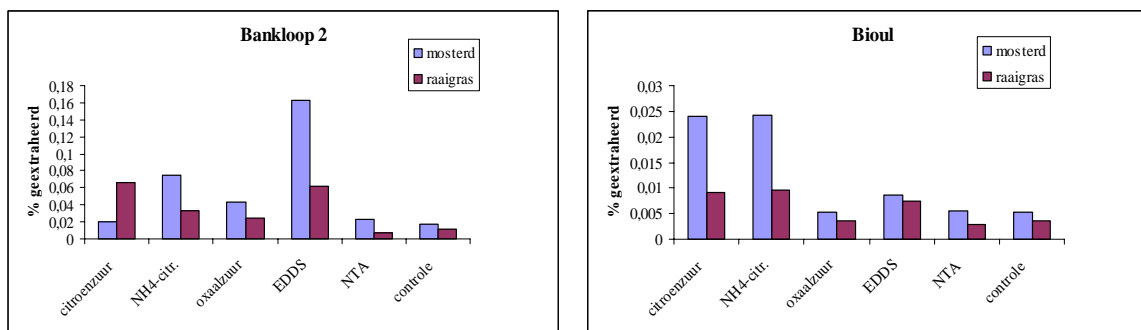
Tabel.6.11: U-flux en extractiepercentage na 1 oogst voor raaigras op Bankloop 2- en Bioul-bodem

	Raaigras			
	Bankloop 2		Bioul	
	U-flux (μg)	% geëxtraheerd	U-flux (μg)	% geëxtraheerd
controle	0.390	0.0113	0.0485	0.00372
Citroenzuur	2.314	0.0669	0.118	0.00907
NH ₄ -citr.	1.132	0.0327	0.124	0.00949
Oxaalzuur	0.843	0.0244	0.0457	0.00350
EDDS	2.154	0.0622	0.0980	0.00751
NTA	0.238	0.00688	0.0379	0.00291

Tabel.6.12: U-flux en extractiepercentage na 1 oogst voor mosterd op Bankloop 2- en Bioul-bodem

	Mosterd			
	Bankloop 2		Bioul	
	U-flux (μg)	% geëxtraheerd	U-flux (μg)	% geëxtraheerd
controle	0.600	0.0173	0.0686	0.00526
Citroenzuur	0.715	0.0206	0.388	0.0240
NH ₄ -citr.	2.604	0.0752	0.316	0.0242
Oxaalzuur	1.510	0.0436	0.0683	0.00523
EDDS	5.650	0.163	0.114	0.00873
NTA	0.814	0.0235	0.0725	0.00556

Tabel 6.11 en 6.12 en figuur 6.13 geeft aan welk percentage van het totale uranium in de bodem met één oogst verwijderd kan worden. Het percentage uranium geëxtraheerd via de plantenbiomassa is veel kleiner dan 1%.



Figuur 6.13: Het percentage geëxtraheerde uranium uit de bodem na 1 oogst met raaigras en mosterd

De extractie percentages zijn hoger voor Bankloop dan voor Bioul en hoger voor mosterd dan voor raaigras, behalve voor de behandeling met citroenzuur op de Bankloop-bodem. Het hoogste extractie percentage werd verkregen door de behandeling van mosterd op de Bankloop-bodem met EDDS, toch werd er slechts 0,163% van het totale bodemuranium geëxtraheerd.

Het aantal jaren dat het zal duren alvorens we een gewenste hoeveelheid uranium geëxtraheerd hebben kunnen we bepalen via deze formule:

$$C_{bodem,t} = C_{bodem,t=0} \exp\left\{-\left(\frac{TF \times opbrengst}{m_{bodem}} + \frac{0.69}{t_{1/2}}\right) \times t\right\}$$

Tabel 6.12: Het aantal jaren dat nodig is om 10% en 20% van de eigenlijke uraniumconcentratie te verwijderen uit de bodem met raaigras

	Raaigras			
	Bankloop 2		Bioul	
	10% (jaar)	50% (jaar)	10% (jaar)	50% (jaar)
Citroenzuur	593	3899	30728	202156
NH4-citr.	679	4465	29365	193184
Oxaalzuur	1561	10266	78461	516182
EDDS	474	3113	36241	238424
NTA	5627	37020	96051	631900
controle	3427	22548	75422	496186

Tabel 6.13: Het aantal jaren dat nodig is om 10% en 20% van de eigenlijke uraniumconcentratie te verwijderen uit de bodem met mosterd

Behandeling	Mosterd			
	Bankloop 2		Bioul	
	10% (jaar)	50% (jaar)	10% (jaar)	50% (jaar)
Citroenzuur	1917	12607	9400	61841
NH4-citr.	508	3340	11485	75564
Oxaalzuur	832	5472	53421	351449
EDDS	239	1571	32136	211414
NTA	1684	11074	50085	329500
controle	2185	14372	53125	349498

Verwijderen van 10%-50% van het uranium zonder toevoegingen (controle) zou tussen 2200 en 350000 jaren duren (tabel 6.13). In het meest gunstige geval (Bankloop-bodem, mosterd, EDDS) zou het tussen 239 jaar en 1571 jaren duren om respectievelijk 10 of 50% van het oorspronkelijke uranium te verwijderen. We mogen hieruit besluiten dat fytoextractie van Bodems besmet met uranium een weinig haalbare optie is.

ALGEMEEN BESLUIT

In het eerste gedeelte van dit werk wordt onderzocht of en hoe de uraniumbeschikbaarheid in de bodem verhoogd wordt door toevoegen van additieven. De experimenten hieromtrent worden uitgevoerd op 3 bodems (Bankloop 2, Bankloop 3 en Bioul). 5 amendementen worden uitgetest, namelijk citroenzuur, een oplossing van ammoniumcitraat en citroenzuur, oxaalzuur, EDDS en NTA.

Uit deze experimenten blijkt dat de hoogste uraniumconcentratie in de bodemoplossing over het algemeen wordt verkregen één dag na het toevoegen van de additieven en dat de additieven citroenzuur en de oplossing van ammoniumcitraat en citroenzuur het meest effectief zijn om de uraniumbeschikbaarheid te verhogen. Voor deze amendementen wordt er 200 tot 490 maal meer uranium in de bodemoplossing aangetroffen dan zonder toevoegen van amendement. Voor oxaalzuur, EDDS en NTA was dat slechts 10 tot 45 maal meer. Er is duidelijk geen effect van bodem op de efficiëntie van de amendementen in het verhogen van de uraniumbeschikbaarheid.

Aan de hand van TOC-metingen kan ook nagegaan worden dat citroenzuur en de oplossing van ammoniumcitraat en citroenzuur volledig zijn afgebroken veertien dagen na toediening terwijl voor de andere amendementen de afbraak traag of niet significant is tijdens het verloop van het experiment.

In het tweede experiment wordt er gebruik gemaakt van de drie vermelde bodems met raaigras en mosterd als testplanten. De bodems worden behandeld met vijf additieven, vier weken na het inzaaien van de planten. De resultaten die gevonden worden voor de bodem Bankloop 3 worden niet behandeld in de verwerking van de resultaten omdat de opbrengst van biomassa te klein is.

Voor de Bankloop 2-bodem zijn EDDS en de oplossing van ammoniumcitraat en citroenzuur de meest efficiënte behandelingen om de uraniumconcentratie in de planten te verhogen voor mosterd. Voor raaigras is dit EDDS en citroenzuur. De uraniumconcentratie verhoogt respectievelijk met een factor 20 en 3 voor mosterd en met een factor 5 voor raaigras. Voor de Bioul-bodem is de uraniumconcentratie het hoogst in de planten behandeld met citroenzuur en de oplossing van ammoniumcitraat en citroenzuur ongeveer een factor 5 voor mosterd en een factor 3 voor raaigras. Voor de plantopname vinden we min of meer hetzelfde patroon.

Er is geen eenduidig verband te vinden tussen het eerste en tweede experiment. De opname van uranium door de planten wordt vooral verhoogd door het toevoegen van EDDS, wat zeker niet de hoogste concentratie aan uranium in de bodemoplossing veroorzaakt, zoals aangetoond in het eerste experiment.

Wat tevens opvalt is dat er veel meer uranium wordt vrijgezet in de bodemoplossing na amendatie en dat verhoudingsgewijs de toename in uraniumconcentratie in de planten zeer laag is. Het vrijgestelde uranium is dus niet volledig beschikbaar voor opname door de planten. Uit de resultaten is ook gebleken dat geen van beide planten eenduidig meer uranium opneemt, de uraniumopname bleek bodem en additief afhankelijk.

Fytoextractie blijkt geen haalbare techniek om de uraniumcontaminatie te verminderen in deze historisch besmette bodems tot een toelaatbaar niveau. Voor de controle bodem wordt er maximaal 0.017% geëxtraheerd per oogst. In het meest gunstige geval (Bankloop 2, EDDS, mosterd) wordt er 0.16% van het totaal uranium in de bodem geëxtraheerd met één oogst en zou het 239 jaar duren om 10% van het oorspronkelijk uranium te verwijderen.

LITERATUURLIJST

Ebbs S.D., Norvell; W.A. and Kochian, L.V. (1998) The effect of acidification and chelating agents on the solubilisation of uranium from contaminated soil. *J. Environ. Qual.*, 27, 1486

Ebbs T.E., 1997 Identification of plant species and soil amendments that improve the phytoextraction of zinc and uranium from contaminated soil. (Faculty of graduate studies. Michigan, Cornell University) pp 174

http://www.chemsoc.org/pdf/gcn/Octel_Award.pdf

Huang J.W., et al. (1998) Phytoremediation of uranium contaminated soils: role of organic acids in triggering hyperaccumulation in plants. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2004

Ibrahim S.A. and Whicker F.W. (1988) Comparative uptake of U and Th by native plants at a U production site. *Health Physics* 54(4), 413-419

Kos B., Lestan D. (2003) Influence of biodegradable and non degradable chelate and hydrogel modified soil water sorption capacity on Pb extraction and leaching. *Plant and soil* (253) 403-411

Morton L.S., Evans C.V. and Estes G.O. (2002) Natural uranium and thorium distributions in poszolic soils and native blueberry. *J. Environ. Qual.*, 31, 301-320

Neubauer U., Furrer G., Kayser A., Schulin R., (2000) Siderophores, NTA, and citrate: potential soil amendments to enhance heavy metal mobility in phytoremediation. *Int. J. of Phytoremediation*, 2, 353-368

Payne T.E., Davis J.A. and Waite T.D. (1996) Uranium sorption on ferrihydrite - Effects of phosphate and humic acid. *Radiochim Acta*, 74, 239-243

Pushon T. Gaines K.F., Bertsch P.M. and Burger J. (2003) Bioavailability of uranium and nickel to vegetation in a contaminated riparian sediment. *Environ. Toxicol; and Chem.*, 22 (5), 1146-1154

Ribbera D., Labrot F., Tisnerat., G. and Narbonne J.-F. (1996) Uranium in the environment: occurrence, transfer and biological effects, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 146, 53-89

scifun.chem.wisc.edu/.../radiation.html

Shahandeh H. and Hossner L.R. (2002) Enhancement of uranium sorption on contaminated soils. *Soil Sci.*, 167 (4), 269-280

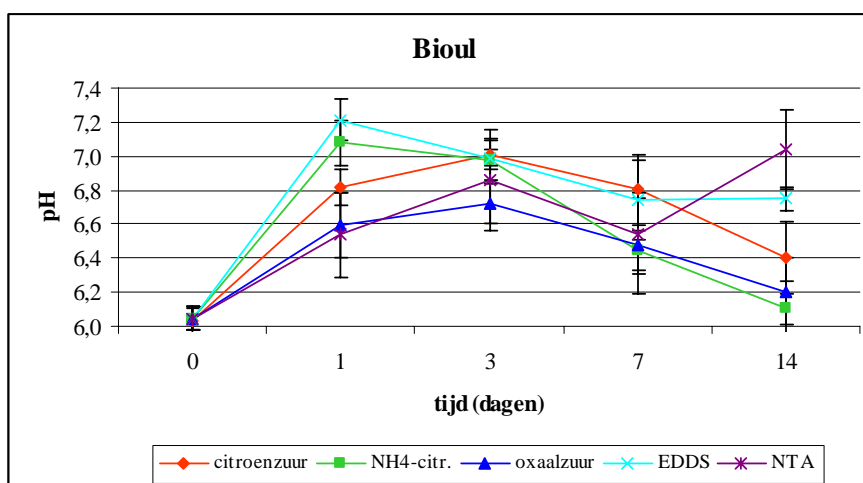
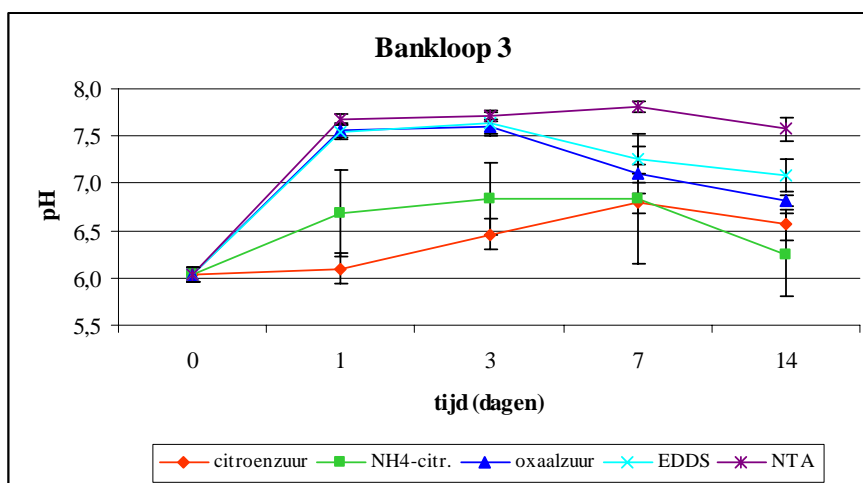
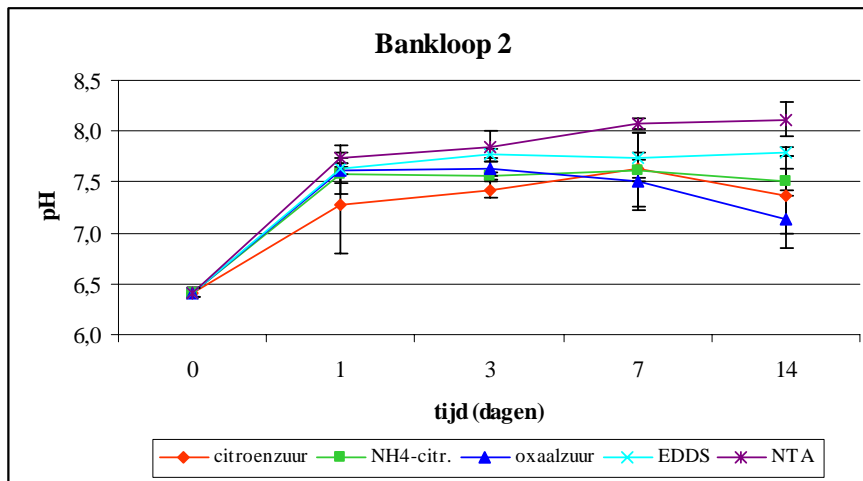
Sheppard S.C. and Evenden W.G. Bioavailability indices for uranium: Effect of concentration in eleven soils. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 23 (1992) 117-124

Tyler G. and Olson T. (2001) Plant uptake of major and minor mineral elements as influenced by soil acidity and liming. *Plant and soil*, 230, 301-321

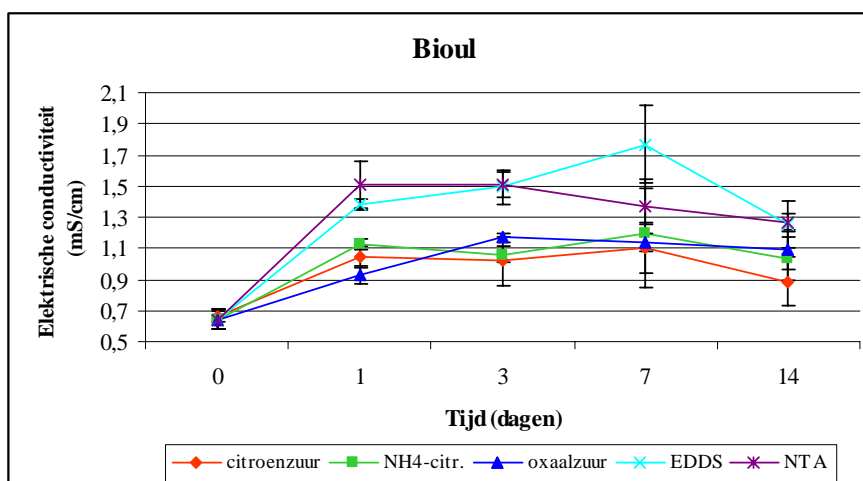
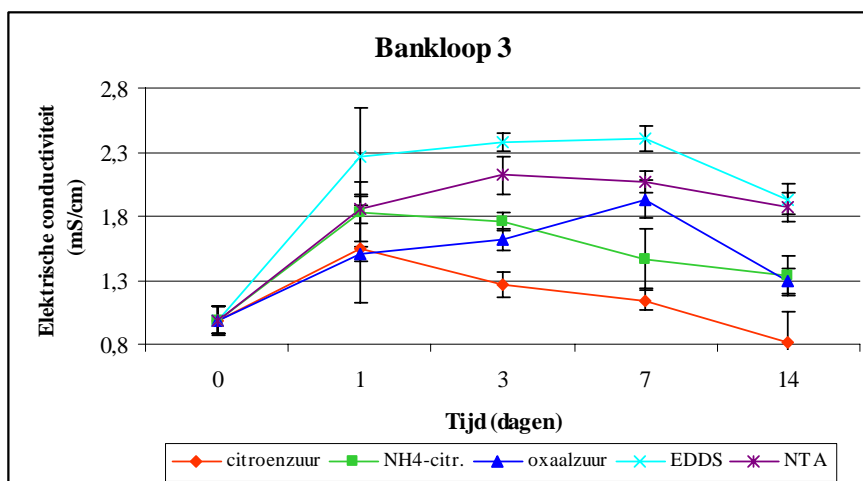
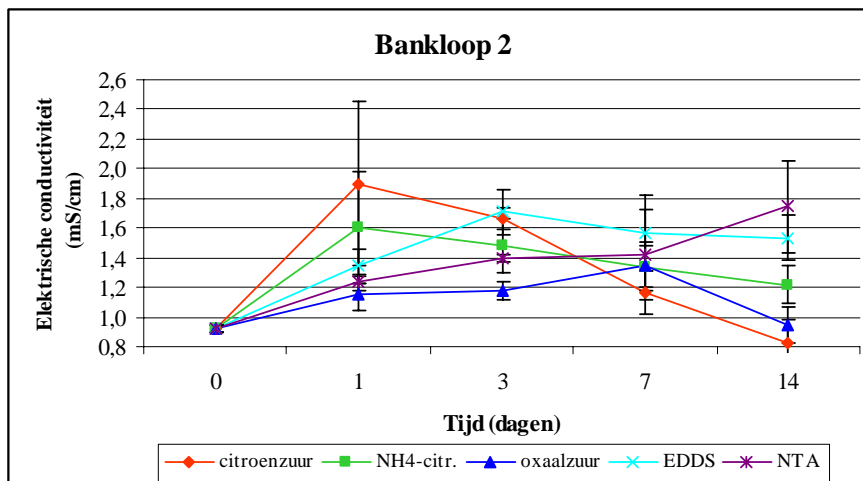
- Vandenhove H., Van Hees, M. and Van Winckel, S. (2001) Feasibility of the phytoextraction approach to cleanup low –level contaminated soil. *Int. J. Phytorem.* 3(3), 301
- Vandenhove H., Van Hees M., Wannijn J. and Wang L. (2005) Effect of soil parameters on uranium availability to ryegrass. *J. Environ Rad.* submitted
- Vandenhove H. (2005) Effect of soil physicochemistry on uranium speciation and availability to plants. ECORAD-IRSN Collection Series, Suppl. 1, vol. 39
- Vanmarcke H, paridaens J., Froment P., Van Cauteren J., Timmermans C. (2003) *Overzicht van de norm-problematiek in de belgische industrie. S.L*
- Weissman, F., Welleweerd, J. (1996). *Stralingsfysica*. Utrecht: de Tijdstroom
- Whicker F.W. and Ibrahim S.A. (1985) Radioecological investigations of uranium mill tailings systems. (Colorado State University, Fort Collins, Colorado, USA) pp 42
- Zheng Z.P., Tokunaga T.K. and Wan J.M. (2003) Influence of calciumcarbonate on U sorption to soils. *Environ; Sci. Technol.*, 37(24), 5603-5608

BIJLAGEN

Bijlage 1: de pH in functie van de tijd voor alle behandelingen per bodem.



Bijlage 2: de elektrische conductiviteit in functie van de tijd voor alle behandelingen per bodem.



Bijlage 3: relatieve efficiëntie van toevoegingen van de oplossing van ammoniumcitraat en citroenzuur, oxaalzuur, EDDS en NTA en het verhogen van de uraniumconcentratie in de bodemoplossing. De figuren links geven de relatie van efficiëntie weer uitgedrukt tov de totale uraniumconcentratie in de bodemoplossing (RE_{U-tot}), en de figuren rechts, de relatieve efficiëntie uitgedrukt tov de uraniumconcentratie in de bodemoplossing voor toediening van amendementen (RE_{U-T0})

