

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	3
2. Zielsetzung des Vorhabens und Vorhabensbeschreibung	3
3. Durchgeführte Arbeiten	5
3.1 Ablauf der Literaturrecherche	5
3.1.1 Erläuterung der verwendeten Datenbanken	6
3.1.2 Persönliche Kontakte	7
3.1.3 Ergebnisse der Recherche	8
3.1.4 Sichtung der Literatur und Datenextraktion	10
3.2 Zusammenstellung der recherchierten Ergebnisse	10
3.3 Workshop zu “Alternativen Wasserbehandlungsverfahren“	10
4. Alternative Behandlung von Flutungswässern im Bergbau	12
4.1 Flutung von Bergwerken	7
4.1.1 Flutungsmethoden im Erzbergbau	7
4.1.2 Hydrochemische Prozesse im Flutungswasser	7
4.1.3 Erfahrungen aus historischen Grubenflutungen	7
4.2. Physikalisch-chemische Eigenschaften der für die Sanierung von Flutungswässern relevanten Radionuklide und Arsen	8
4.2.1 Uran	12
4.2.2 Radium	12
4.2.3 Arsen	12
4.2.4 Thorium, Polonium und Blei	13
4.3 Migrationsverhalten von Uran- und Arsenverbindungen im wässrigen Medium	14
4.3.1 Wasserlöslichkeiten, Redoxverhalten und Lösungs-/Fällungsgleichgewichte	31
4.3.2 Adsorption sowie Ionenaustausch - Thermodynamik und Kinetik	36
4.3.3 Redox-Reaktionen und das Eh-pH-Diagramm des Urans - Zusammenfassung und Bewertung des Migrationsverhaltens der Wasserschadstoffe	36
5. Reaktive Prozesse	60
5.1 Eisen, dotiertes Eisen und Fe(II)/Fe(III)-Verbindungen	62
5.2 Apatite und Zeolithe	63
5.3 Gips und gebrannter Kalk (CaO) sowie Schwefel / H ₂ S	66
5.4 Braunkohlenfilterasche	66
5.6 Tone	29
5.7 Holz, Torf, Kohle, Schilf, Pflanzen	75
5.8 Verbindungen des Mangans	76
5.9 Chromatomenbranen	32
5.10 Copräzipitation mit BaSO ₄	33
5.11 Beurteilung der Eignung von reaktiven Materialien	34

6.	Übersicht zu stoffbezogenen Wasserbehandlungsverfahren	47
6.1	Chemische Wasserbehandlungsverfahren	47
6.1.1	Hydrolyse	47
6.1.2	Neutralisation	48
6.1.3	Fällung und Flockung	49
6.1.4	Oxidative und Reduktive Verfahren bei der Wasserbehandlung	51
6.2	Physikochemische Wasserbehandlungsverfahren	53
6.2.1	Umkehrosmose und Ultrafiltration	53
6.2.2	Extraktion	54
6.2.3	Adsorption	55
6.2.4	Ionenaustausch	55
6.3	Elektrochemische Wasserbehandlungsverfahren	56
6.4	Mikrobiologische Wasserbehandlungsverfahren	56
6.5	Alternative in-situ-Verfahren aus der konventionellen Altlastenbehandlung	77
6.5.1	Permeable Wände sowie funnel and gate-Systeme	83
6.5.2	Wetlands (Feuchtraumbiotope)	84
6.5.3	Limestone drains (Kalkstein-Drainagen)	88
6.5.4	Injektionsverfahren	90
6.5.5	Sonstige in-situ-Wasserbehandlungsverfahren	93
6.5.6	Nationale und internationale Feldversuche sowie Pilotanlagen	94
6.6	Diskussion der Erfahrungen mit alternativen Wasserbehandlungsmethoden	98
7.	Versuchsflächen/-standorte in Sachsen	34
7.1	Ergebnisse der Recherche von möglichen Versuchsflächen	34
7.2	Auswahl der Untersuchungsgebiete	35
7.3	Ergebnisse der Modellrechnungen für die Versuchsflächen	36
7.4.1	Datenbasis und Eingabeparameter	37
7.4.2	Modellierung der Flutungswässer	38
7.4.3	Stabilitätsfeld- (E_H - pH) Diagramme der Flutungswässer	30
7.4.4	Gelöstes Uran als Funktion von pH und E_H für das Flutungswasser Niederschlag	30
7.4.5	Verteilung der Uran- und Arsenspezies in Abhängigkeit vom pH-Wert der Flutungswässer	30
7.4.6	Einfluss von Fe^0 auf das gelöste Uran im Flutungswasser Niederschlag	30
7.5	Bewertung der Ergebnisse	30
8.	Durchführung der Laborversuche (Batchtests und Kleinsäulen)	
8.1	Methodik	
8.2	Wirkungsgrad einzelner Materialengruppen	
8.3	Ergebnisse der Batchversuche	10
8.4	Ergebnisse der Säulenversuche	11
8.5	Ergebnisse zu elektrochemischer Immobilisierung: Eisen und Sorbenten	14
8.6	Ergebnisse zu chemischer Immobilisierung: Präzipitation (PO_4^{3-})	15

8.7	Ergebnisse zu mikrobiologischer Immobilisierung: bakterielle Sulfatreduktion	17
8.8	Fazit der Laborversuche	
9.	Durchführung der Feldversuche	17
9.1	Beschreibung der Untersuchungsgebiete	17
9.1.1	Stolln 216 in Niederschlag	17
9.1.2	Glückauf-Stollen in Johanngeorgenstadt	17
9.2	Konzeption der Modellflächen	21
9.2.1	Zusammenstellung der für den Feldversuch ausgewählten reaktiven Materialien	21
9.2.2	Aufbau und Betrieb der Reaktorsäulen sowie Füllmengen	21
9.3	Hydrogeochemische Charakterisierung der Flutungswässer	19
9.3.1	Charakterisierung nach PIPER	19
9.3.2	Korrelationsdiagramme	20
9.3.3	Charakterisierung nach Wolkersdorfer (1996)	21
9.4	Ergebnisse des Modellflächenbetriebs	22
9.4.1	Hydrochemische Entwicklung der In- und Outputwässer	22
9.4.1.1	Milieukennwerte (Input-Daten)	22
9.4.1.2	Kennwerte nach Passage der Modellanlagen (Output-Daten)	23
9.4.1.3	Fixierungsraten für Arsen, Blei und Radionuklide	23
9.4.1.4	Charakterisierung der Reaktionsprodukte auf Modellierungsbasis	24
9.4.1.5	Durchführung und Ergebnisse des Großversuchs im Feld	24
9.4.1.6	Charakterisierung der Reaktionsabläufe - Zusammenhang zwischen Reaktionskinetik und Kontaktzeiten der Flutungswässer mit den reaktiven Festphasen	89
9.5	Fazit der Feldversuche und des Laborsäulenversuchs	99
10.	Zusammenfassung	100

Quellenverzeichnis

Anhang

Anlage 1	Aufbau der Experimentiereinrichtung der Säulenversuche
Anlage 2	Untersuchungsergebnisse der Säulenversuche
Anlage 3	Datenfiles der geochemischen Modellierung
Anlage 4	Übersichtslageplan des Glückauf-Stollns M 1 : 1.000 (Flurstücksplan)
Anlage 5	Übersichtslageplan des Glückauf-Stollns M 1 : 500 (Unter-Tage-Riss)
Anlage 6	Aufbau der Modellflächen
Anlage 7	Angaben zu Füllmaterialien und Stollenwässern
Anlage 8	Ergebnistabellen
Anlage 8.1	Hydrochemische Ganglinien
Anlage 8.2	Ergebnisse von Abflussdaten, ausgetauschten Säulenvolumina sowie zurückgehaltenen Schadstoffmengen
Anlage 9	Fotodokumentation

1. Einleitung

Im Freistaat Sachsen sind grosse Flächen durch eine Vielzahl von Hinterlassenschaften des Uranerzbergbaues beeinträchtigt. Neben den Standorten, die von der Wismut GmbH saniert werden, gibt es noch zahlreiche weitere Standorte mit Uranbergbaubeeinflussung in Sachsen. Es handelt sich um übertägige und untertägige Objekte wie Halden und Grubenhohlräume, aber auch Aufbereitungsbetriebe und industrielle Absetzanlagen. Häufig sind sie nahe an Ortschaften gelegen, unsachgemäss angelegt oder wurden z.B. als Hausmülldeponie nachgenutzt. Die Uranbergwerke im Osten Deutschlands wurden im wesentlichen auf einen sicheren Betrieb hin ausgelegt. Die Nachsorge, unter anderem in Bezug auf die austretenden und unterirdisch verbleibenden Grubenwässer, gewinnt erst in neuerer Zeit zunehmende Aufmerksamkeit. Dabei kommen in erster Linie konventionelle Sanierungs- und Behandlungsmethoden zum Einsatz.

2. Zielsetzung des Vorhabens und Vorhabensbeschreibung

Bei der Stilllegung von untertägigen Bergwerken werden die Pumpen, welche die Gruben wasserfrei halten, abgestellt. In der Folgezeit steigt der vorher abgesenkte Grundwasserspiegel wieder an. Das Endniveau des Grundwasserspiegels liegt bei unveränderten Verhältnissen wieder bei seinem Ursprungsniveau. Wurden jedoch Bereiche erhöhter Wasserwegsamkeit, wie z.B. horizontale Grubenhohlräume, die sich nach übertage öffnen, geschaffen, so stellt sich ein neues Grundwasserniveau ein. Beim Wiederanstieg des Grundwassers im Bereich von Erzlagerstätten ist der Wasserchemismus in der Regel gegenüber den natürlichen Verhältnissen verändert. Dies kann unter anderem durch die Verschiebung der Oxidationszone (Pyritoxidation, neue Oberflächen etc.) des Grundwasserleiters begründet werden. Meist sind die Gesamtmineralisation des Wassers und damit auch die Schwermetall- und Radionuklidkonzentration stark erhöht.

Wenn substantielle Gehalte an Schwermetallen und Radionukliden im Grundwasser zu erwarten bzw. festzustellen sind, muss versucht werden, ihren Austrag in die weitere aquatische Umgebung der gefluteten Grube zu verhindern bzw. auf ein Mass zu reduzieren, das eine langfristige Abgabe des Wassers in den Vorfluter erlaubt. In diesem Zeitraum wird häufig eine Wasserbehandlung notwendig, um die geforderte Reduzierung erhöhter Gehalte an Wasserinhaltsstoffen und gelösten Schadstoffen zu erreichen.

Die Sanierung von Grundwasserkontaminationen durch rein hydraulische Massnahmen, die darauf beruhen, kontaminiertes Grundwasser abzupumpen und aufzubereiten, haben sich in vielen Fällen als uneffektiv erwiesen. Ursache hierfür sind einerseits die oft geringen Löslichkeiten der Schadstoffe, andererseits das häufige Auftreten einer separaten, residualen Phase sowie die Heterogenität des Untergrundes. Konventionelle Wasserreinigungsmethoden verursachen aber nicht nur hohe Energie- und Personalkosten, sondern auch Abfälle, die wiederum

zu behandeln oder deponieren sind, d.h. es muss Deponieraum in geeigneter Grösse und Form zur Verfügung gestellt werden. Als Alternativen für den Bau kosten- und wartungsintensiver Reinigungsanlagen werden Methoden gesucht, die basierend auf Analogien zu natürlichen Prozessen, eine weitgehend irreversible Fixierung der Schadstoffe ermöglichen. Grundprinzip dieser Methoden muss die Akkumulation der Schadstoffe im ehemaligen Lagerstättenbereich aus dem über lange Zeit anstehenden Wasserstrom sein.

Hierfür kommen Schadstoffsorption bzw. -fällung an natürlichen und/oder natürlich dotierten, mineralischen Verbindungen bzw. durch die Fixierung bzw. Fällung von im Wasser gelösten Schadstoffen in Frage. Aus Projekten zur Schadstoff-Fixierung in Deutschland sowie den USA und in Kanada liegen Ergebnisse zur Fixierung bzw. Fällung von im Wasser gelösten, abbaubaren, organischen und anorganischen Schadstoffen aber auch zur Fixierung bzw. Fällung von Schwermetall- und Radionuklidverbindungen vor, deren Anwendbarkeit im Themenfeld Uranbergbaufolgelasten geprüft werden muss. Inwiefern eine Regenerierung der für die Fixierung bzw. Fällung eingesetzten Materialien nach Erschöpfung der Bindungskapazität oder Verbrauch von Additiven erforderlich ist, muss jeweils verfahrensspezifisch abgeleitet werden.

Im vorliegenden F&E-Vorhaben werden unter Einbezug der Betrachtung technischer Aufbereitungsmassnahmen folgende Arbeitsschritte durchgeführt:

- der Wissensstand auf internationaler Ebene wird zusammengestellt und bewertet, wobei auch aktuell laufende Forschungsprojekte mit einbezogen werden,
- in Absprache mit dem Mittelgeber wird eine Bewertung des aktuellen Wissensstandes durchgeführt und hieraus eine Schwerpunktsetzung für spezifische, eigene Untersuchungen abgeleitet,
- danach sollen geeignete Materialien in Gruben Hohlräume oder in den Austrittsbereich von Grubenwasser verbracht werden. Die damit im Zusammenhang stehenden Fragen lauten:
 - Mit welchen natürlichen und naturnahen Methoden kann die Einstellung des Gleichgewichtes Gesteinsoberfläche/Grubenwasser beschleunigt werden ?
 - Welche Materialien mit grosser Oberfläche oder chemischen Bindungseigenschaften können zu einer irreversiblen oder nur schwach reversiblen in-situ-Immobilisierung von Schadstoffen eingesetzt werden?
 - Welche Bindungseigenschaften besitzen die verschiedenen reaktiven Materialien (Differenzierung und Spezifizierung) ?
- die im Projektzeitraum erhaltenen Resultate werden interpretiert.

Zielstellung des Untersuchungsprogramms ist neben der Beurteilung der Verfahrenswirkung die Ermittlung von Parametern zur Prognose des Langzeitverhaltens. Inhaltliche Schwerpunkte sind hierbei die Entwicklung von Modellansätzen zur Beschreibung der Schadstoff-Fixierung und der künftigen Wasserbeschaffenheit unter Berücksichtigung von Umwandlungs- und Fixierungsprozessen.

3. Durchgeführte Arbeiten

3.1 Ablauf der Literaturrecherche

Die erste Phase der Literaturrecherche konzentrierte sich auf die Problematik von Grubenwässern im allgemeinen. Hier wurden Publikationen gesammelt, in welchen Themen wie die Hydrogeologie und Hydrogeochemie von Grubenflutungen, die Zerfallsreihe des Uran bzw. der Uranisotope, die Geo- und Hydrogeochemie von Radionukliden, der Uranbergbau, die Uranaufbereitung und deren Folgeschäden behandelt wurden. In der zweiten Phase der Literaturrecherche (ab Juni 1998) wurde speziell die Thematik der alternativen Wasserbehandlungsverfahren bearbeitet. Hierfür wurden verschiedene Bibliotheken genutzt (TU BA Freiberg, LMU München, GSF Neuherberg, FIZ Karlsruhe). Des weiteren wurden online-Recherchen im Internet und CD-ROM-Literaturrecherchen (z.B. INIS) durchgeführt. Hier wurde der deutsch-, englisch- und spanischsprachige Raum berücksichtigt.

Zunächst erfolgte die Auswahl der Datenbanken, die Planung der Stichworte und deren Verknüpfung sowie eine erste Recherche anhand der Stichwortauswahl mit möglichst weit gefächertem Rechercheziel. Bei mehreren Literatursitzungen (Treffern) aus der ersten Recherche wurde eine zweite Recherche mit engerem Trefferziel durchgeführt. Falls wieder eine nicht sinnvoll handhabbare Trefferzahl entstand, wurde in weiteren Recherchen noch stärker eingengt. Dies geschah durch indirekte Begrenzungsmassnahmen, z. B. auf wenige Jahrgänge, oder durch Ausschluss von Sprachen bzw. die Art der Quelle.

Nachdem durch eine oder mehrere Recherchen und/oder Begrenzungen eine handhabbare Trefferquote erzielt wurde, wurden alle Treffer (einschliesslich Kurzfassung/Abstract) am Bildschirm im online-Modus überprüft. Anschliessend erfolgte die Auflistung und Prüfung der Treffer, die Auswahl der zielgenauen Treffer, die Prüfung der Rahmenparameter der ausgewählten Treffer sowie die Anforderung der vollständigen Informationen für alle ausgewählten sinnvollen Treffer. Von den ausgewählten Treffern wurden, soweit dies möglich war, die Originalarbeiten beschafft und deren Literaturverzeichnisse auf weitere Treffer geprüft (Sekundärauswahl). Anschliessend wurden die Sekundärarbeiten beschafft und es erfolgten die Auflistung und Erstbewertung aller beschafften Originalarbeiten.

Für die Recherchen wurden die Datenbanken ENERGY, GEOREF, POLLUAB, ULIDAT, UFORDAT und CAS verwendet. Die CD-ROM-Literaturrecherche umfasste die Datenbanken Compendex (1986 ff), SCI (Science Citation Index 1985 ff) und INIS.

3.1.1 Erläuterung der verwendeten Datenbanken

ULIDAT

Die Umweltliteraturdatenbank ULIDAT des Umweltbundesamtes ist eine bibliografische Datenbank mit Literaturhinweisen zu Umweltproblemen und Umweltforschung in deutschsprachigen Ländern. Die meisten Dokumente enthalten Kurzfassungen (Abstracts) in deutscher Sprache. Fremdsprachige Dokumente enthalten neben dem Originaltitel meist eine deutsche Titelübersetzung sowie eine deutsche Kurzfassung. Die Sachgebiete der ULIDAT-Datenbank sind: Wasser, Luft, Abfallbeseitigung, Lärm, Boden, Natur und Landwirtschaft, Ökologie, Umweltaspekte der Land- und Forstwirtschaft, Umweltchemikalien, Umweltökonomie, Umwelterziehung, Allgemeine und übergreifende Umweltfragen, Strahlung, Umweltaspekte von Energie und Rohstoffe, Umweltrecht und -politik.

UFORDAT

Die Umweltforschungsdatenbank UFORDAT ist eine Referenzdatenbank mit Angaben über laufende und abgeschlossene Forschungs- und Entwicklungsprojekte aus Deutschland, Österreich und der Schweiz. Die Datenbank entspricht dem gedruckten Umweltforschungskatalog (UFOKAT), der halbjährlich vom Umweltbundesamt in Berlin herausgegeben wird. Die Projektbeschreibungen sind in deutscher Sprache, häufig mit englischen Projekttiteln. Die Sachgebiete sind vergleichbar mit denen der Datenbank ULIDAT.

GEOREF

Bei GEOREF handelt es sich um eine bibliografische Datenbank, die weltweit erscheinende Literatur der Geologie und Geowissenschaften umfasst. Sachgebiete sind u.a.: Kristallografie, Ingenieurgeologie, Geochemie, Geochronologie, Geologie, Geophysik, Mineralogie, Petrologie, Hydrogeologie und Hydrologie. Die Datenbank ist im FIZ Karlsruhe verfügbar.

ENERGY

ENERGY ist die umfassendste bibliografische Datenbank über die weltweit erscheinende Literatur der Energieforschung und -Technologie. Sie behandelt alle Energiequellen von den fossilen bis hin zu den erneuerbaren, einschliesslich der Kernenergie. Die Zitate, meist mit Kurzfassungen (Abstracts), sind in englischer Sprache abgefasst. ENERGY entspricht den Referate-Zeitschriften „Energy Abstracts for Policy Analyses“, „Energy Research Abstracts“ und „INIS-Atomindex“. Die Datenbank ENERGY enthält ausserdem Referenzen aus über 20 Schnellinformationsdiensten zu bestimmten Fachbereichen. Die Sachgebiete sind vergleichbar mit der Datenbank ENERGIE. Die Datenbank ist im FIZ Karlsruhe verfügbar.

POLLUAB

POLLUAB (POLLution Abstracts) ist eine bibliografische Datenbank mit Informationen über Luft-, Boden-, Meeres- und Süsswasserverschmutzung, Lärmbelastung sowie deren Quellen, Ursachen und Kontrolle. Es werden sowohl wissenschaftlich-technische Literatur als auch Veröffentlichungen zur Umweltpolitik berücksichtigt. POLLUAB umfasst unter ande-

rem die folgenden Sachgebiete: Luft-, Boden-, Meeres- und Süßwasserverschmutzung, Lärmbelastung, Strahlenbelastung, Abwasserbehandlung, Abfallwirtschaft, Umweltschutz und Toxikologie.

INIS

Die CD-Rom-Datenbank INIS (International Nuclear Information Service) ist die umfassendste bibliografische Datenbank über weltweit erscheinende Literatur der nuklearen Forschung und Technologie. Die Zitate, meist mit Kurzfassungen (Abstracts), sind in englischer Sprache abgefasst. INIS entspricht der Zeitschrift „INIS-Atomindex“. Enthalten sind auch Veröffentlichungen der Internationalen Atomenergiebehörden.

CAS

Der Chemical Abstract Service (CAS) in Columbus (Ohio, USA) stellt als Hauptdatenbank für die Fachgebiete Chemie / Biochemie / Umweltchemie in Nordamerika die weltweit seit 1907 (Vol. 1) veröffentlichte chemische Fachliteratur in Form von Kurzreferaten (Abstracts) zusammen. Dieses weltweit grösste chemische Referateorgan wird von der American Chemical Society herausgegeben. Seit 1967 ist der Inhalt auch auf elektronischen Speichermedien verfügbar. PC-gestützte on-line-Recherchen sind von der Sächsischen Landes- und Universitätsbibliothek Dresden aus über das Fachinformationszentrum des Forschungszentrums Karlsruhe direkt möglich.

3.1.2 Persönliche Kontakte

Im Verlauf der Recherche wurden verschiedene Wissenschaftler persönlich kontaktiert, einerseits durch ein Treffen im Rahmen von Fachtagungen, andererseits per e-mail. Die im folgenden aufgelisteten Personen stellen eine Auswahl der Wissenschaftler dar, die einen speziellen fachlichen Beitrag im Rahmen der Recherche zum Forschungsvorhaben geleistet haben. Die Auflistung der Namen erfolgt wertungsfrei in alphabetischer Reihenfolge.

- *R. J. Howell* (Steffen, Robertsen & Kirsten, Grossbritannien): verfügt über umfangreiche Erfahrungen mit geochemischen Prozessen in wetlands sowie alternativen und konventionellen Wasserbehandlungsverfahren hinsichtlich der Sulfatelementierung aus Grubenwässern.
- *Dahmke, A.* (TU Stuttgart): führte verschiedene Forschungsvorhaben zu permeablen und reaktiven Wänden in Deutschland durch, betreute verschiedene Pilotanlagen zur Entfernung von organischen Schadstoffen aus Grundwässern.
- *S. Dill* (Steffen, Robertsen & Kirsten, Südafrika): verfügt über umfangreiche Erfahrungen mit der Wasserbehandlung von sulfatischen Wässern und leitete mehrere Forschungsprojekte zu diesem Thema in Südafrika.

- *Dr. rer. nat. habil. R. Fischer* (Dozent für Sedimentforschung an der TU Dresden, Institut für Wasserchemie): informierte über ein neues Verfahren zur Dekontaminierung uranhaltiger Wässer mittels elektrochemischer Mikroleiterstrukturen.
- *Dr. H. W. Gussmann* (Firma JCI, Südafrika): Die Firma JCI hat ein Wasserbehandlungsverfahren auf Gips-Basis entwickelt (GYP-SIX). Die Firma verfügt über umfangreiche Erfahrungen bei der Anwendung von Ionenaustauschern zur Abtrennung von Sulfaten, Metallen und Radionukliden aus sauren Grubenwässern.
- *E. Herrmann, Dr. Ch. Kunze* (BPS GmbH, Zwickau): bearbeiten Sanierungsmethoden zur in-situ-Dekontamination von Grundwasserschadensfällen durch Nitroaromaten und deren Metabolite, Nutzung von reaktiven Materialien zur Sanierung von Bergbauwässern (Forschungsvorhaben des BMBF).
- *Dr. G. Kießig* (Wismut GmbH): leitet die Abteilung Wasserbehandlung der Wismut GmbH, stellte die alternativen Wasserbehandlungsstandorte der Wismut GmbH in Aue und Crossen vor.
- *Dipl.-Ing. M. Krüger* (Fernwasserversorgung Elbaue-Ostharz GmbH, Wasserwerk Torgau-Ost): stellte Informationen zum sogenannten Wasserwerks-Eisenschlamm, der auch Eisen-Mangankies genannt wird, zur Verfügung.
- *Dr. S. Peiffer* (Limnologische Forschungsstation der Universität Bayreuth): führt seit mehreren Jahren Grundlagenforschung zur Reduktion von Nitrat in Sicker- und Grundwässern mittels elementarem Eisen und ausgewählten Zusatzstoffen durch.
- *Dr. J. Schmitz* (Kernforschungszentrum Karlsruhe): war in grenzübergreifende Projekte (Deutschland/Frankreich) zur Immobilisierung von Uran in Sickerwässern in den achtziger Jahren eingebunden. Er führte u.a. spezielle Untersuchungen zur Nutzung von Torf zur Uranfixierung durch.
- *G.R. Wright* (Geological Survey of Ireland): führte Untersuchungen an abstromigen Wässern von Blei/Zink-Minen in Irland (Tara Mine, Galmoy Mine, Lisheen Mine) durch, die teilweise auf Torfschichten stehen und somit eine natürliche geochemische Barriere als Abdichtung gegen den Untergrund besitzen.
- *Dr. P. L. Younger* (G.P.O'Connell, Grossbritannien): verfügt über umfangreiche Erfahrungen mit Wetlands und SAPS in Grossbritannien. Er betreute das erste SAPS in Europa in Afon Pelenna/South Wales und führte erfolgreiche Experimente mit alternativen Wasserbehandlungsverfahren für saure und schwermetallhaltige Wässer auf Kompostbasis durch.
- *Dr. Ch. Wolkersdorfer* (TU Bergakademie Freiberg): verfügt über umfangreiche Erfahrungen zu hydrochemischen und hydraulischen Aspekten von Bergbauflutungen und befasst sich auf EU-Ebene mit der alternativen Behandlung von Bergbauwässern.
- *Dr. G. Ziegenbalg* (TU Bergakademie Freiberg): führte an der TU Bergakademie ein Forschungsvorhaben über die Eignung von Gips als geochemische Barriere gegen die Migration uranhaltiger Wässer in Sandsteinen durch.
- *Dr. T. Zoumis* (Universität Hamburg-Harburg): führte Fixierungsexperimente hinsichtlich Schwermetallen an Eichenborke durch. Es wurde der Verrottungsprozess der Borke diskutiert und ob/wie dieses Verfahren grosstechnisch nutzbar gemacht werden kann.

3.1.3 Ergebnisse der Literaturrecherche

Im folgenden wird die Vorgehensweise bei der Literaturrecherche exemplarisch vorgestellt.

Recherchepfad I

Datenbanken ULIDAT und UFORDAT

Suchbegriffe: Adsorber, funnel and gate, reactive wall, permeable Wände, geochemische Barriere, Wasserbehandlung, Uran, Radium, Hydroxylapatit, Eisen- und, Manganoxide, Zeolithe, Reaktivität

Beispiele für Ergebnisse

Rott, U., Meyerhoff, R., Bauer, T.: In situ-Aufbereitung von Grundwasser mit erhöhten Eisen, Mangan- und Arsengehalten, GWF Wasser-Abwasser, (1996), Nr. 7

Bambauer, H.U.: Braunkohlenflugasche (BFA): Stoffbestand und Reaktivität - Grundvoraussetzungen für jegliche Verwertung, Band: Verwertung von Braunkohlenaschen in den neuen Bundesländern - Vorträge und Diskussionsbeiträge aus dem Arbeitsgespräch am 18.03.1993 im Umweltbundesamt Berlin

Teutsch, G., Grathwohl, P.: Hydraulisch-hydrochemische-ökonomische Dimensionierung von funnel-and-gate-Systemen, Band: Altlastensymposium. 10 Jahre Altlastenbearbeitung in Baden-Württemberg, 1997

Beitinger, E., End, C., Koppe, S.: Durchströmte Wände zur In-situ-Grundwassersanierung, TerraTech, (1996), Nr. 2

Laske, D., Laube, K.: Zeolithe als Ionenaustauscher bei der Aufbereitung und Konditionierung radioaktiver Abfälle, SwissChem, (1989), Nr. 10

Recherchepfad II

Datenbank INIS

Suchbegriffe: reactive wall, inorganic-ion-exchangers, sulfate reducing units, anoxic limestone drains, radioactive-waste-disposal, uranium, radium, arsenic

Beispiele

Datensätze	Anfrage
651	anoxic
1324	limestone
406	drains
1	anoxic and limestone and drains
5352	sulfate
16133	reducing
22535	units
9	sulfate and reducing and units
30846	radioactive-waste-disposal
10698	radium
402	radioactive-waste-disposal and radium
188069	uranium
277	radioactive-waste-disposal and radium and uranium
13598	arsenic
6	radioactive-waste-disposal and radium and uranium and arsenic
73158	France in CI
480	radioactive-waste-disposal and (France in CI)
188069	uranium
65	radioactive-waste-disposal and (France in CI) and uranium
1	radioactive-waste-disposal and (France in CI) and uranium and inorganic-ion-exchangers

Beispiele für Ergebnisse

Kleinmann, R.L.P., Hedin, R.S.: Treat mine waters using passive methods, Poll. Engin. 25, (1993), Nr.13,

Cecal, A.; Gulea, A.; Rudic, V.; Palamaru, I.; Humelnicu, D., Popa, K.: Bioakkumulation von UO_2^{2+} -und Th^{4+} -Ionen aus Abwässern. Isotopes Environ. Health Studies (1997)

Barret, P.; Bertrandie, J.M.; Casabonne-Masonnave, J.M.; Damidot, D.: Short Term Processes of Radionuklide Immobilisation in Cement: A Chemical Approach. Appl. Geochem. (1992), 109-124

3.1.3 Sichtung der Literatur und Datenextraktion

Die gesamten Datenbankinformationen sowie weiterhin ermittelte und ausgewertete Publikationen sind im Quellenverzeichnis dieses Berichts aufgeführt.

3.2 Zusammenstellung der recherchierten Ergebnisse

Die ermittelten Ergebnisse werden in den Kapiteln 4 bis 6 vorgestellt und bewertet. Dabei wird zuerst eine Darstellung der Grundlagen der relevanten Stoffe im Zusammenhang mit Grubenflutungen vorgenommen. Berücksichtigt wurden hierbei die Elemente Uran, Radium, Thorium, Blei und Polonium sowie Arsen. Nach der Vorstellung der bekannten konventionellen Wasserbehandlungsverfahren für diese Elemente werden die derzeit aus der Altlastenbehandlung bekannten alternativen Verfahren beschrieben. Eine besondere Stellung nimmt hierbei die Bewertung der reaktiven Materialien ein, die möglicherweise zur Fixierung von Grubenwasserschadstoffen in Frage kommen.

3.3 Workshop zu “Alternativen Wasserbehandlungsverfahren“

Am 05.02.1999 wurde im SMUL in Zusammenarbeit mit der Hydroisotop-Piewak GmbH ein Workshop zu alternativen Wasserbehandlungsmethoden durchgeführt. Ziel des Workshops war es, einen Erfahrungs- und Ideenaustausch zwischen verschiedenen Arbeitsgruppen, die in diesem Themenfeld tätig sind, zu initiieren bzw. auf der Grundlage des vorhandenen Erfahrungs- und Ideenpools mögliche Lösungsansätze für Probleme beim Einsatz alternativer Wasserbehandlungsmethoden zur Behandlung von Bergbauwässern zu diskutieren. Neben Mitarbeitern des SMUL und der Hydroisotop-Piewak GmbH waren Wissenschaftler folgender Institutionen und Firmen vertreten: LfUG Dresden, TU Dresden, TU Bergakademie Freiberg, ARGE Elbe, IIF Leipzig, Bundesamt für Strahlenschutz, Fa. UIT, Fa. G.E.O.S., Wismut GmbH und Wilsnack & Partner GmbH.

Es wurden verschiedene Forschungsprojekte zur angewandten passiven Wasserbehandlung von Bergbauwässern vorgestellt. Die Firma G.E.O.S. informierte über die Versuchsanlage in Lehesten/Thüringen, wo saure Wässer der Schiefergrube mittels einer Kombination aus Kalksteindrainage, Absetzbecken und Wetland alternativ behandelt werden. Auch die Wismut GmbH stellt ihre Herangehensweise bei der Flutungs- und Sickerwasserbehandlung vor. Hier wird zwischen Flutungswässern mit sehr hohen Urangelhalten und sehr hohen Abflussmengen einerseits sowie Flutungs- und Sickerwässern mit niedrigeren Urangelhalten und niedrigeren Abflussmengen andererseits unterschieden. Bei der Wismut GmbH wird davon ausgegangen, dass für die erstgenannte Gruppe über einen Zeitraum von 10 bis 50 Jahren eine konventionelle Wasserbehandlungsanlage benötigt wird (z.B. Flutungen Aue, Ronneburg, Königstein). Für die zweite Gruppe (Sickerwässer aus Halden und Absetzanlagen, Flutungswasser Pöhla) ent-

wickelt die Wismut GmbH derzeit Alternativen (z. B. BMBF-Projekt "Reaktive Wände" für die IAA Helmsdorf). Bei der auf die Statements folgenden Diskussion wurden im wesentlichen Fragen zur Anreicherung von Schadstoffen, zur Entsorgung von Rückständen sowie die Langzeitwirksamkeit diskutiert.

Zusammenfassend wurde festgestellt, dass infolge der komplexen und individuellen Natur der behandelten Objekte generelle Aussagen für bestimmte Sachverhalte schwierig sind. Die wichtigste Voraussetzung für eine erfolgreiche Wasserbehandlung ist die möglichst genaue Kenntnis des spezifischen Objektes. Das bedeutet, dass ein möglichst genaues Bild der Ausgangssituation insbesondere bezüglich der Hydrogeochemie vorhanden sein muss.

Im Zusammenhang mit der Sanierung von Altlasten aus dem Uranbergbau sind die Strahlenschutzbehörden angehalten, dafür Sorge zu tragen, dass eine Optimierung bezüglich der radiologischen Bewertung der Sanierungs- und Verwahrungsvarianten erfolgt (§ 12 VOAS). Eine langfristige Minimierung des Stoffaustrages aus Bergbauobjekten kann aus Gründen der Wirtschaftlichkeit bei manchen Objekten nur unter Zuhilfenahme von kostengünstigen und energiearmen bzw. energieautarken Methoden gewährleistet werden. Solche Methoden sollen entwickelt und optimiert bzw. an die jeweils gegebene Situation angepasst werden.

Alternative Wasserbehandlung bedeutet im Idealfall, dass das System ohne Energie- und Chemikalienzufuhr selbsterhaltend arbeitet, wobei wartungsarme Lösungen angestrebt werden sollen. Die dafür genutzten Verfahren können chemisch, geochemisch, biogeochemisch oder biologisch arbeiten. Die Verfahrenstechnik soll so an natürliche Randbedingungen angepasst werden, dass eine Nutzung und ggf. Verstärkung vorhandener natürlicher Prozesse erfolgen kann. Ziel der Entwicklung alternativer Wasserbehandlungsmethoden für Flutungswässer ist auch, natürliche Prozesse, die zu einem Gleichgewichtszustand des Systems führen, zu beschleunigen.

4. Alternative Behandlung von Flutungswässern im Bergbau

4.1 Flutung von Bergwerken

4.1.1 Flutungsmethoden im Erzbergbau

In *Wolkersdorfer* (1995) wird eine umfassende Übersicht zu Grubenflutungen gegeben. Die nachfolgende Zusammenstellung wurde dieser Arbeit entnommen und mit zusätzlichen Rechercheergebnissen präzisiert.

Die Flutung eines Bergwerkes dient unterschiedlichen Zielen. Sie soll verhindern, dass der untertägige Hohlraum in sich zusammenstürzt und es an der Oberfläche Tagesbrüche gibt. Weiterhin wird versucht die hydrochemische Situation vor Beginn des Bergbaues wiederherzustellen, d.h. dass keine Sauerstoffzirkulation möglich ist.

Nicht bei allen Bergwerken sind die gesamten Grubenbaue unterhalb des Wasserspiegels, der sich nach Ende der Flutung natürlicherweise einstellt. Prinzipiell werden bei *Wolkersdorfer* (1995) vier Flutungsmethoden unterschieden:

- unkontrollierte Flutung,
- kontrollierte Flutung ohne Wasseraufbereitung und Regelungsmechanismen,
- kontrollierte Flutung ohne Wasseraufbereitung mit Regelungsmechanismen (z.B. Damm),
- kontrollierte Flutung mit Wasseraufbereitung mit und ohne Regelungsmechanismen.

In allen Fällen dauert es eine geraume Zeit, bis das verunreinigte Grubenwasser durch natürliche Misch- und Austauschvorgänge eine Verbesserung seiner Qualität erfährt. Diese Zeitskalen können im Einzelfall sehr unterschiedlich sein. In *Wolkersdorfer* (1995) werden Zeitbereiche von einem bis mehreren Jahrzehnten zitiert.

Nach Beendigung der Bergbautätigkeit und Einstellung der Wasserhaltungsmassnahmen steigt das Grundwasser bzw. das Grubenwasser an. Nach *Baltes* (1998) kann der Zutritt von Wasser zum einen durch den Wiederanstieg des aufgrund von Wasserhaltungsmassnahmen abgesenkten Grundwasserspiegels erfolgen, andererseits können auch Sickerwasserzutritte von übertage eine Rolle spielen. Die hydraulischen Bedingungen beim Anstieg des Grundwassers durch den Flutungsraum (instationärer Zustand) unterscheiden sich von einer späteren Gleichgewichtseinstellung deutlich, da der hydraulische Gradient vergleichsweise hoch und eine Sättigung des Porenraums noch nicht erfolgt ist. Bei der Einstellung stationärer Bedingungen ist im allgemeinen mit deutlich geringeren hydraulischen Gradienten zu rechnen. Die kritische Phase für den Schadstoffaustrag liegt zunächst in der Flutungsphase, da die vorbergbaulichen geochemischen Gleichgewichtsbedingungen noch nicht wiederhergestellt sind.

4.1.2 Hydrochemische Prozesse im Flutungswasser

Nach *Baltes* (1998) variieren die Rahmenbedingungen bei der Flutung eines Bergwerkes bedingt durch die spezifischen Standortverhältnisse deutlich. Hinsichtlich einer Schadstoffausbreitung im Gebirge während und nach der Flutung sind im wesentlichen folgende Prozesse zu berücksichtigen:

- Durchströmung und langsame Auffüllung des Grubenhohlraums mit Grundwasser,
- Mobilisation von Schwermetallen und Radionukliden in Abhängigkeit der hydraulischen und hydrochemischen Rahmenbedingungen,
- Sorption von gelösten Schadstoffen am Nebengestein in Abhängigkeit von den geochemischen Milieubedingungen,
- advektiver Transport von Schwermetallen über Klüfte in oberflächennahen Schichten,
- durch Diffusion und Dispersion verzögerter Transport von Schwermetallen, Verdünnung der Schwermetallkonzentration, Sorption an der Kluftwandung und in der Gesteinsmatrix.

Die oben beschriebenen Prozesse zeigen auf, dass die geochemischen Milieubedingungen einen ganz wesentlichen Einfluss auf Stoffmobilitäten ausüben. Diese Größen sind standortspezifisch und müssen daher aus den jeweiligen Rahmenbedingungen der zu untersuchenden Bergwerke abgeleitet werden. Die geologisch-hydrochemischen Einflussgrößen zusammen mit den bergbaulichen Einflüssen bewirken den Verlauf der Systementwicklung. Tabelle 1 zeigt die wichtigsten geochemischen Prozesse, die im Flutungswasser eine Rolle spielen.

Tab. 1: Geochemische Prozesse im Grund- bzw. Flutungswasser

Transport- prozesse	Wechselwirkungsprozesse				Zerfalls- prozesse
	Wasser (phasenintern)	Wasser- Gestein	Wasser- organische Substanz	Wasser- Gas	
1. konvektiver Transport ein- schliesslich hydrodynamischer Dis- persion	1. Misch- prozesse 2. Lösung/ Fäll- lung 3. Komplex- bildung und Zerfall	1. Sorption/ Desorption 2. Ionenaustausch 3. Protolyse 4. Lösung/ Fäll- lung 5. Redox- prozesse 6. Dissoziation/ Rekombination 7. Hydratation/ Dehydratation	1. Sorption/ Desorption 2. Ionenaustausch 3. Mineralisierung organischer Substanz 4. Nährstoffentzug durch Pflanzenwurzeln 5. Protolyse 6. Komplexbildung/ -zerfall 7. katalytische Redoxprozesse	1. Lösung/ Entgasung 2. Redoxprozesse 3. Komplexbildung/ -zerfall	1. radioaktiver Zerfall 2. Absterben der Biomasse durch - Alterung - Nahrungsmangel - Nahrungskonkurrenz - ungünstige ökologische Bedingungen 3. Koagulation emulgierter Stoffe

Mit Einstellung der Wasserhaltung in aufgelassenen Gruben des Uranerzbergbaus verändern sich die Randbedingungen, die für die Wasserchemie und die Radionuklidgehalte im Grundwasser ausschlaggebend sind. In der Flutungsphase werden nach *Pinka* (1997) potentielle Schadstoffe nur an die im Grubengebäude zulaufenden Grundwässer abgegeben. Nach Abschluss der Flutung können sie über Tagesaustritt in die nächsten Vorfluter abgegeben werden.

4.1.3 Erfahrungen mit historischen Grubenflutungen

In der Untersuchung von *Leutwein und Weise* (1962) wurde die hydrochemische Zusammensetzung von Grubenwässern verschiedener Lagerstätten über einen längeren Zeitraum beobachtet. Die Spurenelementgehalte schwankten dabei in Abhängigkeit von klimatischen Faktoren und der Art der Erzformation. Untersuchungen für den Raum Schneeberg vor 1945 haben nach *Leutwein und Weise* (1962) folgendes ergeben: Standwässer aus alten Grubenbauen arsenidischer Paragenesen enthielten deutliche Gehalte an Mangan, Arsen, Kobalt und Nickel. Wismut und Silber waren entweder nicht nachweisbar oder lagen im Bereich der Nachweisgrenze. Kobalt und Nickel waren in deutlichen Mengen an Mangan- und Eisenhydroxide im Wasser gebunden. Aus Abbauen oxidischer Erze stammende Wässer enthielten 0,5 bis 2 g/l Kobalt und Nickel. Diese Gehalte waren auch noch 1957 festzustellen. Für Uran war zu dieser Zeit noch keine Analysenmethodik bekannt. Im Raum Schneeberg wurden 1957 durch *Leutwein und Weise* (1962) Wasserproben bereits geschlossener Grubenbaue auf ihren Radioaktivität untersucht. Es ergaben sich folgende Werte:

Tab. 2: Ergebnisse der Untersuchungen an Wasserproben aus dem Schneeberger Revier bereits geschlossener Grubenbaue (nach *Leutwein und Weise*, 1962; ergänzt um die Umrechnung in Bq/l)

Probenahmeort	26.04.1957, Radioaktivität [$\mu\text{Ci/l}$]	Umrechnung in Bq/l
Erika, am Querschlag 91	$657 \cdot 10^{-4}$	24,3
Bergkappeschacht	$630 \cdot 10^{-4}$	23,3
Kreuz Anna und Pristerschacht	$1177 \cdot 10^{-4}$	43,5
Morgenstern-Schimmelsberger Stollenflügel	$698 \cdot 10^{-4}$	25,8
Fleischer Morgengang-Schindlerschacht	$716 \cdot 10^{-4}$	26,5

Für den Weisstauber Stollen im Marienberger Revier (Kobalt-Nickel-Silber-Uran-Vererzung) wurden durch *Leutwein und Weise* (1962) im vierten Quartal 1957 Wasserproben entnommen. Die Blütezeit dieses Reviers war im 17. und 18. Jahrhundert. Nach 1948 ging dann nochmals ein gewisser Betrieb, zuerst auf Uran, dann auf Flussspat um. Bei der Beprobung wurden folgende Elementkonzentrationen festgestellt:

Tab. 3: Ergebnisse der Untersuchungen an Wasserproben aus dem Weisstauber Stollen im Marienberger Revier (nach *Leutwein und Weise*, 1962; alle Angaben in mg/l, Proben 1 bis 4 von Oktober bis Dezember 1957)

Nr.	Fe	Mn	Ti	Sr	Ba	Cu	Ni	Co	As	Pb	Ag	V	Al
1	0,05	0,01	0,001	0,1	0,3	0,01	0,0005	-	0,1	0,5	0,01	0,005	0,03
2	0,05	0,005	0,002	0,07	0,2	0,01	0,0005	0,1	0,02	1,0	0,05	0,005	0,02
3	0,05	0,005	0,001	0,05	0,2	0,003	0,0005	0,1	0,02	0,5	0,008	0,005	0,1
4	0,001	0,005	0,001	0,05	0,1	0,005	0,0001	-	-	-	0,005	-	0,08

Eine interessante historische Untersuchung liegt von *Moenke* (1956) vor. Der Autor untersuchte den Radioaktivitäts- und Arsengehalt verschiedener Auslaufquellen des „Langen Stollens“ des ehemaligen Alaunschieferbergwerkes „Jeremiasglück“ in der Nähe von Saalfeld. Er stellte bereits 1955 fest, dass mit zunehmendem Luftsauerstoff entlang des Stollenauslaufes mehr Eisenhydroxidverbindungen ausfallen, mit denen Arsen mitgefällt wird. An den verschiedenen Quellausläufen des historischen Bergbaues stellte er folgende Arsengehalte fest:

Tab. 4: Ergebnisse der Untersuchungen an Wasserproben aus den Saalfelder Feengrotten (nach *Moenke*, 1956)

Lokalität	Arsengehalt [µg/l]	pH-Wert
„Normale Leichtquelle“	62,5	5,99
„Kieselschieferquelle“	34,5	5,88
„Vitriolquelle“	350,0	2,12

Die umfassendsten und am besten dokumentierten historischen Untersuchungen zu Radionuklidgehalten in Stollen und Grubenwässern in Sachsen stammen von *Schiffner* (1908), *Schiffner* (1909), *Schiffner & Weidig* (1909) und *Schiffner, Weidig & Friedrich* (1911). Hier wurden mit den damals zur Verfügung stehenden Mitteln alle bekannten Stollen- und Grubenauslaufwässer Sachsens auf ihre Radioaktivität untersucht.

Für das vorliegende Forschungsvorhaben ist die Untersuchung in *Schiffner* (1909) auch dahingehend von Bedeutung, als dass dort die ältesten Analysenergebnisse für den Standort Niederschlag, der als Modellfläche im Forschungsvorhaben genutzt wird, dokumentiert sind. Bei den Untersuchungen im Jahr 1908 wurde am Vereinigten Glücksstollen in Niederschlag eine Aktivität von $4,8 \cdot 10^3$ ME (ME = Mache-Einheiten) gemessen. Das entspricht einer Aktivität von 64,64 Bq/l. Die Umrechnung in heute übliche Einheiten wird folgendermassen vorgenommen:

$$1 \text{ ME} = 3,64 \cdot 10^{-10} \text{ Ci}$$

$$1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$$

Auch zum historischen Bergbau in Johanngeorgenstadt liegen von *Schiffner* (1908) Analyseergebnisse zur Aktivität der angetroffenen Wässer vor. Für verschiedene Wässer des Grubengebäudes Treue Freundschaft, an dessen Auslauf sich die Johanngeorgenstädter Versuchsfläche befindet, wurden folgende Aktivitäten ermittelt:

Tab. 5: Ergebnisse der Aktivitätsuntersuchungen im Bereich Grubengebäude „Treue Freundschaft“ in Johanngeorgenstadt (nach *Schiffner*, 1908; ergänzt um die Umrechnung in Bq/l)

Lokalität	August 1908, Radioaktivität [ME]	Umrechnung in Bq/l
Treue Freundschaft Stolln	0,64	8,6
Elias Stolln	1,58	21,27

Es zeigt sich, dass die ermittelte Aktivität am Standort Niederschlag bereits im Jahre 1908 wesentlich höher war als in Johanngeorgenstadt. Dies ist auch heute noch der Fall. Eine nuklidspezifische Untersuchung der Radiumisotopengehalte beider Standorte hat gezeigt, dass aufgrund des Aktivitätsverhältnisses $^{223}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ (Q-Wert) von 1,4 in Johanngeorgenstadt und 1,5 in Niederschlag von einem radioaktiven Gleichgewicht im Flutungswasser ausgegangen werden kann. (Zur Erläuterung: Ra-223 und Ra-226 sind Zerfallsprodukte des U-235 bzw. U-238, wobei das Aktivitätsverhältnis $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ in jeder natürlichen Probe auf der Erde konstant bei 0,046 liegt. Diesen Wert nimmt auch das normierte Aktivitätsverhältnis $^{223}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ (Q-Wert) in einem System an, das im Vergleich zu den Halbwertszeiten der Uranzerfallsprodukte lange ungestört ist. In natürlichen Grundwässern werden im allgemeinen Q-Werte zwischen ca. 0,5 und 5 vorgefunden.).

4.2 Physikalisch-chemische Eigenschaften der für die Sanierung von Flutungswässern relevanten Radionuklide und Arsen

Für den vorliegenden Textteil wurden die in den Zwischenberichten Nr. 1 und 2 enthaltenen Aussagen und Rechercheresultate zusammengefasst und weitergeführt.

4.2.1 Uran

Allgemeines Vorkommen und chemisches Verhalten

Uran ist in Spuren in vielen Gesteinen enthalten, wobei jedoch hochprozentige Erze selten sind. Sein wichtigstes Mineral ist die Pechblende (Uranpecherz U_3O_8). In Gesellschaft findet man sie mit Kupfer, Nickel, Wismut, Arsen und Silber. Auch Versuche zur Nutzung maritim-gelöster Uranvorkommen sind bekannt (*Schwochau* u. a., 1983). Immerhin beträgt die Konzentration von Uran als $(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)^{4-}$ in den Weltmeeren $3,3 \cdot 10^{-3}$ mg/l, im Vergleich dazu die von Gold als $(\text{AuCl}_2)^-$ nur etwa 10^{-5} mg/l (*Riley* und *Skirrow*, 1975). Als Element der sechsten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente leiten sich die beständigsten Verbindungen des Urans von den Oxidationsstufen +4 und +6 ab, es kann aber auch in den Stufen +2, +3 und +5 auftreten. Zum aquatisch-geogenen background des Urans haben *Förstner* und *Wittmann* (1981) berichtet.

Elementares Uran ist ein weisses, glänzendes Metall mit hoher Dichte ($19,05 \text{ g/cm}^3$) und hohem Schmelzpunkt (1406 K). In der Natur tritt es in elementarer Form nicht auf, da es in metallischer Form äusserst reaktiv ist. So bildet es mit Metallen leicht Legierungen und reagiert

bereits unter Normalbedingungen mit vielen Nichtmetallen. In höherkonzentrierten oxidierenden Säuren wie HNO_3 , HClO_4 und H_3PO_4 löst es sich leicht, in H_2SO_4 nur langsam. In konzentrierter HCl löst es sich ebenfalls, vollständig jedoch erst in Gegenwart eines zusätzlichen Oxidationsmittels.

Als chemisches Element bildet Uran eine Vielzahl von Verbindungen aus, und das in Abhängigkeit von seiner Wertigkeit. So leitet sich vom vierwertigen Uran das stark alkalische, schwarz-braune Dioxid UO_2 ab. Hydratisierte Oxide sind durch Fällung von Uran-IV-Salzen mit Ammoniak oder Alkalihydroxyden zugänglich. Aber auch sauerstoffhaltige Salze mit Heteroatomen wie Phosphat, Oxalat und Iodat sind vom U(IV) synthetisierbar. Ebenso sind die entsprechenden Halogenide bekannt. Dagegen liefert das unter Normalbedingungen oxidativ stabile und amphoter wirkende UO_3 zwei Reihen von Salzen.

So entstehen durch Reaktion mit Säuren Uranylsalze wie Uranylnitrat $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, Uranylsulfat $\text{UO}_2(\text{SO}_4) \times 3\text{H}_2\text{O}$, Perchlorat, Acetat, Carbonat sowie Mono- und Diphosphat. Beim Umsatz von UO_3 mit Laugen (Alkalihydroxyden) entstehen die sogenannten Mono- bis Hepta-Uranate der allgemeinen Formel $\text{Me}(\text{I})_2\text{U}_z\text{O}_{3*(z+1)}$, von denen speziell die Diuranate am beständigsten sind (*Majer*). Uran(VI)-Ionen (Uranylionen) sind für die Bildung von Kat- und auch Anionenkomplexen in Gegenwart von anorganischen und organischen Säuren bekannt, was auch für Uran(IV)-Ionen zutrifft, wenn auch nicht so ausgeprägt. Die grösste Bedeutung kommt im anorganischen Bereich den Carbonato-, Sulfato-, Phosphato- und Rhodanokomplexen zu (s. Tabelle 6). Auch die oben genannten Diuranate sind im basischen Milieu zur Komplexbildung befähigt (z. B. Ausbildung sehr stabiler Tricarbonatkomplexe).

Tab. 6: Komplexe des Uran(IV) / Uran (VI) mit anorganischen Liganden

Komplexform	Uran(IV)	Uran(VI)
Sulfatkomplexe	$\text{U}(\text{SO}_4)_2 \times 8 \text{H}_2\text{O}$	$(\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2)^{2-}$ $(\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3)^{4-}$
Nitratkomplexe	$(\text{U}(\text{NO}_3))^{3+}$ bis $\text{U}(\text{NO}_3)_4$	$(\text{UO}_2(\text{NO}_3))^+$ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_3^-$
Carbonatkomplexe	$(\text{U}(\text{CO}_3)_5)^{6-}$ $(\text{U}(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_3)^{5-}$	$(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3)^{4-}$ $((\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_6)^{6-}$

Die relevanten Redoxstufen des Urans sind U(III), U(IV), U(V) und U(VI). Die Existenz von U(II) ist berichtet worden, die Evidenz jedoch fragwürdig. Unter den Bedingungen, wie sie in den Tailings und Absetzbecken der ostdeutschen (Uran)-Bergbaualtlasten zu finden sind, sind nur die Redoxstufen U(IV) und U(VI) stabil. Uran(III) ist in Luft und Wasser instabil, U(V) bildet sich in einem nur sehr kleinen Redoxbereich bei Werten zwischen pH 2 und pH 4. Es ist instabil und disproportioniert schnell in U(IV) und U(VI). Die fünfwertige Redoxstufe des Urans ist nur von akademischem Interesse.

U(VI) liegt nahezu ausschliesslich als lineare Uranyl ($[\text{O}=\text{U}=\text{O}]^{2+}$)-Einheit vor. Dieses Dioxokation ist sowohl kinetisch wie thermodynamisch ausgesprochen stabil und bestimmt die Chemie des U(VI) in wässriger Lösungen. Die axialen Uranylsauerstoffatome haben einen Bindungsabstand von ca. 0,17 nm zum zentralen Uranatom, der je nach Koordination etwas

variieren kann. U(VI) besitzt eine reiche Koordinationschemie, von ca. 200 Verbindungen sind Einkristallstrukturen beschrieben. Das unkoordinierte Uranyl(VI)-Ion wurde erst kürzlich in einem Molekularstrahl beschrieben. Ansonsten ist das Uranyl(VI)-Ion immer äquatorial zu den axialen Sauerstoffen durch vier, fünf oder sechs Liganden koordiniert. Diese Koordination erfolgt nach nur wenig variablen Prinzipien und macht die Koordinationsgeometrie leicht vorhersagbar. U(VI) zieht die Koordination durch Sauerstoffatome, z.B. von Wasser, Carbonat-, Sulfat-, Phosphat-, Arsenat-, Silikat-, Vanadat-Liganden oder Carboxylsäuren andere Liganden vor. Die genannten Liganden, mit Ausnahme der Carboxylsäuren, sind Mineralbildner mit U(VI).

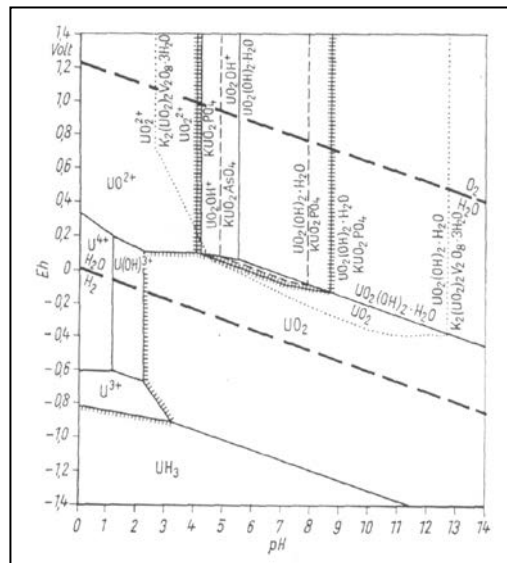


Abb.1: Stabilitätsbeziehungen zwischen einigen Uranverbindungen im System U-K-P-As-V-H₂O bei 25°C und 1atm Gesamtdruck (nach Rösler, 1987)

Abbildung 1 zeigt die Mineralbildung der Oxidationszone von uranführenden Lagerstätten in Abhängigkeit von den Stabilitätsbeziehungen (Rösler 1987). Carnotit ist am stabilsten (von pH 2,5 bis 12,7), die Uranvanadate, Arsenate und -phosphate auch bei einer Summenkonzentration bis 0,1 mol/l. Das bedeutet, dass selbst dann Uran noch nicht nennenswert als Karbonatkomplex in Lösung geht. Die Vanadate-Phosphate-Arsenate sind im Gegensatz zum Uranhydroxid (Schoepit) schon bei niedrigen pH-Werten (< 5,5) stabil. Diese Vanadate-Phosphate-Arsenate treten in Uranlagerstätten mit Uraninit und Sulfiden auf, wobei letztere bei Oxidation für den niedrigen pH-Wert in wässriger Phase sorgen.

Halbwertszeiten und Zerfallsprodukte

Uran kommt als ^{238}U (alpha-Strahler mit Halbwertszeit von $4,5 \times 10^9 \text{a}$ als Ausgangsnuklid der natürlichen Uran-Radium-Zerfallsreihe) und als ^{235}U (alpha-Strahler mit einer Halbwertszeit von $7,07 \times 10^8 \text{a}$ der Uran-Actinium-Zerfallsreihe) in der Natur vor. Dagegen ist das Isotop ^{234}U nur von untergeordneter Bedeutung (*Gordon u. Ford, 1972; Brdicka, 1973*). Alle drei natürlichen Isotope des Urans sind folglich radioaktiv. Als die entscheidenden α -Strahler werden ^{226}Ra , ^{224}Ra , ^{210}Po , ^{232}Th , ^{234}U und ^{238}U angesehen. Bei den β -Strahlern werden von der WHO ^{228}Ra , ^{210}Pb , ^{90}Sr , ^{89}Sr , ^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{131}I und ^{60}Co genannt.

Grenz- und Richtwerte für Urangelhalte in Wässern

In der deutschen Trinkwasserverordnung (TrinkwV 1990) sind nur sehr allgemeine Angaben für die zulässige Gesamtaktivität eines Trinkwassers zu finden, sie enthält keine Grenzwerte für Uran und Folgeprodukte des Urans. Gemäss den WHO-Richtlinien (1996) soll ein Trinkwasser folgende Aktivitäten nicht überschreiten:

- Gesamt α -Aktivität (ohne Radon): 0,1 Bq/l
- Gesamt β -Aktivität (ohne Tritium): 1,0 Bq/l

Für Uran wird ein ausschliesslich radiologisch begründeter Richtwert von 140 $\mu\text{g/l}$ benannt, da es nach Ansicht der WHO (1996) noch keine gesicherten Daten zur chemischen Toxizität des Urans gibt. Innerhalb der durch die Folgen des Uranerzbergbaus verursachten zulässigen maximalen Jahresdosis werden in der Strahlenschutz-Empfehlung des BMU vom 10./11.12.1992 folgende Richtwerte für Trinkwasser genannt:

Dosis	0,5 mSv/a
U_{nat}	7000 mBq/l (300 $\mu\text{g/l}$)
^{226}Ra	700 mBq/l
^{210}Pb	400 mBq/l
^{210}Po	500 mBq/l.

Bei der Bewertung entsprechend der Vorgabe für Trinkwässer im Bereich von Uranbergbaugebieten ist entsprechend den Empfehlungen der Strahlenschutzkommission zu prüfen, ob bei einer Nutzung von Grundwässern zur Trinkwassergewinnung im Abstrombereich der Halde langfristig die Jahresdosis von 0,5 mSv überschritten wird, wobei Radon unberücksichtigt bleibt. Ausgehend von diesem Dosisrichtwert ergeben sich folgende Richtwerte $C_{A,R}$ für die Aktivitätskonzentration C_A der einzelnen Radionuklide bzw. Elemente:

$C_{A,R}$	U-nat	7 Bq/l (0,3 mg/l)
	Ra-226	0,7 Bq/l
	Pb-210	0,4 Bq/l

Hierbei wird ein Gleichgewicht zwischen Pb-210 und Po-210 angenommen. Der Dosisrichtwert gilt als nicht überschritten, wenn folgende Bedingung erfüllt ist.

$$(C_A/C_{A,R})_{U\text{-nat}} + (C_A/C_{A,R})_{\text{Ra-226}} + 2 \cdot (C_A/C_{A,R})_{\text{Pb-210}} < 1 \quad (\text{I})$$

Lebende organische Materie kann Uran in grossen Konzentrationen speichern (Degens et al. 1977). Mann & Fyfe (1985) stellten fest, dass Grünalgen Uran mit einem Faktor 10^5 bezogen auf das umgebende Flusswasser anreichern können. In Pflanzenaschen sind in etwa 0,6 mg/kg Uran enthalten (Dähne 1997). Uran-Verbindungen werden als stark giftig eingeschätzt, da sie Leber- und Nierenschäden verursachen. Der MAK-Wert liegt bei 0,25 mg/m³ Luft.

Neben der chemischen Toxizität, die nach diversen Autoren mit der des Bleis verglichen werden kann, ist die radioaktive Einwirkung von Uran zu berücksichtigen. Geogenes Uran stellt als α -Strahler zunächst nur eine Gefährdung dar, wenn es inkorporiert wird, da die Reichweite von α -Strahlen in Luft nur wenige mm beträgt und die Halbwertszeit von Uran sehr gross ist, so dass es nur zu vergleichsweise wenigen Zerfällen je Zeiteinheit kommt.

Weitgehend unberücksichtigt ist bei den Orientierungswerten die chemische Toxizität des Urans. Auffällig sind die hohen Empfehlungswerte des SSK von 300 $\mu\text{g/l}$ für Uran und das völlige Fehlen eines in der Trinkwasserverordnung. Der Richtwert von 20 $\mu\text{g/l}$ für Uran der US EPA ist im wesentlichen auf Basis einer radiologischen Bewertung bestimmt worden. Auch die Radium-Richtwerte der SSK liegen eine Grössenordnung über den Werten der US-EPA. Bemerkenswert ist auch das Fehlen jeglicher deutscher Richtwerte für Radon.

Geogene Verbreitung

In der Erdkruste ist Uran mit 4 mg/kg relativ häufig vertreten (*Falbe und Regnitz, 1992*). Die Spannbreite der Urangelhalte ist sehr hoch: Ultrabasite enthalten 0,01 bis 0,1 mg/kg, Mafite 0,1 bis 5 mg/kg, saure Magmatite 1 bis 10 mg/kg und Granite 3 bis 4 mg/kg. Sandsteine weisen Gehalte von 0,45 bis 1,7, Kalke und Dolomite im Mittel 2,2 und Tonschiefer 3,7 mg/kg auf. Von den ca. 200 bekannten Uranmineralen haben lediglich 10 eine wirtschaftliche Bedeutung. Zu den wichtigsten Uranmineralen gehören Pechblende (Uraninit), Autunit, Coffinit und Kasolit. Primäre Uranminerale sind mit Ausnahme der Pechblende pegmatitischen Ursprungs. Uraninit (UO_2) und Coffinit (USiO_4) sind die wichtigsten lagerstättenbildenden primären Uranminerale. Insgesamt sind elf primäre Uranminerale bekannt.

Die Gruppe der Uran-Oxide kann weiter unterteilt werden in Uranyloxid-Hydrate, Alkali/Erdalkali-Uranylhydrate und Uranate. Bezüglich der stöchiometrischen Zusammensetzung und der Struktur vieler Mineralphasen bestehen durchaus unterschiedliche Auffassungen. So ist beispielsweise für das Uran-Oxyhydrat Schoepit ($\text{UO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) die Struktur immer noch ungeklärt. Eine grosse Bedeutung haben auch die Uran-Phosphate, insbesondere im Hinblick auf die Gewinnung und Ausbringung von Phosphaten für landwirtschaftliche Düngung. Als dritte wichtige Gruppe sind Uran-Carbonate (Rutherfordin, Liebigit) zu nennen.

Böden enthalten Uran je nach geogener Herkunft im Bereich einiger mg/kg. Uran findet sich in Sedimenten und Böden deutlich angereichert, wenn diese Huminstoffe enthalten. Hohe Gehalte finden sich in Torfen, Braunkohle und Steinkohle. Die Fixierung von Uran erfolgt in Form von Uranyl-Humaten oder Uranyl-Fulvaten durch Kationenaustausch oder Sorption (*Zielinsky u. a., 1987*). Eine Bindung findet ebenfalls an Phosphaten im Boden statt. Da Böden eine Senke hinsichtlich Phosphat darstellen, muss somit auch angenommen werden, dass Böden auch für Uran eine Senke sind. *Schleich u. a. (1995)* ermittelten als Hintergrundwerte in Waldböden des Erzgebirges ^{238}U -Aktivitäten von 0,06 Bq/g. Dabei wurden keine Ungleichgewichte zwischen ^{238}U und ^{226}Ra festgestellt. Somit ist ^{238}U auch im Gleichgewicht mit ^{230}Th .

Uran-Konzentrationen in natürlichen Gewässern finden sich in einem Bereich von 0,01 bis 100 µg/l. Verschiedene Autoren (*Mangini* u. a. 1979; *Turekian* und *Cochran*, 1978) stellten Korrelationen zwischen den Urangelhalten und den Hydrogencarbonatgehalten sowie eingeschränkt mit der Gesamtmineralisation fest. Die positive Korrelation zwischen Uran und Hydrogencarbonatkonzentrationen ist durch die Bildung sehr stabiler Uranylcarbonatokomplexe zu erklären. Der statistische Zusammenhang zwischen Urangelhalt und Gesamtmineralisation dürfte auf der Korrelation zwischen Gesamtmineralisation und Hydrogencarbonat zurückzuführen sein. Das Verhältnis von ^{234}U zu ^{238}U variiert in natürlichen Gewässern zwischen 0,5 und 2,2 und zeigt das zum Teil ausgeprägte radioaktive Ungleichgewicht.

4.2.2 Radium

Allgemeines Vorkommen und chemisches Verhalten

Radium kommt nur als Tochter primordialer Nuklide in der Natur vor. Seine relative Häufigkeit im Vergleich zu anderen Elementen ist vernachlässigbar klein. Als Element liegt Radium als weisses, glänzendes Metall vor und besitzt eine Dichte von 6 g/cm³. Analog dem Verhalten der anderen Erdalkalimetalle reagiert auch elementares Radium spontan mit Wasser unter Bildung von $\text{Ra}(\text{OH})_2$ unter Freisetzung von Wasserstoff. In Verbindungen tritt Radium ausschliesslich in der Oxidationsstufe +2 auf. Sein Oxid und Hydroxid reagieren basisch, seine Derivate in Form von Salzen sowohl der sauerstofffreien als auch der oxidierenden Säuren sind chemisch stabil (Halogenide, Nitrat, Sulfat, Carbonat). Auch Kationendoppelsalze wie RaCrO_4 , RaMoO_4 , RaWO_4 und RaSeO_4 sind schon seit längerem bekannt.

Radium-Salze wie sein Nitrat und Sulfat sind in Wasser und verdünnten Säuren nur wenig löslich. Sein Carbonat reagiert dagegen verständlicherweise mit Säuren (unter CO_2 -Abspaltung). Die Halogenide sowie das Hydroxid sind dagegen sehr gut löslich, wobei RaCl_2 leicht hydrolysiert wird. Konkrete thermodynamische Daten bezüglich Radium-Verbindungen können einer Arbeit von *Langmuir* und *Riese* (1985) entnommen werden. Im Periodischen System der Elemente steht Radium unterhalb des Bariums in der Gruppe der Erdalkalielemente, dem es im chemischen Verhalten sehr ähnlich ist. Es liegt in wässriger Lösung ausschliesslich als hydratisiertes zweiwertig positives Kation vor. Wegen der hohen Radioaktivität und den Besonderheiten seines radiochemischen Verhaltens sind in neuerer Zeit nur sehr wenige Untersuchungen an reinen Radiumverbindungen durchgeführt worden. Durch Pulverröntgenbeugung konnten charakterisiert werden:

RaCO_3 , RaF_2 , RaBeF_4 , RaSO_4 , RaSeO_4 , RaCrO_4 , RaMoO_4 und RaWO_4 .

Diese Verbindungen werden sowohl von Barium als auch von Blei gebildet. Insbesondere die Sulfat- und Carbonatsalze der schweren Erdalkalimetalle einschliesslich Radium sind sehr schwer löslich. Die Tendenz zur Hydrolyse und Komplexbildung ist gering. Radium kann Barium und Blei in den Gittern ihrer Verbindungen ersetzen. Wegen der sehr geringen Men-

gen, in denen Radium in der Natur vorkommt, gibt es keine spezifischen natürlichen Radiumverbindungen. Radium adsorbiert entweder an kolloidale Teilchen, an Oberflächen oder fällt mit anderen Verbindungen aus. Die Grössenordnung dieser Mitfällung hängt von der Ähnlichkeit zwischen dem zu fällenden Kation und der Kompatibilität des Radiums mit dem zu bildenden Kristallgitter ab.

Die Bestimmung von Mitfällungsraten hatte eine nicht unwesentliche Bedeutung für die nach der Entdeckung dieses Elements einsetzende Gewinnung von Radium durch fraktionierte Kristallisation, eine Methode, mit der Radium in Gramm-Mengen für technische und medizinische Anwendungen gewonnen wurde.

Tab. 7: Mitfällung von Radium an ausgewählten Verbindungen

Verbindung	% Mitfällung
Th(OH) ₄	0 %
AgI	8%
CaC ₂ O ₄ (Oxalat)	10 - 15%
CaSO ₄	30%
AgCrO ₄	61%
AgSO ₄	85%
PbCrO ₄	85%
PbSO ₄	>95%
BaCrO ₄	99.7%
BaCl ₂	100%
BaSO ₄	100%

Auch eine grosse Anzahl von wissenschaftlichen Ergebnissen, die heute als selbstverständlich akzeptiert werden, wurde durch Mitfällungsreaktionen radioaktiver Tracer wie z.B. Radium bestimmt (z.B. die Analyse von Festphasenumwandlungen nach der Emaniermethode). Im gegebenen Zusammenhang macht die folgende Auflistung deutlich, dass Mitfällung von Radium nicht von der Sorptionskapazität des gebildeten Niederschlags abhängt (hier wäre Th-Hydroxid bevorzugt), sondern von der Ähnlichkeit des ausfallenden und des mitzufällenden Metallions: das leichtere Homologe Ba²⁺ fällt Ra²⁺ am effektivsten mit.

Halbwertszeiten und Zerfallsprodukte

Die radiologische Bedeutung des Radiums ist ausserordentlich hoch. Sein Verhalten und Vorkommen in der Natur ist nicht leicht zu kontrollieren bzw. vorherzusagen, denn die lokalen Gegebenheiten, z.B. das Vorhandensein von stark sorbierendem Material im Falle von Radium, sind im gleichen Ausmass für ihr Verhalten in einem gegebenen System verantwortlich wie ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften. Vier Isotope des Radiums sind Bestandteil der natürlichen Zerfallsreihen:

Tab. 8: Isotope des Radiums und radiologische Kennwerte / Eigenschaften

Isotop	Halbwertszeit	Zerfallsreihe	Strahlung
Ra-223	11,43 d	4n+3	α -Strahler
Ra-224	3,66 d	4n	α -Strahler
Ra-226	1600 a	4n+2	α -Strahler
Ra-228	5,75 a	4n	β -Strahler

Radiologisch relevant ist nur Radium-226. Die anderen natürlich vorkommenden Radium-Isotope sind wegen ihrer kurzen Halbwertszeiten und/oder den geringen spezifischen Aktivitäten ihrer Mütter in vernachlässigbaren Aktivitäten vorhanden.

Aus den genannten Gründen wird das Verhalten von Radium in natürlichen wässrigen Systemen weniger von seinen eigenen chemischen Eigenschaften als von Eigenschaften des Mediums bzw. Gesteins bestimmt, in dem es gebunden ist. Als Mitglied der Uran-Zerfallsreihe ist es in allen Gesteinen, die Uran enthalten, und Wässern, die mit diesen Gesteinen im Kontakt stehen, vorhanden. Radium trägt damit auch zur zivilisatorischen Strahlenbelastung bei. Es wird z. B. mit Mineralwässern aufgenommen und lagert sich bevorzugt in den Knochen ("bone seeker") ab. Dieses Verhalten im Organismus (die biologische Halbwertszeit beträgt $1,4 \cdot 10^6$ d) führt zu den entsprechend niedrigen Freigrenzen der Strahlenschutzverordnung:

Tab. 9: Freigrenzen hinsichtlich der Strahlungsbelastung bei verschiedenen Radium-Isotopen

Nuklid	Freigrenze
Ra-223	$5 \cdot 10^3$ Bq
Ra-224	$5 \cdot 10^4$ Bq
Ra-226	$5 \cdot 10^3$ Bq
Ra-228	$5 \cdot 10^3$ Bq

Geogene Verbreitung

Die Radium-Aktivität in natürlichen Grundwässern wird primär vom Radionuklidgehalt des Aquifergesteins bestimmt und determiniert andererseits die Emanation des Edelgases Radon-222 ins Grundwasser. Der Gehalt an gelösten Mutternukliden in der wässrigen Phase besitzt für die Radonfreisetzung im Grundwasser nur untergeordnete Bedeutung. Eine Abhängigkeit des hydrochemischen Verhaltens des Radiums von einzelnen Inhaltsstoffen des Grundwassers konnte bisher wegen deren Komplexität nicht sicher nachgewiesen werden. Im Meerwasser liegen die Radium-Aktivitäten durchgängig niedriger als im Grundwasser oder in kontinentalen Oberflächenwasser. So wurden für Meerwasserproben Werte zwischen 0,001 und 0,005 Bq/l gemessen (Reid u. a., 1979; Chung, 1987). Dagegen können in den kontinentalen Oberflächengewässern Ra-Aktivitäten bis zu 0,750 Bq/l auftreten (Iyengar, 1984), in Grundwässern noch deutlich höhere. Dies zeigten erst unlängst publizierte Untersuchungsergebnisse von Tadolini und Spizzico (1998) für einen Standort in Apulien (Italien). So wurden bei spezifischen Ra-226-Aktivitäten von 50 bis 79 Bq/kg im dortigen Dolomit und 5×10^{-2} bis 63×10^{-2} Bq/l im Grundwasser Rn-222-Werte von bis zu 6,8 Bq/l gemessen, wofür noch keine Korrelation zwischen beiden Radionukliden auffindbar ist.

Grenz- und Richtwerte für Radium bzw. dessen Zerfallsprodukte in Wässern

In der Trinkwasserverordnung der Bundesrepublik von 1990 sind keine Grenzwerte für Radium vorgegeben. Die US-EPA empfiehlt einen Wert von 3 pCi/l (111 Bq/l) für ^{226}Ra sowie 5 pCi/l (185 mBq/l) für die Summe $^{226}\text{Ra} + ^{228}\text{Ra}$. In Österreich gilt ein Grenzwert von 122 mBq/l für ^{226}Ra . 1967 wurde seitens der US-EPA ein Grenzwert für ^{222}Rn von 500 pCi/l festgelegt; dieser dann später auf 300 pCi/l (11,1 Bq/l) herabgesetzt. Dieser Wert wurde aber auf Grund neuerer Erkenntnisse zurückgezogen; bis August 1999 soll ein neuer MCL-Wert (Maximum Contamination Level) vorgeschlagen werden. In Schweden gilt ein Trinkwasser im Hinblick auf Radon als unbedenklich, wenn es $< 100 \text{ BqRn/l}$ enthält. Bei Gehalten zwischen 100 und 1000 Bq/l sind besondere Massgaben zu beachten. Bei Gehalten über 1 kBq/l sind ständige Kontrollmessungen vorgeschrieben.

Von der Strahlenschutzkommission der BRD (SSK) werden 2000 mBq/l für ^{224}Ra , 700 mBq/l für ^{226}Ra und 700 mBq/l für ^{228}Ra als Empfehlungswerte für Trinkwasser genannt. Zusätzlich sollen, wenn nicht nur ein Radionuklid im Wasser vorhanden ist, insgesamt nicht mehr als 0,5 mSv pro Jahr über Trinkwasser aufgenommen werden. Dieser Wert ist jedoch schwer zu handhaben. Somit fällt auf, dass die deutschen Orientierungswerte, die zudem keine gesetzliche Verbindlichkeit haben, um fast eine Größenordnung über denen der US-EPA liegen. Für Radon im Trinkwasser gibt es überhaupt keinen deutschen Orientierungswert.

Tab. 10: Vergleich von Orientierungswerten für Trinkwasser

		Deutschland ¹⁾	Tschechische Republik	US EPA / US NRC
U $\mu\text{g/l}$		300 (7000 mBq/l)	50 ²⁾	20
^{224}Ra	mBq/l	2000		
^{226}Ra	mBq/l	700	100 ²⁾	
^{228}Ra	mBq/l	700		
$^{226}\text{Ra} + ^{228}\text{Ra}$	mBq/l			185
^{222}Rn	mBq/l		20000	11100 ⁴⁾
^{210}Pb	mBq/l	400		
^{210}Po	mBq/l	600		
Gesamt Alpha	mBq/l		100	555 ³⁾
Gesamt Beta	mBq/l		1000	
Beta+Gamma	mSv/a			0,04

¹⁾ Empfehlungswerte der SSK für einzelne Parameter. Zusätzlich gilt, dass die jährliche Gesamtdosis von 0,5 mSv (Aufnahme über Trinkwasser) nicht überschreiten soll.

²⁾ Wert für Radionuklide in Flüssen mit Uferfiltratgewinnung

³⁾ ohne Uran und Radon

⁴⁾ Dieser Grenzwert wurde seitens der US EPA zurückgezogen

Tab. 11: Orientierungswerte für Uran und Radium in Böden

		U (mg/kg)	Ra (Bq/g)
KLOKE-Liste		5	
SSK-Empfehlung	Multifunktionale Nutzung	16	0,2
	Als Industriestandort	80	1
US EPA ¹⁾	Oberste 15 cm	-	0,185
	Unter 15 cm	-	0,555

(1) Orientierungswerte für Uran-Absetzanlagen

Für Böden und Sedimente gilt die Empfehlung der SSK, dass Material mit $< 0,2 \text{ Bq/g}$ an ^{226}Ra ohne Restriktionen verwendet werden kann, während Material mit bis 1 Bq/g nur mit bestimmten Auflagen zu benutzen ist. Nach der US-EPA sollen die obersten 15 cm in Sanierungsgebieten des Uranbergbaus einen ^{226}Ra -Gehalt von $< 0,185 \text{ Bq/g}$ aufweisen sowie eine ^{222}Rn -Freisetzungsrate von $< 0,74 \text{ Bq/m}^2 \cdot \text{s}$ haben.

4.2.3 Arsen

Allgemeines Vorkommen und chemisches Verhalten

Arsen ist das dritte Element der fünften Hauptgruppe des Periodensystems. Es ist mineralisch begleitend oder auch vergesellschaftet mit Uranvorkommen häufig im Bergbau zu finden. Arsen ist ebenso wie Quecksilber, Eisen oder die Edelmetalle ein bedeutendes Begleitelement der menschlichen Kulturgeschichte und war schon im frühen Altertum in Assyrien, Ägypten und Griechenland bekannt (s. a. *Smith*, 1973). Es kommt in der Natur sowohl gediegen („Scherbenkobalt“) als auch an Metalle gebunden als Arsenide wie $\text{FeAs}_2 \cdot \text{FeS}_2$ (Arsenkies), CoAsS und NiAsS vor. Auch natürliche Lagerstätten an seinen Sulfiden und Oxiden dienen dem Abbau. Die Gesamtförderung von Arsen auf der Erde betrug 1986 etwa 48 Tt und im Jahr 1989 ca. 53 Tt, bezogen auf As_2O_3 . Gebunden kommt Arsen in den Oxidationsstufen -3 (organische Verbindungen), $+3$ und $+5$ (anorganische Verbindungen) vor.

In natürlichen Systemen kommt Arsen hauptsächlich als Arsenoxid bzw. Arsensulfid vor. Mit Eisen ist Arsen gesteinsbildend. Die relevanten Oxidationsstufen des Arsens in Lösung sind $+3$ (z.B. AsO_3^{3-}) und $+5$ (z.B. AsO_4^{3-}). Üblicherweise wird auch ein Redoxzustand -3 (z.B. AsH_3) benannt, doch sind die Elektronegativitäten des Wasserstoffs und des As sehr nahe, so dass dies eine reine Definitionsfrage ist. Arsen bildet eine Reihe von metallorganischen Verbindungen in der Natur, z.B. Trimethylarsen $\text{As}(\text{CH}_3)_3$, Methylarson-Säure $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$ oder Dimethylarsinsäure $(\text{CH}_3)_2\text{AsOOH}$.

Arsen hat eine reiche Biochemie und eine grosse Anzahl von Arsen-organischen Verbindungen finden sich in der Natur. Gleichzeitig ist insbesondere As(III) als toxisch bekannt, was sich auch in dem sehr geringen Grenzwert der Trinkwasser-Verordnung von $10 \mu\text{g/l}$ ausdrückt. Von daher existieren eine Reihe von Verfahren zur Rückhaltung von Arsen durch Fällungsfiltration. Dieser Stufe ist fast immer eine Oxidationsstufe vorgeschaltet, um organische Arsen-Spezies zu zerstören und einen einheitlichen Redoxzustand des Arsens von $+5$ zu erreichen.

Geogene Verbreitung

Aufgrund seiner Eigenschaften und speziell seines Expositionspfades über Oberflächen- und Grundwässer, die mit dem Bergbau und seinen Folgelandschaften in Kontakt waren, kann es bis in Rohwässer von Wasserwerken bzw. in durch Ackerbau und Viehzucht genutzte Böden vordringen. Durch sein hohes toxikologisches Gefährdungspotential für den Menschen und

die belebte Natur muss es daher im Zusammenhang mit den Radionukliden bei der Sanierung von uranhaltigen Altlasten betrachtet und behandelt werden, auch wenn es selbst nicht radioaktiv ist. Dabei muss seine Toxizität unterschiedlich bewertet werden. Während das metallisch-graue Arsen und seine schwerlöslichen Sulfide As_2S_3 und As_2S_5 nahezu ungiftig sind, besitzen die Sauerstoffverbindungen hochtoxische Wirkung. As(III)-Verbindungen haben zudem eine um den Faktor 25 bis 60 höhere Toxizität als die analogen Verbindungen des As(V), gegenüber den organischen (z. B. methylierten) Verbindungen beträgt dieser Faktor sogar mehrere Hundert.

Arsen ist zudem in jedem Boden vorhanden. Dies ist mit der As-Konzentration im Gestein, durch dessen Verwitterung der Boden entstanden ist, verknüpft. So können Böden über sulfidischen Erzlagerstätten Arsenwerte von maximal 8 g/kg erreichen, während unbelastete Böden in einem Bereich zwischen 0,1 und 40 mg/kg liegen (Woolson, 1983; Tanaka, 1988; Cheng und Focht, 1979; Sadiq u. a., 1983). Seine Gesamthäufigkeit im zugänglichen Teil der Erdkruste, einschliesslich der Wasser- und Lufthülle beträgt $5,5 \times 10^{-4}$ Masse-% (s. a. Westermann u. a., 1975).

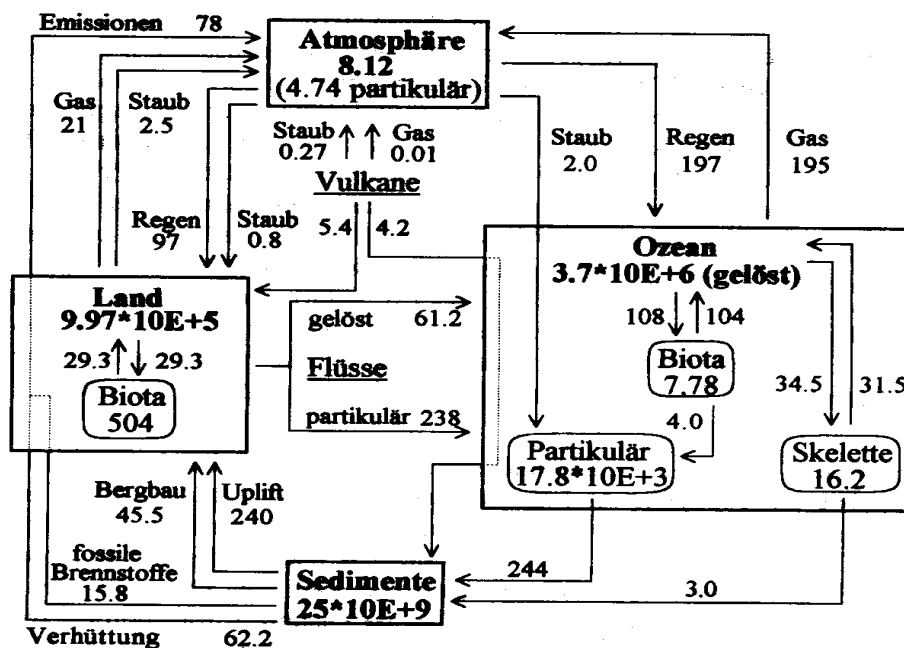


Abb. 2: Globaler Arsenkreislauf - die Angaben in den Reservoiren sind Reservoirinhalte und die Zahlen neben den Pfeilen sind Stoffflüsse pro Jahr, alle Angaben in kt (aus: MacKenzie, 1979)

4.2.4 Thorium, Polonium und Blei

Das Verhalten von Spurenelementen in natürlichen wässrigen Lösungen war und ist Gegenstand intensiver Untersuchungen. Im Gegensatz zu den Modellierungen früherer Jahre hat sich durch geeignete direkte Untersuchungsmethoden gezeigt, dass Metallgehalte in natürlichen Gewässern nicht in Form definierter Spezies, sondern häufig assoziiert an mikroskopische Partikel gebunden sind. Eisenkonzentrationen, z.B. des Rheins, liegen um Grössenord-

nungen höher als dies aus dem Löslichkeitsprodukt des Goethits zu berechnen wäre. Dort wurde der Hauptanteil des Eisens von 60% im 0.45 µm-Filtrat des Rheinwassers gefunden. Nur 4-5% des Eisens im 0.45 µm-Filtrat wurde als echt gelöst im Sinne monomolekularer Eisenhydroxo-Verbindungen ermittelt. Von daher sind die folgenden Aussagen bezüglich des Verhaltens der nur in Spuren vorkommenden Zerfallsprodukte der Elemente Radium, Thorium, Polonium und Blei entsprechend zurückhaltend zu werten.

Thorium

Tab. 11: Isotope des Thoriums

Isotop	Halbwertszeit	Zerfallsreihe	Strahlung
Th-234	24,1 d	4n+3	β-Strahler
Ra-224	25,5 h	4n	β-Strahler
Ra-226	7,7*10-4 a	4n+2	α-Strahler
Ra-228	18,72 d	4n	α-Strahler

Die Thorium-Zerfallsreihe umfasst sechs Isotope. In der Tabelle 11 werden nur die vier Isotope des Thoriums gezeigt, die den 4n+2- und 4n+3-Zerfallsreihen entstammen. Thorium liegt in wässriger Lösung vierwertig (Th^{4+}) vor. Die thermodynamischen Daten für die wichtigsten Reaktionen des Th(IV) in wässriger Lösung wie Hydrolyse und Carbonat-Komplexierung sind ebenso unsicher wie für alle anderen vierwertigen Redoxzustände der Aktiniden, z.B. U^{4+} . Man kann in erster Näherung davon ausgehen, dass Th(IV) unter den Bedingungen wässriger Lösungen schwerlöslich ist und als $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{s})$ vorliegt. Jedoch sind die Kenntnisse hier relativ gering. Bezüglich seines chemischen Verhaltens folgt es den vierwertigen Lanthaniden, insbesondere Ce(IV). Als vierwertiges Metallion zeigt Thorium eine hohe Tendenz zur Sorption an Partikel und Kolloide.

Polonium

Sieben Isotope des Poloniums sind Bestandteile der natürlichen Zerfallsreihen. Davon gehören fünf den beiden Uran-Zerfallsreihen an. Po-211 jedoch entsteht mit einem Verzweigungskoeffizienten <5% und wird daher im folgenden nicht berücksichtigt.

Tab. 10: Isotope des Poloniums

Isotop	Halbwertszeit	Zerfallsreihe	Strahlung
Po-218	3,05 min	4n+2	α-Strahler
Po-215	1,78 ms	4n+3	α-Strahler
Po-214	0,164 ms	4n+2	α-Strahler
Po-210	138,4 d	4n+2	α-Strahler

Alle Polonium-Isotope sind α-Strahler. Die Chemie des Poloniums ist relativ gut untersucht, da das langlebigste Isotop ^{210}Po durch (n,γ)-Reaktion aus ^{209}Bi im Kernreaktor in Gramm-Mengen hergestellt werden kann. Unter dem Gesichtspunkt der Immobilisierung jedoch ist

das Polonium wegen der sehr kurzen Halbwertszeiten und den daraus resultierenden geringen Konzentrationen eher unergiebig.

Blei

Alle noch existierenden radioaktiven Zerfallsreihen enden auf stabilen Isotopen des Elements Blei. Die Chemie des Bleis unter Umweltbedingungen ist gut bekannt. Die relevanten Oxidationsstufen des Bleis in wässriger Lösung sind +2 und +4. Blei bildet schwerlösliche Verbindungen mit Sulfid und Carbonat im zweiwertigen Zustand. Die Mengen an Blei, die als Folge des Zerfalls von Uran aus Bergbaualtlasten im Erzgebirge in natürliche Systeme eingetragen werden, sind jedoch sehr gering. Eine Strategie, die auf die Abtrennung des Endprodukts der Zerfallsreihe abstellt, ist wenig sinnvoll.

Blei steht in der 4. Hauptgruppe des Periodensystems, hat die Ordnungszahl 82 und eine Atommasse von 207,2, eine Dichte von 11,34 g/cm³, einen Schmelzpunkt von 327,5 °C und einen Siedepunkt von 1744 °C. Es tritt in den Wertigkeiten +2 und +4 auf, wobei die Pb(II)-Salze am häufigsten und beständigsten sind. In bleiorganischen Verbindungen tritt Blei jedoch im allgemeinen 4-wertig auf. Blei ist ein recht edles Metall; es steht in der Spannungsreihe in der Nachbarschaft von Zinn und Nickel. Blei kommt in Form von vier stabilen Isotopen vor. Diese Isotope sind mit Ausnahme des ²⁰⁴Pb die Endprodukte der Zerfallsreihen von ²³⁵Uran (²⁰⁷Pb), ²³⁸Uran (²⁰⁶Pb) und ²³²Thorium (²⁰⁸Pb).

Tab.12 : Stabile Bleisotope und ihre mittlere Häufigkeit

Isotop	%
²⁰⁴ Pb	1,48
²⁰⁶ Pb	23,6 %
²⁰⁷ Pb	22,6 %
²⁰⁸ Pb	52,3 %

Viele der radioaktiven Isotope von ¹⁹⁴Pb bis ²¹⁴Pb mit Halbwertszeiten zwischen 4 ms und 3*10⁷ Jahren werden künstlich hergestellt. Das geogene radioaktive Tochternuklid ²¹⁰Pb mit der Halbwertszeit 21,8 a wird als Datierungsmittel für Wasser- und Sedimentsysteme verwendet. Aus den Verhältnissen von ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb und ²⁰⁸Pb untereinander kann das Alter eines Minerals bestimmt werden. Das Nuklid ²⁰⁴Pb wird als quasi stabiles Isotop geführt, ist aber dennoch ein radioaktives Element mit einer Halbwertszeit von 1,4*10¹⁷ Jahren.

Blei tritt sowohl als erzbildendes Element als auch als Substitut für z.B. Calcium in Silikaten und Phosphaten auf. Als erzbildendes Element ist Blei fast stets mit Zink in wechselnden Anteilen vergesellschaftet. 26% der wirtschaftlich verwertbaren Bleivorkommen liegen in massiven Sulfiderzkörpern und schichtgebunden in Carbonatgesteinen der präkambrischen und phanerozoischen Geosynklinalbereiche, 38% der Bleivorkommen in metasomatischen Lagerstätten und hydrothermalen Erzgängen der phanerozoischen Orogene und 36% der Vorkommen in Carbonat- und Sandsteinserien auf alten Schilden und in Plattformdecken vor.

Bleiglanz (PbS) ist das wichtigste erzbildende Primärmineral. Es enthält bis zu 86 % Blei. Als Nebenbestandteil tritt fast immer Silber auf, häufig auch Antimon und Wismut. Seltener ist Arsen beigemischt. Die Ausfällung des Bleiglanzes (Galenit) erfolgt hydrothermal in den peripheren Bereichen von Magmatiten. Untergeordnet enthalten diese Sulfiderze auch die Bleiminerale Jamesonit ($\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$), Boulangerit ($\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{14}$) und Bournonit (PbCuSbS_3), die jedoch selten erzbildend auftreten. Neben dem im Bereich von hydrothermalen Lagerstätten primär gebildeten Bleiglanz tritt dieses Sulfid auch als Sekundärmineral erzbildend auf. Zwei weitere erzbildende Bleiminerale sind Cerussit (PbCO_3) und Anglesit (PbSO_4), die bei Zutritt von Sauerstoff aus primären Bleisulfiden gebildet werden können. Die Verhältnisse der stabilen Bleisotope ^{206}Pb , ^{207}Pb und ^{208}Pb , die aus ^{238}U , ^{235}U und ^{232}Th entstehen, können als Nachweis für die Herkunft eines Bleierztes und somit als Indikator für Bleibelastungen von Stäuben, Böden, Biotika und Wasser verwendet werden. Der Bleigehalt der Luft in abgelegenen Gebieten beträgt 0,001 bis 0,003 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, während in dichter besiedelten Bereichen je nach Umfeld (Grossstadt, Vorort etc.) und Zeitpunkt Werte im Bereich zwischen 0,2 und 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ gemessen wurden.

Sowohl metallisches Blei als auch seine Verbindungen sind giftig. Die Aufnahme durch den tierischen und menschlichen Körper kann oral, durch Inhalation oder Hautresorption erfolgen. Akute Bleivergiftungen durch metallisches Blei und seine Verbindungen sind wegen der geringen Resorption relativ selten und nur bei Aufnahme sehr hoher Dosen zu erwarten. Häufiger und gefährlicher sind chronische Bleivergiftungen durch die fortgesetzte Aufnahme von Blei in kleinen Mengen. Dabei wird das Blei vor allem in den Knochen abgelagert, wo es Calcium ersetzen kann, sowie in den Zähnen und in den Haaren. Die sog. „Bleikrankheit“ äussert sich in Müdigkeit, Appetitlosigkeit, Kopfschmerzen, schmerzhaften Koliken, Blässe, Anämie, Muskelschwäche und ggf. im sog. „Bleisaum“ am Zahnfleischrand. Organische Bleiverbindungen wirken ebenfalls toxisch und zum Teil kanzerogen.

Blei ist aufgrund der heutigen Erkenntnisse nicht als essentielles Spurenelement zu bezeichnen. Seine toxische Wirkung ist im wesentlichen auf die Reaktion der Blei-Ionen mit freien Sulfhydryl-Gruppen von Enzymen und anderen Proteinen und deren Inaktivierung sowie auf Wechselwirkungen mit anderen Metall-Ionen, vor allem Calcium, zurückzuführen. Erhöhte Bleigehalte in Pflanzen können aus der Aufbringung von schwermetallhaltigen Klärschlämmen als Dünger sowie aus dem Niederschlag bleihaltiger Stäube in der Umgebung von bleiemittierenden Einrichtungen bzw. Bereichen mit hoher Verkehrsbelastung stammen.

Die Aufnahme von Blei durch Tiere und Menschen erfolgt über die Atemluft sowie über die Nahrung und Trinkwasser. Sie wird mit 0,06 bis 0,5 mg pro Tag angegeben. In Grossstädten wird die wöchentliche Bleizufuhr eines Erwachsenen auf 1,14 mg (Männer) bzw. 0,835 mg (Frauen) geschätzt, wobei rund 90 % der Gesamtmenge über Lebensmittel und Getränke aufgenommen werden. Eine toxische Wirkung kann ab einer Dosis von 1 mg auftreten; die letale Dosis beträgt 10 g. Kinder nehmen auf Grund ihrer grösseren Stoffwechselaktivität, bezogen auf kg Körpergewicht, bis zum 4fachen der Bleimenge auf, die von Erwachsenen absorbiert

wird. Die WHO (1984) gibt zur Erhöhung des Blutbleispiegels über das Trinkwasser folgende Werte an: Erwachsene 2,5 µg/100 ml Blut und Kinder bzw. Schwangere 4-5 µg/100 ml Blut bei einer Bleibelastung des Trinkwassers von 100 µg/l. Durch gesetzliche Massnahmen ist man bemüht, einen weiteren Anstieg des Bleigehaltes in der Biosphäre zu verhindern. In der BRD war von 1976 bis 1985 bereits eine tendenzielle Abnahme der Pb-Belastung der Bevölkerung zu beobachten.

Das Vermögen der Pflanzen, Bleiverbindungen aus dem Boden aufzunehmen, hängt von Faktoren wie Austauschkapazität, Basensättigung, Art und Menge organischer Liganden, Kalkgehalt, pH-Wert u.a. ab. Aus sauren Böden (pH<5) können Pflanzen auf Grund der wesentlich höheren Löslichkeit der Bleisalze als in alkalischem und neutralem Milieu mehr Blei aufnehmen. Der Eintrag von Blei in den Boden erfolgt sowohl über trockene als auch nasse Depositionen, die Ausbringung von Klärschlämmen und punktuell im Bereich industriellen Umgangs mit Blei. In Abhängigkeit von den örtlichen Gegebenheiten (Verkehrsmenge, industrielle Aktivitäten, klimatische Bedingungen) können die Bleikonzentrationen in Oberflächenwasser zwischen 10 und einigen 1000 µg/l betragen. Es wird geschätzt, dass sich der ursprüngliche Gehalt von Oberflächengewässern von ca. 0,5 µg/l durch anthropogene Aktivitäten auf im Mittel 5 µg/l erhöht hat. Grundwässer weisen auf Grund der geringen Mobilität des Bleis meist geringe Konzentrationen auf. Für deutsche Grundwässer ergibt sich ein Mittelwert von 1,9 µg/l und ein Maximalwert von 9 µg/l. Höhere Werte können im Bereich von Erzlagerstätten auftreten, insbesondere wenn die Grundwässer verhältnismässig niedrige pH-Werte aufweisen. Deutlich erhöhte Bleigehalte bis in den mg/l-Bereich können im Umfeld von Bergwerken, Halden sowie Blei- und Buntmetallhütten im Grundwasser festgestellt werden.

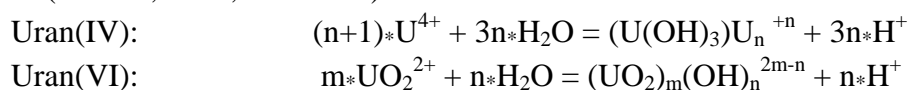
Die wichtigsten Formen, in denen Blei in wässriger Phase auftritt, sind das freie Pb^{2+} -Kation und Hydroxokomplexe, untergeordnet auch Sulfat- und Carbonatkomplexe. Das Pb^{4+} -Ion spielt nur bei sehr hohen pH-Werten bzw. sehr hohen Redoxpotentialen eine Rolle und führt dann zur Bildung von Pb^{4+} -Oxiden (Pb_3O_4 bzw. PbO_2). Solche Bedingungen treten in natürlichen aquatischen Systemen aber nur selten auf.

4.3 Migrationsverhalten von Uran- und Arsenverbindungen im wässrigen Medium

4.3.1 Wasserlöslichkeiten, Redox-Verhalten und Lösungs-/Fällungsgleichgewichte

Löslichkeitsverhalten von Uran

Von U(IV) und U(VI) ist durch Hydrolyse und/oder Komplexbildung mit anorganischen Liganden wie OH^- , Sulfat, Nitrat, Chlorid und Carbonat die Bildung einer Vielzahl von Verbindungen möglich, die je nach pH-Wert und Redoxpotential im Wasser stabil und migrationsfähig sind (Gmelin, 1984, S. 93-178).



Die anorganischen Ligandenkomplexe können nach der Art der Uran-Laugung aus seinem Erz unter sauren bzw. alkalischen Bedingungen eingeteilt werden. Sulfat- und Nitratkomplexe sind dabei den Bildungsbedingungen im sauren Milieu zuzuordnen, die Carbonatkomplexe denen im basischen. U(IV) ist ausgesprochen schwerlöslich, so dass die wässrige Lösungschemie von U(VI) dominiert wird. Der extreme Kontrast in den Löslichkeiten der beiden Redoxstufen U(IV) und U(VI) bestimmt wesentlich, ob Uran unter gegebenen Bedingungen mobilisiert oder angereichert wird, oder aber immobilisiert bleibt. Mobilisiert wird Uran bevorzugt in seiner sechswertigen Oxidationsstufe, immobilisiert in seiner vierwertigen Oxidationsstufe. Bildung schwerlöslichen U(IV) durch Reduktion von mobilem U(VI) mittels organischer Substanzen wie Lignit führte zur Bildung der Uranlagerstätten des Colorado-Plateaus oder aber in den Sandsteinen von Königstein, während die variszischen und postvariszischen Vererzungen in Thüringen und im Erzgebirge als Gangvererzungen in metamorphem Gestein zu verstehen sind.

Als weitere U(VI)-Komplexe sind polynukleare Formen sowie gemischte UO_2 -Hydroxy-Carbonat-Spezies bekannt, die ebenfalls gut migrationsfähig sind (s. a. *Meinrath* u. a., 1998). As(V)-Säure kann mit Uranylsalzen zu wenig löslichen Niederschlägen reagieren, z. B. dem $\text{UO}_2\text{HAS}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$ (*Gmelin*, 1952, S. 350). An organischen Komplexen sind u. a. solche mit Milch-, Wein- und Zitronensäure bekannt. Die Reihung der Uran-Zentralatomspezies hinsichtlich ihrer Komplexierungsstärke gegenüber organischen Substanzen lautet in der Regel: $\text{U}^{4+} > \text{UO}_2^{2+} > \text{U}^{3+} > \text{UO}_2^+$. Abweichungen auf Grund konkret vorliegender pH-, Redox- und Ligandenkonzentrationsverhältnisse sind nicht ausgeschlossen.

Komplexbildungsbedingungen

Die Bildung von Komplexen mit chelatbildenden Agenzien wie Acetylaceton, 8-OH-Chinolin, NTA und EDTA gehört seit längerem zum Stand des Wissens. Dabei ist zu beachten, dass die Komplexbildungskonstanten K_B für Uran(VI) z. B. mit EDTA um mehrere Zehnerpotenzen geringer sind als die für andere im sauren gelöste Übergangsmetalle wie Fe(III): $\text{p}K_B = 24,1$, Mg(II): $\text{p}K_B = 8,7$, Ca(II): $\text{p}K_B = 10,7$, Cu(II): $\text{p}K_B = 18,8$ oder Ni(II): $\text{p}K_B = 18,6$ (*Müller*, 1971). Die möglichen Anwendungen für Uran sind daher meist nur von analytischem Interesse. Allein schon aus Kostengründen spielen sie bei Sanierungskonzepten für Uranbergbaufolgelandschaften keine Rolle.

Auch die Wechselwirkungen zwischen Radionukliden und Huminstoffen (Huminsäuren und Fulvinsäuren) sowie Polysacchariden (Stärke, Chitin, Pektin, Lignin) sind in den letzten zehn Jahren sowohl in Naturräumen als auch im Labormassstab (Säulen- und Testfilterversuche) ausführlich untersucht worden. Stellvertretend soll hier auf die Arbeiten von *Miekeley* u. *Küchler*, *Andersson*, *Nakashima*, *Moulin* u. *Ouzounian*, *Marley* u. a., *Newman* u. a., *Ramsey*, *Bulman* u. a. sowie *Zeh* verwiesen werden. Auf die aus diesen Wechselwirkungen möglichen und direkt nachgewiesenen Effekte hinsichtlich Löslichkeit/Fällung bzw. Mobilisierung/Immobilisierung von Radionukliden in der aquatischen Umwelt wird noch ausführlich eingegangen.

Tab. 13: Existenz und prinzipielle Löslichkeit (Mobilität) von U-, Th-, Ra- und As-Spezies in Wässern

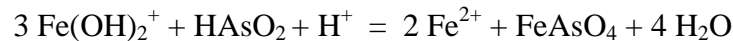
<i>Element</i>	<i>Hauptwertigkeiten</i>	<i>pH-Bereich</i>	<i>gut löslich</i>	<i>schlecht löslich</i>
Uran	4	sauer bis neutral	Sauerstoffhaltige Salze	Phosphat, Oxalat, Iodat
	4	alkalisch	nicht bekannt	hydratisierte Oxide
Uran	6	sauer bis neutral	Uranylsalze mit Nitrat, Sulfat, Acetat, Perchlorat	Uranylsalze mit Phosphat, Vanadat
	6	alkalisch	Mono- Hepta-Uranate	
			Peroxo-Uranate	Diuranat
	6	Komplexbildung	UO ₂ ²⁺ -CO ₃ ²⁻ -Kompl.(im Basischen stabil)	
			Di- u. Tricarbonat	Monocarbonat
	6	Komplexbildung	UO ₂ ²⁺ -SO ₄ ²⁻ -Kompl. (im Sauren stabil)	
				UO ₂ SO ₄ (aq.)
Thorium	4	sauer	ThO ₂ ; Th(OH) ₄ Nitrat, Sulfat	Oxalat, Phosphat
	4	alkalisch	Hydroxid, Carbonat, Oxalat	
Radium	2	sauer bis neutral alkalisch	Carbonat, Halogenide RaO, Ra(OH) ₂	Sulfat, Nitrat, Sulfid
Arsen	3	sauer bis neutral		As ₂ O ₃ , As ₂ S ₃
			Alkaliarsenite Erdalkaliarsenite Schwermetall- arsenite	
Arsen	5	sauer bis neutral		As ₂ O ₅ , As ₂ S ₅
				arsenige Säure
	5	alkalisch	As ₂ S ₃ , As ₂ S ₅ , Arsenate	

Wie Tabelle 13 zeigt, sind von den Uran(IV)- und Uran(VI)-Salzen die Phosphate, Oxalate und Iodate wenig wasserlöslich. U(IV)-Verbindungen sind generell weniger wasserlöslich als die des U(VI). Die Sulfat- und Carbonatkomplexe des Uranyl-Kations sind wiederum extrem gut wasserlöslich. So lösen sich beispielsweise 189 g UO₂SO₄ x 3H₂O bei 291 K in 100 ml H₂O.

Publikationen über ausführliche Untersuchungen zur Hydrolyse und Löslichkeit/ Fällung von Uran(VI)-Spezies liegen von *Meinrath, Schweinberger u. Merkel* (1996), *Meinrath u. Kimura* (1993) sowie von *Kato u. a.* (1994) vor. Die Werte der freien Energien zur Bildung von UO₂CO₃ (s) und UO₃ x 2 H₂O (s) in Abhängigkeit vom gelösten CO₂ wurden berechnet. Auch ThSO₄ ist mit 7,5 g in 1 l Wasser bei 273 K noch recht gut löslich, Radium liegt als Chlorid oder Bromid noch höher (245-706 g/l Wasser). Gleiches trifft für sein Nitrat zu. Das Sulfat besitzt allerdings nur ein Löslichkeitsprodukt von etwa 10⁻¹⁰ (*Molinari und Snodgrass*, 1971, S. 31-32).

Löslichkeitsverhalten von Arsen

Von den Sauerstoffsäuren des Arsens lösen sich Arsen(V)-säure und deren Arsenat-Anionen sehr gut in Wasser (H_3AsO_4 mit 167 g/l bei 278 K und das Anhydrid As_2O_5 mit 6300 g/l). Auch die Alkalisalze der arsenigen Säure sind in der Regel gut wasserlöslich, dagegen die der Erdalkalimetalle nur schwer. Schwermetallarsenate sind wasserunlöslich. Zur technischen Fällung von Arsen aus wässriger Lösung durch $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ haben z. B. *Nenov* u. a. (1992) berichtet. Die bekannte Reaktion von As(III) mit Fe(III) kann auch massiven Einfluss auf das Sorptionsverhalten von gelösten Arsen-Spezies ausüben:



Im Gegensatz zu der Vielzahl an verifizierten thermodynamischen Daten, die für Lösungs-/Fällungsgleichgewichte von anorganischen Stoffen in Wasser ermittelt und publiziert worden sind (z. B. *Kolditz*, 1970, S. 418), wurden solche für reaktionskinetische Messungen der oben genannten Reaktionen nicht gefunden. Dies ist insofern erstaunlich, da das theoretische Fundament der Kinetik von Lösungs- und Fällungsreaktionen seit einigen Jahrzehnten zur Anwendung bereitsteht. Für die Kinetik der Phasenbildung kann das modifizierte Potenzgesetz Anwendung finden:

$$N(t) = (k \cdot K^m / m + 1) \cdot t^{m+1}$$

(hier ohne Berücksichtigung der Diffusion in der Reaktionsstartphase).

Für die Kinetik der Auflösungsprozesse von Feststoffen in Flüssigkeiten kann das erste Fick'sche Gesetz in der Ableitung nach W. NERNST in der nachfolgend genannten Form genutzt werden:

$$dc/dt = (c_s - c) \cdot D \cdot S / v \cdot s$$

wobei für die Geschwindigkeitskonstante näherungsweise gilt: $k = D/v \cdot s$.

Für den Fall, dass die Geschwindigkeit eines Auflösungsprozesses von der Zeit und dem Ort abhängig ist, muss i. d. R. das zweite Fick'sche Gesetz als Rechenansatz genutzt werden. Oft ist es auf Grund der Randbedingungen möglich, die allgemeine Transportgleichung zu verwenden, wenn der Diffusionsschritt geschwindigkeitsbestimmend ist. Der Auflösungsprozess kann durch Solvation, Protolyse oder auch Redoxreaktionen am Gittersystem des Feststoffs induziert und fortgeführt werden. Weitere Informationen diesbezüglich können den Fachbüchern von *Schwetlick* (1971) und *Brdicka* (1973, S. 821-822) entnommen werden.

Mitfällung von Radionukliden und Arsen

Zum Abschluss dieses Kapitels wird auf den Prozess der Mitfällung von Schadstoff-Ionen in Ionengittern von Fremdverbindungen bzw. in/an Flockungsspezies/Kolloiden eingegangen, da diese Prozesse sowohl in der Trinkwasser- als auch Abwasseraufbereitung seit einiger Zeit genutzt werden. Für den ersten Fall sollen Gruppen an chemischen Verbindungen betrachtet

werden, die Kristalle desselben Typs ausbilden können. Diese besitzen die Fähigkeit, aus gesättigten Lösungen oder Schmelzen gemeinsam zu kristallisieren. Dabei entstehen dann Mischkristalle, in denen die Einzelstoffe in jedem beliebigen Verhältnis zueinander vorliegen können. Diese Erscheinung wurde erstmals von *Mitscherlich* als Isomorphie bezeichnet. Beispiele dafür sind die Alaune, Vitriole (Kupfer- und Mangansulfat, Eisen- und Kobaltsulfat) oder das $\text{NaZn}(\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, ein typisches Doppelsalz.

Sind Mischkristalle zweier Verbindungen nur innerhalb bestimmter Grenzen ihrer molaren Zusammensetzung stabil, wobei die Überschusskomponente der anderen ihr Kristallgitter aufzwingt, so spricht man von Isodimorphie. Makroskopisch bedeutet dies nichts anderes als die Ausbildung von Substitutions- oder Einlagerungsmischkristallen ($\text{BaSO}_4\text{-KMnO}_4$). Die "Mitfällung" von Fremdionen bei der Abscheidung kristalliner oder amorpher Stoffe aus der Lösung heraus kann ebenfalls als chemische Basismethode bei der Altlastensanierung genutzt werden. Dieser Prozess kann grundsätzlich auf mehrere Ursachen zurückgeführt werden wie die Adsorption, Okklusion, Ausbildung von Einschlussverbindungen, Nachfällung oder auch die Flockung mit Kolloiden. Entscheidenden Einfluss dabei hat stets der pH-Wert der Lösung (optimierte Durchführung der Fällung mit oder ohne pH-Wertänderung). Weitere Ausführungen zur Mitfällung von Radionukliden durch die Bildung isomorpher Mischkristalle oder von Radiokolloiden sind bei *Majer* (S. 484-490, 518-522) zu finden. Für Radium ist dessen Mitfällung mit BaSO_4 bereits ausführlich untersucht worden (*Benes u. Majer, 1980; Sebesta u. a., 1980*), ebenso die als $\text{Ca}_x\text{Ra}_{1-x}\text{CO}_3$ (*Molinari u. Snodgrass, S. 46*).

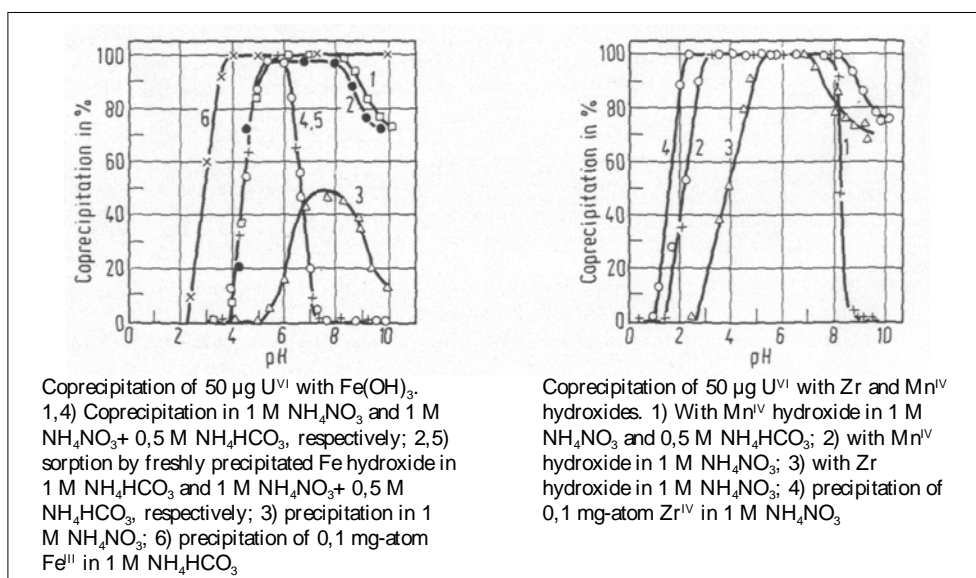


Abb. 3: Mitfällung von Uran(VI) an Fe-, Mn- und Zr-Hydroxiden

(aus: Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Vol. D1: Die Verbindungen des Urans. Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo: Springer, 1984, S. 325)

Auch zur Mitfällung von Verbindungen des Urans an $\text{Fe}(\text{OH})_3$ liegen bereits Publikationen vor (*Schaarschmidt u. Vogel, 1991*). Diese wurde in einem Fall durch Zugabe von Kalk als Flockungsmittel in eisenhaltige Grubenwässer realisiert, wobei hohe Urangehalte im Fällungsprodukt zu verzeichnen waren. Im anderen Fall kamen Braunkohlenfilteraschen zum

Einsatz. Dabei zeigte sich, dass der Uran-Eliminierungsgrad aus dem Grubenwasser direkt vom CaO-Gehalt der Filterasche abhängt. Zur hydrogeologischen Modellierung mit Zielrichtung der Uran-Fällung als UO_2 aus Uranhaldenablaufwässern in Gegenwart von Fe-Hydroxid-Komplexen bzw. dem Redoxpaar Fe(0)-Fe(II) anstelle von Pyrit-Zugabe liegen ebenfalls Ergebnisse vor (Abraham, 1997). Dabei wurde auf die hohe Sorptionsneigung von U(VI)-Spezies gegenüber $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bzw. $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$ verwiesen. Bei $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Konzentrationen von $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l wurde es möglich, Urankonzentrationen von bis zu 10^{-5} mol/l aus der wässrigen Phase vollständig zu eliminieren. Im *Gmelin* (1984, S. 314-324) werden folgende chemischen Substanzen als brauchbare Mitfällagzien für Uran-Verbindungen genannt:

Uran (IV): BaSO_4 , LaF_3

Uran (VI): BaCl_2 , Na_2CO_3 , $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$, FePO_4 ·, ZrP_2O_4 , Carbonat- und Sulfatkomplexe der Lanthanide, ZrSiO_4 (Burakov, 1993),
Aluminiummorthosphat (Novikov u. Kovarevskij, 1979)

Probennahmen an sauren Grubenwässern zeigten, dass selbst in extrem sauren Grubenwässern ($\text{pH} = 2,5$) eine Membranfiltration notwendig ist. Es traten signifikante Unterschiede zwischen unfiltrierten und mit $0,45 \mu\text{m}$ Porenweite filtrierten Proben auf. Die unfiltrierten Proben enthielten ca. 20 % mehr Uran als die filtrierten Proben. Eigene Filtrationsstudien haben ebenfalls gezeigt, dass ca. 10 bis 20 % des Urans in Gruben- und Grundwässern aus Bergbauregionen des Erzgebirges an Kolloide gebunden sind, die grösser als $0,45 \mu\text{m}$ sind. Aus dem deutlichen Ungleichgewicht zwischen der Uran- und der Radium-Aktivität wird die hohe Mobilität des Urans gegenüber Thorium und Radium deutlich. Die Gehalte an ^{210}Po und ^{210}Pb sind vor allem von den Diffusionsbedingungen für das Radon abhängig. ^{231}Pa und ^{227}Ac sind relevante Töchternuclide der ^{235}U -Zerfallsreihe.

Redoxverhalten von Arsen

Das Verhalten des Arsens in der aquatischen Umwelt ist stark abhängig vom pH-Wert, den Redoxverhältnissen und der Bioalkylierung. Letztere findet sowohl im maritimen Bereich als auch in Süßwässern sowie in höheren Organismen gleichermassen statt, wobei immer höher alkylierte Verbindungen entstehen können, die dann zum Teil unter Normalbedingungen gasförmig sind. In der aquatischen Umwelt ist das Auftretens von Arsenverbindungen sehr gut untersucht. Für Flüsse und Seen wird in mehreren Literaturstellen übereinstimmend eine geogene Hintergrundbelastung von 0,15 bis $0,45 \mu\text{g/l}$ genannt. Im Grundwasser werden häufig Konzentrationen im Bereich von 0,5 bis $5 \mu\text{g/l}$ gefunden, unter besonderen geologischen Bedingungen auch Werte bis zu 1 mg/l. Abgesehen von diesen Sonderfällen wird in Abhängigkeit vom Aquifermaterial ab Konzentrationen von $0,7 \mu\text{g/l}$ bis $9 \mu\text{g/l}$ vom Beginn einer anthropogenen Beeinflussung gesprochen. Allerdings weisen sehr viele Grundwässer in Mitteleuropa Konzentrationen von $< 1 \text{ ng/l}$ auf.

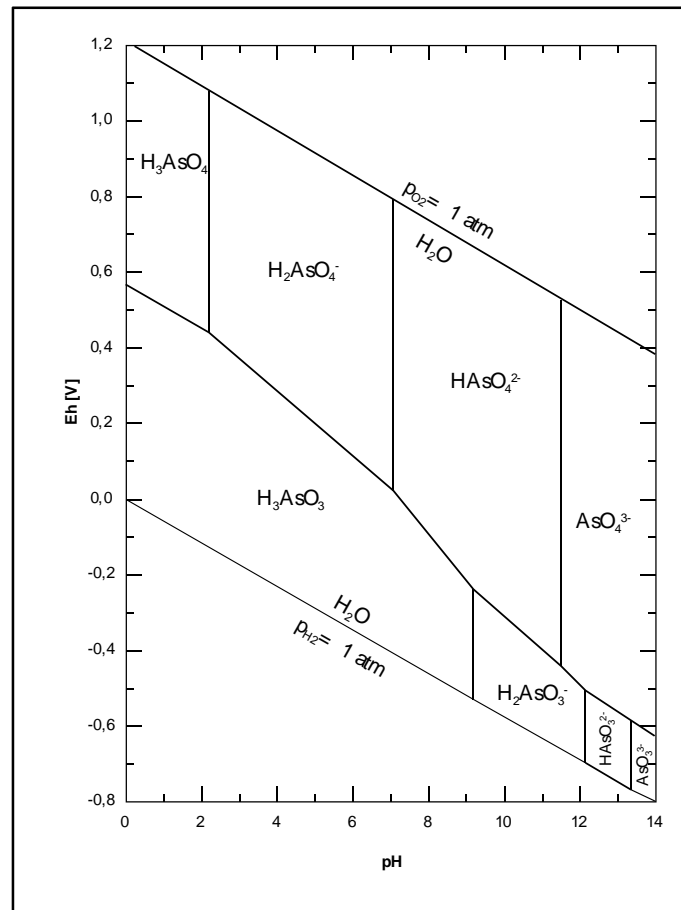


Abb.4: Eh-pH Diagramm für Arsen-Spezies unter Standardbedingungen (aus: Welch und Hughes, 1988)

Nach Untersuchungen der US-amerikanischen Umweltbehörde (EPA) aus den achtziger Jahren wurde davon ausgegangen, dass Arsen im Grundwasser überwiegend in der Oxidationsstufe +5 vorliegt. Diese Annahme musste in den neunziger Jahren zumindest teilweise revidiert werden, da z. B. nachgewiesen werden konnte, dass sich in Seen der Redoxzustand des Arsens mit der Abfolge der Jahreszeiten verändert. Arsenwerte von bis zu 16 µg/l in gelöster und 6 µg/l in partikulär gebundener Form wurden bereits in der Saale gemessen. Saure Grubenwässer aus Bereichen des Erzbergbaus können Arsenkonzentrationen von mehreren mg/l aufweisen. Erhöhte Arsengehalte sind auch typisch für Thermalwässer sowie Deponiesicker- und -abstromwässer.

Zur Problematik des keuperbürtigen Arsens in Grundwassereinzugsgebieten von Nordbayern wurde im Zusammenhang mit der Verschärfung des Trinkwassergrenzwerts für Arsen ab 1996 auf < 10 µg/l bereits ausführlich berichtet (Heinrichs und Udluft, 1992). Über die aktuelle, äusserst dramatische Situation der Grundwasserbelastung mit Arsen in Konzentrationen > 50 µg/l - die WHO Guide Lines for Drinking Water empfehlen derzeit < 10 µg/l (WHO, 1996) - in ausgedehnten alluvialen Grundwasserleitern grosser Teile Westbengalens und Bangladeshs hat Jacobsen (1998) unlängst informiert.

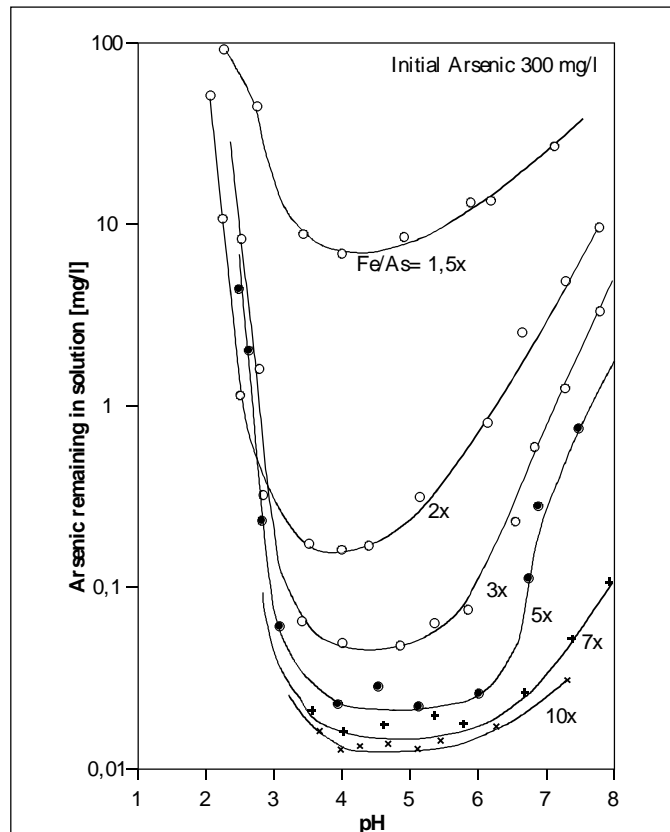


Abb. 5: Abhängigkeit der Löslichkeit ausgewählter Arsenverbindungen vom pH-Wert, Eisen-Arsen-Molverhältnis von 1,5:1 bis 10:1 (aus: *Robins, Huang, Nishimura und Khoe, 1988*)

Elementares Arsen kommt in zwei Modifikationen vor, einer grauen, metallischen Form und einer gelben nichtleitenden. Es geht bereits unter Normalbedingungen eine Vielzahl von Reaktionen ein, z. B. die direkte Halogenierung. Arsen bildet zwei Sauerstoffsäuren und drei Oxide. So wird es bei erhöhter Temperatur zu As_2O_3 oxidiert. Durch konz. Salpetersäure wird H_3AsO_4 (Arsensäure), durch konz. Schwefelsäure H_3AsO_3 (arsenige Säure) gebildet. Ausserdem bildet sich arsenige Säure durch Lösen von As_2O_3 in Wasser. Sie ist eine sehr schwache Säure und in freiem Zustand nicht beständig.

In Wasser kann sie sowohl als Säure ($K_S = 6 \cdot 10^{-10}$) als auch als Base ($K_B = 1 \cdot 10^{-14}$) dissoziieren. Dementsprechend bildet sie drei Reihen von Salzen: primäre $\text{Me(I)H}_2\text{AsO}_3$ und sekundäre Arsenite der Formel $\text{Me(I)}_2\text{HAsO}_3$ sowie die tertiären Arsenite $\text{Me(I)}_3\text{AsO}_3$. Dagegen ist Arsensäure eine mittelstarke dreiwertige Säure mit drei Dissoziationsstufen, wobei die Dissoziationskonstanten Werte von $K_1 = 5 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 4 \cdot 10^{-5}$ bis $K_3 = 6 \cdot 10^{-10}$ besitzen. As(V)-säure bildet drei Reihen von Salzen mit den Strukturen: primäre Arsenate $\text{Me(I)H}_2\text{AsO}_4$, sekundäre Arsenate $\text{Me(I)}_2\text{HAsO}_4$ und die tertiären Arsenate $\text{Me(I)}_3\text{AsO}_4$. In der geogen oder anthropogen beeinflussten aquatischen Umwelt bestimmen die Umgebungsbedingungen wie pH, Redoxpotential, Ionenstärke und Temperatur massgeblich die Existenz, Stabilität und das Verhalten der jeweiligen Arsenspezies (*Masscheleyn u. a., 1991; Gulens, Champ u. Jackson, 1979*). Davon hängen dann wieder die Randbedingungen der für die Wasseraufbereitung (Trinkwasser als auch Abwasser) relevanten Parameter wie deren Redoxpotential und Löslichkeit (Mobilität) bzw. Ausfällbarkeit ab (*Ujma, 1991*).

Übersichtsarbeiten zum Auftreten und Verhalten von Arsen und seinen Verbindungen in der Umwelt liegen von *Nriagu* (1994), *Voigt* (1996) sowie *Pantsar-Kallio* u. *Manninen* (1997) vor. Speziell zum Zyklus des Arsens in der aquatischen Umwelt haben *Ferguson* u. *Gavis* (1972), *Ferguson* u. *Anderson* (1974), *Holm* u. a. (1979) sowie *Pierce* (1981) berichtet. Auch Komplexverbindungen der Salze von Arsensäure wie die des $\text{Mg}^{2+}/\text{NH}_4^+$ oder $\text{Mo}^{2+}/\text{NH}_4^+$ sind bekannt und für Fragen der Mitfällung von Arsenspezies aus Wässern unter bestimmten Bedingungen von Interesse (s. Kapitel 4.1.3). Neben den Sauerstoff-Verbindungen vermag Arsen auch komplexe Schwefelverbindungen in Form von Trithioarseniten und Tetrathioarsenaten auszubilden. Hinsichtlich weiterführender Daten und Information sei auf einschlägige Lehrwerke verwiesen wie *Remy* (1965).

Im Zusammenhang mit der Arsen-Problematik darf nicht unerwähnt bleiben, dass Arsen im Gegensatz zum Uran, Thorium und Radium in der Lage ist, metallorganische Verbindungen in grossräumigem/höherkonzentrierten Umfang auszubilden, die völlig andere Eigenschaften besitzen als die anorganischen Arsen-Verbindungen. Diese resultieren nicht nur aus Rüstungsaltslasten der beiden Weltkriege in Europa, sondern können auch mikrobiologisch induziert sein (s. o. sowie *Braman* und *Foreback*, 1973; *Chau* und *Wong*, 1978). So kann beispielsweise das Auftreten von methylierten Arsenverbindungen mit erheblichen Konsequenzen für die Sanierung von arsenhaltigen Uranaltslasten verbunden sein (*Tanaka*, 1988; *Hiltbold*, 1975).

4.3.2 Adsorption sowie Ionenaustausch - Thermodynamik und Kinetik

Thermodynamische Aspekte

Von den derzeit genutzten Adsorptions- und Desorptionsmaterialien für die Aufbereitung von Wasser oder chemische Analytik sind für die Radionuklidverbindungen des U, Th, Ra und auch der gelösten Arsen-Verbindungen im Altslasten- und Umweltbereich folgende bedeutsam:

- Ionenaustauschreaktionen an Polymerphasen (organische Kat- bzw. Anionenaustauscher)
- Prozesse an anorganischen Matrices mit austauschfähigen Gruppen (Alumosilikate)
- Adsorption an mineralischen Festphasen (Granit, Gneis, Metall-Hydroxid-Oxide, Kaolin)
- Adsorption an Kolloiden (Flockungs-Spezies), Übergangsmetallhaltigen Gelen oder kolloidal-strukturierten Huminstoffen
- Wechselwirkungen mit porösen Materialien (Aktivkohle, Knochen- und Schalenmehl).

Die mathematische Abbildung der thermodynamischen Prozesse bei Adsorptionsvorgängen kann prinzipiell durch drei Basisisothermen erfolgen. Die konkrete Auswahl richtet sich in der Regel nach den Randbedingungen der zu betrachtenden Reaktion oder wird auf der Grundlage der Ergebnisse von praktischen Messungen vorgenommen.

Adsorptionsisotherme nach LANGMUIR :	$q = q_0 * c / (k + c)$	gültig für monomolekulare Bedeckung der Oberfläche
Adsorptionsisotherme nach HENRY :	$q = k * c$	direkte Proportionalität zwischen dem Beladungsgrad des Adsorbens und der Substanzkonzentration in der Lösung
Adsorptionsisotherme nach FREUNDLICH :	$q = k * c^{1/n} = (c_0 - c) * V / m$	Beschreibung des Startverlaufs der Adsorption mit guter Präzision bei exponentiellem Zusammenhang zwischen q und c

Bezeichnungen: k: Adsorptionskoeffizient; q: Beladungsstärke des Adsorbens (in mg/g)
c: Konzentration der zu adsorbierenden Substanz in Lösung (in mg/L)
n: Potenzfaktor der FREUNDLICH-Isotherme ($0 < n < 1$)
m: Menge des Adsorptionsmittels (in g), Volumen der Lösung (in L)

Für die Adsorption aus wässrigen Lösungen hat die FREUNDLICH-Isotherme die grösste Bedeutung (*Heese und Worch, 1997*). Bei dem für Natur- und Abwässer normalen Fall des Vorliegens von Gemischsystemen können die Gleichgewichtsdaten für die Adsorption aus den Einzelisothermen mit Hilfe der Ideal-Adsorbed-Solution-Theorie (IAS) berechnet werden (*Worch, 1991; Heese u. a., 1995*).

Adsorption und Desorption

Für die Absenkung der Konzentration radioaktiver Elemente und deren Verbindungen als auch des Arsens wurden schon frühzeitig die Einflüsse von Gestein, Mineralien und auch Sediment geprüft. Die gezielte Ausnutzung von Adsorptions-/Desorptionswechselwirkungen ist natürlich eine der einfachsten Methoden für ein mögliches in-situ-Sanierungsverfahren im Uranbergbau mit seinen mobilen Grubenwässern und oberirdischen Altlastenreservoirs. Dabei ging es u. a. darum, inwieweit gelöste Radionuklidverbindungen an der umströmten Festphase sowohl unter Tage als auch der der Haldenkörper und Absetzbecken adsorbiert bzw. aus diesen unter bestimmten Randbedingungen (pH, Eh, Lf) eluiert werden können.

Unter der Vielzahl von experimentellen Arbeiten sind die in Zusammenhang mit der Adsorptionswirkung von Fe(III)-oxihydraten bzw. -hydroxyoxiden hervorzuheben. Dies zeigt sich besonders an der Anzahl und den Mechanismen von Immobilisierungseffekten für Radionuklide. Diese reichen von der einfachen Adsorption an Fe(III)-Kolloide (Flockungs-Spezies) über Einschluss- und Mitfällungsprozesse, auch in Kombination mit synthetischen Gelen, bis zu mikrobiologisch gesteuerten Reaktionen (für Arsen s.a. *Wilkie u. Hering, 1996*). So wurde versucht, durch gezielte Fällung ionischer Wasserinhaltsstoffe wie Fe- und Mn-Ionen unter Nutzung von Adsorptionsprozessen spezielle Radionuklid-Ionen zu fixieren.

In *Gmelin* (1984, S. 324-331) werden beispielsweise die Hydroxide von Eisen, Magnesium und Aluminium als Agenzien für die Mitfällung von Uran und Thorium aus wässriger Lösung durch Adsorptionsprozesse genannt. Als Ursache für diesen Effekt wird die Ausbildung von H-Brücken des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ z. B. zu relevanten Mehrkern- UO_2^{2+} -hydratokomplexen angegeben. Im optimalen pH-Bereich für $\text{Fe}(\text{OH})_3$ von 4,8 bis 6,0, für $\text{Al}(\text{OH})_3$ von 5,5 bis 7,0 und für $\text{Mg}(\text{OH})_2$ von 10 bis 12 sind Mitfällraten für UO_2^{2+} von bis zu 100 % erreichbar. Als konkretes Beispiel wurde die Mitfällung von 80 % an Uran(VI) aus einer Lösung von 100 mg/l U(VI) und 200 mg/l Al(III) angeführt, nachdem die Urankonzentration bereits unter die Schwelle von 50 µg/l abgesunken war, was bis dahin einem Eliminierungsfaktor von 2000 entsprach. Ein anderes Beispiel ist die Adsorption von UO_2^{2+} an $\text{TiO}_2(\text{aq.})$, ausgebildet in Meerwasser bei einem pH-Wert von 8,0.

Die Palette der in Feldversuchen eingesetzten Materialien ist sehr breit gefächert und kann hier nur auszugsweise vorgestellt werden. Dies betrifft natürliche Gesteine und Mineralien wie Granit, Gneis und Basalt ebenso wie Kaolin, Hydroxylapatit (*Jeanjean* u. a., 1995), die Oxide, Sulfate und Hydroxy-Oxide des Eisens (*Dyck* und *Lieser*, 1981), Titanoxid sowie Mangandioxid und Gemische dieser mit Bentonit-Materialien.

Die erzielbaren Effekte und der Umfang der Radionuklidfixierung hängen ausserordentlich stark von den Umgebungsbedingungen ab (s. o.). Sie waren und sind daher Gegenstand intensiver Untersuchungen. In diesem Zusammenhang soll besonders auf Originalarbeiten von *Suksi* u. a. (1988), *Salter* (1982), *Baston* u. a. (1995), *Giaquinta* u. a. (1997), *Pakholkov* und *Zelenin* (1988), *Murthy* u. a. (1978), *Davidov* u. a. (1991), *Serne* u. *Relyea* (1982), *Matsunaga* u. *Sugai* (1984), *Torstenfelt* (1986), *Rejeb* u. *Vouille* (1993), *Gorgeon* (1994), *Mouton* u. *Ly-audet* (1985), *Gohlke* (1992), *McKinley* u. *West* (1982), *Salter* u. *Jacobs* (1982), *Behrens* u. a. (1982), *Olofsson* u. a. (1982), *Ziegenbalg* u. *Holldorf* (1998) sowie *Knappig* u. a. (in: *Merkel* u. *Helling*, 1998, S. 115-123) verwiesen werden, wobei dies nur eine Auswahl ist.

Eine Vielzahl davon beeinflusst simultan auch die Mobilität und Reaktivität von gelösten Arsenverbindungen in der Wasserphase (*Min* u. *Hering*, 1998; *Landa* u. a., 1991). Weiterhin berichtete *Smith* (1973) über die erhebliche Adsorption von As(III)-Säure an Fe(III)-oxyhydrat, während die an Aktivkohle nur sehr gering befunden wurde. Zur Sorption von Arsenverbindungen sei ebenfalls auf die Detailuntersuchungen von *Manning* und *Goldberg* (1996) sowie *Bowell* (1994) verwiesen. Dass derartige Wechselwirkungen nicht losgelöst vom Redoxpotential, der Aktivität und der Löslichkeit des Fe(III) betrachtet werden können, haben *Macalady* u. a. (1990) in einem Übersichtsbeitrag unter Einbeziehung eines Rechenmodells auf Basis von PHREEQE für anaerobe Bedingungen gezeigt.

Über die für eine effiziente Radionuklid-Fixierung bedeutsame Karbonat-Sorptionskapazität von Eisenhydroxid/ Eisenoxyhydroxid und Bodenmaterial haben *Reardon* u. a. (1986), *Russell* u. a. (1975) sowie *Ames* u. a. (1983) berichtet. Zur Adsorption von Radium an Festphasen zwecks Entfernung aus der wässrigen Matrix liegen zahlreiche Arbeiten vor, von denen stell-

vertretend die nachfolgenden genannt werden sollen: *Mansfeld* (1977), *Sebesta* (1980) und *Stoica* u. a. (in: *Merkel* u. *Helling*, 1998, Vol. I, S.331-338). Die Fixierung von gelösten Radionuklid-Verbindungen in Bitumen oder Zement (Mitfällung, Sorption, Einschlussverbindungen, in-situ-Fixierungsreaktionen) stellen ebenfalls effektive und kostengünstige Methoden zur Immobilisierung von radioaktiven Gefahrstoffen aus wässriger Matrix dar.

Ionenaustauschprozesse

Ionenaustauschprozesse lassen sich thermodynamisch in der Regel nach der Einstellung des Gleichgewichtszustands durch die freie Reaktionsenergie beschreiben. Dabei werden die Gleichgewichtskonstanten K_k und Verteilungskoeffizienten D der Ionen zwischen der Austauschphase und der wässrigen Lösung als Quotient (K_D -Wert) in der Praxis durch einfache Messung der jeweiligen Konzentration bestimmt. Theoretisch kann die Beziehung mit guter Näherung durch einen der LANGMUIR'schen Adsorptionsisotherme ähnlichen Ausdruck (*Kolditz*, 1970, S. 967-969) bzw. über das Gesetz von GULDBERG-WAAGE für das Verteilungsverhältnis von Ionen zwischen den beiden Phasen wiedergegeben werden.

Bei Realwässern müssen zudem die konkurrierenden Wechselwirkungen anderer ionischer Wasserinhaltsstoffe berücksichtigt werden, was in der Praxis durch Versuche mit Modellwässern in Säulen- oder Batchanlagen erfolgt. Technisch nutzbare Ionenaustauscher werden nach ihrer Struktur in solche mit organischer oder anorganischer Basismatrix eingeteilt, hinsichtlich ihrer Wirkung in kationen- bzw. anionenselektive Materialien. Das Gesamtvolumen des derzeit vorliegenden Datenmaterials ist sehr umfangreich. Für eine gute Übersicht zum Stand der Technik bis Mitte der achtziger Jahre kann *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie* (1982, 1983) empfohlen werden, wo auch die wichtigsten Originalarbeiten zitiert sind.

Die grosstechnische Entwicklung und Produktion wichtiger Grundtypen der auch heute noch eingesetzten **organisch-polymeren Kationenaustauscher** begann in Deutschland und den USA etwa zeitgleich in den dreissiger Jahren (z. B. IG Farben AG in Bitterfeld / Wolfen). Seit dieser Zeit wurden sie zunehmend zur Entfernung von dissoziierten organischen und anorganischen Schadstoffen aus wässrigen Matrices genutzt (für Arsenat s. *Kunin* und *Myers*, 1947). In Frankreich, Japan und der UdSSR begannen entsprechende Entwicklungen nach dem zweiten Weltkrieg (s. a. *Dorfner*, 1970). Aufgrund ihrer Eigenschaften wurden die Ionenaustauscher schon frühzeitig im Bereich der nuklearen Militärtechnik als auch für die Sanierung von Radionuklidaltlasten sowie bei der Dekontamination entsprechend belasteter Gruben- und Absetzbeckenwässer getestet und eingesetzt. Seither versucht man, sie immer besser für ihren Einsatzzweck, d. h. für die Entfernung von hydratisierten Radionuklidionen oder Komplexen dieser aus Wässern, zu modifizieren (*Korkisch*, 1969, *Carrado*, 1986; *Jacob*, 1988).

Die Grundlagen für den Einsatz von Kationenaustauschern auf dem Gebiet der Radionuklid-Chemie wurden zwischen 1942 und 1944 in den USA erarbeitet. Nach dem zweiten Weltkrieg konzentrierten sich die Untersuchungen zunächst auf Einsatzmöglichkeiten zur chemischen

Trennung von Uran und Thorium, zur Isolierung von einzelnen Isotopen des Urans sowie zur Rückgewinnung / Dekontaminierung von Uran aus Reaktorbrennelementen. Dafür wurden
(a) sulfonierte Phenol-Formaldehyd-Kondensate (Typ Amberlite, USA; Typ Wofatit, D)
(b) sulfonierte Polystyrene (Typ Dowex, USA; Typ Lewatit, Deutschland) eingesetzt.

Der Ionenaustausch selbst erfolgt an den Zentren der mit H_3O^+ -beladenen Sulfonatanionen der organischen Polymere sowohl an deren Oberfläche als auch im Inneren. Seit den achtziger Jahren stellen die sehr effektiven Kationenaustauscher mit chelatbildenden oder auch phosphorsäurehaltigen Strukturelementen neue Einsatzmaterialien der Wahl dar (K_D -Werte $> 10^5$). Es ist allgemein bekannt, dass die Affinität des Austauschs von ober-flächengebundenen H_3O^+ -Ionen gegen die in wässriger Phase vorliegenden Metallionen (Radionuklidionen) von deren Ladung und Grösse abhängig ist. Dabei ergibt sich prinzipiell die nachfolgend angegebene Reihung $\text{Me}^{4+} > \text{Me}^{3+} > \text{Me}^{2+} \sim \text{MeO}_2^{2+} > \text{Me}^+ \sim \text{MeO}_2^+$, wobei zu beachten ist, dass die Stabilität solch freier Ionen in wässriger Lösung bei sehr hoher Ladungszahl und geringem Ionenradius in freier Form stets gering sein wird. Diese sind dann zunehmend hydratisiert oder durch im Prozesswasser enthaltene Anionen wie Sulfat, Chlorid, Nitrat oder Karbonat komplexiert.

Organisch-polymere Anionenaustauscher wurden erstmals in den Jahren 1949/50 im Bereich der Radionuklidchemie getestet und später dort erfolgreich eingesetzt (Kunin, 1958). Ihr Einsatz trägt der Tatsache Rechnung, dass Uran in wässriger Lösung im Ergebnis saurer oder basischer Laugung häufig in Form seiner Uranyl-Anionenkomplexe wie Uranylchloride sowie -carbonate oder -sulfate auftritt (Gmelin, 1982, S. 32-88, 104-189, 268-301, 327-377). Die Basismaterialien von technisch stark genutzten Anionenaustauschern sind solche mit quaternären Ammonium- oder Pyridiniumgruppen (Permutit-Typ, USA), Phenolkondensate (Ionac-Typ, USA; Lewatit-M, Deutschland) und Polyaminkondensate (Anionit-Typ, UdSSR; Wofatit SB-Typ, Deutschland). Der Ionenaustausch selbst findet zwischen OH-Ionen, mit denen die funktionellen Zentren des Anionenaustauschers beladen sind, und den Radionuklid-Anionenkomplexen statt.

Tab. 14: Verteilungsverhältnisse bestimmter Metallionen an Kat- und Anionenaustauschern (Messwerte der Verteilungskoeffizienten K_D unter Gleichgewichtsbedingungen)

Kationenaustauscher DOWEX-50WX8, beladen mit 40%iger HCl (Strelow, 1960)
Konzentration der Austauscherlösung an HCl (mol/l)

Kation	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	4,0
UO_2^{2+}	5460	860	102	19,2	7,3	3,3
Th^{4+}	$> 10^5$	$> 10^5$	$> 10^5$	2049	239	67
Ra^{2+}	keine Werte angegeben					
As^{3+}	1,4	1,6	2,2	3,8	2,2	-
Fe^{3+}	9000	3400	225	35,0	5,2	2,0
Fe^{2+}	1820	370	66	20,0	4,1	1,8
Ag^+	156	83	35	18,0	7,9	4,0

Kationenaustauscher BIO-RAD AG-50WX8, beladen mit 40%iger H_2SO_4 (Strelow, 1965)

Konzentration der Austauscherlösung an H_2SO_4 (Normalität N)

Kation	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	4,0
UO_2^{2+}	596	118	29	9,8	3,2	1,8
Th^{4+}	$< 10^4$	3900	263	52	9,0	1,8
Ra^{2+}	keine Werte angegeben					
As^{3+}	$< 0,1$	$< 0,1$	$< 0,1$	$< 0,1$	$< 0,1$	$< 0,1$

Anionenaustauscher BIO-RAD-1X8 in schwefelsaurem Medium (Strelow u. Bothma, 1967)

Konzentration der Austauscherlösung an H_2SO_4 (Normalität N)

A-S-K ⁽¹⁾	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	4,0
U(VI)	521	248	91	26,6	9,3	2,9
Th(IV)	34,6	21,4	8,3	3,7	2,0	0,6
Ra(II)	keine Werte angegeben					
As(III)	n.n.	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5
As(V)	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

⁽¹⁾ A-S-K: Anionische Sulfato-Komplexe

Für Sicker- und Grundwässer muss in diesem Zusammenhang die konkurrierende Wirkung des Eisens beachtet werden. Während die im anaeroben Bereich dominierenden Fe(II)-Ionen nachweislich keine Anionen-Spezies ausbilden, sind von den im aeroben Bereich oder in Wässern mit Luftkontakt auftretenden Fe(III)-Ionen mehrere Anionenkomplexe der Struktur $(Fe(OH)(SO_4)_2)^{2-}$ und $(Fe(SO_4)_n)^{3-2n}$ relevant (Gmelin, 1982, S. 185). Neben der Strahlungs- und chemischen Langzeitstabilität bleibt der Einfluss der restlichen ionischen Wasserinhaltsstoffe auf die Effektivität des Austauschverfahrens eine limitierende Grösse, zumal wenn es um die Fixierung von Radionuklidionen oder Komplexen im Spurenbereich geht. Die Spezifität der Ionenaustauscher muss in diesen Fällen auch heute noch als nicht zufriedenstellend bewertet werden.

Über neuere Entwicklungen bei organische Kat- und Anionenaustauschern auf Polymerbasis für die Radionuklidchemie und -entsorgung wurde von der IAEA (1994) ein Übersichtartikel in Form eines technischen Reports mit zahlreichen Literaturziten herausgegeben. Als nach wie vor generelle Nachteile werden hier die mangelnde Stabilität der Polymeren gegenüber radioaktiver Strahlung sowie die noch unbefriedigende chemische Langzeitstabilität genannt, wobei anorganische Materialien hier Vorteile aufweisen (IAEA, 1994, S. 20-25).

Hochaktive **anorganische Kationenaustauscher** sind Zr-Phosphate, Silicagel, MnO_2 , Hydroxide des Eisens und Aluminiums, Ti-Phosphat, Aluminium-orthophosphat, Hexacyanoferrate sowie Tonminerale als Alkalialumosilikate (Zeolithe, technisch hergestellt als NaY-Typ). Speziell über die Zeolithe sind sehr viele und umfangreiche Publikationen vorgelegt worden, so dass eine gewisse Auswahl unumgänglich ist. Besonders wird in diesem Zusammenhang auf den Literaturbericht von Loewenschuss (1979) für den Zeitraum von 1967 bis 1977 verwiesen, wo speziell über den Austausch von Uran und Plutonium an anorganischen Ionenaustauschern recherchiert wurde.

Verbesserte Ergebnisse der Austauschkapazität unter Zuhilfenahme von Chelatbildnern wie EDTA haben *Maest* u. a. (1984) gezeigt, zur Fixierung von Cäsium und Strontium aus dem Kühlwasser der englischen Wiederaufbereitungsanlage Sellafield am natürlichen Zeolith Clinoptilolith mit einer geschätzten Standzeit von 30 Jahren (*Laske* und *Laube*, 1989). Zur Herkunft und den Wirkungsmechanismen natürlicher Zeolithe liegt eine Arbeit von *Kallo* (1992) vor. Weitere Artikel bzw. Patentschriften zu anorganischen Ionenaustauschern liegen von *Lakshmanan* u. *Itzkovitch* (1981), *Vochten* u. a. (1990), *Wassermann* (1996), *Obretenov* u. *Zhekova* (1972), *Sastry* u. a. (1977), *Al-Suhybani* (1989), *Mimura* u. *Akiba* (1990), *Chisholm-Brause* u. a. (1994), *Brown* u. a. (1982), *Atkins* u. a. (1995) sowie *Hancock* u. *Howell* (1981) vor. Nicht zuletzt wird auf die Vielzahl an aktuellen Tagungsbeiträgen zur Ionenaustauscher-Problematik auf der Fachkonferenz “Uranium Mining und Hydrogeology II, 1998“ (*Merkel* u. *Helling*, 1998) verwiesen.

Anorganische Anionenaustauscher oder Sorbenzien mit einer technischen Relevanz für Radionuklide sind in der Literatur (z. B. *Gmelin*, 1982; o. a.) bisher nicht beschrieben worden. Zusammenfassend ist festzustellen, dass trotz der effektiven Konzentrationsminderung bzw. Fixierung von Radionuklidionen bzw. -komplexen durch Adsorption oder Ionenaustausch aus der Wasserphase die Problematik der sicheren Entsorgung oder Verbringung der beladenen Festphasen unumgänglich bleibt. Es sei denn, es gelingt, diese Prozesse z.B. in-situ im Bergwerk oder in der Halde zu realisieren und die Mobilität der Festphasenbestandteile zurückzudrängen. Diese Problematik kann im technischen Massstab noch keinesfalls als gelöst angesehen werden. Es ist zu erwarten, dass bieten z. B. Rückstände aus der Braunkohleverstromung wie Flug- und Filteraschen perspektivisch eine sanierungstechnisch wie finanziell effiziente Lösung (*Diamadopoulos* u. a., 1993).

Einfluss von Huminstoffen auf die Radionuklidfixierung

Ein umfangreiches Feld an Forschungsarbeiten nimmt die Untersuchung des Einflusses von Huminstoffen auf die Eluierbarkeit und Mobilitätssteigerung von Radionuklid-Ionen oder Komplexen im Wasser ein. Dies betrifft die geogen und biogen determinierten Spezies an Huminstoffen ebenso wie die aus anthropogenen Quellen. Auf Grund der sehr komplexen Einflussnahme von Huminstoffen auf die Reaktivität und das Bindungsverhalten gelöster anorganischer und auch organischer Wasserinhaltsstoffe sind Untersuchungen gerade auf diesem Gebiet hinsichtlich des Umweltverhaltens von Radionukliden notwendig. Sie werden seit etwa 20 Jahren in vielen Uranförderstaaten und Betreiberländern von Kernkraftwerken massiv vorangetrieben. Dies spiegelt sich in einer Zunahme von Veröffentlichungen wider. So waren auf der internationalen Fachtagung “Uranium Mining and Hydrogeology II“, die 1998 in Freiberg/Sa. stattfand, 14 Beiträge mit dieser Problematik direkt oder indirekt befasst (s. *Merkel* u. *Helling*, 1998, Vol. I, S. 68-76, 95-103, 183, 192-193, 203-213, 214-215, 236-245, 266-276, 310-317, 339-340, 375-382, 391-392, 469-470, 480-489).

Bemerkenswert sind die Untersuchungen von *Abraham* u. a. zum Einfluss von Grubenholzbauprodukten auf die Redoxsituation in den Flutungswässern und auf das Sorptionsverhältnis

von Eisen und Uran (in: s. o., S. 183). Wie *Bulman* u. a. (1997) in einem Reviewbeitrag ausgeführt haben, nehmen die Huminstoffe den grössten Anteil an natürlichen organischen Substanzen in den Gewässern, im Boden und auf der Erdoberfläche ein. Für weiterführende Informationen soll in diesem Zusammenhang auf neuere Arbeiten von *Abbt-Braun* u. a. (1990), *Enfield* u. a. (1989), *Thurman* (1982) sowie das Fachbuch von *Ziechmann* (1980) verwiesen werden, wo u. a. auch spezifische Struktur-Eigenschafts-Beziehungen diskutiert werden.

Davis (1981), *Boggs* u. *Livermore* (1984), *Choppin* (1988, 1992), *Choppin* u. *Allard* (1985) sowie *Ephraim* (1991) haben neben anderen Autoren die grundlegenden Einflussgrößen der Huminstoffe auf die Elution, Komplexierung, Kolloidbildung, den Transport und die Ablagerung von Radionukliden in der aquatischen Umwelt als auch in Lebewesen untersucht und veröffentlicht, z. T. auch im Zusammenhang mit den Folgen der Förderung von Uran. Dabei zeigt es sich, dass die in der jeweiligen Wassermatrix vorliegenden Strukturen dieser amorphen, hydrophilen und polydispersen (refraktären) Huminstoffe von der Genese und den Umgebungsbedingungen (Ionenstärke und -verteilung, pH, Eh) sehr stark abhängig sind. Verändern sich die Umgebungsbedingungen, so bilden sich die Huminstoffe um, d.h. sie passen sich den neuen Verhältnissen thermodynamisch-strukturell optimal an und weisen dann meist neue Eigenschaftsbilder auf. Dies konnte bei Untersuchungen am DOC (Dissolved Organic Carbon) während der Passage durch einen Aquifer am Standort der Torgauer Elbauen eindrucksvoll nachgewiesen werden (*Ludwig* u. a., 1997).

Die Anpassungsdynamik der wichtigsten im Wasser vorhandenen Huminstoffgruppen, also der Humin- und Fulvinsäuren, beeinflusst somit massgeblich deren makroskopische (Polymer- oder Kolloidzustand: Stäbchen, Kugeln oder Knäule mit den zugehörigen Hohlräumen; mittlere Molekulargewichtsverteilung) und mikroskopische, d.h. nach aussen wirksame Struktur (Art und Lage der funktionellen Gruppen; chelatisierende Abschnitte) und damit die Art und Stärke der möglichen Wechselwirkungen mit den vorhandenen Wasserinhaltsstoffen (*Neitzel* u.a., 1996; *Buckau*, 1991). Von diesen Wechselwirkungen sind nach *Ziechmann* (1980) insgesamt die nachfolgend genannten dominierend, für die Radionuklide die vier Erstgenannten:

- zwischenionische Wechselwirkungen,
- zwischenmolekulare Wechselwirkungen (H-Brücken, van-der-Waals-Kräfte),
- Adsorption an Huminstoffpartikeln wie Kolloide, Polymere, Oligomere (s. *Nelson*, 1985),
- Einschlussverbindungen in Molekülhohlräumen,
- Knüpfung echter chemischer Bindungen (Atombindungen) mit organischen Substanzen.

Dabei sind die Mobilisierung und eH-Beeinflussung, der Vehikeltransport, die veränderte Retardation sowie die Verlagerung in andere Kompartimente im Hinblick auf die Sicherung und Sanierung von Radionuklid-Altlasten komplizierte Randbedingungen. Allerdings muss die Wirkung der Humin- und Fulvinsäuren nicht nur im negativen Sinn gesehen werden. Werden beispielsweise moderne Separations- und Wasseraufbereitungsverfahren wie Membran-, Ultra- und Nanofiltration oder die Umkehrosmose eingesetzt, so können die als hydrati-

sierte Ionen oder Komplexe vorliegenden und in dieser Form schwer abtrennbaren Radionuklide über deren Fixierung an Huminstoffen aus der wässrigen Phase zumindest aufkonzentriert werden. Diese durch die Huminstoffe gegebenen Möglichkeiten werden im Kapitel 4.2 bei der Abhandlung der jeweiligen Aufbereitungsverfahren diskutiert.

Zu den Wechselwirkungen der Radionuklide bzw. des Arsens mit porösen Materialien wurden nur wenige Literaturzitate gefunden. So ist bekannt, dass die Adsorption von Arsen(V)-säure an Holz- oder Aktivkohle gering ist, aber immer noch höher als die der Arsen(III)-säure einzustufen ist. Gleiches trifft für die Adsorption gelöster Arsenverbindungen an Torf zu (*Gmelin*, Nr. 17, 1952, S. 340). Andererseits sind zahlreiche Bemühungen zu verzeichnen, Arsenverbindungen durch Adsorption an Aktivkohle bei der Trinkwasseraufbereitung mit technisch vertretbarem Aufwand zu entfernen (*Huang u. Fu*, 1984; *Huang, u. Vane*, 1989). Zur Adsorption von Radionuklidkomplexen an Aktivkohle konnte bisher nur eine Publikation gefunden werden. So bestimmten *Kuzin u. a.* (1962) die Höhe der Adsorptionskapazität von 1 g Aktivkohle hinsichtlich Uran(VI) mit 100-240 mg im Gleichgewichtszustand.

Der Mechanismus einer solchen Adsorption ist bisher nur wenig untersucht. Man nimmt an, dass durch Oxidationsprozesse an der Oberfläche Carboxylgruppen gebildet werden, die wiederum ionische Partikel zu fixieren vermögen. Auch die Adsorption von Radionukliden an Cellulose ist schon seit langem bekannt und durch Austauschprozesse an den funktionellen Gruppen der Cellulose zu erklären. Über den Transport durch und die Fixierung von Radionuklidionen oder -verbindungen in multi-frakturierten oder porösen Medien haben *Travis u. Nuttall* (1982), *McKinley u. West* (1982) und *Olofsson u. a.* (1982) berichtet.

Die Verhältnisse hierbei sind insgesamt, da von sehr komplexen Zusammenhängen geprägt, recht kompliziert. In der Studie soll daher auf diesen Problemkreis nicht weiter eingegangen werden. In den letzten Jahren ist die Nutzung der adsorptiven Eigenschaften von "Biopolymer-Gelen" zur Fixierung/Eliminierung von Radionuklid-Verbindungen wie Ra-226 und Uran oder andererseits von Yttrium und Neodym aus wässriger Lösung zunehmend untersucht worden. Als Beispiele seien die Arbeiten von *Torma u. a.* (1991) sowie *Konishi u. a.* (1992) genannt. Es bleibt abzuwarten, in welchem Umfang diese Entwicklungsrichtung technisch nutzbar gemacht werden kann.

Kinetik von Adsorptions-/Desorptions- bzw. Ionenaustauschprozessen

Während zur Thermodynamik, d. h. zur Freiwilligkeit der Reaktion und Lage der chemischen Gleichgewichte bei der Adsorption oder dem Ionenaustausch von Radionukliden sehr viele Daten vorliegen, ist dies für die Kinetik, also die Geschwindigkeit dieser Prozesse, nicht der Fall. Hier konnten nur wenige Publikationen über durchgeführte Studien gefunden werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Adsorption von gelösten anorganischen oder organischen Verbindungen an Festphasen ist in der Regel diffusionskontrolliert. Das heisst, dass der langsamste (geschwindigkeitsbestimmende) Schritt der Reaktion entweder der Antransport (Hindiffusion) des Substrats an die Adsorberoberfläche oder deren Diffusion in die Porenstruktur des Adsorbens (Film- und Tiefendiffusion) ist.

Daher können reaktionskinetisch unter gewissen Annahmen die bereits genannten mathematischen Zusammenhänge zur Ermittlung von Geschwindigkeitskonstanten und der Reaktionsordnung in Form der Fick'schen Gesetze zur Anwendung gebracht werden (*Schwetlick*, 1971). Es muss allerdings in Betracht gezogen werden, dass die Oberflächen der Adsorbentien sowohl energetisch als auch geometrisch inhomogen sind, sich die absorbierten Teilchen in gewisser Wechselwirkung befinden und auf der Oberfläche bewegen können (Oberflächendiffusion). Diese Prozesse sind in Zeitgesetze nur schwer zu implementieren, können aber die aus experimentellen Daten gewonnenen Parameter stark beeinflussen. Für Fälle, wo gewisse Vereinfachungen akzeptiert werden können, ist die Anwendung der nachfolgenden Gleichung in Analogie zu einer Reaktion erster Ordnung für die kinetische Beschreibung von Adsorptionsprozessen möglich (*Heese u. Worch*, 1997):

$$dc/dt = (c - c_0) \cdot k_F \cdot a_V / p_B$$

Die Diffusionsgeschwindigkeiten zwischen den Verhältnissen in reiner Lösung und z. B. an und in den Anionenaustauscher hinein differieren in der Regel um Zehnerpotenzen.

Dies zeigen die Messwerte der Diffusionskoeffizienten D für Uranylsulfatkomplexe (*Gmelin*, 1982, S. 176-177; *Gmelin*, 1984, S. 18):

Normaldiffusion in wässriger Lösung:	$D = 0,6 \cdot 10^{-5}$ bis $0,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$
Diffusion in einen DVB-Resin-Anionenaustauscher:	$D = 6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$
Selbstdiffusion in die Struktur von Amberlite IRA-400:	$D = 1,65 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$

Die Daten bestätigen, dass die Adsorptions- und Ionenaustauschprozesse in der Regel diffusionskontrolliert verlaufen, zumindest die von Gasen oder gelösten chemischen Stoffen an sorptionsaktiven Festphasen. Zudem kann der Diffusionskoeffizient eines Partikels nach der Gleichung von EINSTEIN und SMOLUCHOWSKI vorausberechnet werden:

$$D = R \cdot T / 6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta_{DV} \cdot N$$

N : Lochschmidtsche Zahl; η : Viskosität der Phase; r : mittlerer Partikelradius

Für Abschätzungen kann auch die von *Worch* (1993) entwickelte Gleichung genutzt werden:

$$D_L = 3,595 \cdot 10^{-14} \cdot T / \eta_{DV} \cdot M^{0,53}$$

An reaktionskinetischen Studien mit praktischem Bezug ist u. a. die Arbeit von *Min und Hering* (1998) zur Sorptionskinetik von Arsenat an Fe(III)-dotiertem Alginat-Gel zu nennen. Zur Kinetik der Sorption von Uran aus karbonathaltigen Lösungen an Aluminium ortho-phosphat haben *Novikov und Kovarevskij* (1979) berichtet, über die des Austauschs von U-, Ce-, Cs- und anderen Ionen an Metallhydroxiden *Misak* (1986).

4.3.3 Redox-Reaktionen und das Eh-pH-Diagramm des Urans - Zusammenfassung und Bewertung des Migrationsverhaltens der Wasserschadstoffe

Eh-pH-Verhältnisse in Grubenwässern und Verhalten von Uran

Wolkersdorfer (1995) gibt eine Zusammenstellung der recherchierten Wertebereiche für pH und Eh-Werte von Grubenwässern im Vergleich zu Grundwässern im unverritzten Gebirge (siehe Tabelle 15). Dabei zeigt sich, dass die Schwankungen in den genannten Parametern je nach montanhydrogeologischen Bedingungen relativ gross sein können.

Tab. 15: Eh- und pH-Bereiche von primären und oxidierten Grubenwässern sowie von Grundwässern

(n = Anzahl der berichteten Messwerte; aus *Wolkersdorfer*, 1995)

n	Wasser	pH-Bereich	Eh-Bereich [mV]
131	mesozoisch-känozoische Sedimente	6,1...8,3	-400...+500
76	Grundwasser	4,1...9,4	-90...+600
23	Primäres Grubenwasser	4,9...8,9	-110...+200
33	Oxidiertes Grubenwasser	1,8...8,8	+120...+830
59	Flutungswasser Schlema/Alberoda	6,4...8,8	+3...+530

Diesbezüglich können die Bereiche der migrationsfähigen Uran-Spezies zugeordnet werden.

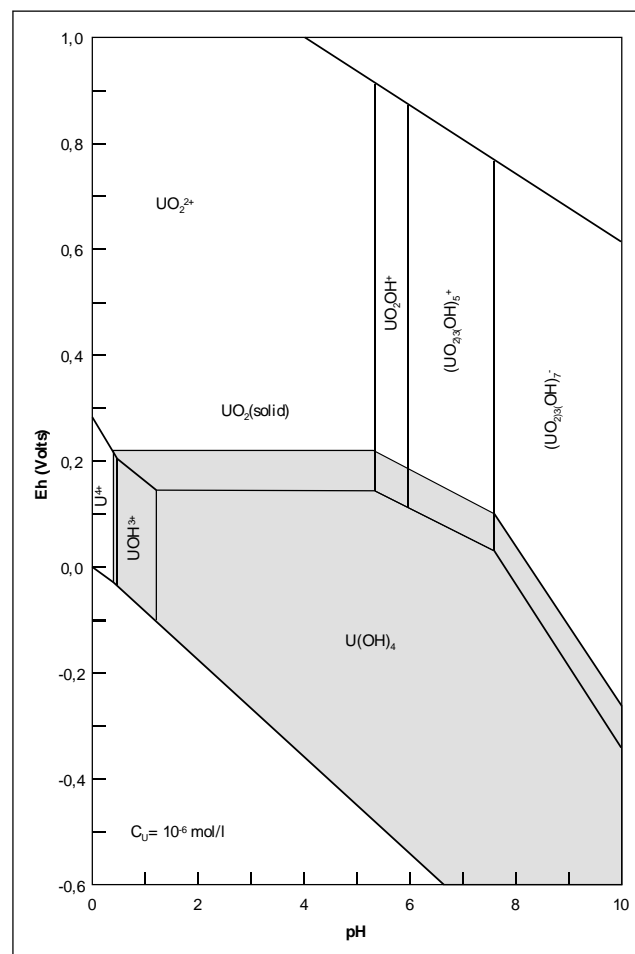


Abb. 6: Eh-pH Diagramm für U-Spezies unter Standardbedingungen (aus *Giridhar und Langmuir*, 1991)

Der sich in der Regel ergebende Gesamtzusammenhang ist hinsichtlich der genannten Parameter meist orts- und zeitspezifisch und somit von sehr komplexer Natur. Übertragungen der erhaltenen Ergebnisse von einem Standort auf einen anderen sind nur selten möglich. Daher versucht man seit etwa 15 bis 20 Jahren, Aussagen zu Art und Verhalten der unter den jeweiligen Bedingungen im Wasser vorliegenden oder aus der Festphase (Mineral) löslichen Radionuklid-Spezies durch Anwendung spezieller Rechenprogramme wie z. B. PHREEQE, PHREEQC, MINEQL oder EQ 3/6 auf der Basis von geochemischen, thermodynamischen oder auch elektrostatischen (Debye-Hückel-Theorie) Modellannahmen zu erhalten (Grambow und Fanghänel, 1997; Mahoney, 1998; Nordstrom u.a., 1990; Parkhurst, 1985; Westall u.a., 1976; Wolery und Jackson, 1990; Wolery, 1979).

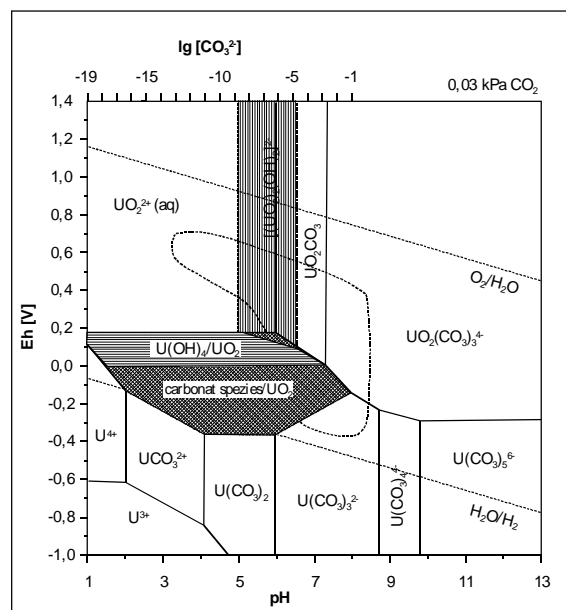


Abb. 7: Art der Komplexbildung des Urans in Abhängigkeit von Redox-Potential und pH-Wert

- hydrogeologische Kenngrössen: Abstandsgeschwindigkeit des Grundwassers (GW), Fliessrichtung, Grundwasserneubildungsrate,
- hydraulische Eigenschaften des Aquifers: Porosität, Transmissivität,

- physikalisch-chemische Beschaffenheit der mobilen Phase: pH-Wert, Redoxpotential, Temperatur, Anionenkonzentration (Komplexbildnerangebot) und Kationenkonzentration (Redoxprozesse, Mitfällung in Mischkristallen),
- Konzentration und Löslichkeit der Schadstoffe,
- Gegenwart von Komplexbildnern (Chelate, Huminstoffe, Polysaccharide),
- Aktivität der Festphase (Gestein, Haldenkörper): Sorption, Desorption, Schadstoffelution.

Wie *Fischer* und *Rahner* (1998) aus Gleichgewichtsbetrachtungen ermittelten, liegt das Uran unter reduzierenden Bedingungen als $\text{U}(\text{OH})_5^-$ -Spezies vor, unter aeroben Bedingungen als Uranylkation bzw. als Sulfat- oder Phosphatkomplex im sauren oder als dessen Carbonat-Komplex im basischen je nach Konzentration der entsprechenden Anionen. Dabei scheint die Reduktion von U(VI) zu U(IV) und/oder die Fällung als schwerlösliches UO_2 oder U_3O_8 kinetisch stark gehemmt zu sein. Dies bedeutet, dass trotz günstiger thermodynamischer Verhältnisse – die freie Standardreaktionsenthalpie ist deutlich negativ – die Reaktion nicht mit messbar grosser Geschwindigkeit abläuft. Das wird in diesem Fall als Grund angegeben, dass es nicht gelingt, Uran(VI) hier in eine wenig mobile Form des Oxydationszustands +4 zu überführen. Hinsichtlich der Redoxpotentiale ist die Tabelle 16 massgebend, für die Löslichkeit Tabelle 13.

Tab.16: Redoxpotentiale von Ionen des Uran und Arsen im wässrigen Milieu

Redoxpotentialdifferenzen (absolut) des Urans:

Uran(0) / U(III):	Eh = - 1800 mV
U(III) / U(IV):	Eh = + 620 mV
U(IV) / U(VI):	Eh = + 344 mV

Normalelektrodenpotentiale des Urans:

$\text{U (IV)} + \text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2^{2+} + 4 \text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Eh = + 310 mV
$\text{U (0)} + 2 \text{H}_2\text{O} - 6\text{e}^- = \text{UO}_2^{2+} + 4 \text{H}^+$	Eh = - 820 mV
$\text{UO}_2^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{UO}_2$	Eh = + 330 mV
$\text{UO}_2^{2+} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{U}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	Eh = + 333 mV
$\text{UO}_2^{2+} + \text{e}^- = \text{UO}_2^+$	Eh = + 52 mV

Normalelektrodenpotentiale des Arsens:

$\text{HAsO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	Eh = - 559 mV
$\text{AsO}_2^- + 4 \text{OH}^- = \text{AsO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$	Eh = - 710 mV
$\text{As} + 4 \text{OH}^- = \text{AsO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 3 \text{e}^-$	Eh = - 680 mV

Redoxverhalten von Arsen

Wie die Tabelle 16 zeigt, gelten für gelöstes Arsen andere Verhältnisse. In saurer Lösung überwiegt hydrolysierte As(III)-Säure. Ihre Oxidation zu As(V)-Säure spielt keine nennenswerte Rolle, solange das Redoxpotential des Gesamtsystems einen Wert von + 150 mV nicht überschreitet. Im pH-Bereich von 6 bis 8 liegt die arsenige Säure undissoziiert vor, die Arsen(V)-Säure hingegen in Form ihrer Anionen H_2AsO_4^- und HAsO_4^{2-} . Dagegen ist im basischen ab $\text{pH} > 8$ die Existenz von As(V)-Säure-Anionen bis $\text{Eh} = -200 \text{ mV}$ begünstigt. Diese

liegen in Gegenwart von gelöstem Sauerstoff fast ausschliesslich vor, während die H_2AsO_3^- - bzw. AsS_2^- -Anionen nur von untergeordneter Bedeutung sind. Bei noch niedrigerem Redoxpotential tritt dann in der Regel Reduktion zu Arsenwasserstoff AsH_3 auf (Stöver u. Ronnefahrt, 1992).

Es kann zusammenfassend festgestellt werden, dass für eine Abschätzung des langzeitlichen Schadstoffaustrages während einer Grubenflutung die geologischen Randbedingungen von entscheidender Bedeutung sind. Dabei ist zu berücksichtigen, ob das den Flutungsraum umgebende Gestein eine primäre Porosität besitzt (wie z.B. Sandstein). Dies führt im Vergleich zu Flutungsräumen, die sich in Gesteinen geringer Porosität befinden (z. B. Festgesteine des Erzgebirges) zu einer verlangsamten Flutung, da die Poren erst wieder mit Wasser gefüllt werden müssen. Der Beginn der Flutung verursacht einen hohen Schadstoffaustrag über einen Zeitraum von etwa ein bis drei Jahren. Die Schadstoffkonzentrationen nehmen dann langsam ab und erreichen im Idealfall Werte im Bereich des geogenen Hintergrundes. Durch das veränderte geochemische Milieu während des Bergbaues (Bewetterung, Wasserhaltung) kann es zur Bildung von Sekundärmineralen kommen, die später bei der Flutung oftmals wieder gelöst werden.

Migrationsfähigkeit von Radionukliden

Prinzipiell ist die Migrationsfähigkeit von U(VI)-Verbindungen deutlich höher als die des U(IV). Im Unterschied zu vielen anderen chemischen Elementen und ihren im Wasser gelösten Verbindungen migriert Uran unter aeroben Bedingungen wesentlich leichter als unter anaeroben (reduzierenden), d. h., die Uranverbindungen besitzen eine hohe Gegensätzlichkeit in ihrer Migration. Karbonatische Grund-, Stollen- und Haldenwässer liefern aufgrund ihres Hydrogencarbonat-Pools Ionen, die mit dem Uran bevorzugt lösliche Komplexe bilden, welche leicht und weiträumig migrieren können. Bei Lösungen, die sich im Gleichgewicht mit der Gasphase befinden, besitzt die Konzentration des CO_2 bzw. der Kohlensäurepartialdrucks Einfluss auf die Uran-Löslichkeit.

Ein analoges Verhalten ist für die DOC-Wasserinhaltsstoffe und hier besonders die Huminstoffe zu konstatieren. Die Beeinflussung der Löslichkeit von Uran durch den pH-Wert der aquatischen Phase ist extrem stark. Das Minimum der Löslichkeit liegt dabei im pH-Bereich zwischen 6 und 8. Hohe Sulfatwerte von $\text{pH} < 4$ bringen Uran ebenfalls leicht in Lösung. Cl^- -, Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen beeinflussen das System dabei nur wenig. In Gegenwart bereits schwacher Reduktionsmittel wird das Uranyl-Ion im wässrigen Milieu reduziert und kann als UO_2 aus der Lösung ausgefällt werden. Dagegen sind die Uranyl-Carbonatkomplexe auch in Gegenwart leichter Reduktionsmittel zumindest im Gleichgewicht existent und stellen die eigentlichen Formen der Uranmigration im aquatischen Untergrund dar. Uran(IV)-Komplexe wiederum besitzen keine ausreichende Stabilität, um Uran in relevanten Mengen zu transportieren. Unter reduktiven Bedingungen erfolgt in der Regel der Übergang des Urans aus der Lösung ins Sediment. Uran(IV) kann durch Fe(III) relativ leicht oxidiert werden. Dies trifft auch zu, wenn Uran(IV) in Form von Karbonat-Komplexen vorliegt.

Dieser Prozess ist irreversibel. Radium migriert wesentlich schwerer als Uran. Sehr langsame Diffusionsprozesse bieten für Radium die günstigsten Lösungsbedingungen. Daher zeigt Ra^{2+} in freier Form ein geringes Migrationsvermögen in Fließgewässern, es sei denn, es wird partikulär gebunden transportiert, was in Oberflächengewässern nicht auszuschliessen ist. Unter den folgenden Bedingungen ist Radium wenig mobil:

- hoher pH-Wert / hohes Redox-Potential,
- hohe Sulfat-Konzentration und Möglichkeit der Mitfällung an BaSO_4 als RaSO_4 ,
- ausreichend hohe Konzentration an Carbonat-Ionen,
- Vorgang der Fällung von Fe- und Mn-Oxidhydroxiden (Sorptionsprozess des Radiums),
- Anwesenheit von Tonmineralien (ionisch-verfügbare Zwischenschichten für Adsorption).

Dagegen steigt die Mobilität des Radiums mit abnehmendem pH-Wert und Redoxpotential, hoher Mineralisation des Wassers bei schwacher Dissoziation der Wasserinhaltsstoffe mit dem Radium wie dem migrationsfähigen Ba(Ra)SO_4 . Ein Übersichtsartikel von *Willett, Noller* und *Beech* (1994) resümiert den gegenwärtigen Stand des Wissens zum Verhalten von Radium in sauren Böden. Aus der Literatur ist für einen Beispielstandort bekannt, dass Uran in mehr als 800 m, Radium nur in 100 bis 200 m Entfernung von der zugehörigen Lagerstätte im Grundwasser anzutreffen ist.

Arsen kann durch Eisen(III)-hydroxide bzw. Oxide immobilisiert werden. Im Gegensatz zu anderen Schwermetallen ist die Löslichkeit von Arsen in kontaminierten Böden unter anaeroben Bedingungen höher als unter aeroben. Da Fe(III) schneller zu Fe(II) reduziert wird als Arsenat zu Arsenit, ist eine Wiederauflösung des fixierten As unter reduzierenden Bedingungen nie auszuschliessen (*Robins u. a.*, 1988 und 1992; *Pardue u. Patrick*, 1995; *Paige, Snodgrass u. Nicholson*, 1996).

5. Reaktive Prozesse

Eine Reihe von Elementarprozessen können zu einer Entfernung von Metallionen aus wässrigen Lösungen führen. Dies sind unter anderem Extraktion, Physikosorption, Chemisorption, Einbau in ein Kristallgitter, chemische Reaktion an der Oberfläche, Fällung, Mitfällung und Interkalation. Diese Prozesse können im gegebenen Rahmen nicht in allen Details beschrieben werden. Manche der genannten Elementarprozesse wirken zusammen, um zur Verringerung einer Metallkonzentration in der Lösung beizutragen. Ein nicht unwesentlicher Teil der Modellvorstellungen, mit denen die Beziehungen zwischen einer Oberfläche und einer anstehenden Lösung beschrieben wird, stammt aus dem Bereich der Adsorption von Gasen. Gemeinsam ist den Wechselwirkungen zwischen Gas/Oberfläche und Lösung/Oberfläche, dass es sich um heterogene Wechselwirkungen handelt. Die Wechselwirkung findet zwischen zwei unterschiedlichen Aggregatzuständen statt.

Sehr wesentlich für heterogene Reaktionen ist die Phasengrenzfläche. Diese aktive Grenzfläche ist in der Regel sehr klein und experimentellen Untersuchungen nur sehr eingeschränkt zugänglich. Es existieren eine Reihe von Modellen dieser Grenzflächen. Ist die anstehende Lösung eine Elektrolytlösung, wie dies bei natürlichen Wässern in aller Regel der Fall sein wird, so lässt sich das Gouy-Chapman-Modell anwenden. Beim Gouy-Chapman-Modell werden elektrostatische Kräfte und thermische Bewegung berücksichtigt, um die Verteilung von Ionen nahe der Phasengrenzfläche zu beschreiben. Aus dieser Betrachtung resultiert eine differenzierte Verteilung der Ionen, die vom elektrostatischen Potential der Grenzfläche abhängig ist. Solche theoretischen Modelle helfen im gegebenen Zusammenhang zu verstehen, warum die Beschreibung von Festphasen/Lösungs-Gleichgewichten nicht unproblematisch ist: die involvierten Elementarprozesse sind komplex, dynamisch, einer direkten Untersuchung nur sehr eingeschränkt zugänglich und meist im Detail nicht bekannt.

Daher werden Wechselwirkungen zwischen Festphasen und Lösungen häufig mit summarischen Parametern beschrieben. Grosse Bedeutung hat hier der sogenannte R_d -Wert (oft auch K_d -Wert genannt). Dieser Koeffizient ergibt sich aus einer Analogie zum Nernstschen Verteilungskoeffizienten, der Gleichgewichte zwischen zwei nicht mischbaren flüssigen Phasen beschreibt. Hierbei wird eine Gleichgewichtsverteilung zwischen der Festphase und der wässrigen Phase angenommen. Der Verteilungskoeffizient R_d ergibt sich dann aus

$$R_d = (m_{M(\text{fest})}/m_{M(\text{Lösung})}) \cdot V \cdot m^{-1}$$

$m_{M(\text{fest})}$:	Masse des auf der Festphase sorbierten Metallions M
$m_{M(\text{Lösung})}$:	Masse des Metallions M in Lösung
V :	Lösungsvolumen
m :	Masse der sorbierenden Festphase

Wesentliche Vorbedingungen für die Bestimmung eines R_d -Werts sind (Delakowitz, 1998):

- (a) Einstellung eines Sorptionsgleichgewichts
- (b) das System ist frei von Niederschlagsbildung
- (c) das sorbierte Material besitzt nur einen kleinen Bruchteil der verfügbaren Sorptionsstellen
- (d) die Lösungsspezies des sorbierenden Metallions sind sehr präzise bekannt und werden in der Auswertung des R_d -Werts berücksichtigt.

Aus diesen vier Punkten zeigt sich bereits, dass das R_d -Konzept nur eingeschränkte Bedeutung besitzen kann. Insbesondere der Punkt (d) muss in vielen Fällen verneint werden, insbesondere wenn drei- und vierwertige Metallionen zu berücksichtigen sind. In natürlichen Wässern ist darüber hinaus die Bildung partikulärer und assoziierter Metallionen-Spezies von Bedeutung, die sich nicht durch thermodynamische Gleichgewichte beschreiben lassen. Punkt (b) ist dann kritisch, wenn sehr schwerlösliche, z. B. vierwertige Metall-Spezies wie Th(IV) und U(IV) involviert sind. Für diese Redoxzustände sind verlässliche thermodynamische Daten bezüglich der Löslichkeiten praktisch nicht verfügbar.

Immobilisierung durch Fällung und Mitfällung kann durch eine Reihe von Reaktionen ausgelöst werden. Zugabe eines Fällungsmittels, im Falle von U(VI) z.B. von Phosphat, kann zur Bildung schwerlöslicher U(VI)-Phosphate führen. Andererseits erfordert eine solche Dosierung einen aufwendigen Messprozess, denn zu hohe bzw. zu geringe Phosphatgehalte mobilisieren unter Umständen das U(VI). Hier wird auch der Einsatz von Bakterien vorgeschlagen, die U(VI) durch Bildung von Metallphosphat, z.B. $UO_2HPO_4 \cdot 4H_2O$ (Macaskie, 1996) im Bioreaktor immobilisieren. Das Phosphat wird von gewissen Bakterien als Energiespeicher (in Form von Polyphosphaten) genutzt. Wird die gespeicherte Energie abgerufen, stellt das Phosphat ein Abfallprodukt dar, das ausgeschieden wird.

Eine weitere wichtige Reaktion, die zur Fällung führen kann, ist Reduktion oder Oxidation des Metallions. Hierbei ist der Redoxendzustand unter den gegebenen Bedingungen deutlich weniger löslich bzw. besser sorbierbar als der Ausgangszustand, so dass dessen Löslichkeit überschritten bzw. eine Sorption erreicht wird. Ein geradezu klassischer Fall ist hier das Uran. Im hexavalenten Zustand ist U(VI) unter Bedingungen natürlicher Wässer als Carbonat-Komplex sehr gut löslich. Reduktion zu U(IV) führt zum Niederschlag/zur Sorption als Hydroxid oder Oxohydroxid (die genauen Vorgänge sind noch nicht genau beschrieben. Auf diese Weise bilden sich z.B. in geologischen Formationen abbauwürdige 'roll-front deposits'.

Mitfällung von As(V) durch Fe(III)-Hydroxid ist die Methode in der technischen Trinkwasseraufbereitung. Immobilisierung durch Interkalation ist ein typischer Prozess von Schichtmineralien wie z.B. Bentonit. Hier werden die Metallionen aus der Lösung zwischen die Silikatschichten eingebaut und so immobilisiert.

Die Solvent-Extraktion aus wässriger Phase in eine organische Phase, die einen geeigneten Extraktanten enthält (z.B. das aus der Wiederaufarbeitung von abgebrannten Brennelementen bekannte Tributyl-Phosphat für Uran), ist eine weitgehend bearbeitete Methode mit hoher Leistungsfähigkeit. In ihrer klassischen Ausführung bedeutet eine Realisierung dieses Verfahrens jedoch die möglichst intensive Durchmischung des wässrigen Mediums mit dem organischen Lösungsmittel. Dies ist notwendig, um einen effektiven Phasentransfer des Metallions in die organische Phase zu gewährleisten. Die Trennung der Phasen wird nicht so vollständig sein, dass ein konstanter kleiner, aber nicht zu vernachlässigender Verlust organischen Materials in die Umwelt nicht zu verhindern ist. In aller Regel werden Solventextraktionstechniken daher im gegebenen Zusammenhang ausscheiden.

Einen Ausweg können hier sogenannte Chromatomembran-Systeme darstellen. In diesen Chromatomembran-Systemen befinden sich organische und wässrige Phase in einem biporösen Polytetrafluorethylen (PTFE)-Block (*Moskvin und Simon, 1994; Moskvin u. a., 1996*). Die polare Flüssigkeit Wasser nimmt hierbei nur die Makroporen in Anspruch, während wegen der Kapillarkräfte die Mikroporen den nicht-polaren organischen Lösungsmitteln vorbehalten sind. Bei geeignet gewählten Drücken bleibt das organische Lösungsmittel in den Mikroporen, auch wenn die wässrige Phase durch den PTFE-Block gedrückt wird. Wesentlich bei diesem Verfahren ist, dass sich wässrige und organische Phase im PTFE-Block berühren und sehr hohe effektive Grenzflächen bilden. Diese sehr grossen Grenzflächen bedeuten hohen Stofftransfer über die Grenzflächen und damit einen effektiven Stoffaustausch ohne Durchmischung der beiden Phasen. Im folgenden soll auf verschiedene in der Literatur recherchierte reaktive Materialien eingegangen werden, die aufgrund ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften prinzipiell für die alternative Behandlung von Flutungswässern geeignet sein können.

5.1 Eisen, dotiertes Eisen und Fe(II)/Fe(III)-Verbindungen

Das Basispotential für die Oxidation $\text{Fe}^0 \Rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ beträgt -0,441 V. Durch das dabei initiierte Reduktionspotential ist elementares Eisen in der Lage, z. B. U(VI) in den vierwertigen Zustand zu überführen. Gleichzeitig ist es aber auch in der Lage, Wasser zu Wasserstoff zu reduzieren. Daher ist ein wichtiger Gesichtspunkt bei der Verwendung von Eisen als Reduktionsmittel für U(VI) die Überspannung des Wasserstoffs an der Reineisen-Oberfläche. Im allgemeinen wird jedoch nicht hochreines Eisen eingesetzt, um eine Reduktion (z.B. von Nitrat zu Stickstoff oder Zerstetzung von Chlorkohlenwasserstoffen) zu erreichen, sondern das Eisen wird dotiert. Denn in allen drei genannten Beispielen sind Reaktionen involviert, in denen kovalente chemische Bindungen gebrochen werden: die beiden axialen Sauerstoffe des Uranyl(VI)-Ions, UO_2^{2+} , die Sauerstoffe der Nitratgruppe NO_3^- bzw. die Cl-C-Bindung im Kohlenwasserstoff. Diese kovalenten chemischen Bindungen bedingen eine kinetische Hemmung der Reduktionsreaktion und eine hohe Aktivierungsenergie des Reaktionsschritts. Die Dotierung soll hier katalytische Wirkung entfalten und die kinetische Hemmung bzw. hohe Aktivierungsenergie erniedrigen.

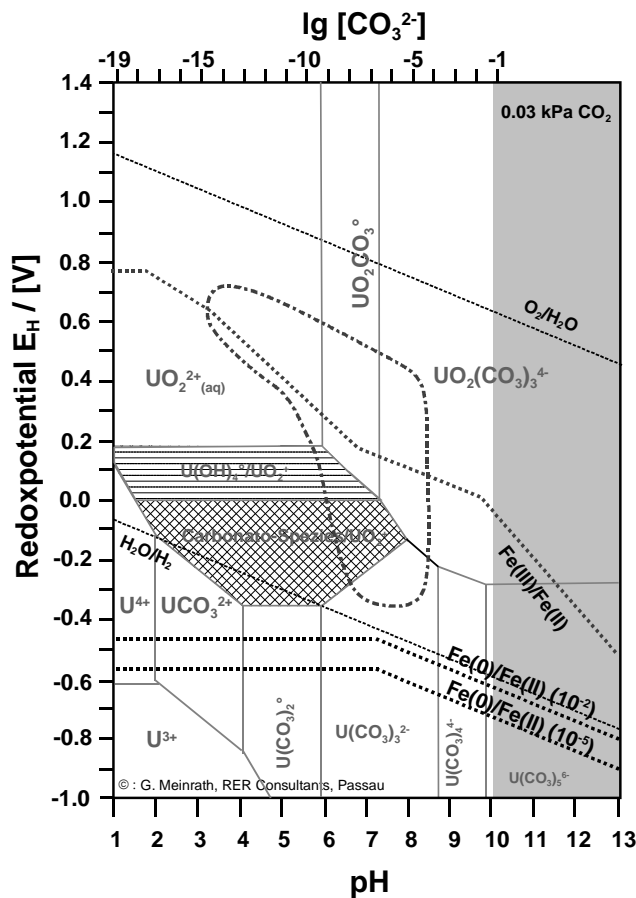


Abb. 8

Vergleich des Eisen-Redox-Systems mit dem Redoxverhalten von Uran unter Bedingungen natürlicher wässriger Systeme.

Die offenen Fragestellungen lassen sich wiederum am E_h -pH-Diagramm des Urans unter Bedingungen natürlicher wässriger Systeme veranschaulichen. Eingetragen sind die formalen Potentiale der Redoxpaare Fe(0)/Fe(II) und Fe(II)/Fe(III) . Hierbei ist zu beachten, dass mit Fe(II) und Fe(III) in wässrigen Lösungen Hydrolyse- und Carbonatkomplexierungsreaktionen ablaufen, die die Abhängigkeit des formalen Redoxpotentials mit dem pH-Wert der Lösung beeinflussen. In Abb. 8 sind die Spezies $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$, und FeCO_3° sowie $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$, Fe(OH)^{2+} , Fe(OH)_3° berücksichtigt. Die Spezies Fe(OH)_2^+ liegt mit Sicherheit ebenfalls in Lösung vor, jedoch sind die Unsicherheiten in Bezug auf diese Spezies sehr gross. Diese Unsicherheiten sind deshalb gross, weil das Stabilitätsfeld des Spezies sehr klein ist und damit experimentell nur schwer ein Zugang zum Fe(OH)_2^+ gefunden werden kann (*Soli u. Byrne, 1996*). Im gegebenen Zusammenhang bedeutet dies aber auch, dass sein Effekt in Abb. 8 vernachlässigt werden kann. Das System Fe(0)/Fe^{2+} ist abhängig von der Konzentration des Fe(II) in Lösung. Um die Grössenordnung des Effekts zu veranschaulichen, sind Redoxgleichgewichte des Systems Fe(0)/Fe(II) für 10^{-2} und 10^{-5} M Fe(II) angegeben.

Aus Abb. 8 lässt sich ableiten, dass Reineisen in der Lage ist, U(VI) in U(IV) zu überführen, wenn es tatsächlich zur Reaktion an der Oberfläche des Eisen-Partikels kommt. Dies bedeutet, dass zum einen die Überspannung des Reineisens gegen Wasserstoffentwicklung ausreichend ist, andererseits aber die kinetische Hemmung wegen des Spaltens zweier Uransauer-

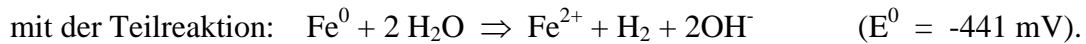
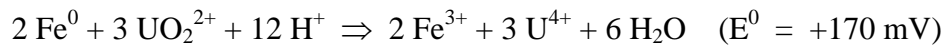
stoffbindungen überwunden werden kann. Sollte die Lösungsreaktion Fe(II)/Fe(III) die relevante Reaktion in Reineisenwänden darstellen, dann ist dieses Potential nicht ausreichend, um U(VI) in U(IV) zu überführen.

Beim momentanen Kenntnisstand bleibt die Frage, ob in den reaktiven Eisenwänden tatsächlich das Eisen (Fe^0) als Reduktionsmittel wirkt, oder ob das eigentlich wirksame Reduktionsmittel das Fe(II) ist. Die Reduktion von Nitrat (NO_3^-) zu N_2 bzw. N_2O beispielsweise wird bereits von Fe(II) bewirkt, wobei Übergangsmetallkationen (Cu^{2+} , Sn^{2+} , Ag^+) eine Rolle als Katalysatoren spielen (Ottley, 1997). Es wird jedoch z. Zt. im wesentlichen davon ausgegangen, dass $\text{Fe}(0)$ das wirksame Reduktionsmittel ist. Für den potentialen Einsatz zur Reduktion von U(VI) zu U(IV) ist diese Frage wesentlich. Dem Rindenmulch in einer derartigen reaktiven Wand kommt neben der Rolle als Sauerstoff-Fänger auch die Rolle einer Heizung zu, da die Reaktionsgeschwindigkeit der Reduktion z.B. von Nitrat bei höheren Temperaturen zunimmt. Für die Einsetzbarkeit einer solchen Reaktiven Wand für die Reduktion von mobilem U(VI) zu schlecht löslichem U(IV) ist es von Bedeutung, dass das U(VI) mit dem Fe^0 selbst reagiert. Vermutlich spielt hierbei die Dotierung des Eisens eine nicht unwesentliche Rolle. Insgesamt bleibt festzuhalten, dass reaktive Wände mit metallischen Reaktionspartnern sehr stark untersucht wurden und werden. Den Nachweis, dass solche 'metallische' Wände in einer robusten Weise Uran immobilisieren, scheint es aber bisher nicht zu geben (Thrombe, 1997).

Besondere Bedeutung kommt im Themenbereich "Fixierung und Immobilisierung von Radionuklid-Spezies in der aquatischen Umwelt" dem Einsatz von $\text{Fe}(0)$ den Publikationen von Gu et al. (1998) aus dem Oak Ridge National Laboratory in Tennessee und Fiedor et al. (1998) vom Department of Earth Sciences der Universität von Waterloo in Kanada zu. So berichten die erstgenannten Autoren über ihre Laborstudien zur Effektivität von $\text{Fe}(0)$ in Kombination mit Adsorptionsmitteln wie Torf, Aktivkohle oder in-situ gebildeten Fe-Oxyhydroxiden bei der Abtrennung von U(VI). Die kinetischen Untersuchungen bei Ansatzmengen von 2 g $\text{Fe}(0)$ auf 10 g gelöstem Uran(VI) aus Uranylнитrat im Batch-Versuch waren dabei einerseits auf die Geschwindigkeit der Uran-Eliminierung und andererseits auf die Effektivität der Adsorption (Auswertung nach dem Langmuir'schem Adsorptionsgesetz) gerichtet. Bei Halbwertzeiten der Uran-Reduktion zwischen 2 und 4 min. konnte im Folgeschritt eine maximale Abscheidung von 50 mg U(IV) pro Gramm $\text{Fe}(0)/\text{FeOOH}$ erzielt werden. Zur Entfernung von 99,9% der U-Sezies waren dann allerdings in Abhängigkeit von der Struktur des eingesetzten Fe^0 Reaktionszeiten von 10 - 20 min. unter Laborbedingungen notwendig.

Diese Ergebnisse können als bedeutsame Begleitresultate für das eigene Forschungsvorhaben eingestuft und genutzt werden. Als fortzuführende Arbeitsgebiete werden von den Autoren Untersuchungen zum Einfluss von Sauerstoff auf das Redoxgeschehen und die Oberflächenpassivierung sowie weitere Strukturanalysen zum abgeschiedenen U(IV) auf den Oxidations-/Korrosionsprodukten des Fe^0 genannt. Dagegen befasst sich die Arbeit von Fiedor et al.

(1998) mehr mit mechanistischen Aspekten und der Identifizierung von Reaktionsprodukten bei der Fe^0 -getragenen Uran(VI)-Reduktion nach der Bruttogleichung:



Wie die Autoren fanden, verläuft die Reaktion kinetisch und **nicht** thermodynamisch kontrolliert über reaktive Fe(II)-Spezies unter Bildung des starken Reduktionsmittels Wasserstoff, der dabei nur in-situ existent ist. Die erhaltenen Reaktionsprodukte wurden mit den Goethit-, Magnetit- und Hematitphasen mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie verglichen, wobei sich eine Differenzierung vorerst als sehr schwierig erwies. Die in den beiden Veröffentlichungen angegebenen 70 Literaturzitate werten die beiden vorgestellten Arbeiten zudem noch auf, wobei interessanterweise auf Untersuchungen zum Problem verwiesen wird, die z. B. von *Baes* (1953) in den USA bereits in den 50er Jahren durchgeführt wurden (Fe^0 mit dem Reaktionspartner Phosphorsäure). Ein Forschungsbericht von *Bostik et al.* (1996) wird von den Autoren besonders hervorgehoben.

Zum Einsatz von elementarem Eisen und einer ganzen Reihe anderer Materialien wie Torf, Eisensulfate, Eisenoxide, Apatit, Flugasche, Hydroxide und Chloride des Ca und Ba sowie Titanoxid und schliesslich "phosphate rock" als reaktive Sanierungsmaterialien für die Immobilisierung von gelöstem Uran(VI) und Molybdän kann auf den Übersichtsartikel von *Morrison* und *Spangler* (1992) verwiesen werden. Hier finden sich die für die Modellanlagen von uns ausgewählten Füll-/Reaktivmaterialien vollständig wieder. Die gleichen US-Autoren haben dazu 1995 einen Fortsetzungsartikel veröffentlicht. Speziell über die Adsorption von U(VI) an Ferrihydrit haben *Dearlove et al.* (1989) und *Waite et al.* (1994) ausführlich berichtet. *Hai-jun* und *Wei-jun* (1989) stellten in ihrem Tagungsbeitrag bereits 1989 Arbeiten zur gekoppelten Neutralisation-Reduktion-Präzipitation (NRP-Methode) von Uran-Spezies im wässrigen Medium vor.

Zum Retentionsmechanismus von Arsenat und Chromat an Goethit haben *Grossl et al.* (1997) publiziert, wobei gemessene und berechnete Daten hinsichtlich der Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten miteinander verglichen wurden. Inzwischen liegt auch eine neue Veröffentlichung von *Jain et al.* (1999) zur Stöchiometrie sowie zum Mechanismus der Adsorption von Arsenit und Arsenat an Ferrihydrit vor. Eine anderweitige Arbeit zur in-situ-Reduktion von Chrom(VI) unter Anwendung von Eisen(II) liegt seit kurzem von *Seaman et al.* (1999) vor. Dass es bei einer mikrobiell-induzierten Reduktion an Fe(III)-Oberflächen unter bestimmten Bedingungen auch zur Mobilisierung/Desorption von angelagerten/fixierten Arsen(V)-Verbindungen kommen kann, haben *Cummings et al.* (1999) erst unlängst gezeigt.

Aus dem deutschsprachigen Raum wird der Literaturbericht von *Dahmke* (1995) empfohlen, wo dem elementaren Eisen ein separater Abschnitt gewidmet ist. Hier wird ebenfalls auf neu-

ere Arbeiten zum Einsatz von Torf verwiesen (*Read und Falck, 1995; Crist et al., 1996*), einem Material, welches noch immer ein Gegenstand der aktuellen Sanierungsforschung ist (*Ho und McKay, 1999*). Dies trifft auch ganz allgemein auf gelöste/lösliche organische Bestandteile im Wasser zu (*Martinez u. McBride; Vanderberg et al., beide 1999*). Zur enzymatisch-katalysierten Sulfat-Reduktion zu Sulfid in Gegenwart von Fe^0 mit dem Ziel der in-situ Abscheidung von Schwermetallen als wenig lösliche Schwermetallsulfide liegt eine neue Arbeit von *Waybrant et al. (1998)* vor, die die Uran-Problematik jedoch nicht unmittelbar tangiert. Hinsichtlich des Einsatzes von Mikroorganismen ist die neueste Arbeit von *Shokes u. Möller (1999)* von Interesse.

Neben dem derzeit weitverbreiteten in-situ-Einsatz von Fe^0 zum Abbau von organischen Schadstoffen (CKW, PAK, Pestizide, Sprengmittel) im Grundwasser hat in den letzten Jahren sein Einsatz zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen durch Nitrat bei Laborversuchen an Aufmerksamkeit gewonnen (*Robertson und Cherry, 1995; Weggerle und Peiffer, 1999*). Auch hier wird die starke Reduktionswirkung von $\text{Fe}(0)$ in Gegenwart von Wasser ausgenutzt, um in diesem Fall eine in-situ-Nitratreduktion zu erreichen. In den letzten zwei Jahren wurden weitere Arbeiten zum Einsatz von Fe^0 publiziert. Untersuchungsergebnisse zum Einsatz eisenhaltiger reaktiver Barrieren für die Sanierung saurer Flutungswässer (niedrige pH-Gehalte, hohe Sulfat-Gehalte) bzw. hinsichtlich Eisen und erhöhter Schwermetallgehalte (Nickel) wurden von *Fryar und Schwartz (1998)*, *Gu et al. (1999)* sowie *Benner et al. (1999)* veröffentlicht.

Ein bedeutsamer Effekt beim Einsatz geochemischer Barrieren ist die Veränderung der hydraulischen Leitfähigkeit beim Betrieb dieser durch Kolmationseffekte im Barrierenahraum. An einer Modellversuchsanlage untersuchten *Fryar und Schwartz (1998)* die ablaufenden Vorgänge und konnten zeigen, dass durch die Auflösungsvorgänge von Kalkbestandteilen im Sand durch saure, eisenhaltige Lösungen Veränderungen hinsichtlich der hydraulischen Leitfähigkeit und der Fließgeschwindigkeit von Kontaminationsfronten auftraten. Durch die Reaktion von Fe^{3+} mit Calzit ist es möglich, schwermetallhaltige Kontaminationen an sich ausbildendem FeOOH zu immobilisieren.

Die abnehmende hydraulische Leitfähigkeit und Fließgeschwindigkeit kann durch zusätzliches Abpumpen eines Hilfsbrunnens in der Nähe der Barriere kompensiert werden. *Gu et al. (1999)* untersuchten die biogeochemische Dynamik in Laborsäulen, gefüllt mit nullwertigem Eisen, hinsichtlich seines Verhaltens als permeable reaktive Barriere. Es zeigte sich, dass speziell Hydrogencarbonat und Sulfat einen korrodierenden Effekt auf das Fe^0 ausüben. Dabei werden als Reaktionsprodukte Eisencarbonate und Wasserstoff gebildet. Die Autoren konnten nachweisen, dass die ausserdem gebildeten Sulfide und Oxyhydroxide des Eisens die Reaktivität und Durchlässigkeit von Fe^0 -Filterbetten verringern. Dabei ist das FeS ein Reaktionsprodukt aus der Sulfat-Reduktion. Diese Erkenntnisse stehen in Übereinstimmung mit eigenen Beobachtungen innerhalb des Forschungsvorhabens beim Langzeitbetrieb Fe^0 -gefüllter Reaktorsäulenanlagen.

Durch Untersuchung des Verhaltens von mikrobiologischen Bestandteilen (heterotrophe Bakterien und Sulfat-Reduzierer) auf der Festphase konnten die genannten Autoren zeigen, dass diese Spezies zum Versuchsende vermehrt auftraten und somit zur Sulfat-Reduktion einen wichtigen Beitrag leisten konnten. Die verstärkte Vermehrung der genannten Mikroorganismen trat nach 30 bis 50 Tagen Einlaufphase auf (Initialimpfung). Die neu gebildeten kristallinen Festphasen an Eisensulfiden und Eisenoxyhydroxiden wurden durch Rasterelektronenmikroskopie identifiziert.

Über ähnliche Untersuchungen hinsichtlich der Ausbildung von Eisensulfiden bei der Sulfat-Reduktion in Gegenwart hoher Konzentrationen an gelöstem Eisen an einer permeablen reaktiven Barriere, hier allerdings aus Kompost, Baumrinde und Holzspänen, gemischt mit Kies und Sandstein, haben *Benner et al.* (1999) unlängst berichtet. Das Barriersystem wurde als Pilotmodell (20 m Breite, 3,5 m Tiefe und 4 m Stärke) unter Feldbedingungen in einem Grundwasserstrom, kontaminiert mit Nickel aus früheren Gewinnungsprozessen, an einem Standort in Ontario (Kanada) betrieben. Dem Reaktivmaterial wurden zusätzlich sulfatreduzierende Bakterienstämme (SRB) durch Injektion beigelegt.

Beim Passieren des Grundwassers durch die reaktive organische Barrierezone nahmen die Konzentration an Sulfat um 74% ab, während sich die Alkalität im Mittel um 1400% und die Sulfidkonzentration um 12.000% erhöhten. Die SRB vermehrten sich unter diesen Bedingungen um den Faktor 10^5 . Die Werte für migrationsfähige Nickel-Spezies sanken von $>1,75$ mg/l auf $< 0,1$ mg/l ab. Untersuchungen vertikaler Trends an der Barriere zeigten, dass die Abnahme an Sulfat im oberen und unteren Bereich am höchsten war, während die Mittelschicht die geringste Sulfatreduktionsrate aufwies. Zur Bestimmung der gelösten Eisen-Spezies ($\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$) und ihrer Wirkungen (wichtigster Faktor für die Lage des Redoxpotentials in sauren Grubenwässern mit gelöstem Eisen als kationische Hauptkomponente) verwiesen die Autoren auf die jüngst erschienene Arbeit von *To et al.* (1999).

Weiterführende Arbeiten betreffen die Reduktion (bis hin zur Mineralisierung) von organischen Schadstoffen mittels Fe^0 . Dies betrifft einerseits Laboruntersuchungen als auch Feldstudien zur in-situ Dehydrohalogenierung von CKW's (*McMahon, Dennehy u. Sandstrom*, 1999; *Kim*, 1999; *Wüst et al.*, 1999; *Farrell et al.*, 2000; *Butler u. Hayes*, 2000) und andererseits die reduktive in-situ Reinigung sprengstoffbelasteter Grundwässer (*Hoffmann et al.*, 1999). Unlängst ist auch die Reduktion/reduktive Spaltung („Entfärbung“) von aromatischen Azofarbstoffen in wässriger Lösung unter Einsatz von $\text{Fe}(0)$ und UV-Strahlung beschrieben worden (*Deng et al.*, 2000). *Moyes et al.* (2000) haben die Aufnahme und chemischen Wechselwirkungen zwischen dem UO_2^{2+} -Ion und Goethit, Lepidocrocit, Muscovit und Mackinawit mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) untersucht. Dabei wurden die Mineralphasen in Pulverform mit wässriger Uranylнитrat-Lösung versetzt und die Aufnahme von UO_2^{2+} in den Mineralphasen mittels XAS während der Batch-Versuche analytisch verfolgt. Für die Eisenhydroxide Goethit und Lepidocrocit wurden Vorschläge für die Nahraumanordnung im

Prozess der Adsorption erarbeitet. Über den Umfang der Eliminierung von UO_2^{2+} aus wässriger Lösung mittels genannter Mineralphasen haben die Autoren keine Daten vorgelegt.

Zum Problemkreis der Entfernung von anionischen Chrom(VI)- und Selen(VI)-Verbindungen aus Böden sowie Sicker- und Grundwässern wurden weitere Veröffentlichungen registriert. Dieses Feld der in-situ Sanierungsmethoden ist derzeit Gegenstand von Forschungsarbeiten, um zu praxisrelevanten Verfahren zu gelangen. Dabei zeichnen sich drei Gruppen von Lösungen ab:

- Nutzung der hohen Reduktionskraft von elementarem Eisen (*Li et al.*, 1999) Einsatz konventioneller Fe(II)-Verbindungen als Reduktionsmittel (*Buerge und Hug*, 1999),
- Nutzung von Fe(II)/Fe(III)-Hydroxysalzen zur Reduktion von Chromat, Selenat (und Nitrat) unter Bildung von sogenannten “Green Rusts“,
- Anwendung von H_2S zur in-situ Sanierung Cr(VI)-kontaminierter Sedimente (*Thornton und Amonette*, 1999).

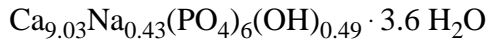
Der Einsatz von Fe^0 zur in-situ Sanierung von gelösten Chrom(VI)-Verbindungen ist schon seit längerem Gegenstand von Forschung und Anwendungstechnik und wurde bereits in früheren Teilberichten ausführlich dargestellt. In der Arbeit von *Li et al.* (1999) wird diese Methode durch den simultanen Einsatz von an der Oberfläche modifizierten Zeolithen sowie Sorptionshilfsmitteln erweitert. Durch Anwendung der Materialien in Form von Pellets erhoffen sich die Autoren eine Langzeitstabilisierung der hydraulischen Leitfähigkeit im Bereich der Barriere bei Anwendung in einem Feldexperiment.

Dagegen stellen die Arbeiten von *Refait et al.* (2000) zur Reduktion von Selenat bzw. von *Loyaux-Lawniczak et al.* (2000) zur Immobilisierung von Chromat eine Weiterführung früherer Untersuchungen dar. Dabei wird gezielt das Redoxpotential von Fe(II)/Fe(III)-Stoffgemischen zur Reduktion von CrO_4^{2-} bzw. SeO_4^{2-} ausgenutzt. Umfangreiche analytische Untersuchungen zur Identifizierung der Reaktionsprodukte unter Laborbedingungen zeigten die Bildung von Fe(III)/Cr(III)-Oxidhydroxy-Mischphasen bzw. Fe(II)/Fe(III)/Se(IV)-Oxidhydroxy-Mischphasen an. Welche Rolle das als Nebenprodukt entstehende “Ferrihydrit“ ($\alpha\text{-FeOOH}$) spielt, ist noch Gegenstand weiterer Untersuchungen. Zum Themenkreis neuer in-situ Sanierungsmethoden für arsenbelastete Flutungs-, Halden-, Sicker- und Grundwässer wurden 1999 zwei Artikel gefunden. Dabei handelt es sich im wesentlichen um die Arbeiten von *Bothe und Brown* (1999) zur Immobilisierung von gelöstem Arsen durch Bildung von Calciumarsenat und die von *Swedlund und Webster* (1999) zum Einsatz von mit Kieselsäure an der Oberfläche modifiziertem Fe^0 zur Adsorption von Arsen-Spezies.

5.2 Apatite und Zeolithe

Hydroxylapatite finden seit längerer Zeit Interesse als Barrierematerialien in nuklearen Endlagern, da die starke Bindung relevanter Radionuklide an diese Substanzen auch aus der Natur

beschrieben ist (*Jeanjean*, 1995). Sie sind natürlich vorkommende Substanzen. Der Kostenfaktor ist bei beiden Substanzen allerdings erheblich (ca. 30 US\$/kg). Der z. B. in der Chromatographie eingesetzte Hydroxylapatit wird als Substanz mit den Grenzformeln



und



beschrieben (*Jeanjean et al.* 1995).

Die hohe Rückhaltefähigkeit von Hydroxylapatit wurde insbesondere für die Metallionen Cd^{2+} , Cu^{2+} und Pb^{2+} gezeigt (*Suzuki*, 1985, *Takeuchi*, 1988). Detaillierte Untersuchungen des Sorptionsmechanismus von Cd^{2+} an Calciumhydroxylapatit (*Jeanjean*, 1996) zeigen, dass der Sorptionsvorgang komplex und vor allem pH-abhängig ist. Im Bereich $\text{pH} < 3$, in dem der Apatit relativ löslich ist, finden sich Auflösungs/Ausfällungserscheinungen, wenn der Gehalt an Cd^{2+} in der Lösung hoch genug ist. Hohe sorbierte Mengen an Cd^{2+} führen zu strukturellen Veränderungen des Apatits bis hin zur Auflösung des Apatits, gegebenenfalls unter Phasen-neubildung, z.B. Cadmiumhydrogenphosphat. Im neutralen pH-Bereich kommt es zum Austausch von Cadmium gegen das Calcium im Calciumhydroxylapatit (*Vincent*, 1994). Da in diesem Fall keine strukturellen Änderungen zu beobachten waren, wird davon ausgegangen, dass die hohe Sorptionskapazität des Calciumhydroxylapatits durch einen sukzessiven Austausch des Calcium durch das Cadmium-Ion zu verstehen ist. Der Anstieg der Sorptionskapazität mit dem pH lässt sich verstehen durch die zunehmende Anzahl kationischer Austauschstellen im Gitter des Apatits. Es zeigt sich daher, dass Hydroxylapatit ein empfindliches Material ist, das nicht zu extremen Bedingungen ausgesetzt werden darf.

Eine vergleichbare Studie für die Sorption des Uranyl(VI)-Ions an Calciumhydroxylapatit (*Jeanjean*, 1995) zeigt, dass der Austauschmechanismus für die lineare Uranyl(VI)-Einheit $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ nicht zur Verfügung steht, wofür sterische Gründe verantwortlich zu machen sind. Dies zeigt sich auch in der Sorptionskinetik im Vergleich zu Cd^{2+} - und Pb^{2+} -Ionen. Während für diese beiden Ionen die Sorption nach zwei Stunden abgeschlossen ist, ist dies für das UO_2^{2+} -Ion auch nach mehr als zwei Tagen noch nicht der Fall. Vorbehaltlich der weitergehenden Studie muss festgestellt werden, dass dieses Ergebnis den Hydroxylapatit als Retentionsmaterial in einem Filter zur Rückhaltung von Uran wenig aussichtsreich erscheinen lässt. Es scheint unrealistisch, ein Rückhaltebecken zu schaffen, das wenigstens zwei Tagesvolumina eines Minenauswurfs an Flutungswasser fasst.

Langfristig wäre hier auch mit Störungen durch biologische Prozesse zu rechnen, da die Freisetzung von Phosphat aus dem Apatit zum Wachstum von Bakterien, Mikrofauna und Algen führen wird. Diese Aussagen stehen jedoch unter einem Praxisvorbehalt, denn gegenwärtig wird durch die DBE/Wismut GmbH am Standort Königstein der Wismut GmbH ein Pilotprojekt durchgeführt, von dem sich praxisnahe Erkenntnisse gewinnen lassen. Das Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie fördert unter dem Kenn-

zeichnen 02 E 8030A ein entsprechendes Projekt an der FU Berlin. Veröffentlichungen aus diesem Projekt liegen nicht vor, jedoch entsteht hier gegenwärtig ein Abschlussbericht. Zur Immobilisierung von Uran als auch Blei in kontaminierten Böden bzw. Sedimenten mittels Hydroxylapatit-Zugabe haben zudem *Arey, Seaman* und *Bertsch* (1999) sowie *Zhang* und *Ryan* (1999) berichtet. Dieses Forschungsgebiet unter Nutzung mineralischer Phosphorverbindungen wird demnach in den USA nach wie vor intensiv bearbeitet. An Hand von Batch-Versuchen im Labor konnte gezeigt werden, dass sich durch den Einsatz von Hydroxylapatit die Löslichkeit von Uran-Spezies deutlich verringern lässt, diese sogar noch unter den Wert von Autunit abfällt. Somit wird in sehr phosphatreichen Systemen die Menge an mobilem Uran durch die Löslichkeiten von Uranylphosphat-Mineralien bestimmt, die an sich sehr gering sind.

Zeolithe werden verbreitet als Sorbentien eingesetzt. In Waschmitteln dienen sie als Ersatz für Phosphate bei der Verringerung der Härte, d.h. der Verminderung des freien Calcium- und Magnesiumanteils. Zeolithe sind Alumosilikate mit Käfigstrukturen, deren Käfige so dimensioniert sind, dass spezielle Metallionen sich bevorzugt einlagern und eine hohe Präferenz für den Verbleib im Zeolith gegenüber dem Verbleib in Lösung haben. Auch die Übertrittsreaktion eines Metallions in den Zeolith bzw. aus dem Zeolith heraus hängt in seiner Lage von der Konzentration des Metallions in Lösung ab. Hier sind insbesondere dann Konkurrenzreaktionen mit anderen Metallionen einer Lösung zu erwarten, wenn das gewünschte Metallion, hier beispielsweise U(VI) bzw. Ra^{2+} , nur ein Spurenbestandteil gegenüber, beispielsweise Ca^{2+} oder Mg^{2+} ist. Komplexierung des Metallions, z. B. U(VI) durch Carbonat, verringert selbstverständlich die Wahrscheinlichkeit weiter, dass U(VI) in den Käfig aufgenommen wird, da die U(VI)-Carbonatkomplexe grösser sind als das hydratisierte UO_2^{2+} selbst. Partikulär gebundenes U(VI) bzw. Ra^{2+} würde in das Einlagerungsgleichgewicht mit Zeolith ebenfalls nicht eingehen.

Zeolithe werden auch als Trägersubstanzen für Katalysatoren in reaktiven Wänden genutzt. Hier steht insbesondere der Abbau von halogenorganischen Verbindungen im Vordergrund (*Gilham*, 1994; *Balko*, 1993; *Schüth*, 1997). Die Wechselwirkung von U(VI) mit Zeolithen führt häufig zu strukturellen Veränderungen des Zeoliths. So zersetzt sich ein Typ A-Zeolith in Anwesenheit von U(VI) im Konzentrationsbereich 100 ppm - 3700 ppm in die bekannten Uran-Phasen Compregnazit $K_2O \cdot 6 UO_3 \cdot 11 H_2O$ und Becquerelit $CaO \cdot 6 UO_3 \cdot 11 H_2O$ (*Brindley* u. *Bastovanov* 1982). Diese Phasen sind nicht schwerlöslich genug, um U(VI) hinreichend zu immobilisieren. Diese Beobachtungen sind nicht allein für Zeolithe gültig. In einigen Phasen tendiert U(VI) dazu, sich unter Umbau des Kristallgitters mit der Ausgangsphase zu verbinden. So berichten z.B. *Hocevar* et al. (1979) über die Umwandlung eines synthetischen Faujasits in basisches Uranylsilikat.

Zwei Arbeiten zur selektiven Extraktion von gelöstem Cadmium und Blei an Barrieren auf der Basis von Zeolithen bzw. Fe- und Mn-Oxiden wurden unlängst von *Dong et al.* (2000) sowie von *Jacobs* und *Förstner* (1999) publiziert. Dabei wurden Ergebnisse zur in-situ Reini-

gung von kontaminierten Wässern (Eliminierungsleistungen zwischen 71 % und 83 %) und Sedimenten vorgestellt. Beim Einsatz modifizierter Zeolithe konnten bis zu neun Milligramm an gelöstem Pb^{2+} mittels einem Gramm Zeolith aus der Lösung entfernt werden. Der Einsatz von Fe^0 zur in-situ Sanierung von gelösten Chrom(VI)-Verbindungen ist schon seit längerem Gegenstand von Forschung und Anwendungstechnik. In der Arbeit von *Li et al.* (1999) wird diese Methode durch den simultanen Einsatz von an der Oberfläche modifizierten Zeolithen sowie Sorptionshilfsmitteln erweitert. Durch Anwendung der Materialien in Form von Pellets erhoffen sich die Autoren eine Langzeitstabilisierung der hydraulischen Leitfähigkeit im Bereich der Barriere bei Anwendung in einem Feldexperiment.

5.3 Gips und gebrannter Kalk (CaO) sowie Schwefel / H_2S

Gips (CaSO_4) und gebrannter Kalk (CaO) haben selbst vergleichbar geringe sorbierende Wirkung. Hier sind Reaktionen an der Oberfläche, insbesondere Bildung schwerlöslicher RaSO_4 - und RaCO_3 -Phasen wahrscheinlich. An der TU Bergakademie (Technische Chemie) wurde ein Projekt zur Immobilisierung von Ra^{2+} in BaSO_4 -Schichten erfolgreich abgeschlossen, das jedoch in der Literatur ebenfalls wenig dokumentiert ist (Auftragsarbeit).

Ein existierendes Immobilisierungsverfahren (DCR-Verfahren der Fa. BLZ-Geotechnik) nutzt gebrannten Kalk, um durch in-situ-Bildung von Ca(OH)_2 , einem Material von hoher Absorptionskraft, Schwermetalle zu binden. CaO/Ca(OH)_2 bindet in hohem Masse auch Carbonat, das gerade in Bezug auf U(VI) als mobilisierend zu bewertend ist. Hydroxidische Oberflächen binden Schwermetalle in hohem Masse. Eine Zugabe von Schwefel zum alkalischen CaO/Ca(OH)_2 -Milieu führt zur Bildung von Sulfid-Ionen. Sulfid-Ionen binden auch z.B. As(V). Als eine starke Seite dieses Verfahren ist herauszuheben, dass keine Materialien eingesetzt werden müssen, die nicht bereits in der Natur vorhanden sind. Des weiteren sind alle Materialien relativ preiswert verfügbar. Der technische Aufwand der 'Dosierung' scheint nicht höher als bei anderen Verfahren (z.B. Reaktiven Wänden) auch. Das Verfahren ist an der Bergakademie Freiberg weiterentwickelt worden und patentrechtlich geschützt (*Pflug*, 1995). Experimentelle Studien zur Langzeitimmobilisierung wurden an der TU Bergakademie Freiberg, Institut für Anorganische Chemie (Prof. Röwer) an Blei, Cadmium, Zink, Kupfer und Quecksilber durchgeführt (*Wilsnack*, 1998). Hierbei beruht die Immobilisierungswirkung jedoch hauptsächlich auf der Bildung schwerlöslicher Sulfide.

Der Einsatz des Schwefel-Abkömmlings H_2S zur in-situ Reinigung von mit Cr(VI), U(VI) und Nitrat kontaminierten Sedimenten scheint auf den ersten Blick mit erheblichen Risiken behaftet zu sein (setzt den sicheren Umgang mit dem toxischen Gas, die Vollständigkeit seines Umsatzes im Sanierungsprozess und die Beseitigung verbleibender Rückstände voraus). Allerdings führt die Reaktion zu immobilen [Cr(OH)_3 ; UO_2] bzw. ungefährlichen Produkten (Sulfat bzw. elementarer Schwefel), so dass der weitere Entwicklungsweg dieses Verfahrens

im Zusammenhang mit weiteren Felderproben abzuwarten bleibt. Ob die Verfahrensidee bereits in eine Patentanmeldung in den USA umgesetzt worden ist, konnte der Veröffentlichung von Thornton und Amonette (1999) nicht entnommen werden. Bisher werden von den Autoren nur eigene Forschungsberichte zitiert (Thornton und Amonette, 1997).

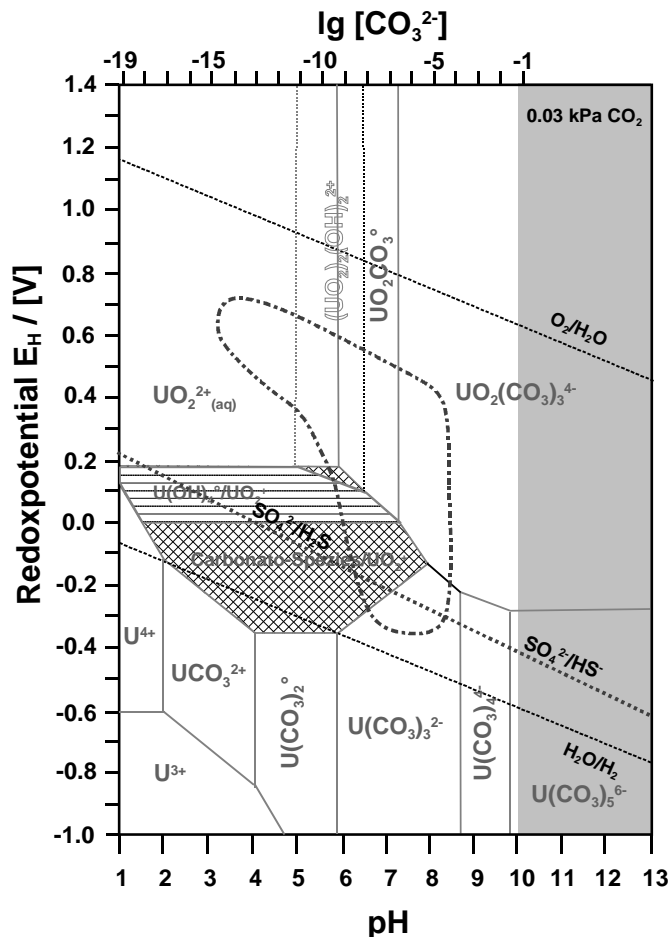


Abb. 9
Lage der Redoxpotentiale des Systems $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ mit dem Redoxdiagramm des Urans unter atmosphärischen Bedingungen. Das Sulfat/Sulfid-System ist ausgesprochen reduzierend und bietet Redoxpotentiale im Stabilitätsbereich des U(IV).

Wiederum lässt sich anhand der Redox-Parameter eine Veranschaulichung des Wirkungsprinzips geben. Das Sulfat/Sulfid-System verläuft im reduzierenden Bereich natürlicher wässriger Systeme und gleichzeitig im Stabilitätsbereich des vierwertigen Urans. Das System ist nur wenig abhängig von der Speziation des H_2S , das unter Bedingungen natürlicher wässriger Systeme meist als HS^- vorliegt. Die starke pH-Abhängigkeit des Redoxsystems wird durch die hohe Zahl von acht übertragenen Elektronen weitgehend neutralisiert und führt zu einer geringen Abhängigkeit von der Speziation (vergleiche mit Abb. 3 für Eisen). Ein weiterer Vorteil ist, dass mit der Bildung von Wasserstoff durch Zersetzung von Wasser nicht zu rechnen ist. Die Redoxpotentiale des Sulfat/Sulfid-Systems liegen innerhalb des Stabilitätsbereiches des Wassers.

Ein bedeutsamer Effekt beim Einsatz geochemischer Barrieren ist die Veränderung der hydraulischen Leitfähigkeit beim Betrieb dieser durch Kolmationseffekte im Barrierenraum. An einer Modellversuchsanlage untersuchten Fryar und Schwartz (1998) die ablaufenden Vorgänge und konnten zeigen, dass durch die Auflösungsvorgänge von Kalkbestandteilen im Sand durch saure, eisenhaltige Lösungen Veränderungen hinsichtlich der hydraulischen

Leitfähigkeit und der Fließgeschwindigkeit von Kontaminationsfronten auftraten. Durch die Reaktion von Fe^{3+} mit Calzit ist es möglich, schwermetallhaltige Kontaminationen an sich ausbildendem FeOOH zu immobilisieren.

Die abnehmende hydraulische Leitfähigkeit und Fließgeschwindigkeit kann durch zusätzliches Abpumpen eines Hilfsbrunnens in der Nähe der Barriere kompensiert werden. *Gu et al.* (1999) untersuchten die biogeochemische Dynamik in Laborsäulen, gefüllt mit nullwertigem Eisen, hinsichtlich seines Verhaltens als permeable reaktive Barriere. Es zeigte sich, dass speziell Hydrogencarbonat und Sulfat einen korrodierenden Effekt auf das $\text{Fe}(0)$ ausüben. Dabei werden als Reaktionsprodukte Eisencarbonate und Wasserstoff gebildet. Die Autoren konnten nachweisen, dass die ausserdem gebildeten Sulfide und Oxyhydroxide des Eisens die Reaktivität und Durchlässigkeit von $\text{Fe}(0)$ -Filterbetten verringern. Dabei ist das FeS ein Reaktionsprodukt aus der Sulfat-Reduktion. Diese Erkenntnisse stehen in Übereinstimmung mit eigenen Beobachtungen innerhalb des Forschungsvorhabens beim Langzeitbetrieb $\text{Fe}(0)$ -gefüllter Reaktorsäulenanlagen.

5.4 Braunkohlenfilterasche

Der nachfolgende Abschnitt basiert auf einer Literatur-Recherche zur Charakterisierung von Braunkohlefilteraschen (BFA) sowie zur Sorption bzw. Adsorption, Desorption und Auslaugung von Stoffen an bzw. aus Braunkohlefilteraschen. Hintergrund dieses Literatur-Recherche-Teils bildet der potentielle Einsatz von BFA als Sorptionsmaterial für die Elemente der Uran-238-Zerfallsreihe (Uran, Radium, Thorium, Actinium, Blei, Polonium) mit dem Ziel, deren Konzentration in den Minenwässern des Uranbergbaus zu reduzieren, die an Gewässer abgegeben werden. BFA ist als Abprodukt der Braunkohleverbrennung in grossen Mengen verfügbar. Da ihre Deponierung Kosten verursacht, ist BFA vergleichsweise preiswert erhältlich.

Braunkohlefilteraschen enthalten als Hauptbestandteile CaO , SiO_2 , Al_2O_3 sowie MgO und Fe_2O_3 . Die relativen Anteile dieser Bestandteile variieren in weiten Grenzen. Ihre Zusammensetzung ist unter anderem abhängig von der Herkunft der verbrannten Braunkohle, der Leistungsfähigkeit und technischen Beschaffenheit der Verbrennungsanlage sowie der nachgeschalteten Staubkollektoren. Diese Einflussgrößen sind in hohem Masse standortspezifisch. Die Literatur-Recherche legte daher besonderes Augenmerk auf Literatur über BFA vor allem aus der ehemaligen DDR sowie aus Osteuropa. Berücksichtigung fanden konkrete Untersuchungen, die sich mit der Charakterisierung von BFA sowie der Auslaugung/Sorption/Desorption von Metallen/Metallionen aus BFA befassen.

Wegen der geringen Anzahl von Arbeiten zu diesem Thema wurden auch Untersuchungen an Steinkohleflugaschen in die Recherche einbezogen, wenn von einer Übertragbarkeit der berichteten Erkenntnisse ausgegangen werden konnte. Methodenbeschreibungen, Verwendung

uncharakterisierter BFA als analytische Materialien, Verhalten gegen organische Substanzen, Aschegehaltsbestimmungen in Braunkohlen usw. wurden nicht berücksichtigt.

BFA und Zementklinker

Zwischen BFA und Zementklinker bestehen eine Reihe von Gemeinsamkeiten in Bezug auf die Zusammensetzung sowie die physikalischen und chemischen Eigenschaften. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften von BFA und die hieraus sich ergebenden Folgerungen für ihre Charakterisierung sowie des Auslaugungs- und Sorptionsverhaltens lassen sich durch Vergleich mit Zementklinker vorteilhaft beschreiben und abgrenzen.

Die Hauptbestandteile von Zementklinker und BFA sind CaO , SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 . Sie sind wasserfrei durch Erhitzen auf ca. 1400 °C, entweder während der Kohleverbrennung im Kessel (Aikin, 1984; Hadan, 1981) oder während des Klinkerbrandes (Locher, 1986). Beide Stoffe besitzen hydraulische Eigenschaften, d.h. sie kristallisieren mit Wasser unter Bildung neuer sog. Hydratphasen, deren Eigenschaften sich im Fall der Zemente mit grosser volkswirtschaftlicher Bedeutung zur Herstellung vielfältigster Baustoffe nutzen lassen. Die Ähnlichkeit zwischen BFA und Zementklinker hat zu Untersuchungen geführt, inwieweit die z. T. 20 Mio. t/a in Ostdeutschland anfallenden BFA volkswirtschaftlich sinnvoll genutzt werden können (Holzapfel, 1993). Hierbei spielen die Unterschiede in der quantitativen Zusammensetzung von BFA und Zementen sowie die sich daraus ergebenden Auswirkungen eine ausschlaggebende Rolle.

Der folgende kurze Abriss zum Verhalten von Zementklinker erhebt in keiner Weise den Anspruch, eine Einführung in die Zementchemie geben zu wollen. Es sollen lediglich einige Informationen über Eigenschaften und Verhalten von Zementklinkern aufgeführt werden, die als Hintergrund für die Diskussion von BFA hilfreich sind. Zementklinker sind in Zusammensetzung und Eigenschaften sehr sorgfältig kontrollierte Ergebnisse eines Produktionsprozesses von der Auswahl der Rohprodukte über die Kontrolle des Klinkerbrandes bis hin zum Mahlen des Klinkers. Ihre Zusammensetzung ist meist standardisiert (Lea, 1970). Die bei der Umsetzung mit Wasser ablaufenden Hydratations- und Umkristallisationsreaktionen sind sehr komplex und erfordern neben der Verfügbarkeit ausreichender Mengen und Mengenverhältnisse der jeweiligen Klinkerphasen sowie von Wasser beispielsweise auch die Aktivierung der im Klinkerbrand entstandenen wasserfreien Phasen durch die Bildung von Hydroxid.

Der pH-Wert in der Zementpaste nach Zugabe von Wasser zum Klinker steigt auf $> 12,5$ durch intermediäre Bildung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Aus den Reaktionen der Haupt- und Nebenbestandteile des Zementklinkers untereinander können sich eine Vielzahl von Phasen mit vielfältiger Morphologie bilden, deren Gefüge sich wechselseitig beeinflussen und die Eigenschaften des erhärteten Endprodukts bestimmen. Je nach Gehalt an Nebenbestandteilen wie z.B. Chloride oder Sulfaten wird die Bildung einer Reihe weiterer Phasen wie beispielsweise des Friedelschen Salzes ($3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$) oder von Ettringit ($3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 32 \text{ H}_2\text{O}$) beobachtet. Mit dieser Variabilität der chemischen Zusammensetzung von gehärteten Zemen-

ten sind Veränderungen der physikalischen und mechanischen Eigenschaften wie z.B. der Verlauf des Härtungsprozesses oder des Quellens von Zement verbunden. Das Verhältnis Zementklinker zu Anmachwasser bestimmt wichtige Eigenschaften des gehärteten Endprodukts wie z.B. die mechanische Stabilität, die Porosität, seine Permeabilität für Wasser sowie Phasenbestand und Morphologie, die Grösse der benetzbaren Oberfläche, die für sein Verhalten gegen Auslaugung und Sorption von grossem Interesse sind. So bestimmt das Verhältnis Zementklinker Anmachwasser, in welcher Form der Zement vorliegt: als dichter, mechanisch stabiler Körper, als poröser Körper oder als lockeres Pulver.

Der Vorgang der Erhärtung der Zementpaste ergibt sich aus dem Ineinandergreifen sehr komplexer kinetischer Prozesse, die durch ungünstige Temperaturen bzw. die Anwesenheit von Fremdstoffen wie z.B. Salze oder Restkohlepartikel empfindlich gestört werden können. Der erhärtete Zement ist anfällig gegen chemischen Angriff, z.B. durch Sulfat oder Alkali.

In Tabelle 10 ist zur Veranschaulichung die Zusammensetzung eines Rohmaterials zur Zementklinkerproduktion angegeben.

Tab.17 : Rohmaterialzusammensetzung für die Herstellung von Portland-Zementklinker

		minimal Gew.-%	Durchschnitt Gew.-%	maximal Gew.-%
Calciumoxid	CaO	63	66	68
Siliciumdioxid	SiO ₂	20	21,5	23
Aluminiumoxid	Al ₂ O ₃	4,5	5,5	6,5
Eisentrioxid	Fe ₂ O ₃	1	3	5

Physikalische und chemische Eigenschaften von BFA

Braunkohlefilteraschen sind Rückstände der Braunkohleverbrennung. BFA stellen den Anteil der Verbrennungsaschen dar, der in den dem Verbrennungsraum nachgeschalteten elektrischen und mechanischen Staubkollektoren aufgefangen wird. Man bezeichnet BFA deshalb auch als Braunkohleflugaschen, die von der im Verbrennungssofen zurückbleibenden Kesselasche unterschieden wird. Flugasche besteht im wesentlichen aus feinkörnigen Partikeln. Die Korngrössen der BFA werden eingegrenzt zum einen von anlagenspezifischen Gegebenheiten (wie Rohrquerschnitte und Abgasstrom), zum anderen wie von der Leistungsfähigkeit der Staubabscheidevorrichtungen (*Blankenburg*, 1992). Aus den Angaben über ostdeutsche BFA (*Keyn*, 1985), (*Blankenburg*, 1992) geht hervor, dass Korndurchmesser >400 µm nur ca. 1 Vol.-% einer BFA-Charge ausmachen, während 99 Vol.-% kleinere Korndurchmesser besitzen. Korngrössen <0,1 µm werden berichtet (*Mollah*, 1994; *Blankenburg*, 1992; *Keyn*, 1885). Zur Veranschaulichung sind zwei Beispiele für Grössenverteilungen von Flugaschen in Abb.10 und 11 dargestellt. Abb. 10 zeigt die Verteilung einer US-amerikanischen Flugasche mit monomodaler Verteilung (*Mollah*, 1994). Abb. 11 zeigt eine bimodale Verteilung für eine ostdeutsche BFA im Feinstkornbereich (als Ordinate ist hier die Kornverteilungsdichte $\rho/\Delta d$ gegeben) (*Keyn*, 1985). Bimodale Verteilungen der Partikelgrössen sind auch für andere BFA beschrieben (*Kauppinen*, 1990).

Die Grössenverteilung der BFA-Partikel ist im wesentlichen eine Eigenschaft des Staubkollektorsystems und weniger eine Charakteristik der BFA. Die Grössenverteilung ist jedoch ein wichtiger Parameter für die Bewertung von Untersuchungsergebnissen (z. B. zur Sorption), in denen Oberflächeneigenschaften der BFA eine Rolle spielen. Der Phasenbestand einer ost-deutschen Braunkohle veränderte sich wenig als Funktion der Korngrösse (Keyn, 1985).

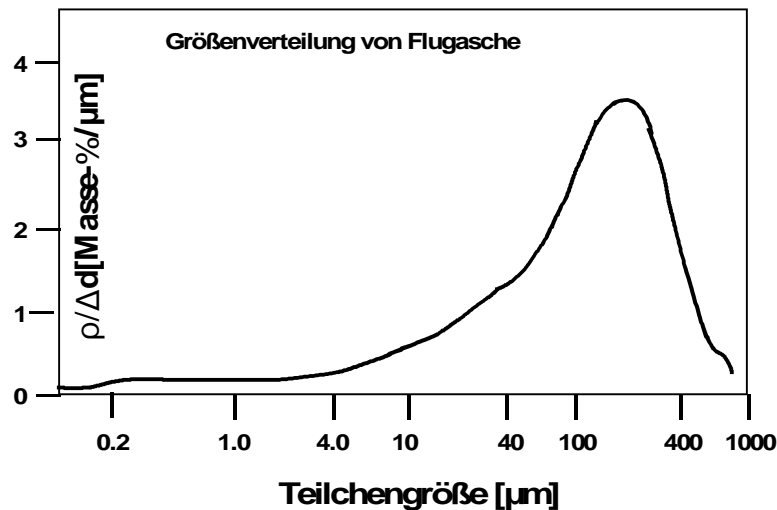


Abb. 10: Korngrössenverteilung einer amerikanischen Braunkohlenfilterasche

Anstelle einer Grössenverteilung wird häufig auch die spezifische Oberfläche der BFA angegeben. Es finden sich Angaben für ostdeutsche BFA von 1316 cm²/g (Vorreinigungsstufe), 4055 cm²/g (Mittelreinigungsstufe) und 6576 cm²/g (Nachreinigungsstufe) (Blankenburg, 1992) sowie 1600 cm²/g bis 5050 cm²/g (Lang, 1983) für verschiedene Aschen. Hier ist zu berücksichtigen, nach welcher Methode die spezifischen Oberflächen bestimmt wurden, da verschiedene Verfahren für ein und dieselbe Substanz unterschiedliche Ergebnisse liefern können (van der Sloot, 1985). Hieraus ergeben sich weitreichende Konsequenzen für eine Charakterisierung von BFA.

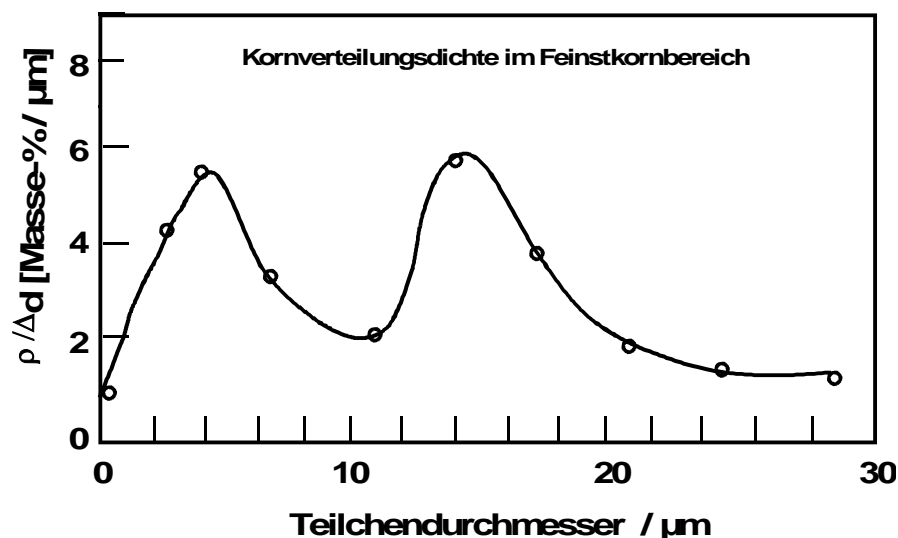


Abb. 11: Bimodale Grössenverteilung einer ostdeutschen BFA (Feinkornbereich)

Da die Zusammensetzung der Aschen weder rein anlagen- noch rein herkunftsspezifisch ist (*Bartnik*, 1977), muss sie für jeden Einzelfall charakterisiert werden. Hinzu kommt, dass auch beim Verbrennen einer Braunkohle mit hinreichend homogener Aschenzusammensetzung aus prozesstechnisch bedingten Schwankungen des Verbrennungsprozesses Veränderungen in der Zusammensetzung der resultierenden BFA (wie z.B. dem Restkohlegehalt) resultieren können. Hiervon sind wiederum Auswirkungen auf Zusammensetzung, Gefügebau und Morphologie von BFA zu erwarten.

In Abb. 12 ist die Zusammensetzung von BFA in Bezug auf die Hauptbestandteile CaO , SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 im Dreiphasendiagramm dargestellt (nach *Bambauer*, 1993). Die Lage der standardisierter Zementarten Portland-, Kühl-, Erz-, Sulfat- und Aluminiumzement ist durch schraffierte Felder berücksichtigt (*Lea*, 1970). Abb. 12 macht deutlich, dass es sich bei BFA im Vergleich zu Zementen um ein in seiner Zusammensetzung sehr stark variierendes Produkt handelt. Lassen sich für Zemente wegen deren definierter Zusammensetzung verlässliche Voraussagen über das Verhalten z.B. im Hydratationsprozess und der daraus entstehenden Produkte machen, zeigt ein Blick auf Abb. 12, dass dies bei BFA nicht vorausgesetzt werden kann. Es ist z.B. zu erkennen, dass die meisten BFA im Vergleich zu Zementen einen Überschuss an SiO_2 besitzen, während CaO defizient ist. Da CaO über das Zwischenprodukt $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durch Alkalibildung eine wichtige Rolle für die Aktivierung der Silikatphasen in BFA spielt, ist von solchen BFA hydraulisches Verhalten nicht unbedingt zu erwarten. Bei Zementen wird das SiO_2 während des Klinkerbrandes in aktive Calciumsilikatphasen überführt, während es bei BFA in glasartiger Form (Aktivglas (*Keyn*, 1985)) bzw. als amorphe Silikate vorliegt (sog. Puzzolane).

Neben glasartigen Partikeln finden sich in BFA kristalline Phasen von Quarz (SiO_2), Magnetit (Fe_3O_4), Mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) sowie Feldspate ($(\text{Na/K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$), Anhydrit (CaSO_4), Freikalk (CaO), Rutil (TiO_2), Alkaliverbindungen, meist als Chloride und Sulfate sowie Restkohlepartikel (*Aikin*, 1984; *Locher*, 1986; *Keyn*, 1985). Der Mineralbestand hängt unter anderem auch von der Temperatur ab, der die BFA während der Kohleverbrennung ausgesetzt ist (*Hadan*, 1982; *Störr*, 1983; *Aikin*, 1984). Die meisten der natürlich vorkommenden Elemente sind zumindest als Spuren in Braunkohle zu finden (*Wischniewski*, 1990). Die Elemente sind in der Kohle als definierte mineralische Stoffe oder als Einschlüsse (z.B. sorbiert an Kohlepartikel) gebunden. Während der Verbrennung werden diese Elemente z.B. agglomeriert, in Teer eingebunden oder als flüchtige Elemente verdampft (*Clarke*, 1993). Einen Überblick über den Konzentrationsbereich dieser Nebenbestandteile von >1 Gew.-% bis 100 ppb gibt Tabelle 18 (*Wischniewski*, 1990). Die Aussagen von Tabelle 18 werden durch andere Untersuchungen ostdeutscher BFA im wesentlichen bestätigt (*Stuchlik*, 1985; *Blankenburg*, 1992; *Schneider* 1993). Die Kondensation flüchtiger Elemente auf Aschepartikeln in kühleren Bereichen des Abgasstroms hängt wiederum von anlagenspezifischen Faktoren ab und kann beträchtlich schwanken (*Clarke*, 1993). Die Elemente Quecksilber und Tallium werden nicht erwähnt und es ist stark zu vermuten, dass diese toxischen Elemente die Anlage mit dem Abgasstrom verlassen (*Clarke*, 1993).

Zusammensetzung von Braunkohle- filteraschen (BFA) und Zementen

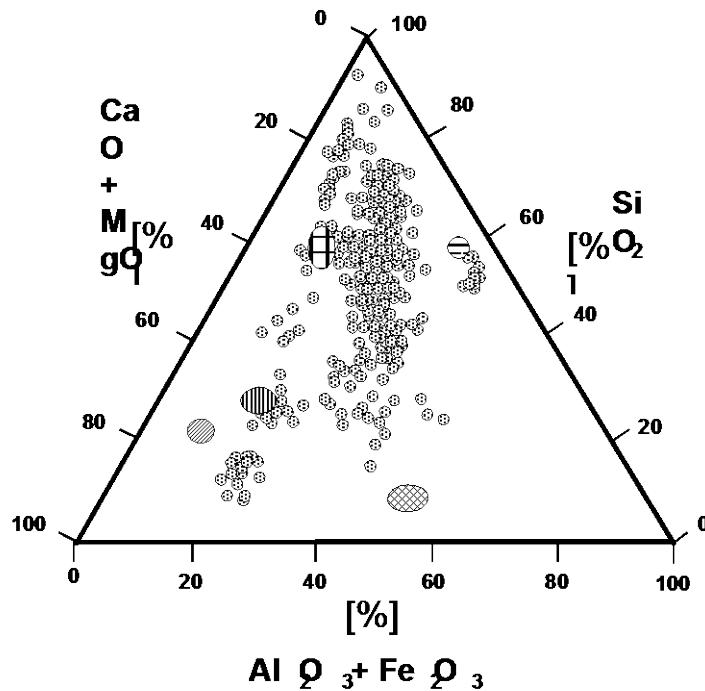


Abb. 10

Zusammensetzung von Braunkohlefilteraschen (BFA), dargestellt im Dreistoff-Diagramm. Angegeben sind die Hauptbestandteile $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} + \text{MgO}$ sowie SiO_2 . Die schraffierten Felder geben die Zusammensetzung einiger standardisierter Zementarten anhand dieser Bestandteile: Portland-, Kühl- und Erz-Zement, Sulfat-Zement und Aluminium-Zement. Das durch gekennzeichnete Feld gibt die ungefähre Einordnung der BFA 'Harpke' (siehe Text). Die in [Blankenburg92] charakterisierte BFA ist durch dargestellt.

Abb. 12: Zusammensetzung von Braunkohlenfilteraschen (BFA) und Zementen

Tab. 18: Konzentrationsbereiche von Nebenbestandteilen und Spurenelementen in ostdeutscher BFA
(nach Wischnewski, 1990)

Konzentrationsbereich		Elemente
> 1 %		Mn, Ti, Na, K, S
1%	...100 ppm	Ba, Sr, Zn, Zr
100 ppm	...10 ppm	Ag, As, Ce, Co, Cr, Cu, Hf, La, Nb, Nd, Ni, Pb, Sc, Th, Y
10 ppm	...1 ppm	Cs, Eu, Ga, Ge, Mo, Rb, Sm, Sn, Ta, Tb, U, W, Yb
1 ppm	...100 ppb	Cd, Lu, Sb
	< 100 ppb	Se, Au

ppm : parts per million (mg/kg); ppb : parts per billion (µg/kg)

Bestimmung der auslaugbaren Anteile von BFA

Im Hinblick auf Charakterisierung und Sorptions-/Retentionsverhalten von BFA geben Auslauguntersuchungen Informationen über Menge und Art der mobilisierbaren Anteile sowie über das Verhalten von BFA bei der Equilibrierung einer mit wässrigen Phase z.B. in Sorptionsuntersuchungen. Die mobilisierbaren Anteile sind hierbei keine BFA-spezifische Eigenschaft, sondern abhängig von der Dauer der Auslaugung und dem Auslaugmedium (*de Groot*, 1987). Es ist davon auszugehen, dass in Sorptionsuntersuchungen nicht nur Stoffe aus der wässrigen Phase an die BFA sorbieren, sondern dass umgekehrt Stoffe aus der BFA mobilisiert werden und in die Lösung übergehen. Eine Charakterisierung des Auslaugverhaltens sowie die Bestimmung der auslaugbaren Anteile ist daher unvermeidlich, wenn zuverlässige Sorptionsdaten erzielt werden sollen.

Die wesentlich Einflussgrösse auf das Auslaugverhalten von Filteraschen ist der pH-Wert (*van der Sloot*, 1985). Verfügbare Untersuchungen an 50 Steinkohleflugaschen europaweiter Herkunft zeigen, dass sich in wässrigen Aufschlämmungen dieser Filteraschen pH-Werte zwischen 4,0 und 12,5 einstellen. Von daher wurde eine grobe Einteilung in saure, neutrale und basische Aschen vorgeschlagen (*van der Sloot*, 1985). In Bezug auf das Auslaugverhalten dieser Aschen als Funktion des pH-Werts sowie der Fest/Flüssig-Verhältnisse wurde für einige Elemente ein charakteristisches Gruppenverhalten gefunden. Die als anionische Spezies vorliegenden Elemente As, Mo, Sb, Se, V und W zeigen ein Maximum der Mobilisierbarkeit im pH-Bereich von 8 bis 11. Cd, Cu, Pb und Zn zeigen demgegenüber im pH-Bereich von 8 bis 11 ein Minimum an Mobilisierbarkeit. Andere Elemente, darunter die Hauptbestandteile Si, Ca, Al und Mg, zeigen individuelle Abhängigkeiten der Mobilisierbarkeit vom pH-Wert, der Salinität und ihrer Löslichkeit in der wässrigen Phase.

Es wird auf die Notwendigkeit einer detaillierten Speziation zum Verständnis dieses Verhaltens hingewiesen (*van der Sloot*, 1991). Die in Langzeitversuchen ermittelten maximalen auslaugbaren Anteile (Flüssig/Fest-Verhältnis 100, pH = 4, 5h) sind ebenfalls von Asche zu Asche verschieden (*van der Sloot*, 1985). In Tabelle 19 sind die experimentell gefundenen Grenzwerte für die maximalen auslaugbaren Anteile einiger Elemente aus Filteraschen (als Orientierungswerte) aufgeführt. Es wird davon ausgegangen, dass nicht auslaugbare Anteile in den Silikatphasen und Mineralien gebunden sind und über Auslaugzeiträume von 500 Jahren nicht mobilisiert werden können (*de Groot*, 1987). Diese nicht auslaugbaren Anteile sind bei der Berechnung von Retentionskoeffizienten zu berücksichtigen (*van der Sloot*, 1991).

Für ostdeutsche BFA liegen nur wenige, meist explorative Studien vor. *Blankenburg* (1992) berichtet über die umfassende Charakterisierung einer sauer reagierenden alumosilikatischen BFA (ihre Lage: siehe Dreistoffdiagramm Abb. 12). Diese Asche ist von den Staubkollektorsystemen in drei Fraktionen aufgespalten, wodurch sich eine Verschiebung des Maximums in der Grössenverteilung der Aschepartikel ergibt (Vorreinigung: ca. 100 µm, Mittelreinigung: ca. 4 - 40 µm, Nachreinigung: ca. 2 µm). Es wurde für die überwiegende Anzahl der untersuchten Elemente eine zunehmende Auslaugbarkeit mit abnehmender Korngrösse gefunden.

Nennenswerte Ausnahmen von diesem Muster sind Si, K, V, Ba und Cr. Deutliche Differenzen zwischen den Ergebnissen für Steinkohlefilteraschen (*van der Sloot*, 1991) und BFA (*Blankenburg*, 1992) ergaben sich zwar nicht. Die Datenbasis für endgültige Aussagen ist jedoch noch nicht umfangreich genug.

Tab. 19: Bereiche auslaugbarer Anteile aus Kohlenasche (nach *van der Sloot*, 1991)

Element	höchster Wert (% der jeweiligen Gesamtkonzentration)	geringster Wert
Ca	31	9.1
Al	0.24	0.12
Mg	9.3	1.0
Na	6.8	3.8
Cu	9	5
As	19	5.0
Mo	88	14
Cr	9	5
Cd	48	10

Untersuchungen zur Wechselwirkung von BFA mit wässrigen Lösungen und Sorptionsuntersuchungen an BFA

Die Anzahl der verfügbaren Publikationen, die sich im weitesten Sinne mit Sorption/ Desorption von Metallionen an BFA befassen, ist sehr gering. *Bauroth* u. a. (1991) befassen sich mit der grosstechnischen Anwendung basischer BFA zur Dekontamination saurer Wässer des Uranbergbaus durch Einbindung in Kraftwerksaschen. *Otto* u. a. (1973) testeten die Wirksamkeit von BFA zur Dekontamination radioaktiver Wässer.

Ein Wirkungsgrad von 98 % für Sr-90/Y-90 aus NaF-Lösung an einer nicht weiter charakterisierten BFA wird genannt. Ohne NaF-Zusatz liegen die Wirkungsgrade zwischen 40 % und 80 %. *Tauchnitz* u. a. (1979) untersuchten die Wechselwirkung einer basischen BFA mit Schwermetallionen. Wässrige Suspensionen der Asche wurden mit definierten Mengen As^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} und Cu^{2+} versetzt. Die Verminderung der Schwermetallkonzentrationen in der Suspension wurde mit den freien Sulfid- und Hydroxidgehalten der BFA korreliert. Der gesamte freie Sulfid- und Hydroxidgehalt wird zur Bildung schwerlöslicher Schwermetallsulfide bzw. -hydroxide verwendet.

Gulis u. a. (1986) berichten über die Sorption der Radionuklide Co-60, Cs-134 und Cs-137 aus Abfall-Lösungen an sogenannten natürlichen Materialien, darunter eine nicht näher charakterisierte Flugasche unbekannter Herkunft. Der pH-Wert der stark salzhaltigen Lösungen wird mit 12,5 bis 13,7 angegeben. Die Equilibrierungszeit betrug 144 Stunden. Die Phasentrennung erfolgte über Filtration. Aus den Schüttelexperimenten ergaben sich im Falle der Filterasche uneinheitliche, statistisch insignifikante Ergebnisse mit Verteilungskoeffizienten D (cm^3/kg) zwischen 0 und 7 für Co-60 bzw. 0 und 6 für Cs-134/Cs-137.

Rückhaltevermögen von BFA

Die experimentelle Bestimmung von Sorptionskoeffizienten für Radionuklide an komplexen und variablen Multi-Mineralphasensystemen ist sehr schwierig. Daher ist es verständlich, dass nur wenige Informationen bezüglich Sorptionskoeffizienten von Radionukliden an BFA vorhanden sind. Die tatsächlich vorhandenen Informationen sind von nur sehr eingeschränkter Aussagekraft, da das BFA-Material nur sehr wenig charakterisiert und die experimentellen Bedingungen nicht ausreichend dokumentiert sind. Deshalb wurde vorgeschlagen, dass Sorption an die komplexe Mineralphase BFA auf der Grundlage der Sorption an die jeweiligen Mineralphasen angenähert werden kann (Delakowitz, 1996). In den recherchierten Datenbasen wurden Informationen bezüglich der Mineralkomponenten Calcit (CaCO_3), Quarz (SiO_2), Goethit ($\alpha\text{-FeO(OH)}$), Illit ($\text{KAl}_4[\text{Si}_7\text{AlO}_{20}](\text{OH})_4$) und Kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) in grösserem Umfang gefunden.

Eine Bewertung des Rückhaltevermögens von BFA für die hier interessierenden Metallionen Uran, Radium, Thorium, Actinium, Blei und Polonium kann nur unter Vorbehalt vorgenommen werden. Recherchierte Daten sind fast ausnahmslos als K_d -Werte angegeben. Die Begrenztheit der Definition des K_d -Werts wurde bereits erläutert. Festzuhalten bleibt jedoch, dass BFA die Tendenz hat, abzubinden, da sie hydraulische Eigenschaften hat. Dieses Abbinden kann vermieden werden, jedoch sind dazu eine detailliertere Analytik und grosser mechanischer Mischaufwand erforderlich. BFA hat die Tendenz, an ihrer Oberfläche ein alkalisches Milieu zu schaffen, was insbesondere die Rückhaltung leicht hydrolysierbarer Metallionen begünstigt, d. h. Thorium, Actinium, je nach Redoxbedingungen auch Blei und Polonium.

Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Konzentrationen insbesondere der kurzlebigen Tochternuklide des Urans sehr gering sind. Auf eine Tonne Uran kommen ca. 0,34 g Radium, ca. 30 μg Actinium und 3 μg Polonium. Da Sorptionsvorgänge, die wohl insgesamt noch nicht vollständig verstanden werden, konzentrationsabhängig sind, scheint es sinnvoll, sich primär mit dem konzentrationsmässig höchsten Beitrag, dem des Urans, zu beschäftigen. Hier spielt der Redoxzustand des Metallions eine wesentliche Rolle. In einer BFA-Schüttung lässt sich dieser jedoch nur schwer vorhersagen, weil BFA keine definierten Materialeigenschaften besitzt. Zu berücksichtigen ist jedoch, dass in diesem Abschnitt lediglich auf die sorbierende Wirkung von ostdeutscher BFA eingegangen wurde. BFA ist kein definiertes Produkt. BFA kann jedoch, je nach Herkunft, Produktionsort und Produktionsart Ton- und CaO -Anteile enthalten, die dann ebenso wirksam werden können, wie es bereits unter den jeweiligen Einzelsubstanzen beschrieben wurde.

Der erfolgreiche Einsatz von Flugasche zur Immobilisierung von Schadstoffen aus Grubenwässern wurde von Scheetz u. a. (1998) an verschiedenen Standorten in den USA nachgewiesen (Foster Wheeler Co-Generation Plant Site in Mount Carmel Township; Pennsylvania Power and Light Company Site in Porter Township; Panther Creek Partners Generation Plant in Nesquehohning Borough; Shen Penn Site in Shenandoah; McClosky Site bei Clearfield; Fran Contracting Site im Clinton County; Bark Camp bei Penfield).

Tab. 20: Sorptionsdaten von U(VI) an Mineralien, die auch Bestandteil von BFA sind (nach Delakowitz, 1996)

Oxidizing conditions			[1], sources:
Rd = 26	Calcite	[1]	- laboratory studies (Whiteshell Laboratories, Canada)
Rd = 4.5	Quartz	[1]	- NEA sorption data base
Rd = 1600	Goethite	[1]	- other published sorption data
Rd = 1600	Hematite	[1]	[2] experim. conditions
Rd = 77	Illite	[1]	- synthetic ground waters (non-saline/saline)
Rd = 1600	Kaolinite	[1]	- pH 7.2 - 8.2,
			- particle sizes < 45 - 180 µm,
			- surface area (BET) 1.4 - 10 m ² g ⁻¹
Rd = 160 - 2850	Goethite	[2]	- sorption: goethite < kaolinite = hematite
Rd = 1400 - 4650	Hematite	[2]	- Uranium concentration range : 0.03 - 0.06 mg l ⁻¹
Rd = 310 - 2850	Kaolinite	[2]	[4], sources:
			- [c] KBS data base (bentonite/ montmorillonite),
			- [d], NAGRA data base (bentonite/montmorillonite)
			- [e] AECL data base (bentonite/montmorillonite.,sand)
			- [f] PAGIS data base (bentonite/ montmorillonite),
			- [g] SKI data base (bentonite/ montmorillonite),
			- [h] TVO data base (bentonite/ montmorillonite),
			- [i] NRPB data base (clays),
			- [k] NRC data base (clays, soil)
			- [l] NAGRA data base (bentonite/ montmorillonite, clays
			- [m]: DOE, U.K. data base (clays, cement),
			- [n], NAGRA data base (cement),
			- [o], NIREX data base (cement)
Reducing conditions			
Rd = 83	Calcite	[1]	
Rd = 60	Quartz	[1]	
Rd = 600	Goethite	[1]	
Rd = 1000	Hematite	[1]	
Rd = 260	Illite	[1]	
Rd = 1000	Kaolinite	[1]	
Oxidizing und reducing conditions (not specified)			
Kd = 90 - 1000	bentonite/mont-morrillonite	[4]	
Kd = 20 - 5000	clays (not specified)	[4]	
Rd = 6000 - 14000	clays (not specified)	[b]	
Kd = 200 - 5000	cement (not specified)	[4]	
Kd = 1000	cement (freshly prepared)	[a]	

5.6 Tone

Tone sind sehr feine Blattsilikate mit hoher Kationenaustauschkapazität und sehr geringer Durchlässigkeit. Ihre hohe Abdichtwirkung wird bekanntlich bei der Deponieabdichtung umfassend genutzt. Beim Einsatz von Tonen zur Immobilisierung von Schwermetallen in Flutungswässern sind die hohen Dichtwirkungen jedoch nicht erwünscht, da das Wasser möglichst frei abfließen soll.

In Sorptionsstudien werden Tonminerale daher meist in Aufschlämmungen untersucht. Hierbei zeigt sich, dass die Speziation des U(VI) eine wesentliche Rolle für die Immobilisierung des Urans an Tonen spielt (Thomson, 1986; Payne, 1991; McKinley, 1996). Es ist auffällig, dass für die Austauschkapazität der Tone in aller Regel keine Angaben gemacht werden. Auch ist eine gewisse Uneinigkeit festzustellen, ob UO_2^{2+} nun zwischen die Silikatschichten interkaliert (Giaquinta, 1997) oder an Bindungsstellen gebunden ist, die sich im wesentlichen an Ecken und Kanten der oberflächlichen Silikatschichten befinden (Turner, 1996).

5.7 Holz, Torf, Kohle, Schilf, Pflanzen

Organische Materialien stellen in der Natur ein bedeutendes Reduktionspotential dar. Ihre Zersetzung verbraucht Sauerstoff und dient gleichzeitig als Nahrungsgrundlage für anaerobe Mikroorganismen. Hierbei muss allerdings nochmal unterschieden werden in lebende organische Materie (Moore, Pflanzen, Mikroorganismen) und unbelebte organische Verbindungen (Huminstoffe, Polysaccharide, Lipide).

Tiefe Grundwässer sind sehr oft arm an gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC) und Sauerstoff. In der Natur bilden Moore und Marschen natürliche Senken für Uran (*Church*, 1996). Inwieweit sich solche Systeme als alternative Wasserreinigungsverfahren für Minenwässer nutzen lassen ist jedoch noch nicht völlig geklärt. Insbesondere die Fragen nach der Kinetik des Prozesses und dessen Natur (Adsorption von U^{6+} an Partikeln und/oder Retention nach Reduktion zu U^{4+}) sind noch teilweise offen. Bei rein organischen Materialien wie z. B. in Wetlands ist davon auszugehen, dass eine Verminderung der Schwermetallkonzentration nicht unwesentlich von der mikrobiologischen Aktivität in der aquatischen Matrix abhängt.

Aktivkohle ist ein in der Grundwassersanierung seit langem bekanntes Material, insbesondere bei der Sanierung von mit organischen Stoffen (PAK's, CKW's) belasteten Wässern. Diese Stoffe werden an Aktivkohle adsorbiert. Allerdings hat sich diese Verfahrensvariante aus Kostengründen bisher nicht in der breiten Anwendungspraxis durchsetzen können. Huminsäuren und Hydrokolloide können die Sorptionskapazität von Aktivkohle deutlich reduzieren. Schwankungen in der Zulaufkonzentrationen können zur Desorption der organischen Wasserschadstoffe führen. Ausfällungen von Fe-Hydroxiden und Algenbewuchs führen zum 'Clogging' von Sorptionswänden, d. h. diese werden nicht mehr ausreichend durchströmt.

Sheppard u. a. (1986) untersuchten die vertikale Migration von Radionukliden in Torf. Untersucht wurden dabei Jod, Technetium und Neptunium. Es wurde festgestellt, dass Technetium im Torf innerhalb kürzester Zeit vollkommen fixiert wurde, die Gehalte an Neptunium lagen nach Passage der Torfmoore im Bereich der Nachweisgrenze. Jod passierte die Torfmatrix unbehindert mit dem Porenwasser. Die natürliche Fixierung von Schwermetallen in Grubenwässern wird in diesem Zusammenhang von *Wright* (1998) beschrieben. Dieser berichtet von Untersuchungen im Abstrom der Absetzanlagen von Blei/Zink-Minen in Irland (Tara Mine, Galmoy Mine, Lisheen Mine), die teilweise auf Torfschichten stehen und somit über eine natürliche geo-organische Barriere als Abdichtung gegen den Untergrund verfügen.

Zoumis u. a. (1998) führten Untersuchungen zur Sorption bzw. Fällung von Schwermetallen an geochemischen Barrieren aus Eichen- und Kiefernborke zur Retardierung von Zink, Eisen, Mangan, Blei, Nickel und Cadmium durch. Dabei nahm, wie aufgrund der Bildung von Huminsäuren beim Verrottungsprozess der Borke zu erwarten war, der pH-Wert kontinuierlich ab. Die ermittelten Sorptionskapazitäten lagen für Zink bei 9 mg/g, Mangan 1 mg/g, für Blei bei 24 µg/g, Nickel 25 µg/g, Cadmium 29 µg/g. *Zoumis* u. a. (1998) schlagen zur Optimierung des Verfahrens die Nutzung von pH-Puffer-substanzen wie Flugasche oder Kalk vor.

Bildung schwerlöslichen Pyrolusits käme. Die Redoxpotentiale beider Systeme hängen zudem von der Konzentration der Ionen MnO_4^- bzw. Mn^{2+} ab (NERNST'sche Gleichung). Hier wurden jeweils 10^{-4} molare Lösungen angenommen. Es zeigt sich, dass keines der Systeme den Oxidationszustand des Urans verändern kann. Eine effektive Mitfällung von U(VI) mit $\text{MnO}_2(\text{s})$ ist wegen der deutlichen strukturellen Unterschiede (MnO_2 bevorzugt eine Rutilstruktur, die für UO_2^{2+} inkommensurabel ist) nicht zu erwarten. Mangan(IV)-Oxyhydrat ist als effektiver Ionenaustauscher für Metallionen bekannt (*Lockwood u. Chen 1973, Hasany u. Chaudhary 1985, Mishra u. Tiwary 1993, Mishra u. Tiwary 1995, Gadde u. Laitinen 1974*). Dagegen fehlen in der Literatur überzeugende Beweise für eine effektive Immobilisierungswirkung hinsichtlich U(VI).

Momentan laufen verschiedene Untersuchungen zum möglichen Einsatz von Mangankiesen (eisen- und manganhydroxidhaltige Rückstände der Wasserwerke) als Sorptionsmittel für verschiedene Metalle. An der Universität Karlsruhe wird derzeit ein Forschungsvorhaben zur "Geochemischen Reinigung kleiner Fließgewässer mit Mangankiesen, einem Abfallprodukt aus Wasserwerken" durchgeführt. Das geplante Projekt beinhaltet die Entwicklung eines Verfahrens, mit dem Fließgewässer, die mit As, Sb, Se, Cu, Ni, Zn, Cd, Pb und U belastet sind, gereinigt werden können. Dafür soll ein Filter mit Mangankies als Filtermaterial installiert werden, das on-site arbeitet, aber neben dem Gewässer installiert ist. Die prinzipielle Eignung des Materials zur Adsorption der genannten Elemente wurde in Vorversuchen nachgewiesen. In den achtziger Jahren wurde in Frankreich eine ähnliche Verfahrensvariante getestet, nämlich die Sorption von Uran an mit Manganoxid beschichteten Silicageloberflächen. *Bulman u. a. (1997)* wiesen im Rahmen von Untersuchungen zur Retention von Americium und Plutonium auf die Fixierung dieser Transurane auf Silicagel durch Humin- und Fulvin-säure hin. Es wurde gezeigt, dass auch andere metallkomplexbildende Liganden auf Silicagel fixiert werden können.

An der TU Bergakademie Freiberg läuft derzeit eine Dissertation zum Thema "Geochemische Barrieren - Installation, Wirkungsgrad und Stabilität". Hierbei werden ebenfalls laborative Untersuchungen mit möglichen Sorbentien wie Eisenhydroxid und Aluminiumhydroxid durchgeführt. Im zweiten Schritt werden Wasserinhaltsstoffe wie Tenside, Sulfat und Phosphat bei den Adsorptionstests berücksichtigt. Des weiteren soll der Einfluss von sich verändernden Milieubedingungen (pH, Eh, Salinität) auf die Fixierungsrate untersucht werden.

5.9 Chromatomembranen

Chromatomembranen sind biporöse Kunststoffmaterialien, in denen die kleinen Poren durch ein organisches Lösungsmittel, die grösseren Poren durch Wasser eingenommen werden können. Die praktische Verwirklichung des Chromatomembran-Konzepts geht auf Prof. Moskvina (Staatsuniversität St. Petersburg) und Prof. Simon (FU Berlin) mit unterschiedlichen Anteilen zurück (*Moskvina u. Simon 1994*).

Hierzu werden Materialien benötigt, die eine möglichst gleichförmige Grössenverteilung sowohl der Makro- als auch der Mikroporen im Bereich von 0.3 µm bis 200 µm besitzen. Solche Materialien lassen sich technisch u. a. auf PTFE-Basis realisieren. Durch die Anwendung des Gegenstromprinzips können kontinuierliche Extraktionssysteme mit minimalem Aufwand an organischer Phase betrieben werden (s. Abb. 14). Somit ist es denkbar, spezifisch und sehr effektiv auch Metallionen aus Wässern zu eliminieren, ohne diese mit organischen Lösungsmitteln zu verunreinigen (Moskvin u. a., 1996).

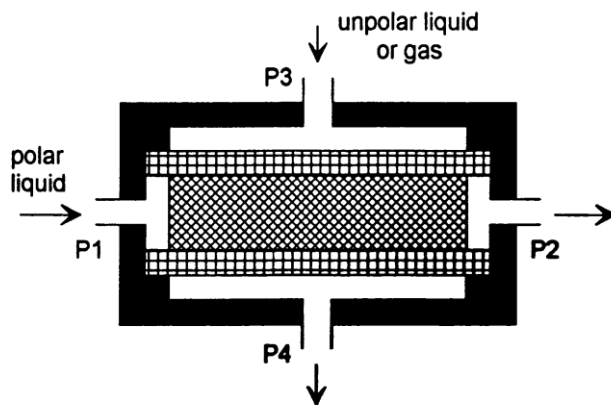


Abb. 14: Aufbau einer Chromatomembranzelle

Bisherige Realisierungen beziehen sich auf kontinuierliche Flow-Injection-Anwendungen im Labormassstab, wo über effektive Trennungen in PTFE-Blöcken von 1 cm³ berichtet wurden. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass vergleichbare Solventextraktionsverfahren mittels Schütteltrichter organische Lösungsmittel im Liter-Massstab benötigen. Bisher sind die eingesetzten Chromatomembranen ausschliesslich vom Anwender selbst gefertigt worden, so dass über ein notwendiges Upscaling wenig ausgesagt werden kann. Die Anwendungsmöglichkeiten sind jedoch sehr vielfältig. Die Chromatomembran wurde inzwischen von Moskvin und Mitarbeitern patentiert. Anwendungstechnisch wird die Methode u. a. in Deutschland von Prof. Simon an der Freien Universität Berlin genutzt.

5.10 Copräzipitation mit BaSO₄

Am Institut für Technische Chemie der TU Bergakademie Freiberg (Leitung: Prof. Holldorf) wurde Mitte der neunziger Jahre durch Herrn Dr. Ziegenbalg ein Verfahren zur in-situ-Immobilisierung von Uran in Sandsteinformationen entwickelt. Das Verfahren basiert auf dem Einsatz einer übersättigten Lösung von Bariumsulfat mit Hilfe eines Inhibitors. Im Untergrund erfolgt dann eine verzögerte Ausfällung des schwerlöslichen Bariumsulfats. Damit kommt es einerseits zu einer signifikanten Veränderung der Durchlässigkeit der Sandsteine und andererseits zu einer Fixierung von Uran, Radium und weiterer Schwermetalle durch Copräzipitation. Das Verfahren wurde im Auftrag der Wismut GmbH für die Grube Königstein entwickelt und ist mittlerweile patentrechtlich geschützt.

5.11 Beurteilung der Eignung von reaktiven Materialien

Für alle näher untersuchten Materialien und Verfahren gilt, dass relativ wenig bezüglich der Langzeitstabilität der Immobilisierung bekannt ist. Den situ-Verfahren, insbesondere der passiven Sanierung z. B. durch reaktive Wände, wird allgemein eine wachsende Bedeutung zugesprochen. Dabei nimmt der Einsatz von Fe^0 eine überragende Position ein. Die Arbeiten zur in-situ-Sanierung von Schadensfällen mit organischen Wasserschadstoffen (KW, CKW, PAK, Nitroaromaten, PBSM) übersteigen die mit anorganischen (Chromat, Blei, Selenat, Radionuklide) derzeit um ein vielfaches.

Mehrjährige praktische Erfahrungen liegen abgesehen vom SAFIRA-Grossprojekt der UFZ Leipzig-Halle GmbH überwiegend in den USA und Kanada vor. Die Frage, inwieweit diese Verfahren durch Patente z. B. des Water Research Centers der University of Waterloo international geschützt sind, ist weiterhin zu klären. Die Komplexität der Verfahren erfordert interdisziplinäre Kooperation verschiedener Fachrichtungen. Darüber hinaus bedarf eine Massnahme der intensiven wissenschaftlichen Begleitung, um die Langzeitstandsicherheit zu gewährleisten. Darüber kann die Realisierung von sehr wenigen Grossprojekten nicht hinwegtäuschen, die meist auf CKW-Schadensfälle (Chlorbenzen, Trichlormethan, Trichlorethen/Tetrachlorethen) zugeschnitten sind.

In den ostdeutschen Uranerzbergbaugebieten spielen jedoch chlorierte Kohlenwasserstoffe keine oder nur eine untergeordnete Bedeutung. Ziel der Bemühungen ist hier eine Verringerung bzw. Kontrolle der Gehalte insbesondere von Arsen, Uran und Radium. Reaktive Wände mit nullwertigem Eisen bieten gute Ansätze, da z. B. eine Fe^0 /Rindenmulch-Wand aus natürlichen Materialien aufgebaut werden kann. In den Minenwässern ist Uran in seiner mobilen sechswertigen Form als UO_2^{2+} -Ion in komplexer Form gelöst. Seine Assoziation mit kolloiden Aggregaten, insbesondere Humin- und Fulvinsäuren, muss auch weiterhin näher untersucht werden, da hier widersprüchliche Angaben vorliegen. Gleiches trifft auf die Ermittlung des partikelgebundenen Transports von Radionukliden unter natürlichen Bedingungen zu. Eine sehr starke Assoziation mit organischem Material, gar eine Präferenz für die Assoziation mit diesen Materialien, ist jedoch nicht zu erkennen.

Die Reduktion zu U(VI) führt zu leicht adsorbierbarem, schwerlöslichem U(IV). Aus Fe^0 gebildetes Fe(III) führt zur Mitfällung von Arsen, sofern Arsen in seiner fünfwertigen Stufe vorliegt. Dies kann durch Belüftung, gegebenenfalls Ozonisierung des Ausflusses einer reaktiven Wand durchaus umweltverträglich erreicht werden. Die Reduktion von U(VI) zu U(IV) findet unter Bedingungen statt, bei sich eine hohes thermodynamisches Potential zum Ablauf der Reaktion und eine kinetische Hemmung gegenüberstehen. Das benötigte Reduktionspotential liegt unterhalb der Stabilität des Wassers. Hiermit sind Probleme durch Entwicklung von Wasserstoff (H_2 -Bildung) bzw. die Passivierung von Fe^0 -Oberflächen zu berücksichtigen. Es gibt potentielle Ansatzpunkte, dieses Problem zu lösen. Hierfür sind allerdings weitergehende Grundlagenarbeiten notwendig.

Von daher scheint beim gegebenen Kenntnisstand eine Bevorzugung von reaktiven Fe^0 -Wänden nicht angeraten. Sorptiven Wänden, z. B. durch CaO/S , kommt eine Bedeutung als effektive Alternative durchaus zu. Dagegen bleiben die Einsatzmöglichkeiten beispielsweise von Kohlenfilteraschen unter Berücksichtigung der ihnen immanenten Schadstoffgehalte an Schwermetallen sowie von anorganischen Ionenaustauschern aus derzeitiger Sicht begrenzt. Andere alternative Einsatzmaterialien wie Pflanzen und/oder Mikroorganismen, eingesetzt z. B. in Feuchtraumbiotopen (Wetlands), werden im Kapitel 6.5.2 umfassend analysiert. Dies trifft auch auf mikrobiologisch-enzymatisch induzierte Verfahren wie die in-situ-Reduktion von Sulfat zu Sulfid mit nachfolgender Abscheidung der schwer löslichen Schwermetallsulfide (s. Kapitel 6.4) zu.

6. Übersicht zu stoffbezogenen Wasserbehandlungsverfahren

Klassische Aufbereitungsverfahren für radionuklidhaltige Wässer beruhen auf der Einstellung günstiger hydrochemischer Bedingungen (pH, Ionenstärke, Redoxpotential, Komplexbildner-Konzentration) für die Eliminierung von Radionuklid-Spezies aus der Wasserphase. Andere Technologien arbeiten auf der Basis von Ionenaustauschern oder spezieller Filtrationsverfahren. Konventionelle Wasserbehandlungsverfahren werden in die Gruppen physiko-chemische Methoden (z. B. Flotation, Filtration), chemische Verfahren (z. B. Hydrolyse, Flockung, Fällung), elektrochemische Verfahren und mikrobiologische Verfahren unterteilt. Alle diese Methoden führen zu einer Aufkonzentrierung der Schadstoffe im Prozessablauf, was am Ende eine sichere Verbringung der radionuklidhaltigen Konzentrate unumgänglich macht.

Die Entwicklung und Anwendung von alternativen, d. h. passiven Sanierungsverfahren stellt dazu eine erfolgversprechende Alternative dar. Unter alternativen Verfahren waren in diesem Fall unabhängig von der Art und Weise der Schadstoffeliminierung Verfahrensansätze zu verstehen, die nicht nach dem Prinzip der konventionellen Wasserbehandlungsverfahren funktionieren, sondern passiv arbeiten. Unter passiven Wasserbehandlungsverfahren werden im Fall der Bergbausanierung Methoden verstanden, die möglichst in-situ, naturnah, kostengünstig und energieautark arbeiten. Sie sollen mehr oder weniger wartungsfrei sein, d.h. nach der Installation ohne ständige Energie- und Chemikalienzugabe arbeiten.

6.1 Chemische Wasserbehandlungsverfahren

6.1.1 Hydrolyse

Unter Hydrolyse im Sinne der klassischen Säure-Basen-Theorie versteht man die Umsetzung eines Salzes mit einer Säure oder Lauge (Verdrängung einer schwächeren Säure bzw. Base aus ihrem Salz). In der organischen Chemie sind dies beispielsweise Umsetzungen von Carbonsäurehalogeniden oder Alkylestern mit Wasser unter Bildung der entsprechenden Carbon-

säureanionen und Halogensäuren bzw. Alkoholen. Solche Reaktionen können durch Säure- oder Basenzugabe katalysiert werden, was z. B. im Bereich der Abwasserbehandlung gezielt ausgenutzt wird. In der Chemie anorganischer Substanzen führt die Hydrolyse je nach Reaktionspartnern zu unterschiedlichen Reaktionsprodukten:

- (a) Umkomplexierung in der Ligandensphäre von Übergangsmetallverbindungen (auch für Radionuklidkomplexe relevant)
- (b) basische Reaktion einer Lösung von Salzen starker Basen mit schwachen Säuren (Radionuklid-Hydroxide im kohlensauren Milieu)
- (c) saure Reaktion einer Lösung von Salzen schwacher Basen mit starken Säuren (Radionuklid-Karbonatkomplexe im mineralsauren Gebiet;
Umsetzung von FeCl_3 oder AlCl_3 mit Wasser zur Flockung zwecks Generierung von Metallhydroxiden, wie nach *Bertram* u.a., 1997).

Hydrolyseverfahren bilden ein wichtiges Element bei der Aufbereitung von natürlichen Wässern (Grundwässer, Infiltrate) zu Trinkwasser sowie von kommunalen und industriellen Abwässern vor der Einleitung in die Vorfluter. Da sie für Reaktionen im Wasser selbst thermodynamisch begünstigt sind, werden zur Erreichung praktikabler Reaktionsgeschwindigkeiten katalytische Zusätze benutzt. Diese Funktion können bestimmte Wasserinhaltsstoffe für spezielle Teilprozesse prozessbegleitend übernehmen. Hydrolysereaktionen werden in der Regel ohne separate Prozessstufen durchgeführt, sondern laufen simultan oder gekoppelt mit anderen Wasseraufbereitungsschritten ab. Daher wird dieser Vorgang in den Fachbüchern zur Wasser- und Abwasseraufbereitung meistens nicht separat dargestellt (z. B. *Hancke*, 1994). Hydrolysereaktionen können ausgenutzt werden, um Radionuklidverbindungen in solche umzusetzen (zu hydrolysieren), die für technische Aufbereitungsschritte notwendig oder vorteilhaft sind.

6.1.2 Neutralisation

Unter einer Neutralisationsreaktion versteht man die Umsetzung von H_3O^+ mit OH^- -Ionen zu undissoziiertem Wasser bei Korrelation mit dem K_W -Wert. Diese laufen bei der Reaktion von Säuren mit Basen unter Wasseraustritt und Salzbildung ab. Neutralisationen sind fast immer exotherme Reaktionen mit einer Bildungs- (Neutralisations-) wärme von etwa 57,5 kJ/mol des gebildeten Wassers. Der Wert ist allgemeingültig für die Umsetzung von starken Säuren mit starken Basen (Laugen) bei der Totalneutralisation mit einem Ziel-pH-Wert von 7,0.

Die Neutralisationsreaktionen gehören kinetisch zu den ausserordentlich schnellen Reaktionen und verlaufen meist nach einem Zeitgesetz zweiter Ordnung. Für diese sogenannten Ionenrekombinationsreaktionen liegen die Geschwindigkeitskonstanten im Bereich von 10^8 bis 10^{10} l/mol*s. In wässriger Lösung laufen sie diffusionsbestimmt ab und können mit den klassischen kinetischen Methoden zeitlich nicht mehr verfolgt werden. In der Roh- und Abwas-

seraufbereitung können Neutralisationsreaktionen unter verschiedenen Zielstellungen angewendet werden. Praxisrelevant davon sind:

- (a) Veränderung des pH-Werts der Lösung in Richtung des Neutralpunkts, betrachtet vom Ausgangs-pH-Wert her (Minderung übergrosser Säure- oder Laugeninhalte des Wassers im Hinblick auf einen einzustellenden pH-Bereich, z. B. bei der Trinkwasseraufbereitung
- (b) Einstellung eines optimalen pH-Werts hinsichtlich der Flockung/Fällung von Wasserinhaltsstoffen, die auf diesem Weg aus der Lösung entfernt werden sollen, z. B. durch Neutralisation mit Kalkmilch beim HDS-Verfahren (*Seeliger u. Schreyer, 1997*) oder beim Einsatz geochemisch aktiver Gesteine (Kalkstein), die entsäuernd wirken (*Janneck, 1997*)
- (c) Einstellung eines optimierten pH-Werts für nachfolgende technologische Prozesse in Wasserwerken wie Filtration, Ionenaustausch, Adsorption, Ozonung, Sicherheitschlorung
- (d) Stabilisierung eines gewünschten Redox-Milieus, z.B. für die Behandlung von schadstoffhaltigen Grund-, Sicker- und Absetzbeckenwässern des ehemaligen Uranbergbaus
- (e) Unterdrückung von geochemischen Reaktionen (Eindämmung der Pyritverwitterung)
- (f) Fixierung eines für die mikrobiologische Aktivität im Wasser optimalen pH-Werts, z. B. bei biologischen Stufen der Abwasserbehandlung oder bei Anwendung von konstruierten Feuchtraumbiotopen (Wetlands) zur Radionuklid-Fixierung (*Glombitza u. Eckardt, 1997*).

Technisch kann die Neutralisation durch die Zugabe von Säuren oder Laugen in gelöster (HCl, H₂SO₄ bzw. NaOH, NH₃) oder in Form von Feststoffen wie CaO (Brannkalk), Ca(OH)₂ (Kalkmilch), NaOH oder Soda erfolgen. Der Einsatz von Ionenaustauschern im Umkehrverfahren ist ebenfalls möglich, wird aber aus Kostengründen nur selten angewendet.

Dagegen zählt der Einsatz von Festphasen wie Kalkstein unter dem Begriff der “Successive Alkalinity Producing Systems” (SAPS) zu den modernen “on-line“-Verfahren der Neutralisation von stark sauren Gruben- oder Abwässern (*Hedin, 1996*), die im Grund- und Sickerwasserbereich bereits in-situ getestet wurden (s. Kapitel 4.2.5.4). Die Neutralisation saurer Flutungswässer durch in-situ-Bekalkung mittels Kalkmilch oder durch Einbringung von alkalisch-reagierender Flugasche sind andere Technologievarianten, die bereits technisch erprobt wurden (s. a. *Märten u. a., 1997*).

6.1.3 Fällung und Flockung

Fällungs- und Flockungsreaktionen zählen zu den Basistechnologien bei der Aufbereitung von Trink-, Brauch- und Abwässern. Durch die gezielte Zugabe von chemischen Substanzen (Fällungs- und/oder Flockungsmittel) werden schwer lösliche oder kolloidale Spezies aus bestimmten Wasserinhalts- oder auch Schadstoffen gebildet, die durch Überschreitung ihres Löslichkeitsprodukts aus der Lösung entfernt werden sollen. Dies kann prinzipiell sowohl für Kationen (Regelfall) als auch für einige Anionen (z. B. Phosphat) realisiert werden. Viele Fällungsreaktionen werden durch Ausbildung von polydispersen Kolloiden während des Prozesses der Micell-Bildung von Flockungsprozessen begleitet (z. B. Fällung/Flockung von

gelöstem Fe(III) als Eisenoxyhydroxid). Diese Vorgänge sind sehr stark abhängig vom vorherrschenden pH-Wert. Zudem stellen einige von ihnen durch H_3O^+ -Ionenaufnahme oder Freisetzung prozessbegleitend bestimmte pH-Wertbereiche in der wässrigen Lösung ein.

Ausserdem ist nach der Elektrolyt-Theorie bekannt, dass man die Koagulation von Kolloiden durch Salzzusatz (Elektrolyt) initiieren und beschleunigen kann. Die koagulierten Teilchen, z.B. Huminstoffe oder Lipide, werden dabei im Niederschlag der Metallhydroxide eingeschlossen (Hancke, 1994, S. 156-165). Bever, Stein und Teichmann (1995) haben die heute gebräuchlichen Fällungsmittel in einer Lehrbriefsammlung zusammengestellt. Dabei wird zwischen sauer und basisch reagierenden Fällungsmitteln, hier für den Fall der Phosphateliminierung, unterschieden.

- **Sauer reagierende Fällungsmittel:**

zweiwertige Eisen- bzw. dreiwertige Eisen- und Aluminiumsalze als Chloride oder Sulfate (Aluminiumsulfat, Aluminiumchlorid, $\text{AlCl}_3 + \text{FeCl}_3$, Al-Fe-Sulfate, Fe(III)-sulfatchlorid, $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, als ca. 30–40%ige wässrige Lösungen dosiert)

- **Alkalisch reagierende Fällungsmittel:**

Kalk- oder Kalkhydrat-Pulver; 20–40 Gew.-%ige Kalkmilch aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$, eingesetzt als Suspension, Natriumaluminat $\text{NaAl}(\text{OH})_4$, als 40%ige wässrige Lösung eingesetzt

- **„relativ“ neutral reagierende Fällungsmittel** (s. a. Bertram u. a., 1997):

Polyaluminiumhydroxychloride $(\text{Al}(\text{OH})_x\text{Cl}_{3-x})_m$, auch „PAC“ genannt, werden als Lösung zudosiert.

Zur Stimulierung der Flockung werden der Wasserphase spezielle Hilfschemikalien zugesetzt, welche als Micell-Keimbildner in Funktion treten, das heisst, sie generieren die Basiszelle der Kolloid-Spezies. Ausser den obengenannten Substanzen werden als Flockungshilfsmittel iono-gene Polymere wie Polymethacrylate, kationische Polymere wie Polyvinylammoniumsulfate oder nichtionogene Polymere wie Polyacrylamide im Mengenerreich von wenigen g/m^3 zugesetzt. Technisch genutzte, bedeutsame Fällungs- und Flockungsverfahren in der Trink- und Abwasseraufbereitung sind:

- Fällung von Eisen³⁺ (bis 100 mg/l) aus dem Rohwasser mittels Aluminiumsulfat im pH-Bereich von 5 bis 7 (z. B. im Wasserwerk Torgau-Ost in Wessnig, Lkr. Torgau)
- Fällung von Phosphat in der Abwasseraufbereitung (allgemein eingesetztes Verfahren)
- Mitfällung von Arsen am Eisenoxyhydroxid bei dessen Flockung im Umfang von 88% bis 98% (Dyck u. Lieser, 1981) bzw. nach Oxidation von As(III) zu As(V) bei pH = 6,5 durch Luftsauerstoff am $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (nach Böckelen u. Nießner, 1992)
- Flockungsfiltration von Arsen(V) an Eisen- oder Aluminiumhydroxiden nach Stöver u. Roennefahrt (1992) auf der Grundlage der Arbeiten von Rosenblum u. Clifford (1984), Frank u. Clifford (1986), Pierce u. Moore (1982) sowie Gupta u. Chen (1987)
- Fällung von Radium mit BaSO_4 als $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$, umgesetzt aus BaCl_2 (Benes u. a., 1982; Lantzsich, 1997)

- Fällung/Flockung von Uran-, Radium- und Arsenverbindungen aus Bergbauwässern mittels aggregierten Polymeren ("GoPur"), BaCl_2 und FeCl_3 im FhG-Mehrstufenverfahren aus der Lösung (Gohlke, Otto u. Kießig, 1995; Kießig, 1997)
- kombinierte Umkomplexierung/Fällung von $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ durch Acrylamidoxim-Polymere bei pH 8,1 bis 8,3 (Schwochau u. a., 1983)
- kleintechnische Erprobung der Umsetzung von UO_2^{2+} zu $\text{UO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Edwards, 1987)
- komplexe Wasserbehandlungsanlage zur Entfernung von Arsen, Uran und Radium aus Freiflächen- und Porenwässern durch Mitfällung an $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Ionenaustausch, Adsorption, Nanofiltration und Schlammentwässerung (Verfahrensschema s. Schmidt, 1997)
- Mitfällung von UO_2^{2+} an Löschkalk und Flugasche (Abraham, 1997, S.10).

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass Fällungs- und Flockungsverfahren speziell in Kombination mit weiteren Separationsmethoden hinsichtlich der Entfernung von Radionukliden als auch Arsen aus der wässrigen Phase ausserordentlich wirksam sind. Allerdings bleiben die Verbringung und Sicherung der anfallenden Konzentrate wie Schlämme oder beladene Ionenaustauscher mit all ihren Problemen unumgänglich.

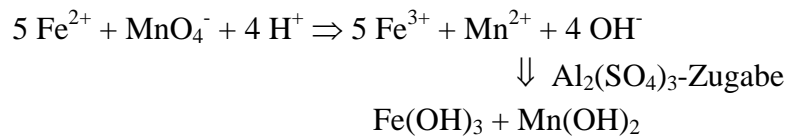
6.1.4 Oxidative und reduktive Verfahren bei der Wasserbehandlung

Zur Abtrennung von Schadstoffen aus wässriger Phase bieten sich prinzipiell auch oxidative und reduktive Verfahren an, bei denen die entsprechenden Ionen oder deren Komplexe in einen Ladungszustand überführt werden, der deren Abscheidung (z. B. elektrochemisch) oder durch Fällung, Flockung, Hydrolyse sowie Adsorption ermöglicht.

Das einfachste und sozusagen natürlich dargebotene **Oxidationsmittel**, das im wässrigen Milieu eingesetzt werden kann, ist der Luftsauerstoff. Die Löslichkeit von O_2 im Wasser beträgt unter Normalbedingungen ca. 10 mg/l. Die Einsatzfelder sind Abwasseraufbereitungs- und Kläranlagen mit Einzeltechnologieschritten wie Belebungsverfahren, Tropfkörperverfahren oder die Methode der katalytischen Oxidation. Diese allgemein bekannten Verfahren sind als Stand der Technik in der Fachliteratur hinlänglich beschrieben (Teichmann, 1997; Häuptli, 1998). Im Bereich der Rohwasserbehandlung für die Trinkwasseraufbereitung wird Luftsauerstoff im Gegenstrom-Kaskadenverfahren bei der Belüftung von gefördertem Grundwasser oder Uferfiltrat benutzt, um gelöste gasförmige Wasserinhaltsstoffe wie H_2S , NH_3 , CH_4 und $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ einer Anoxidation zu unterwerfen bzw. diese von der Wasserphase in die Atmosphäre zu verlagern.

Weitere Substanzen mit hoher Elektronenaffinität (Oxidationsmittel) sind sauerstoffhaltige Säuren wie HNO_3 , H_2SO_4 und HClO_4 , ausserdem H_2O_2 , Metallperoxide, Ozon, Chlor und Brom, Schwefel und vor allem Metallverbindungen in höheren Oxidationsstufen wie $\text{Fe}(\text{III})$ -Salze, KMnO_4 , PbO_2 und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Bei der Aufbereitung geogen bedingt stark Fe^{2+} -haltiger, saurer Rohwässer aus dem Grundwasser zur Trinkwasseraufbereitung oder aus Grubenwäs-

sern (Braun- oder Steinkohle, Uranbergbau) zur Nutzung als Brauchwasser hat sich nach der Belüftungsstufe die Oxidation von Wasserinhaltsstoffen mit Permanganat-Lösung bewährt. Seit vielen Jahren wird diese Verfahrensstufe daher in den betroffenen Wasserwerken technisch realisiert. Die Oxidation des gelösten Fe^{2+} erfolgt dabei nach der folgenden Bruttogleichung:



Die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion liegt bei 298 K rein rechnerisch in der Größenordnung von 10^{63} . Das Gleichgewicht liegt somit praktisch völlig auf der Seite der Reaktionsprodukte (*Brdicka*, 1973, S. 729). Das gebildete Fe(III) und Mn(II) wird anschliessend durch Zugabe von Aluminiumsulfat jeweils als Oxyhydroxid ausgefällt/ausgeflockt. Dabei wird die Mitfällung anderer Schadstoffe wie As oder Sb im Reinigungsprozess des Wassers gleich simultan ausgenutzt (*Nenov u. a.*, 1992). Der Einsatz von O_3 (Ozon) bei der Wasseraufbereitung dient fast ausschliesslich dem Abbau organischer Wasserinhaltsstoffe (DOC) sowie Pflanzenschutzmittel oder Halogenorganika ("Haloforme"). Für die Aufbereitung von radionuklidhaltigen Abwässern wäre dieser Prozess technisch zu aufwendig und wäre für UO_2^{2+} ungeeignet. Gleiches trifft auf Oxydationsmittel wie Cl_2 oder ClO_2 zu, die in der letzten Prozessstufe der Trinkwasseraufbereitung bei der sogenannten "Sicherheitschlorung" für grosse Versorgungsnetze als Keimschutz zum Einsatz kommen.

Die Anwendung von H_2O_2 als Oxidationsmittel ist nur in Ausnahmefällen sinnvoll. Kostengründe, Sicherheitskriterien beim Umgang mit diesem Stoff und die Problematik der vollständigen Beseitigung von nicht umgesetzten Substanzresten in der Lösung sprechen gegen einen grosstechnischen Einsatz im Sicker- und Abwasserbereich, zumal H_2O_2 auf Mikroorganismen abtötend wirkt. Bei Pilotanlagen wirken die genannten Gründe meist noch nicht limitierend. Von den in der chemischen Industrie grosstechnisch produzierten und dort auch eingesetzten **Reduktionsmitteln** wie H_2 , H_2S , Hydrazin oder komplexe Hydride, Kohlenmonoxid und elementarer Kohlenstoff ist keines für technische Prozesse der Abwasseraufbereitung direkt geeignet.

Eine Ausnahme bildet hier die Patentanmeldung von *Matsunaga u. Sugai* (1984), in der die Reduktion von Uranrückständen durch Hydrazinhydrat, -sulfat oder -hydrochlorid mit Ionenaustauschprozessen für die entstehenden Reaktionsprodukte des Urans gekoppelt wurde. Ein grosstechnischer Einsatz dieses Verfahrens ist aus finanziellen Gründen momentan nur schwer vorstellbar. Da die Reduktion speziell bei der Sanierung von Uranaltlasten eine unverzichtbare chemische Methode darstellt (z. B. die angestrebte Reduktion von U(VI) zu unlöslichem UO_2), muss man andere Reaktionswege nutzen, um diese in Gang zu bringen und aufrechtzuerhalten. Auf die Möglichkeit der gezielten Neutralisation radionuklidhaltiger Gruben-, Haldensicker- und Abwässer durch Einsatz von alkalischer Flugasche wurde im Kapitel 5.4

verwiesen. Eine andere Variante ist die Reduktion von hochmobilen U(VI)-Verbindungen zu U(IV) mit Hilfe von elementarem Eisen (Eisenpulver oder Späne), die gleich in-situ angewendet werden kann (s. Kapitel 6.5.1: “reaktive Wände“ sowie “funnel and gate“-Technik). Dabei wird das eigentliche Reduktionsmittel in-situ gebildet (s. a. Kapitel 9.4.1.5), während das nullwertige Eisen langsam zu Fe^{2+} oxidiert wird (*Fischer u. Rahner, 1998*).

Ein zweites prinzipiell brauchbares in-situ-Reduktionsverfahren stellt die Nutzung von methylothrophischen, sulfatreduzierenden Bakterien dar, die höhere Metallionenkonzentrationen tolerieren können. Die aus ihrem Energie- und Substanzstoffwechsel resultierende reduktive Kraft ist so hoch, dass sie in der Lage sind, Sulfat zu Schwefel und/oder Sulfid umzusetzen. Obwohl damit im Labormassstab schon hoffnungsvolle Ergebnisse erzielt werden konnten, ist die Methode sowohl im oberirdischen als auch im unterirdischen Bereich von einer gross-technischen Anwendung für Uran-Altlasten weit entfernt. Weitere Ausführungen zu mikrobiologischen Wasserbehandlungsverfahren sind im Kapitel 6.4 zu finden (s. a. *Gould, Bechard u. Lortie, 1994*). Gegenwärtig rücken mehr und mehr elektrokinetische und elektrochemische Verfahren mit einem Reduktionsschritt im Reaktionsablauf in den Mittelpunkt der Sanierungsforschung. Konkrete Anwendungsfälle und Standorte im Grossmassstab sind derzeit noch nicht bekannt.

6.2 Physikochemische Wasserbehandlungsverfahren

6.2.1 Umkehrosmose und Membranfiltrationsverfahren

Membranverfahren wie Umkehrosmose, Dialyse, Mikro-, Nano-, Ultra- und Hyperfiltration sind zum Teil grosstechnisch eingeführte Verfahren für die selektive Aufbereitung belasteter Abwässer und andererseits noch Gegenstand intensiver Forschung und Verfahrensentwicklung (*Berg, Hagmeyer u. Gimbel, 1997; Hagmeyer u. Gimbel, 1991*).

Allgemein werden Membranverfahren entsprechend ihres prinzipiellen Trennmechanismus (elektrochemische Prozesse bei Dialyse und Elektrodialyse; Phänomen des osmotischen Drucks bei osmotischen Verfahren; Art und Grösse der von der wässrigen Phase abzutrennenden Teilchen bei Filtrationsverfahren) eingeteilt und technisch ausgelegt. Die Methode der Umkehrosmose wird für die Aufbereitung belasteter Abwässer seit längerem grosstechnisch genutzt. Neben den bekannten Anwendungen wie z. B. zur Abtrennung von hohen Sulfatlasten aus Grund- und Abwässern wird sie in einigen Ländern zur Entsalzung von Meerwasser eingesetzt (*Dill u. a., 1998; Hancke, 1994, S. 244-248; Tsuru u. a., 1991*). Über ihre Anwendung zur Abtrennung von Radionuklidverbindungen aus Gruben- oder Haldenabwässern wurden in der gesichteten Fachliteratur keine Hinweise gefunden.

Die Kopplung von Elektrodialyse mit Ionenaustauschverfahren zur Behandlung von flüssigen Radionuklid-Abfällen aus Kernkraftwerken beschrieben *Marhol u. a.* bereits 1985. Eine wich-

tige Gruppe an Trennverfahren in der grosstechnischen Wasseraufbereitung stellt die Filtrationstechnik dar. Wie schon weiter oben erwähnt, erfolgt hier die Trennung der zu separierenden Stoffe von der wässrigen Matrix nach deren Grösse bzw. äusserer Geometrie. In der Literatur erfolgt die prinzipielle Einteilung oft nach unterschiedlichen Kriterien. Die nachfolgende Tabelle 21 wurde der Arbeit von *Berg* u. a. (1997) entnommen und ergänzt:

Tab. 21: Prinzipielle Einteilung der Membranfiltrationsverfahren

Bezeichnung	Teilchenart	Teilchengrösse (nm)	Molekulargewicht (g/mol)	Anlagenbetriebsdruck (bar)
Mikrofiltration	Partikel	10000 – 500	$> 10^6$	ohne
Ultrafiltration/ Dialyse	Makromoleküle und Kolloide	100 – 10	300000 – 1000	0 – 5
Nanofiltration	Makromoleküle und organische Einzelstoffe	10 – 1	< 1000	3 – 10
Hyperfiltration/ Elektrodialyse	organ. Einzelstoffe und Ionenpaar-komplexe	< 1	< 300	10 – 100

Zu den seit vielen Jahren in der Wasseraufbereitung genutzten Filtrationsverfahren gehören die Schnellfiltration über Kiese und i.d.R. nachgeschaltet die Langsamsandfiltration über speziellen Quarz. Diese Varianten repräsentieren in den Trinkwasserwerken nach dem Technologieschritt der Flockung und Fällung den heutigen Stand der Technik. Nähere Angaben zur Prozessführung, den einzelnen Vorgängen und Mechanismen, der technischen Bemessung sowie den Filterrückspülvolumina können dem Fachbuch von *Hancke* (1994, S. 114-129) entnommen werden.

Filtrationsverfahren unter Einsatz technischer Membranen sind derzeit in Deutschland noch im Stadium der praktischen Erprobung. So existieren in Sachsen momentan drei Pilotanlagen hinsichtlich der Membranfiltration in der Abwasseraufbereitung, z. B. in Markranstädt und Zeitz (*Socher*, 1998). In den USA werden Nanofiltrationsmembranen auf Grund ihrer hohen Rückhaltung gegenüber mehrwertigen Ionen und organischen Oligomeren (Huminstoffe mit Molgewichten > 1000 g/mol) bereits in der Trinkwasseraufbereitung zur Enthärtung und gleichzeitigen Huminstoffreduzierung (Senkung des Bildungspotentials für Desinfektionsnebenprodukte) eingesetzt (*Berg* u. a., 1997, S. 228). Über die Möglichkeiten der Grössen- und Phasenfraktionierung von Wasserbestandteilen wie As-, Fe- und Mn-Verbindungen durch Membranfiltration haben *Wennrich* u. a. (1997) ausführlich berichtet. Über den Stand und die Perspektiven der Separation von Radionuklidverbindungen, -Komplexen oder Kolloiden durch Kombination von Fällungs-, Ionenaustausch- und Membran-verfahren in der Gruben- und Haldenwasseraufbereitung können die Berichte von *Gussmann* (1997) und von *Schmidt* (1997) als Informationsquellen dienen (z. B. GYP-CIX-Verfahren). Dagegen stellten *Glombitza* und *Eckardt* (1997) als Möglichkeit der biologischen Schwer-metallabtrennung die Verfahrenskombination von kontinuierlicher Sandfiltertechnik unter mikrobiologischer Prozessführung vor.

In einem Report der IAEA von 1994 (S. 82-83) werden den Membranfiltermethoden und hier speziell der Nano- und Ultrafiltration perspektivisch sehr gute Anwendungsaussichten bezüglich der Abtrennung von Radionuklid-Ionen aus Wässern eingeräumt, wenn es gelingt, die noch bestehenden verfahrenstechnischen Probleme wie das Biofouling oder den Umfang an gegenwärtig notwendigen Rückspülzyklen zu reduzieren und somit die Kosten zu senken. Weitere Daten und Erfolgsabschätzungen für den Einsatz von synthetischen Membranen können den Arbeiten von *Hooper und Sellers* (1991), *Viszlay und Toth* (1992), *Bourns und Le* (1984) sowie von *Barnier* (1989) entnommen werden.

6.2.2 Extraktion

Das Separationsverfahren der Extraktion gehört mit zu den ältesten Methoden bei der Anreicherung von Radionukliden sowohl im zivilen Energieerzeugungssektor als auch im militärischen Bereich der Kerntechnik. Es ist bereits seit den fünfziger Jahren im Einsatz und hat die Entwicklung sowie Produktion spezieller Extraktionsmittel mit vorangetrieben.

Die Extraktionstechnik für Radionuklide aus der wässrigen Phase hat Mitte der achtziger und Anfang der neunziger Jahre durch den Einsatz neuentwickelter Extraktionsmittel einen grossen Innovationsschub erhalten. Dazu zählen beispielsweise DIPA-Milchsäure (*Persson*, 1984), modifizierte Oxalsäure (*Tani*, 1990), CMPO-haltige Gele (*Brunette u. Dozol*, 1991), Kronen-ether und Kryptate (*Dozol u. a.*, 1990; *Danz u. a.*, 1997), Phosphorsäurederivate in Kombination mit Hilfsmitteln (*Langman u. Sifniades*, 1983) sowie der Einsatz von sogenannten "Flüssigmembranen" (*Akiba u. Hashimoto*, 1985; *Dozol*, 1991). Die Vielzahl an Publikationen, die in dieser Zeit veröffentlicht worden sind, dokumentiert die genannten Aktivitäten. Da Extraktionsverfahren bei der Bearbeitung des Forschungsvorhabens nur für analytische Zwecke (Extraktion der Target-Analyte aus der Matrix bei der Probenaufbereitung für die anschliessenden Messverfahren) von Bedeutung sind, soll die Problematik an dieser Stelle nicht weiter vertieft werden.

6.2.3 Adsorption

Die Möglichkeiten der Nutzung von Adsorptionsprozessen zur Entfernung von Radionukliden bzw. Arsenverbindungen aus der wässrigen Phase wurden bereits im Kapitel 6.1.3 ausführlich theoretisch abgehandelt. Die praktische Anwendung bei der nicht-konventionellen Abwasser-sanierung läuft im wesentlichen auf die Nutzung von reaktiven Wänden (separat oder als Element von wetlands bzw. funnel & gates), SAPS oder anoxic limestone drains hinaus. Diese eng mit Adsorptionsprozessen in Verbindung stehenden Technologien zur Altlastensanierung werden später (s. Kapitel 6.5) umfassend beschrieben.

6.2.4 Ionenaustausch

Der Einsatz von kationisch und anionisch aktiven Ionenaustauschern zur Entfernung von Radionukliden und Schwermetallen aus Wässern reicht bis zum Anfang der vierziger Jahre des letzten Jahrhunderts zurück. Zunächst mehr als Trennmaterialien in der chromatographischen Analytik von Radionuklidverbindungen genutzt, kamen Ionenaustauscher später immer mehr bei grosstechnischen Prozessen wie der Reinigung von Kernkraftwerkskreislauf- und –abwässern sowie im militärischen Bereich zum Einsatz. Mit der Entwicklung immer neuartiger, modifizierter Trägermaterialien und funktioneller Gruppen gelang es, den Ionenaustausch hinsichtlich bestimmter Radionuklide immer selektiver zu gestalten (z. B. deren Aufkonzentrierung aus Meerwasser, s. *Schwochau* u. a., 1983). Dies bedeutet, die Konkurrenzreaktionen anderer Ionen in oft höheren Konzentrationen am Austauscher zu minimieren. Neben den im Kapitel 4.3.2 genannten Grundlagen der Methode und einigen Anwendungen wird für derzeitige Einsatzgebiete der Ionenaustauscher bei Radionukliden und Arsenverbindungen auf die Übersichtsarbeiten der nachfolgend genannten Autoren verwiesen: *Bradbury* (1985), *Sutter* (1984), *Tsoji* (1992), *Laske* und *Laube* (1989), *Fickling* (1982), *Aurelian* u. a. (1998), *Seeliger* u. *Schreyer* (1997), *Gussmann* (1997) sowie die ältere, bereits erwähnte Arbeit von *Loewenschuss* (1979).

Eine gute Übersicht mit dem Stand der Technik bis Mitte der achtziger Jahre ermöglicht *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Syst.-Nr. 55, Vol. D3 u. D4 (Anionen-/Kationenaustausch mit Uran). Ionenaustauscher werden bereits bei der Aufarbeitung radionuklidhaltiger Abwässer an den Standorten in Sachsen und Thüringen eingesetzt, z. B. in der Wasserbehandlungsanlage der IAA Helmsdorf (s. *Schmidt*, 1997) und Königsstein (s. *Seeliger* u. *Schreyer*, 1997). Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Standzeiten der Austauscher auf Grund der Strahlungsaktivität der Radionuklide begrenzt sind. Die anfallenden Konzentrate der Ionenaustauschendstufe müssen verkapselt und anschliessend sicher verbracht werden. Die verfahrenstechnische Realisierung der Behandlung stark radioaktiv kontaminierter Wässer durch Ionenaustausch wurde von *Teichmann* u. a. (1997, S. 563-574) ausführlich beschrieben. Zudem können Ionenaustauschprozesse auch an natürlichen anorganischen Materialien wie Zeolithen oder Mineralien stattfinden. Daher sind diese Vorgänge auch integraler Bestandteil nicht-konventioneller Aufbereitungsverfahren wie *funnel & gate*, *SAPS* oder reaktive Wände (s. Kapitel 6.5), auch wenn dies nicht immer explizit erwähnt wird.

6.3 Elektrochemische Wasserbehandlungsverfahren

Zu den in der allgemeinen industriellen Produktion genutzten Verfahren zählen die Elektroflotation, Elektrokoagulation, Elektrodialyse, Elektroosmose, elektromagnetische Filtration, der elektrochemisch induzierter Ionenaustausch sowie die Methoden der Elektrogalvanik und Elektrolyse. Sie werden z. T. in erheblichem Umfang für die Herstellung von Massenbedarfsgutartikeln in der chemischen Industrie und im Fahrzeugbau eingesetzt.

Elektrochemische Verfahren können auch zur Entfernung von Wasserschadstoffen wie z. B. gelösten Chromverbindungen durch elektrolytische Abscheidung eingesetzt werden. Voraussetzung dafür ist jedoch, dass die Verbindungen in relativ hohen Konzentrationen auftreten und sich der erzielte Effekt gemessen am Energieaufwand rechnet. Ausserdem sollte ihre Elektronegativität geringer als die des Zinks sein. Für Radionuklid-Verbindungen, die in der Regel in niedrigen Konzentrationen bis hin zum Spurenbereich relevant sind, besitzen diese Verfahren derzeit kaum Bedeutung bei der grosstechnischen Altlastensanierung. Gegenwärtig sind sie noch Gegenstand einer intensiven Grundlagen- und Anwendungsforschung (*Fischer, 1998*).

Von der *IAEA* (Report Nr. 370, 1994) werden neuen Verfahrensvarianten der elektrochemischen Oxidation sowie Reduktion für die Zukunft gute Chancen eingeräumt, bei der Sanierung gelöster Radionuklidaltlasten zum Einsatz zu kommen (s. a. *Hirose u. a., 1992; Steele, 1990*). An perspektivisch erfolgversprechenden Arbeiten in Sachsen selbst sollen hier die Ansätze von *Friedrich (1998)* sowie *Fischer und Rahner (1998)* zur elektrochemischen Sanierung saurer Grubenwässer bzw. in-situ in Uranhalden (gesteuerte Elektromigration) genannt werden.

4.2.4 Mikrobiologische Wasserbehandlungsverfahren

Allgemeines

Neben Veränderungen der ionischen Eigenschaften von Metallen beim Energieübertragungsprozess sind die Fähigkeiten von Mikroorganismen zur Speicherung von Metallen bekannt. Diese Speicherung kann durch Bindung an der Zellwand (Biosorption), Akkumulation in Zellinneren oder Ausfällung durch bestimmte Enzyme stattfinden (*Glombitza u. a., 1997*). Biosorption ist ein passiver Prozess, der von der Ladung der Zellwandoberfläche und der Ladung der Metallionen abhängig ist. Sie wird stark von dem jeweils herrschenden pH-Wert des Mediums beeinflusst. Die Akkumulation im Zellinneren ist an verschiedene Transportprozesse gekoppelt und in der Regel bei lebenden Zellen anzutreffen. Oft ist dieser Akkumulationsvorgang mit einem Resistenzmechanismus verbunden, der ein Wachstum von Mikroorganismen bei hohen Schwermetallkonzentrationen erst ermöglicht (*Glombitza u. a., 1997*).

Die Anreicherung von Schwermetallen durch einen Fällungsprozess beruht in der Regel auf der Bildung extrazellulärer Enzyme, die zu einer Ausfällung von Schwermetallen an der Zelloberfläche führen (Beispiele: Fällung von Metallen als Phosphate, Hydroxide oder Karbonate durch Enzyme). Dieser Prozess ist ebenfalls Resistenzmechanismus der Zelle. Die auf diese Weise speicherbaren Konzentrationen an Schwermetallen können erhebliche Werte annehmen und liegen in deutlicher Abhängigkeit von der Metall- und Mikroorganismenart zwischen 10 mg und 1000 mg Metall/g Biomasse. Dabei ist besonders zu erwähnen, dass diese Konzentrationen bei sehr geringen Gleichgewichtskonzentrationen erreicht werden (*Glombitza u. a.,*

1997). Über die prinzipiellen Möglichkeiten der in-situ Sanierung von Grundwasserschadensfällen durch Einbindung mikrobieller Prozesse hat *Werner* (1996) berichtet.

Mikrobielle Sulfatreduktion

Unter anoxischen Bedingungen kann Sulfat durch Reduktion als stabiles Sulfid unter Nutzung mikrobieller Aktivität fixiert werden (*Dill*, 1998). Die Reduktion von Sulfat zu Sulfid wird durch anaerobe Bakterien vorgenommen. Diese Organismen haben ein Atemsystem, in welchem Sulfate, Sulfite und/oder reduzierbare Schwefelverbindungen als Elektronenakzeptoren wirken (*Chapelle*, 1993). Die gebildeten Sulfidionen reagieren mit Schwermetallen zu Verbindungen sehr geringer Löslichkeiten (PbS , As_2S_3 , CdS , As_2S_5), d.h. sie fallen aus der wässrigen Phase aus. Neben den Fällungsprozessen sind zusätzlich in Abhängigkeit von dem pH-Wert Redoxprozesse zu erwarten und festzustellen. So konnte fast bei allen kontinuierlich geführten Sulfatreduktionsprozessen ein erheblicher Anfall an elementarem Schwefel festgestellt werden. Dieser Prozess ist bereits international bei der Reinigung Zink- und Sulfathaltiger Grundwässer technisch erprobt worden (*Dill*, 1998).

Im Rahmen verschiedener Forschungsprojekte in Südafrika wurden verschiedene Substanzen hinsichtlich ihres Einflusses auf die biologische Sulfatreduktion untersucht, wie Melasse, Klärschlämme, Stroh, Papier (Zeitschriften), Sägespäne und Gülle. Andere mögliche Kohlenstoffquellen könnten nach *Dill* u. a. (1998) Rückstände aus der chemischen bzw. der Nahrungsmittelindustrie sein, wie kurzkettige organische Säuren oder kohlenstoffreiche Rückstände. Die Verwendung von permeablen „biologischen“ Reaktionsbarrieren zur Sanierung von kontaminiertem Grundwasser im Bereich des Uranbergbaues wurde von *Thombre* u.a., 1997 untersucht. Für die Grundwässer am Standort Shiprock, NM, USA wurde als Reaktormaterial Zellulose, Weizenstroh, Alfalfaheu, Sägespänen und löslicher Stärkeverbindungen getestet. Dabei zeigten die Zelluloseverbindungen für die Festlegung von Uran durch reduktive Fällung die günstigsten Eigenschaften. *Dill* u. *Graff* (1997) schlugen die Injektion von Klärschlämmen in den Untergund zur in-situ-Sulfatreduktion vor. Das Problem dabei ist, dass die Bildung von Bisulfiden oder anderer Sulfide die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzt und auf diese Weise die Sulfatreduktionsraten verringert. Ausserdem sind beim Einsatz von Klärschlamm neue Risiken möglich.

Für die bakterielle Sulfatreduktion sowie die Reduktion metallreicher Wässer können zur Fällung von Metallsulfiden anaerobe Bioreaktoren genutzt werden, um die Metallsulfide zu fällen. In einem Forschungsreaktor in Südafrika wurde durch *Dill* u.a., (1994) festgestellt, dass diese Reaktionen stark vom Energiepotential, der Strömung und der Zeit abhängen. In einer Pilotanlage (Biofilmreaktor) wurden durch *Dill* (1994) Sulfatreduktionsraten von 1,7 bis 2,2 g/l/Tag festgestellt, was eine Sulfatreduzierung von 3000 mg/l auf 250 mg/l in 70 Tagen bedeutet. In einem flüssigen Reaktor mit dispers verteilter Biomasse wurde im Vergleich zum Biofilmreaktor eine Reduzierung der Retentionszeit um 20 % und eine Zunahme der Effizienz der Sulfatreduktion von 70 auf 90 % festgestellt (*Dill* u. *Maree*, 1996). Die Nutzung von Wetlands (vgl. Kapitel 4.2.6.3) stellt somit eine konsequente Weiterentwicklung von flüssigen

Bioreaktoren dar. In den letzten Jahren werden sie zunehmend für die Behandlung saurer Grubenwässer verwendet. Der Einsatz von Mikroorganismen zur Oxidation von As(III) wurde von *Seith* u. *Jekel* (1997) beschrieben.

Abdelouas et al. (1999_a) haben Ergebnisse von Batch- und Laborsäulenversuchen unter Anwendung nitrat- und sulfatreduzierender Bakterien publiziert. Dabei wurden poröser Sandstein bzw. Quarz-Sande als Aufwuchsträger eingesetzt und die Bedingungen anaerob gehalten (Schutzgas Argon). Bei Temperaturen um 24°C und unter Zugabe unterschiedlicher Nährstofflösungen wie Ethanol oder Trimetaphosphat konnte eine nahezu vollständige Reduktion des Uran(VI) erreicht werden. Als Reaktionsprodukt wurde Ca-Uraninit identifiziert. Die Autoren gehen davon aus, bio-katalysierte Reaktionen durch Steuerung des Wachstums der Bakterien über das Nährstoffangebot sich als ein wichtiges Element der Sanierungsstrategien entwickeln werden, speziell auch im Zusammenhang mit der Reduktionswirksamkeit von Eisen und Mangan im Aquifer.

Spear, Figueroa und *Honeyman* (1999) setzten sulfat-reduzierende Bakterien in Reduktionstests unter anaeroben Bedingungen ein. Die Versuche wurden in Rührzellen durchgeführt, wie sie für biotechnologische Prozessstufen typisch sind. Die ermittelten Parameter zur Reaktionskinetik dieser Umsetzungen (Uran-Reduktion) wollen die Autoren später zur Bemessung und Auslegung der notwendigen Reaktoren (Batch- und Bio-Reaktoren, gepackte Säulen, Rührreaktoren) im grosstechnischen Massstab nutzen. *McGregor et al.* (1999) berichteten in Sudbury über den Aufbau und Betrieb einer porösen Barriere zur Beseitigung von Schwermetallen aus Grundwässern, die vom Bergbau beeinflusst sind, in Kanada. Mittels mikrobiologischer Sulfatreduktion zu Sulfid gelingt es, einen reaktiven Pool an S^{2-} -Anionen aufzubauen und damit die Schwermetalle als schwerlösliche Metallsulfide im Barriereraum auszufällen. Dabei konnten Cd, Cu, Ni und Zn fast vollständig eliminiert werden, Pb zu etwa 50%. Der Level für Sulfat fiel durchschnittlich von 10,7 mg/l auf etwa 5 µg/l. Als Nährstoff für die eingesetzten sulfatreduzierenden Bakterien wurde eine Laktat-Lösung verwendet, als Barriereträger Kompost, gemischt mit Kies, um die hydraulische Leitfähigkeit zu erhalten. Das Verfahren der Sulfidfällung ist aus thermodynamischen Gründen für die Immobilisierung von Radionukliden bekanntlich wirkungslos.

Über neue Ansätze zur Modellierung der mikrobiologisch-induzierten Sulfat-Reduktion zu Sulfid mit nachfolgender Ausfällung von Schwermetallsulfiden aus wässriger Lösung berichtete *Drury* (2000). Dabei wurden Bioreaktoren mit festen Substraten unter anaeroben Bedingungen zur Sanierung saurer Grubenflutungswässer modellmässig integriert und die Sanierungseffekte über einen Erwartungshorizont von 800 Tagen berechnet.

Einfluss der Mikrobiologie auf Radionuklidgehalte in Wässern

Bereits *West* u. a. (1982) haben auf die Bedeutung mikrobiologischer Aktivität zur Behandlung radioaktiver Abfälle hingewiesen. Sie unterschieden eine Sorption auf dem Mikroorganismus, auf Gestein durch den Organismus und eine Kombination aus beiden Vorgängen.

McCabe (1990) diskutierte die Bedeutung der mikrobiellen Aktivität für die Adsorption und die nachfolgende Entfernung von Radionukliden aus der Lösung. Er stellt in diesem Zusammenhang fest, dass die Mikroben *Saccharomyces cerevisiae* und *Penicillium digitatum* Uran speichern, andere wie *Spirogyra* und *Rhizodonium* Uran und Radium speichern. *Miller* u.a. (1987) haben ebenfalls die Rolle, die Mikroben bei der Adsorption von Radionukliden spielen, untersucht. Diese Untersuchungen fanden an uranhaltigem Bergematerial statt. Es zeigte sich, dass sulfatreduzierende Bakterien unter anderem Radium auslaugen können. *Francis* u. a. (1991) führten ähnliche Versuche mit dem Ergebnis durch, dass Uran durch steigende mikrobielle Aktivität immobilisiert wird.

Cecal u. a. (1997) untersuchten verschiedene Algen hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Bioakkumulation von UO_2^{2+} und Th^{4+} . Sie stellten verschiedenen Algentypen fest, die in der Lage sind, diese Verbindungen dauerhaft zu binden. Hier wird von einer Ionenhaftung als pentakordiniertem Hydroxolomplex ausgegangen. Dabei wurden je nach Algenart Haftungsgrade von 20 bis 100 % erreicht. Eine Kontaktzeit von nur 120 Minuten bewirkte eine 100 %tige Haftung von UO_2^{2+} an *Scenedesmus quadricauda* (Th^{4+} 60 %). Zu analogen Erkenntnissen gelangte bereits *Haberer* (1969). Hier ist zu erwägen, ob man wetlands entsprechend den zu entfernenden Radionukliden gezielt mit ausgewählten Algenarten besetzt. *Landa* u.a., (1991) untersuchten die Reduktion von Fe(III)-Oxiden mit Hilfe von Bakterien. Sie stellten eine signifikante Korrelation zwischen der Zunahme der Eisenreduktion und der Akkumulation von Radium-226 fest.

Jüngste Ergebnisse (ab 2000) von Grundlagenuntersuchungen zur direkten Wirkung von Mikroorganismen hinsichtlich der Entfernung von Uran aus wässriger Phase

Zu Basisarbeiten der unmittelbaren Sanierungswirkung von Mikroorganismen (in der Regel Bakterien) hinsichtlich von Radionukliden in wässriger Phase sind im Jahre 2000 bereits mehrere Publikationen US-amerikanischer Forschungsgruppen erschienen. Dabei handelt es sich zum einen um Studien zu Adsorptionseffekten von UO_2^{2+} an Zellwänden von *Bacillus subtilis* (*Fowle, Fein und Martin*, 2000), zum anderen um die Fixierung von U(VI) an Exopolymere, die von Mikroorganismen produziert werden können (*He, Neu und Vanderberg*, 2000). Dabei geht es konkret um die intermolekularen Wechselwirkungen von UO_2^{2+} mit γ -D-Poly(glutaminsäure) in Abhängigkeit von pH-Wert, der Salinität der Lösung und der Polymerkonzentration.

Die hydrochemischen Randbedingungen wirken sich nach den Ergebnissen der Autoren stark auf die Konformation (α -Helix- oder β -Flächen-Struktur) der Exopolymere, hier Polyglutamate, aus. Durch diese wiederum werden die Fixierungsmöglichkeiten von U(VI) massgeblich beeinflusst. Die Untersuchungen wurden mit den mikrobiellen Spezies *Bacillus licheniformis* und *Bacillus subtilis* durchgeführt. Die vom mikrobiell (*Pseudomonas fluorescens*) initiierten Citrat-Abbau tangierte U^{6+} -Sorption an Goethit haben *Bencheikh-Latmani* u. a. (2000) erst unlängst auf dem GOLDSCHMIDT-Symposium für Geochemie in Oxford (England) vorgestellt. Über genom-determinierte Aktivitäten von mikrobiellen Gemeinschaften im

Aquifer (Verteilung von ^{16}S -rDNA in Sedimenten bei *Geobacter sulfurreducens* und *Geobacter metallireducens*) hinsichtlich der Reduktion von Fe^{3+} und UO_2^{2+} wurde auf der gleichen Tagung von Lovley u. a. (2000) berichtet.

Anwendung

Die C&E GmbH Chemnitz führte von 1995 bis 1998 ein Forschungsvorhaben für das BMBF zur „Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens zur Behandlung saurer, sulfatreicher eisenhaltiger Wässer aus dem Braunkohlebergbau, TP 1 Sulfatreduktion“ durch (Förderkennzeichen 02 WB 9539/0). Hierzu wurde eine kleintechnische Versuchsanlage, die auf mikrobiologischer Sulfatreduktion basiert, über mehrere Monate am Tagebau Witznitz/Kahnsdorf erprobt. In Verbindung damit lief etwa zeitgleich unter dem Förderkennzeichen 02 WB 9540 ein Forschungsvorhaben der UVR-FIA GmbH Freiberg zur „Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens zur Behandlung saurer, sulfatreicher eisenhaltiger Wässer aus dem Braunkohlebergbau, TP 2: Feststoffbehandlung bei der biologischen Sulfatreduktion“. Hierbei wurde ein Bioreaktor entwickelt und getestet, der zum Ziel hat, die beim Teilpunkt 1 des Forschungsvorhabens (Sulfatreduktion) anfallende überschüssige Biomasse, die ausfallenden Sulfide und sonstige Produkte des Vorganges, abzutrennen.

Ein weiteres vom BMBF gefördertes Vorhaben zur Sulfatreduktion lief von 1996 bis 1999 am UFZ Halle-Leipzig (Förderkennzeichen 02 WB 9592/6). Unter der Themenstellung „Untersuchung zur Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens zur in-situ Sulfatreduktion von geogen schwefelsauren Bergbaurestseen des Lausitzer Braunkohlereviers“ werden Versuche zur sukzessiven Neutralisation von Gewässern mit Hilfe von sulfatreduzierenden Bakterien unter anoxischen bzw. anaeroben Bedingungen durchgeführt. Das bei der Sulfatreduktion entstehende Sulfid soll dabei zur Bildung von Eisen- und anderen Metallsulfiden führen und somit die Sulfat- und Eisenbelastung der Tagebaurestseen reduzieren. Durch Zugabe von organischen Substanzen sollen diese natürlich ablaufenden Prozesse beschleunigt werden.

Verwendung von Sandfiltersystemen mit Biofilmen

Sandfiltersysteme werden sehr oft in der Wasserreinigung eingesetzt. Sie sind durch ihre grosse Oberfläche hervorragend zur Abtrennung von Schwebstoffen und Niederschlägen sowie zur Beeinflussung von Oxidations- und Reduktionsprozessen an Oberflächen geeignet (Glombitza u. a., 1997). Um einen effektiven Filterprozess zu gestalten, wird das Sandbett kontinuierlich im Kreislauf geführt und dabei durch ein Airliftsystem vom Filterboden in den oberen Filterteil befördert. Während des Förderns im Airliftsystem wird durch die mechanische Bewegung der Sand von den anhaftenden Partikel getrennt und die schwebstoffhaltige Trübe am Filterkopf abgezogen.

Um diese Technik zu nutzen und zur Abtrennung auch anderer Komponenten verwenden zu können, die nicht ausfallen und deshalb nicht gebunden werden können, wird auf dem Sandkorn die Bildung eines Biofilmes durch die Zugabe einer Kohlenstoffquelle induziert. Je nach Sauerstoffgehalt des Wassers und der Sauerstoffzufuhr wird entweder unter aeroben oder un-

ter anaeroben Bedingungen gearbeitet. Durch diesen Biofilm wird vor allem die Abtrennung von Schwermetallen, wie sie in Bergbauwässern anzutreffen sind, erreicht. Eine Pilotanlage nach diesem Prinzip ist bei der Wismut GmbH am Standort Aue in Betrieb. Hier wird die Kopplung der Denitrifikation zur Senkung unerwünschter Nitratgehalte mit der Abtrennung der Urangelhalte aus dem Drainagewasser durchgeführt.

6.5 Alternative in-situ-Verfahren aus der konventionellen Altlastenbehandlung

In-situ-Sanierungsverfahren unterscheiden sich bereits dadurch, ob sie für Kontaminationen in der ungesättigten oder gesättigten Bodenzone eingesetzt werden sollen und ob die Einsatzzielrichtung vorwiegend auf eine mikrobiologische oder eine chemisch-physikalische Behandlung ausgerichtet ist.

Als geochemische Barrieren (*Morrison u. Spangler, 1992*), “treatment walls“ oder als “permeable reaktive Wände“ bzw. “Reaktionswände“ werden in den Untergrund eingebrachte Feststoffe bezeichnet, die von der Abflussfahne einer Schadstoffquelle durchströmt werden und bei denen durch (bio-)geochemische Prozesse die Konzentrationen der Kontaminanten signifikant verringert wird. Die Feststoffe für diesen „in-situ-Reaktor“ können z. B. elementare Metalle wie Eisen sein, die zur Reduktion von chlorierten Kohlenwasserstoffen und Spurenmetallen eingesetzt werden, oder auch Aktivkohle und verschiedene mineralische Stoffe, die eine Sorption bzw. Fällung von relevanten Schadstoffen bewirken.

Für die hier zur Diskussion stehenden Flutungswässer des Uranerzbergbaues sind in erster Linie folgende Technologien relevant und auf ihre Anwendbarkeit für diese spezielle Fragestellung zu überprüfen:

- Permeable Reaktionswände,
- funnel-and-gate-Systeme,
- wetlands,
- anoxic limestone drains (Kalkdrainagen),
- successive alkalinity producing systems (SAPS)
- limestone diversion wells (Wirbelreaktoren),
- Injektionsverfahren.

Bei der Behandlung geringer Sickerwassermengen im Bereich einiger Kubikmeter pro Tag, in denen die Konzentrationen bergbautypischer Kontaminanten über lange Zeit nicht signifikant abklingen, stellt der Anteil der Personalkosten an den Aufwendungen für die Wasserbehandlung eine nicht vertretbare Grösse dar (*Kießig u. Kunze, 1996*). Demzufolge ist das Gewicht bei der Entwicklung und Auswahl des Verfahrens für die Behandlung von Sickerwässern insbesondere auf einen geringen Personalaufwand für Betrieb und Wartung zu legen.

6.5.1 Permeable Wände sowie funnel and gate-Systeme

Allgemeines

Permeable Wände werden als permanente, vorübergehende oder austauschbare Einrichtungen quer zur Schadstoffausbreitungsrichtung in kontaminierten Grundwasserleitern installiert (LFU, 1996). Die Schadstoffe können mit geeigneten Füllstoffen in der Wand abgebaut, umgewandelt oder adsorbiert werden. Dies führte zur Unterteilung in Reaktions- oder Sorptionswände. Die in der Wand ablaufenden chemischen, physikalischen oder biologischen Prozesse werden durch geeignete geochemische oder biochemische Milieubedingungen unterstützt (Schad, 1996).

Das Grundprinzip einer permeablen Behandlungswand (Permeable Treatment Bed) wurde erstmals 1982 von der Environmental Protection Agency (EPA) in den USA vorgestellt. Die Angaben zur Konstruktion dieser Wand beschränkten sich auf die Herstellung eines Grabens quer zur Grundwasserflussrichtung, der mit geeigneten Materialien, vorwiegend zur Adsorption von Schadstoffen, gefüllt wird. Ein Austausch des Füllmaterials war ursprünglich nicht vorgesehen. In der Regel werden reaktive Wände als passives Langzeitsanierungs- und Sicherungssystem betrieben, d.h. der Fluss des kontaminierten Grundwassers durch die reaktive Wand wird allein von den natürlich gegebenen hydraulischen Gradienten bestimmt (LFU, 1996). Abbildung 15 zeigt die Prinzipskizze einer solchen permeabel-reaktiven Wand (nach BMBF, 1997).

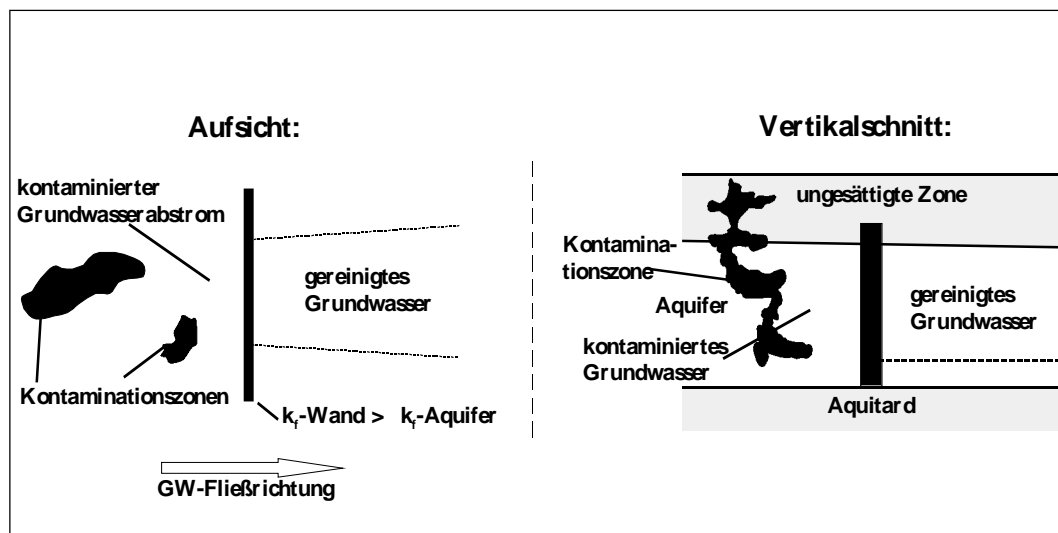


Abb. 15: Permeable reaktive Wand (nach BMBF, 1997)

Die permeable Reaktionswand ist dadurch gekennzeichnet, dass praktisch über die gesamte Länge der Wand eine reaktive Zone (Reaktor) ausgebildet ist. Eine solche in-situ Reaktionszone kann z. B. durch Erstellen und Wiederverfüllen eines Grabens oder durch Einbringen von Fremdmaterial zwischen Spundwänden, durch Bohrpfähle etc. errichtet werden (LFU, 1996). Aufgrund der meist nicht unerheblichen Längen, die zur Abstromsanierung ganzer Standorte notwendig sind (oft > 100 m), muss aus wirtschaftlichen Gründen bei der heute

verfügbaren Tiefbautechnik davon ausgegangen werden, dass die Füllung der reaktiven Zone nicht zu einem späteren Zeitpunkt ausgetauscht werden kann. Falls eine Regenerierung der reaktiven Zone während der veranschlagten Sanierungszeit erforderlich erscheint, müssen entsprechende Einbauten (z.B. Lanzen, Brunnen, Gräben etc.) vorgesehen werden (BMBF, 1997). Dabei besteht grundsätzlich die Möglichkeit, mehrere reaktive Zonen/Reaktortypen in Reihe zu schalten und entweder eine gewünschte Abfolge des Schadstoffabbaus bzw. der Immobilisierung zu erreichen oder aber mehrere Schadstoffgruppen gemeinsam zu behandeln. Nach einer Einteilung von *Starr* und *Cherry* (1994) lassen sich aufgrund der unterschiedlichen Prozesse prinzipiell fünf Typen von reaktiven Wänden unterscheiden, wobei in der Anwendung häufig Mischformen existieren.

(a) *pH-Redox-reaktive Wände*

Hier werden der pH-Wert und das Redoxpotential innerhalb der reaktiven Wand verändert, wodurch die Löslichkeit von pH- und Eh-sensitiven Spezies beeinflusst wird und auch die Abbauraten von organischen Komponenten modifiziert werden können.

(b) *Fällungs-reaktive Wand*

Diese Art besteht aus Materialien, deren Lösung zu einer Fällung des Kontaminanten als mineralische Phase führt.

(c) *Sorptions-reaktive Wand*

Hier werden die Schadstoffe durch Sorption aus dem Grundwasser entfernt.

(d) *Nährstoff-freisetzende mikrobiell-aktive Wand*

Hier wird in der reaktiven Wand der kontaminierte Grundwasserabstrom mit Nährstoffen angereichert, um den mikrobiellen Abbau von Schadstoffen zu steigern.

(e) *Physikalisch-reaktive Wand*

Dieses Verfahren basiert auf einer physikalischen Fixierung bzw. Eliminierung von Schadstoffen aus dem Untergrund, z.B. durch in-situ air sparging.

Für die im Rahmen dieses Forschungsvorhabens relevante Behandlung schwermetallhaltiger Wässer sind insbesondere die pH-Redox-reaktiven Wände, die fällungsreaktiven Wände und die sorptionsreaktiven Wände relevant. Ziel der Behandlung radionuklidhaltiger Wässer sollte sein, die betreffenden Radionuklide dauerhaft in einen Ladungszustand innerhalb eines geochemischen Milieus zu überführen, der die Mobilität des Elementes stark herabsetzt. Trotzdem muss das Verfahren technisch handhabbar bleiben. Dies kann auch bedeuten, nicht unmittelbar auf das Element einzuwirken (z.B. durch Sorption), sondern das geochemische Milieu so zu beeinflussen, dass in Folge von pH-Wert-Änderungen oder Redoxpotentialverschiebungen eine Immobilisierung des Radionuklides erfolgt. Die in der Literatur bekannten Reaktoren bzw. reaktiven Prozesse werden wie folgt (s. a. BMBF, 1997) zusammengefasst:

- Reduktion von LHKW
- Sorption hydrophober organischer Substanzen
- Reduktion von Cr(VI)-Verbindungen
- Sulfidfällung von Metallen
- Heterotrophe Denitrifikation
- Palladium- und Bimetall-Katalysatoren.

International wurden bereits verschiedene Materialien auf ihre Reaktivität und somit ihre Eignung als Füllmaterial einer reaktiven Wand untersucht. Dabei konzentrieren sich die Forschungen national sowohl international derzeit vornehmlich auf die Entfernung von chlororganischen Verbindungen sowie Chromat. Der Datenpool zur Fixierung von Schwermetallen und insbesondere Radionukliden ist derzeit noch nicht sehr gross, jedoch zeigte sich im Verlauf der Literaturrecherche, dass bereits Ende der achtziger Jahre eine Reihe von Untersuchungen zu dieser Thematik insbesondere in Frankreich durchgeführt wurden. Folgende Tabelle gibt einen Überblick über den Stand der Untersuchungen zu reaktiven Materialien bis 1997. Dessen Fortschreibung erfolgt im weiteren dieses Berichts.

Tab. 22: Anwendungsmöglichkeiten reaktiver Materialien zur Wasserbehandlung (nach *BMBF*, 1997)

Kontamination	Wirkung	Füllmaterial	Status
Organische Schadstoffe DCE, TCE, PCE BTEX Nitrobenzol DCA, TCA PCB, PAK	Abbau	Nullwertiges Eisen	Kommerziell
		Eisen(II)Porphyrine	Labortest
		Mikroorganismen	Feldversuch
		ORC	Feldversuch
		Dithionit	Feldversuch
	Sorption	Zeolith	Labortest
		Silikate	Labortest
		Organobentonite	Labortest
		Aktivkohle	Labortest
Anorganische Schadstoffe Schwermetalle (Ni, Pb, Cd, Cr, Hg, V) Radionuklide (U, Ra, Sr, Cs, Tc) Nitrat, Sulfat	Sorption	Torf	Labortest
		Eisenhaltige Oxyhydride	Feldversuch
		Bentonit	Labortest
		Zeolithe und modifizierte Zeolithe	Labortest
	Fällung/Redox	Hydroxylapatit	Labortest
		Nullwertiges Eisen	Kommerziell
		Dithionit	Feldversuch
		Kalk oder Kalkstein	Kommerziell
	Abbau	Sägespäne	Feldversuch

Puls u.a. (1998) nutzten in der Pilotanlage zur permeablen reaktiven Wand in Elisabeth City eine Mischung aus nullwertigem Eisen, Sand und Aquifermaterial, um Cr(VI) aus dem Grundwasser zu entfernen. Nach einjähriger Probezeit wurde die Anlage im Frühjahr 1996 komplett in Betrieb genommen. *Blowes* u. a. (1996) stellten fest, dass auch Arsen, Selen, Tellur und Uran aus Grubenwässern mittels reaktiven Materialien entfernt werden können. Batchversuche mit verschiedenen Eisenverbindungen zeigten, dass die Arsengehalte (sowohl As(V) als auch As(III)) in sehr kurzer Zeit von 1000 µg/l auf <10 µg/l reduziert werden können. Dabei reagiert Arsen sehr sensitiv auf die Menge des zugesetzten reaktiven Materials. Erste Versuche zur Behandlung selenhaltiger Wässer mittels reaktivem Eisen zeigten nach *Blowes* u. a. (1996), dass die Selenkonzentration innerhalb von 20 bis 30 min. von > 1000 µg/l bis auf <50 µg/l gesenkt werden konnte.

Die Machbarkeitsstudien in der konventionellen Altlastenbehandlung zeigen, dass Reaktionswände mit nullwertigem Eisen eine vielversprechende und wirkungsvolle Sanierungsstrategie für organische Spezies (hauptsächlich aliphatische CKW) und anorganische Stoffe (Cr, U, Tc, NO_3^-) darstellen. Die Reaktionsraten sind in den Pilotanlagen über die Zeit stabil und werden durch eine unterschiedliche Grundwasserchemie nur gering beeinflusst (*Dahmke* u. a., 1996); *Kopinke* u. a. (1997) hingegen wiesen darauf hin, dass die Reaktivität von palladisiertem Eisen durch Ablagerung mineralischer Niederschläge stark abnehmen kann. Dabei waren Versuche, mit Sulfid vergiftete Pd-Kontakte durch anodische Oxidation wieder zu reaktivieren, nicht erfolgreich. *Kopinke* u. a. (1997) sehen einen Nachteil Pd-haltiger Reagenzien in der Empfindlichkeit gegenüber Katalysatorgiften. Sie schlagen zur Optimierung eine Ummanntelung des Paladiums vor.

In *Dahmke* u. a. (1996) werden die in der folgenden Tabelle 23 zusätzlich zu Tabelle 22 aufgeführten reaktiven Materialien angegeben. Dabei wurde festgestellt, dass neben den chemischen und physikalischen Methoden zur Entfernung von Schadstoffe sich insbesondere auch mikrobielle Prozesse in permeablen reaktiven Wänden als auch in funnel-and-gate-Systemen in-situ anwenden lassen. Dies führt zu einer Optimierung des Behandlungsprozesses und einer höheren Ausbeute an zu fixierenden Stoffen.

Tab. 23: Anwendungsmöglichkeiten reaktiver Materialien zur Wasserbehandlung (nach *Dahmke* u. a., 1996)

Reaktives Material	Kontaminant	Prozess	Entwicklungsstand
Fe^0 und methanotrophe Bakterien	CKW	Abiotische reduktive Dehalogenierung und mikrobieller Abbau	Laborversuche
Zeolithe und methanotrophe Bakterien	Trichlorethen	Sorption gekoppelt mit mikrobiellem Abbau	Laborversuche
Branntkalk, Flugasche	UO_2^{2+}	Mitfällung	Laborversuche
Torf, Fe(III)-Oxide	MoO_4^{2-}	Sorption, Mitfällung	Laborversuche
Zeolithe	$^{90}\text{Sr}^{2+}$	Sorption	Laborversuche

Anwendungen

Permeable Wände werden senkrecht zur Grundwasserflussrichtung über die gesamte Breite und Tiefe der Kontaminationsfahne im Aquifer installiert. Die einfachste Möglichkeit hierzu besteht im Ausheben und Wiederverfüllen eines offenen Grabens mit dem reaktiven Material zur Entfernung der Schadstoffe aus dem Grundwasser. Die Herstellung solcher Wände erfordert in Fällen, in denen eine ausreichende Standsicherheit des Untergrundes nicht gegeben ist oder eine Einbindetiefe der Wand von mehr als 10 m erforderlich ist, Techniken des Spezialtiefbaus, z. B. beidseitiger Spundwandverbau, Niederbringen von grosskalibrigen Bohrungen sowie gegreiferte oder gefräste Schlitzwände (*BMBF*, 1997; *Dahmke*, 1996; *Dullies* u. a., 2000).

Permeable Reaktionswände wurden zur Fixierung von Schwermetallen in Nordamerika bereits mehrfach untersucht und auch im Pilotversuch getestet. Hier wurden Versuche mit verschiedenen reaktiven Materialien als Füllstoff durchgeführt. Die grössten Erfolge waren mit

nullwertigem Eisen zu verzeichnen, welche in Form von Spänen, aber auch als vertikale Stäbe getestet wurden. Erfolgversprechend für die Behandlung schwermetallhaltiger Wässer erwiesen sich auch Materialien wie alle kohleartigen Substanzen, Zeolithe und Apatite. Besonderes Augenmerk wurde zuerst auch auf die Sorption an Eisen- und Manganhydroxiden gelegt.

Neben dem derzeit weitverbreiteten in-situ-Einsatz von Fe(0) zum Abbau von organischen Schadstoffen (CKW, PAK, Pestizide, Sprengmittel) im Grundwasser hat in den letzten Jahren sein Einsatz zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen durch Nitrat bei Laborversuchen an Aufmerksamkeit gewonnen (*Robertson und Cherry, 1995; Weggerle und Peiffer, 1999*). Auch hier wird die starke Reduktionswirkung von Fe(0) in Gegenwart von Wasser ausgenutzt, um in diesem Fall eine in-situ-Nitratreduktion zu erreichen. Wie bereits früher angesprochen wurde, wurden die Arbeiten zum Einsatz von anorganischen Phosphorverbindungen (Apatit, Hydroxy-Apatit, "phosphate-rocks", Erdalkaliphosphate) bei der in-situ-Immobilisierung von Radionuklid-Spezies fortgesetzt (*Xu et al.; Arey et al.*). Über diese Materialien sollte nach Abschluss des Forschungsvorhabens hinsichtlich ihres Einsatzes nochmals mit dem Auftraggeber diskutiert und abschliessend entschieden werden.

Zoumis, Calmano und Förstner haben eine Studie (entspr. Publ. in Druck) vorgelegt, in der Möglichkeiten diskutiert werden, geochemische Barrieren zu entwickeln, die direkt in ehemalige Schachtanlagen eingebracht werden können, um die Ausbreitung von Schwermetallen zu unterbinden. Dabei schlagen sie einen Katalog von gekoppelten Massnahmen unter Einsatz solcher Materialien wie Flugasche, Rotschlamm, Baumrinde, Bentonit oder Zeolithe vor. Über den Einsatz von Fe(0) als reaktive Barriere zur Sanierung von Chromat-kontaminiertem Grundwasser an einem Feldstandort bei Elizabeth City (North Carolina) haben *Puls, Paul und Powell* (1999) berichtet. Die Immobilisierung gelingt dabei durch Reduktion von CrO_4^{2-} zu Cr(III), welches als $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ausfällt oder in das sich bildende Gittersystem der Eisenoxyhydroxide eingebaut wird. Die Abnahme der Chromat-Konzentration erfolgte von 1,5 – 3,0 mg/l auf < 0,01 mg/l. Hinsichtlich weiterer Veröffentlichungen zur Immobilisierung von Zn und Cd z. B. durch Montmorillonit wird auf die Arbeit von *Lothenbach et al.* (1999) verwiesen, hinsichtlich der Modellierung der Variabilität von ^{210}Pb in Sedimenten Kaliforniens auf die von *Paulsen, List und Santschi* (1999). Dabei weisen die Autoren besonders darauf hin, den partikelgebundenen Transport derartiger Radionuklide sowohl in der Atmosphäre als auch im aquatischen Bereich perspektivisch in Rechenmodelle einzubeziehen.

Über natürliche Quellen der Arsenbelastung von Oberflächen-, Grund- und Trinkwässern sowie dessen Fixierungsmöglichkeiten in einem natürlichen System (Nutzung von Eisenoxiden) haben *Heinrichs und Udluft* (1999) sowie *Rüde, Regenspurg und Müller* (1999) berichtet. Wie die Recherche jüngster Publikationen und Tagungsbeiträge zeigt, wird in Nordamerika derzeit auch an der Einsatzvariante geochemischer Barrieren aus Fe(0) bzw. Eisenoxyhydroxiden zur Rückhaltung von Arsenit und Arsenat aus Grundwasser gearbeitet (*McRea et al., Jain, Raven und Loeppert* sowie *Pichler, Veizer und Hall*: alle 1999). Diese Strategien stellen eine neue Qualität dar. Sie gehen über die den Stand der Technik repräsentierenden Verfahren der Ar-

sen-Entfernung z. B. bei Prozessstufen der Trinkwasseraufbereitung oder der industriellen Abwasserbehandlung durch Zusatz von Ionenaustauschern oder Fe(II)/(III)-Verbindungen mit anschliessender Mitflockung/Fällung/Filtration weit hinaus.

Die Entfernung von gelösten Arsenverbindungen aus Flutungswässern des ehemaligen Bergbaus im Erzgebirge an Barriere-Schichten aus Fe(0) stellt bekanntlich innerhalb dieses Forschungsvorhabens eine wichtige Teilaufgabe dar. Dabei steht die Eliminierung von Arsen-Verbindungen als Aufgabe nicht nur vor den Sanierungsbetrieben ehemaliger bzw. noch in Betrieb befindlicher Bergwerke, sondern ist ebenfalls eng an den Gesetzgeber hinsichtlich der Trinkwassergrenzwerte gebunden. So sind die gegenwärtigen Grenzwerte für Arsen in den USA bei 50 µg/l, in Kanada bei 25 µg/l und in der EU bei 10 µg/l fixiert. In diesem Zusammenhang ist in letzter Zeit in den USA der Einsatz von aktivierten Al-Kugeln im Vergleich zu Ionenaustausch und Umkehrosmose untersucht worden. Die Strategie zielt auf die in-situ Reinigung der für die Trinkwasseraufbereitung eingesetzten Rohwässer ab (*Chen et al.*, 1999). In Deutschland haben *Seith, Böhmer* und *Jekel* (1999) sowie *Hobby* und *Gimbel* (1999) über vergleichende Untersuchungen zwischen konventionellen und neuen Verfahren zur Entfernung von Arsen aus der Wasserphase (hauptsächlich Trinkwasser) berichtet. Dabei wurden Aktivtonerde, granuliertes Eisenhydroxid bzw. Aktivkohle als neuartige Einsatzmaterialien getestet. Ob diese Stoffe auch im Rahmen der Sanierungsforschung in effizienten Verfahren zum praktischen Einsatz gebracht werden können, lässt sich erst nach weiteren Untersuchungen entscheiden.

Auch in den Publikationen, die im Jahr 2000 erschienen sind, steht die Nutzung von Fe(0) zur in-situ-Sanierung von Schadensfällen in der aquatischen Umwelt im Mittelpunkt. Diese fokussieren speziell auf gelöste Arsen-Spezies (*Lackovic* u. a., 2000; Mitteilung der *Fa. UW-Umweltwirtschaft Stuttgart*, 2000) sowie weitere organische Stoffe wie N-Nitrosodimethylamin (*Gui* u. a., 2000; *Odziemkowski* u. a., 2000), PCB's (*Yak* u. a., 2000), Pentachlorphenol (*Kim* und *Carraway*, 2000) und auch weiterhin Trichlorethen, hier in Gegenwart von Chromat und Nitrat (*Schlicker* u. a., 2000).

Eine Spezialform der permablen Reaktionswände ist das Prinzip des sogenannten **funnel-and-gate**. Bei diesem System, das erstmals von *McMurthy* und *Elton* (1985) vorgestellt wurde, wird die kontaminierte Grundwasserabstromfahne mit z. B. in den Untergrund eingebrachten Absperrwänden oder mittels horizontaler Zementbohrlochinjektion gefasst und durch die reaktive Wand geleitet. Dieses inzwischen patentierte Konzept wurde erstmals 1991 in Kanada im Borden-Testfeld eingesetzt (*Gillham* u. *O'Hannsesin*, 1992).

Es stellt eine Erweiterung der permeablen Reaktionswände dar, wobei nur ein kleiner Teil der in-situ-Wand als permeable reaktive Zone (gate) verwendet wird, während der überwiegende Teil der Wand als geringdurchlässiger sogenannter Trichter (funnel), z.B. in Form von Spund- oder Schlitzwänden ausgebaut wird. Der wichtigste Vorteil des funnel-and-gate-Prinzips besteht darin, dass grundsätzlich die Möglichkeit gegeben ist, die Reaktorfüllung mehrfach aus-

sionierung des Trichters (funnel) und die Zahl der Reaktoren wesentlich von der Durchlässigkeitsanisotropie des Aquifers abhängen. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass mit zunehmender Anisotropie des Aquifers bei ansonsten identischen Bedingungen die Bautiefe der Trichterwände geringer sein sowie die Zahl der Reaktordurchlässe reduziert werden kann, da die zu vermeidende Unterströmung des Systems abnimmt.

An der Universität Tübingen werden unter Leitung von Prof. Grathwohl derzeit verschiedene Forschungsprojekte im Themenfeld der in-situ-Grundwassersanierung durchgeführt. Dies betrifft die Untersuchung von reaktiven Wänden bzw. funnel and gate-Systemen mit adsorptiver (Kohle, Aktivkohle) und mikrobiologischer Grundwasserbehandlung (Fouling-Prozesse, partikelgetragener Transport) sowie die Entwicklung von Sorptionsbarrieren durch immobilisierende Tenside und Huminstoffe. Es wurden grossskalige Versuche (32 m³-Volumen) begonnen, wo die Behandlung von PAH mittels Aktivkohle und/oder Mikroben untersucht wird.

6.5.2 Wetlands (Feuchtraumbiotope)

Allgemeines

Wasserreinigung durch wetlands wurde erstmals in den sechziger Jahren beobachtet (s. *Seidel*, 1966). Dabei wurde festgestellt, dass *Scirpus lacustris* Nitratverbindungen, organische Substanzen und toxische Stoffe absorbieren kann. Ähnliche Prozesse wurden an verschiedenen Standorten in Deutschland, Österreich und Dänemark beobachtet (*Kickuth*, 1981). Später wurden auch künstliche wetlands hinsichtlich eines zusätzlichen Besatzes mit Tierpopulationen untersucht (*Radoux* u. a., 1982, 1984; *Radoux* 1992). Die Autoren beschrieben wetlands in dieser Zeit folgendermassen: "wetlands sind wassergesättigte Böden und künstliche wetlands sind eine Kopie von natürlichen Marschgebieten. Beide arbeiten nach denselben Prinzipien: sie bilden Bassins oder Kanäle, die Böden (Sand, Kies oder natürliche Böden) enthalten, wo Pflanzen oder Makrophyten wachsen können".

Derzeit werden wetlands (konstruierte Feuchtraumbiotope) als künstlich gestaltete, der Natur nachempfundene Wasserbassins beschrieben. Ziel der verschiedenen Reaktionszonen eines wetlands ist, Schadstoffe zu fixieren. Dies setzt Kenntnisse über die Wasserzusammensetzung und eine Zielvorgabe bezüglich des Reinigungseffektes voraus. In der Regel bestehen die Abschnitte in einem wetland aus einer Kombination aus anaeroben und aeroben Reaktionszonen sowie bestimmten Gesteinsfiltern (Sandfilter oder Kalkdrainagen), um den pH-Wert zu beeinflussen, die Nährstoffsituation zu regeln und/oder Metalle durch Fällung und Sorption abzutrennen. Die Herausforderung bei der Konstruktion von wetlands besteht in der Wahl optimaler Umgebungsbedingungen für die Mikroben (Substrate, Nährstoffquellen) unter den gegebenen klimatischen Verhältnissen. Da die Implementierung von konstruierten Feuchtraumbiotopen im Hinblick auf eine stabile Betriebsweise unter natürlichen Umweltbedingungen erfahrungsgemäss ein kritischer Anpassungs- und Optimierungsprozess ist, bietet sich die Nutzung von am Standort möglicherweise vorhandenen Feuchtgebieten oder Biotopen durch Bepflan-

zung an. Im Gebiet Schlema/Alberoda hat sich beispielsweise am Fuss der Halde 382 der Wismut GmbH bereits ohne äusseres Zutun ein ca. 200 m² grosses Feuchtraumbiotop gebildet (Kießig u. Kunze, 1996). Im austretenden Sickerwasser wird dabei auf einer Strecke von nur wenigen Metern die Urankonzentration von etwa 3 mg/l auf unter 0,2 mg/l reduziert. Auch Absetzanlagen von Bergbaubetrieben entwickeln sich oft wie Feuchtraumbiotope, wenn nach Abschluss der Bergbauarbeiten keine Veränderungen oder Eingriffe an ihnen vorgenommen werden. Beispiele hierfür sind die Industriellen Absetzanlagen Dänkritz II und Lengefeld.

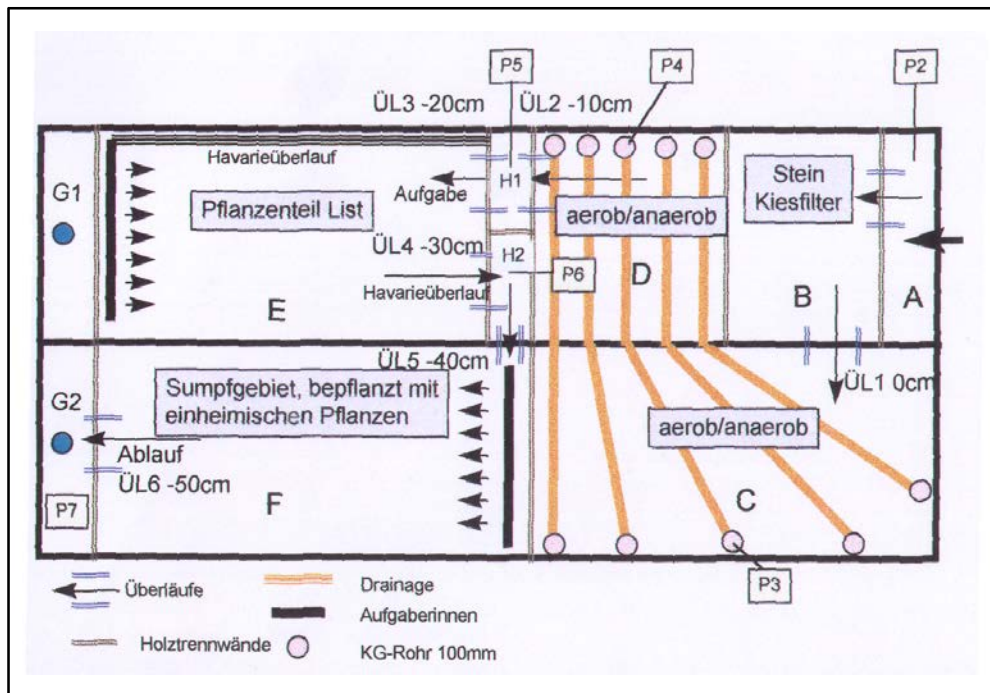


Abb. 17: Modell/Schnitt eines wetlands

Vor etwa zehn Jahren wurden in Nordamerika die ersten Versuche zur Nutzung von wetlands für die Aufbereitung saurer Sickerwässer aus dem Bergbau begonnen. Mittlerweile gibt es mehrere grosstechnische Anwendungen, z. B. in Pennsylvania. Diese Versuche haben gezeigt, dass die Wasseraufbereitung mit Hilfe von wetlands im Vergleich zu konventionellen Wasserbehandlungsmethoden effektiv ist und relativ geringe laufende Kosten verursacht. Prinzipiell lässt sich das Ziel der Wasserbehandlung mittels wetlands in zwei Hauptgebiete unterteilen:

- Die Entfernung von Metallen durch Ausfällung aufgrund von Oxidation oder Reduktion
- Der Anstieg des pH-Wertes in Bereiche, die für die Existenz von Lebewesen benötigt werden.

Durch künstliche wetlands können diese Ziele erreicht werden. Prinzipiell werden oxidierende und reduzierende Wetlands unterschieden. Abb. 17 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines wetlands.

Oxidierende Feuchtbioptope (aerobe wetlands)

Durch die Einstellung oxidierender Bedingungen in kontaminierten sauren Wässern können Metalle ausgefällt werden. Wenn sich Sauerstoff mit Eisen, Aluminium oder Mangan, die gelöst im Wasser vorliegen, verbindet, werden Metalle an deren Hydroxiden mitgefällt und lagern sich im Sickerwasserstrom oder am umgebenden Gestein ab. Oxidierende wetlands bestehen aus einer grossen flachen Wasserfläche, die Luftsauerstoff aufnehmen kann. Durch Verlangsamung der Fliessgeschwindigkeit des Sickerwasserausflusses aufgrund der Vergrösserung der Aufstandsfläche des wetlands und entsprechende Standzeiten des Wassers im wetland können grosse Mengen an Metallen entfernt werden. In der Praxis wird die Sauerstoffzufuhr teilweise auch durch die Anlage von Rillen im Untergrund (ähnlich Spargel- oder Maisfeldern) gefördert. Aerobe wetlands werden in erster Linie für die Entfernung von Eisen und Arsen verwendet.

Reduzierend wirkende Feuchtbiootope (anaerobe wetlands)

Reduktion findet in einem wetland statt, wenn sich organisches Material an der Sohle des Feuchtgebietes sammelt und mikrobiell Sauerstoff verbraucht. Die Folge ist, dass die Metalle reduziert und im Sediment des wetlands deponiert werden. Durch diese reduzierenden Vorgänge wird beispielsweise U(VI) in U(IV) umgewandelt, was sich schichtförmig an der Sohle des wetlands absetzt. Das reduzierende Milieu erfordert das ständige Vorhandensein von organischem Material und fördert die Aktivität z. B. von sulfatreduzierenden Bakterien. Diese verwenden Sauerstoff für den Atmungsprozess, wobei Sulfat in Schwefelwasserstoff umgewandelt wird. Die reduzierenden Reaktionen verursachen eine Verminderung des Säuregehalts im Wasser. Mit Hilfe reduzierender wetlands können somit Metalle und Sulfate aus dem kontaminierten Wasser entfernt werden. Anaerobe wetlands werden für die Entfernung von Zink, Kupfer und Cadmium genutzt (s. a.: *Machemer und Wildeman, 1992*).

Anwendung

In Deutschland ist die Behandlung saurer Grubenwässer im Braunkohlenbergbau mittels Feuchtraumbiotopen bereits längere Zeit bekannt und wird dort in verschiedenen Variationen eingesetzt. Dabei wurden Untersuchungen zum Fixierungsvermögen durch verschieden gear-tete Biomasse (hier in erster Linie Schilfgräser, aber auch Strohballen) durchgeführt, deren Ergebnisse mittlerweile technologisch zur Anwendung kommen. Folgende Grafik gibt einen Überblick der Möglichkeiten (*Klapper u. a., 1996*).

Auch im Sanierungsbergbau der Uranförderung hat man die Eignung von wetlands zur passiven Wasserbehandlung erkannt. Ein natürliches wetland bildete sich an der Halde 382 des Sanierungsbetriebes Aue der Wismut GmbH (s. a.: *Kießig u. Kunze, 1996*). Zur Beurteilung dieser Thematik wurde 1996 eine Untersuchung durchgeführt, um die Entwicklung eines natürlichen Feuchtraumbiotops an den Sickerwasseranfallstellen der Halde 382 zu beobachten und zu bewerten. Am Sickerwasseraustritt Haldenfuss wurde ein Absinken der Urankonzentration von ca. 3 mg/l auf unter 0,2 mg/l und eine Abnahme der Arsenkonzentration von ca. 0,1 mg/l auf etwa 0,02 mg/l im Ablauf des Feuchtgebietes festgestellt. Auf der Basis dieser Ergebnisse wurde 1997 ein „Kleintechnischer Versuch zum Einsatz von Feuchtraumbiotopen

zur wartungs- und kostenarmen Schadstoffabtrennung aus belastetem Wasser des Uranbergbaus“ durchgeführt.

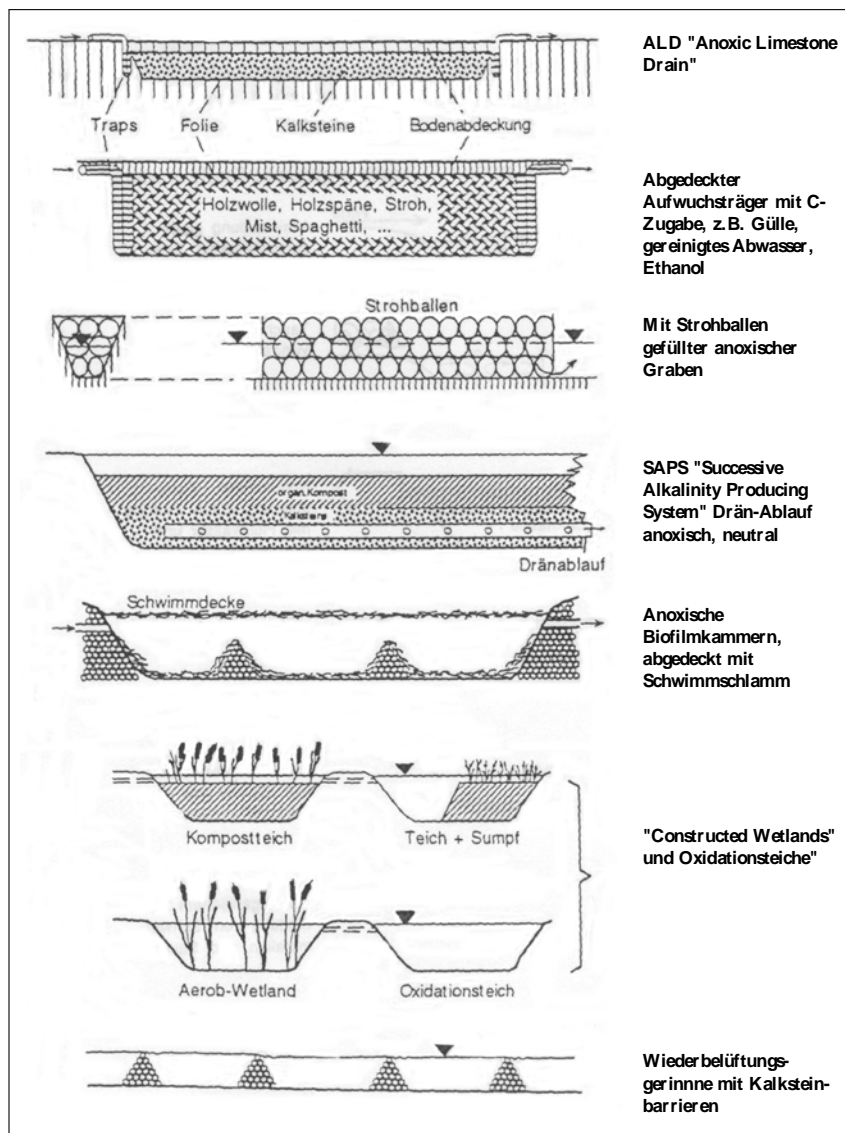


Abb. 18: Möglichkeiten für Anlagen zur biologischen Entsauerung in der Braunkohlesanierung (nach Klapper u. a., 1996)

Ein „kleintechnischer Versuch zur Schadstoffabtrennung mittels wetland aus dem Flutungswasser der Grube Pöhla-Tellerhäuser“ wird seit 1997 auch am Behandlungsbeckens der Wasserbehandlungsanlage Pöhla durchgeführt. Der Durchsatz beträgt 30 l/d. Dabei sollten die unter Laborbedingungen ermittelten Abtrennraten und -mechanismen für Arsen, Radium, Eisen und Mangan überprüft werden und die Übertragbarkeit auf ein zu errichtendes wetland beurteilt werden. Bis Ende 1999 lief ein „Pilotversuch zur biologischen Behandlung von Flutungswasser der Grube Pöhla-Tellerhäuser“ mit dem eine langfristig kosten- und wartungsarme sowie weitgehend sich selbst regulierende Schadstoffabtrennung in Grubenwässern durch wetlands geprüft werden soll. Bei Nachweis dieser Schadstoffabtrennung soll die derzeit an diesem Standort befindliche konventionelle Wasserbehandlungsanlage durch ein wetland ersetzt werden.

Am Standort der WBA Pöhla handelt es sich um ein pH-neutrales Wasser mit reduktivem Charakter. In der ersten Teilstufe des wetlands werden Mangan, Eisen und Arsen oxidiert sowie die ausgefallenen Oxide und Hydroxide abgetrennt. Anschliessend erfolgt in einer anaeroben Reduktionsstufe die Teilabtrennung von Uran, Arsen und weiteren gelösten Schwermetallen. Durch die vorhandene Biomasse wird zusätzlich eine Sorption von Radium bewirkt. Die nachfolgende Pflanzenkläranlage entfernt unter aeroben Bedingungen durch Biosorption weitere Schadstoffmetallionen und verursacht eine Erhöhung des CSB-Wertes. Die nachgeschaltete aerobe Schönungsstufe mit Pflanzenwachstum sorgt für höhere Wasserverweilzeiten, d.h., dass das Wasser langsamer fließt und sich die Schwebstoffe absetzen können.

Wetlands werden bei der Wismut GmbH auch für Sickerwässer von industriellen Absetzanlagen getestet. Hier läuft seit 1996 ein „Kleintechnischer Versuch zum Einsatz von wetlands zur Behandlung des Sickerwassers des Hauptdammes der IAA Helmsdorf“ (*Kießig und Kunze, 1996*). Dieses wetland befindet sich im Aussenbereich des Sickerwasserbeckes am Hauptdamm der IAA Helmsdorf. Hier wird die biologische Reinigung der Sickerwässer für die Komponenten Uran, Arsen und Radium untersucht. Des weiteren soll die optimale Kombination einzelner Systembestandteile des wetlands (aerobe, anaerobe Becken) ermittelt werden. Nach Information von *Wright (1998)* existiert aufgrund der klimatischen Bedingungen ein natürliches wetland am Standort der Galmoy Mine (County Kilkenny, Irland). Für die Lisheen Mine (County Tipperary), wo saure Tailings vorliegen, wird als Sanierungsstrategie ein oxidierendes wetland mit ständiger Sättigung geplant. Hier sollen Bergbauwässer mit erhöhten Gehalten an Zink, Blei und Eisen gereinigt werden.

Jüngste Arbeiten zum Einsatz von wetlands und SAPS (Simultaneous Alkalinity Producing Systems) für die Sanierung kontaminierter Sicker-, Grund- und Grubenwässer liegen jetzt von *Richardson und Qian (1999)*, *Tisch u. a. (1999)*, *Dushenkov u. a. (1999)* sowie *Balistreri u. a. (1999)* vor. Da die Anzahl der Arbeiten sehr gering ist, lassen sich keine neuen Entwicklungstrends auf diesem Applikationsgebiet ableiten. *Richardson und Qian (1999)* haben die bis 1998 vorliegenden Daten der in den Vereinigten Staaten existierenden natürlichen (z. B. Hillsboro Canal in den Northern Everglades, Florida) und künstlich angelegten wetlands (mehr als 126 seit der Bilanz von *Knight u. a., 1994*) hinsichtlich der Effekte bei deren Langzeitbeladung und -konzentration im Abflussbereich analysiert. Schwerpunkt war dabei die Einschätzung des Phosphor-Gehalts nach einsetzender Eutrophierung und deren Wirkung auf die Pflanzengemeinschaften in den wetlands, Zielstellung die Optimierung des Abbau- und Rückhaltevermögens von wetlands hinsichtlich von Phosphat.

Tisch u. a. (1999) untersuchten die Wirksamkeit von Torf, reduzierend wirkenden Sedimenten, Kalkstein und Nährstoffen (Dünger) in verschiedenen Kombinationen auf die Fixierung von gelösten Metallionen mittels Laborsäulenversuchen in Ottawa. Von den zudosierten Mengen an Eisen (als Eisenammoniumsulfat), Kupfer (als Kupfersulfat) und Nickel (als Nickelsulfat) wurden zwischen 80% und 99%, 88% und 99% bzw. 70% und 94% der Aus-

gangskonzentration im "Laborsäulen-wetland" immobilisiert. Die Sulfat-Reduktion lag zwischen 5% und 35%, war demnach relativ gering. Wie eigene Reaktorsäulenversuche mit Torf zeigten, ist dieses Material zur Immobilisierung von U(VI)-Spezies über längere Zeiträume nur dann geeignet, wenn es gelingt, langfristig reduzierende Bedingungen zu realisieren.

Über die Effektivität und den daraus erwachsenden Möglichkeiten einer Nutzung der Anreicherung von Radionukliden in Pflanzen haben *Dushenkov* u. a. (1999) berichtet. Im Rahmen von Feldexperimenten untersuchten sie die Aufnahme von ^{137}Cs aus dem Fall-out des Reaktorunfalls von Tschernobyl durch Nutzpflanzen wie Mais, indisches Senfkorn, Sonnenblumen sowie auch durch Biohumus. Die Übertrittsraten vom ^{137}Cs -Gesamtgehalt aus dem Boden in die Pflanzen lagen bei 10-25%. Zur Bemessung und Auslegung von wetlands hat *Hammer* (1989) ausführlich berichtet.

Von den im Jahr 2000 veröffentlichten Arbeiten zum Sanierungspotential von wetlands und "biologisch aktiven Grubenseen" hinsichtlich Arsen und Schwermetallen soll hier besonders auf die Arbeiten von *La Force* u. a. (2000), *Gruau* u. a. (2000) sowie *Castro* und *Moore* (2000) verwiesen werden. Bezüglich Übersichtsarbeiten und Reviews wird auszugsweise auf die Veröffentlichungen von *Hamilton* u. a. (1993) und *Machemer* u. *Wildeman* (1992) sowie den Report der *US-EPA* (1993) verwiesen.

6.5.3 Limestone drains (Kalkstein-Drainagen)

Allgemeines

Der pH-Wert von sauren Sickerwässern kann durch die Zugabe von Kalk angehoben werden. Dadurch verschlechtern sich die Mobilitätsbedingungen für bestimmte Metalle. In der konventionellen Wasserbehandlung wird dies durch Zugabe von Kalkpulver realisiert (Neutralisationsverfahren, vgl. Kapitel 4.2.1.2). Dabei ist zu beachten dass der Kalk kontinuierlich der zu behandelnden Lösung zugesetzt werden muss. Des weiteren bleiben Rückstände dieser Wasserbehandlung in Form von Kalkschlämmen zurück, die in den meisten Fällen entwässert und verbracht werden. Kalk dient nicht nur der Neutralisation saurer Wässer, sondern wird auch zur Sulfatfixierung genutzt. Mit Hilfe von Kalk kann Sulfat in eine schwerlösliche Phase überführt werden (*Maree* u.a., 1989; *Tahija* u.a., 1990; *Evert* u.a., 1994; *Maree* u. *DuPlesses*, 1994). Umfangreiche Erfahrungen hierzu liegen in Südafrika (*Dill* u. a., 1998) und in den USA vor (*US-EPA*, 1981).

Kalkstein-Drainagen sind eine naturnahe technische Umsetzung dieses Prozesses als alternative Wasserbehandlungsmethode. Als preiswertes Neutralisationsmittel bietet sich Kalkstein an, da durch die Einstellung des natürlichen Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes eine Überdosierung nicht möglich ist. Der Kalkstein wird hierbei in entsprechender Menge als Schüttung direkt in den Fließweg des Sickerwassers eingebracht. Hier bei ist zu beachten, dass Kalkstein an sich relativ reaktionsträge ist. Andere Kalksteinstoffe, wie Dolomite und Marmor mit

hohen MgCO_3 -Anteilen sind für die Neutralisation der Sickerwässer nicht geeignet, da sie zu langsam reagieren. Bei stark mineralisierten Wässern kann eine Passivierung bzw. eine Verstopfung der Kalksteindrainage durch Kopräzipitatbildung (z.B. in Gegenwart von Fe^{3+} -Ionen) bzw. Ausfällung von Reaktionsprodukten in der Drainage erfolgen. Aus diesem Grund sollte die Kalksteindrainage regelmässig gewartet werden (z.B. durch Spülung). Der Auswahl eines geeigneten Kalksteins und der hydraulischen Auslegung der Kalksteindrainage ist insgesamt besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Die Fällung von Gips ($k_{\text{sp}} 10^{-2,3}$) kommt als natürlicher Begleitprozess bei der Kalkzugabe zur pH-Pufferung vor. *Tahija* u.a., (1990) weisen auf diese Vorgänge auch im Zusammenhang mit der Neutralisation des Wassers hin. Dies wird für Kalksteindrainagen durch *Maree* u.a., (1995) sowie *Maree* u. *DuPlesses*, (1994) bestätigt.

Anaerobe und aerobe Kalksteindrainagen

Man unterscheidet anaerobe Kalkstein-Drainagen (anoxic limestone drains) und aerobe Kalkstein-Drainagen (oxic limestone drains). Sie bestehen aus offenen (oxic) oder geschlossenen (anoxic) Gräben, die mit Kalksteinschüttungen ausgerüstet sind, welche eine langsame Abnahme der kohlenstoffhaltigen Materialien im Sickerwasser verursachen. Limestone drains sind oft mit künstlichen Feuchtgebieten (wetlands) mit aeroben und anaeroben Substratzonen gekoppelt. Oxic limestone drains werden verwendet, wenn keine Schwermetalle im Sickerwasser vorliegen. Hier wird das austretende saure Grubenwasser über die Kalkdrainage geleitet und oxidiert bzw. neutralisiert. Anoxic limestone drains werden dann verwendet, wenn Schwermetalle im Sickerwasser enthalten sind. Hier ist die Kalkdrainage durch Boden oder ähnliche Materialien abgedeckt, damit die Sauerstoffzufuhr unterbunden wird. Oft werden auch verschiedene Systeme zur passiven Sanierung von Sickerwässern kombiniert. So gibt es aerobe wetlands mit einer Vorbehandlungsstufe, in der Kalk zudosiert wird, um den pH-Wert zu erhöhen.

Anwendung

In Deutschland wurde durch die Firma G.E.O.S. im Standort der Schiefergruben Lehesten/Thüringen ein Pilotversuch zur Behandlung saurer Sickerwässer mit Hilfe von Kalkdrainagen durchgeführt (*Janneck*, 1997). Das Projekt wird durch die Bundesstiftung Umwelt gefördert und vom Saale-Orla-Kreis sowie den Schiefergruben Lehesten unterstützt. Ausgangssituation bildeten Haldensickerwässer der Schieferhalden vom Ca-Mg-Sulfat-Typ, die aufgrund des geringen Eisen- und hohen Sauerstoffgehaltes pH-Werte um 4 zeigen (*Janneck*, 1997). Diese Randbedingungen bilden ein geeignetes Milieu für die Mobilität von Schwermetallen. Da es nicht möglich war, den Anfall der Sickerwässer vollständig zu vermeiden, wurde ein Konzept für eine passive weitestgehend naturnahe Behandlung gesucht.

Im Sickerwasser sollte eine Anhebung des pH-Wertes und die Entfernung der Azidität erfolgen. Zur Eignungsprüfung der Kalksteine wurden durch G.E.O.S. pH-Zeit-Kurven aufgenommen. Dabei zeigten Travertin und Muschelkalk die besten Reaktivitäten. Der pH-Anstieg und damit die Auflösung der verschiedenen Kalksteine verlief umso schneller, je höher der CaCO_3 -Gehalt war. Danach wurde über zwei Monate ein Versuch zur Entsauerung am Hal-

denmaterial im Labor durchgeführt. Dabei fiel in der Kalksteindrainage Aluminiumhydroxid aus. Anfänglich stellte sich je nach Verweildauer des Wassers in der Kalksteinschüttung ein bestimmter pH-Wert ein, wobei die niedrigsten Gehalte an gelöstem Aluminium im Bereich $6 < \text{pH} < 7$ erreicht wurden (Janneck, 1997).

Das ausgefällte Aluminiumhydroxid wurde unter ausgewählten Versuchsbedingungen teilweise in der Kalksteinschüttung zurückgehalten und teilweise in partikulärer Form ausgetragen, wobei sich zeigte, dass der Austrag des ausgefällten Aluminiumhydroxides mit zunehmender Filtergeschwindigkeit steigt. Durch den in der Kalksteinschüttung verbleibenden Anteil an Aluminiumhydroxid bildete sich im Verlauf von einigen Tagen ein flockiger Belag auf der Kalksteinbooberfläche, wodurch die Lösegeschwindigkeit des Kalksteins deutlich herabgesetzt wurde. Nach Regenerierung der Kalksteindrainage durch Spülung zeigte sich bei den Laborversuchen, dass neben der Entsauerung des Haldensickerwassers Kupfer zu 80 % eliminiert wird. Nickel und Zink passierten die Kalksteinschüttung ohne wesentliche Veränderung (Janneck, 1997). Auf der Basis dieser Laborergebnisse wurde eine Freiland-Versuchsanlage zur Behandlung von $1\text{ m}^3/\text{h}$ Haldensickerwasser an einer Schieferhalde in der Nähe von Lehesten eingerichtet. Sie besteht aus den Teilstufen: Kalksteindrainage, Rahmbettrinne, Absetzbecken und Makrophytenanlage (Janneck, 1997).

6.5.4 Injektionsverfahren

Allgemeines

Ein weiterer Ansatz zur Schaffung von Reaktionsräumen im Untergrund besteht in der Injektion von reaktiven Substanzen. Im Gegensatz zu herkömmlichen Injektionsverfahren wird aber nicht ausschliesslich versucht, mit dem reaktiven Fluid den Schadstoff abzubauen bzw. festzulegen, sondern im Vordergrund steht die Schaffung von räumlich stationären Reaktionszonen im Untergrund. Wesentliche Voraussetzung ist dabei, dass die geochemischen Eigenschaften der Reaktionsmatrix durch das reaktive Fluid in geeigneter Weise verändert werden können. Insbesondere kommen hier den redoxpuffernden Mineralphasen, wie z.B. den Eisen und Manganmineralen im Gestein besondere Bedeutung zu. Diese fungieren je nach Wertigkeit sowohl als terminale Elektronenakzeptoren wie auch als Elektronendonatoren im Untergrund, wodurch die Wirkung der reaktiven Fluide für den Schadstoffabbau bzw. die -fixierung verstärkt werden kann (LFU, 1997).

Eine der gebräuchlichsten Anwendungen ist der Aufbau von Reaktionszonen zur in-situ-Enteisung durch Injektion von Sauerstoff bzw. Luft. Dadurch können an einem Entnahmehauptbrunnen Oxidationszonen geschaffen werden, die eine Oxidation und Ausfällung von Fe(III)- und Mn(IV)-Hydroxiden bedingen und zudem eine Sorptionsbarriere z.B. gegenüber As, Cr und Ni bilden (Rott und Meyerhoff, 1993). Die Standzeiten derartiger Reaktionszonen sind stark abhängig von der hydro- und geochemischen Zusammensetzung des anströmenden Grundwassers sowie der Sedimentmatrix, variieren aber in der Regel zwischen wenigen Wo-

chen bis zu einem Jahr. *Heeks* u. a. (1990) berichten von einer von der Firma Xerox entwickelten Methode, organisch belastete Grundwässer mit Sauerstoff und/oder Wasserstoffperoxid zu behandeln, um die Sauerstoffverhältnisse zu beeinflussen. Die durchgeführten Tests wurden für Wasserstoffperoxid durch Injektion in den Grundwasserstrom und für Sauerstoff mittels on-site-Reaktor vorgenommen. Die Versuche zeigten eine Abnahme der organischen Belastung um 95 %.

Zur Reduktion von Cr^{6+} wurden von *Greenwell* u. a. (1997) nicht näher definierte organische Verbindungen mit gutem Erfolg in den Untergrund eingebracht. Dadurch konnten langfristig die Redoxverhältnisse in bestimmten Zonen anaerob und reduzierend gegenüber Cr^{6+} gehalten werden. *Ammonette* u. a. (1994) und *Fruchter* u. a. (1997) verwendeten bei einer vergleichbaren Grundwasserkontamination Natriumdithionit als anorganisches Reduktionsmittel. Zur Sanierung eines Feldstandortes wurden hierzu 77.000 Liter Natriumdithionit-Lösung in den kontaminierten Grundwasserleiter eingebracht, wodurch innerhalb der Abstromfahne 60 bis 100 % des reaktiven Fe(III) zu Fe(II) im Sediment reduziert wurden. Die Wirkung der Fe(II)-Phasen als Redoxpuffer in der behandelten Zone konnte auch nach einem Jahr durch vollständig anoxische Verhältnisse und Cr^{6+} -Reduktion nachgewiesen werden. Die gelöste Cr-Konzentration sank dabei durch Bildung schwerlöslicher $\text{Fe}(\text{Cr}(\text{OH})_6)$ -Phasen auf Werte unterhalb der Nachweisgrenze (*LFU*, 1997).

Ein Injektionsverfahren zur Schaffung von vornehmlich aus amorphen Fe(III)-Hydroxiden aufgebauten Oxidations- und Sorptionszonen wurde von *Morrison* u. a. (1996) entwickelt. In Laboruntersuchungen konnten derartige Zonen, die sowohl gegenüber U, Mo, Cr, Ra, As, Cd, Cu, Zn und Pb eine Sorptionskapazität besitzen als auch den Abbau von Kohlenwasserstoffen wie BTEX stimulieren, in karbonathaltigen Aquiferen durch Injektion einer FeCl_3 -Lösung (ca. 14 g/m^3) erreicht werden. Der Prozess basiert auf einer pH-Wert-Anhebung durch den Kontakt der sauren FeCl_3 -Lösung mit den Karbonaten, was zu einer stärkeren Übersättigung und einer schnelleren Fällungskinetik der Fe(III)-Hydroxide führt. Nach den Untersuchungen von *Morrison* u. a. (1996) verlagern sich die gefällten amorphen Fe(III)-Hydroxide bei normalen Grundwasserfließgeschwindigkeiten kaum und bilden über längere Zeiträume eine räumlich stationäre Reaktionszone.

Die hydraulische Permeabilität der Sedimentmatrix veränderte sich unter den untersuchten Randbedingungen nur geringfügig zu geringeren Werten, lediglich während der Injektionsphase war durch CO_2 -Bildung eine deutliche, aber aufgrund der relativ guten CO_2 -Wasserlöslichkeit nur vorübergehende Verringerung der Permeabilität festzustellen. Zur Schaffung von Sorptionsbarrieren im Untergrund wurde auch das Einspülen kationischer Tenside vorgeschlagen (*Burris* u. *Antworth*, 1992). Kationische Tenside werden sehr stark von Mineraloberflächen sorbiert, belegen die Kornoberfläche und wirken dann ihrerseits als Sorbenten für organische Schadstoffe im Grundwasser. *Ziegenbalg* (1998) führte Feldtests an Sandsteinen zur gezielten und kontrollierten Gips/Anhydrit-Kristallisation mit dem Ziel der Immobilisierung von Schadstoffen durch. Dazu wurden übersättigte Lösungen in den Sand-

stein eingespült. Neben reaktiven und sorptiven Fluiden wurde von *Kaplan* u. a. (1994) sowie *Cantrell* u. a. (1997) auch die Möglichkeit untersucht, Fe^0 in Form von Kolloiden in den Untergrund einzubringen und so die Reaktionszonen im Untergrund aufzubauen. Neben den geringen Baukosten wäre ein weiterer Vorteil dieses Kolloidinjektionsverfahrens, dass in der Hauptsache die gut permeablen Bereiche eines Grundwasserleiters, in denen der Hauptabstrom erfolgt, zu Reaktionszonen umgewandelt werden. Dies wäre insbesondere bei stark heterogenen Grundwasserleitern ein bedeutender Vorteil gegenüber herkömmlichen Reaktionswänden, da diese stets nach der höchsten Schadstoffracht ausgelegt werden müssen, so aber im Bereich weniger permeabler Schichten oft überdimensioniert sind.

Bei den Versuchen verwendeten *Kaplan* u. a. (1994) mit organischem Material beschichtete Fe^0 -Partikel, die sich nach einer bestimmten Fliessstrecke durch Ablösung des Coatings sich in einer Sedimentmatrix ablagern soll. Problematisch scheint bei dieser Technologie aber immer noch die zielgerichtete Anreicherung von Fe^0 -Kolloiden in bestimmten, weiter entfernten Grundwasserleiterzonen. Eine neuere Arbeit von *Cantrell* u. a. (1997) zeigt jedoch, dass bei Verwendung sogenannter nicht-Newtonscher Fluide als Träger für die Fe^0 -Kolloide die Ausbreitung im Untergrund stark verbessert werden kann. Bei den eingesetzten nicht-Newtonschen Fluiden handelte es sich um Flüssigkeiten, deren hohe Viskosität zwar das gravitative Absinken der Kolloide verhindert, die aber nicht mit einer abnehmenden hydraulischen Leitfähigkeit gekoppelt war.

Korte u. a. (1997) untersuchten, inwieweit mit sogenannten „deep soil mixing“-Verfahren reaktive Stoffe wie z.B. KMnO_4 in den Untergrund eingebracht werden und zur Sanierung kontaminierter Bereiche beitragen können. *Ma* u. a. (1993, 1995) konnten z. B. zeigen, dass Pb zu 38 bis 100 % aus der wässrigen Lösung durch Zumischung von Apatit als Pb-Phosphat entfernt werden konnte und der wasserlösliche Pb-Anteil in der Festfraktion dadurch um 60 bis 100 % reduziert wurde. Die Untersuchungen belegen zudem eine relativ schnelle Kinetik dieser Reaktion und nur einen geringen Einfluss der verwendeten Mischtechnologie. *Abdelouas* u. a. (1998) berichten von in-situ-Behandlung uranbelasteter Grundwässer mittels Injektion organischer Substanz und entsprechender Bakterien. Auf diese Weise wurde am Standort Tubac City ein in-situ-Bioreaktor errichtet. Neben Uran konnten auf diese Weise Nitrat und Sulfat aus dem Wasser entfernt werden.

6.5.5 Sonstige in-situ-Wasserbehandlungsverfahren

In der Behandlung saurer Grubenwässer des Braunkohlebergbaues werden bereits alternative Wasserbehandlungsmethoden wie anoxische und oxische Kalksteinbarrieren, Successive Alkalinity Producing Systems (SAPS) und mit kohlenstoffhaltigem Material gefüllte anoxische Gräben genutzt (*Klapper* u. a., 1996).

Limestone Diversion wells (Wirbelreaktoren)

Limestone diversion wells wurden in Skandinavien erfunden. Es handelt sich um eine Konstruktion aus einem grossen zylinderförmigen Behälter, in welchen kontaminiertes Grundwasser über Rohrleitungssysteme eingeleitet wird. Dieses Wasser wird vertikal über ein Rohrleitungssystem direkt in einen grossen Wasserbehälter, der sich unmittelbar an der Sohle eines Brunnens befindet, geleitet. Dieser Wasserbehälter ist mit Kalksteinschotter gefüllt. Durch Gravitationskräfte aufgrund des Höhenunterschiedes von Damm und Brunnen wird der Schotter bei Einspülung des Wassers hydraulisch durchgewirbelt. Durch Kollision der Schotterteilchen bei der Durchwirbelung werden diese zerkleinert und die reaktive Oberfläche zur Neutralisation der sauren Wässer ständig vergrössert. 1986 wurde am Rausch Creek der erste Wirbelreaktor in den USA errichtet, mit welchem saure Wässer einer auflässigen Kohlemine aufbereitet wurden. Dieses Projekt galt als Pilotprojekt für den Einsatz von Wirbelreaktoren in Amerika. 1990 begann die Planung für einen Wirbelreaktor zur Behandlung saurer Wässer im Babb Creek. Ein weiterer Wirbelreaktor wurde 1997 am Schuykill River Watershed errichtet.

Successive Alkalinity Producing Systems (SAPS)

Bei einem SAPS handelt es sich um ein wetland, welches mit einer unterirdischen Kalkdrainage kombiniert ist. Es wird zur Neutralisation saurer Grubenwässer und Fällung der darin befindlichen Schwermetalle genutzt. Ein SAPS stellt einen Reaktor mit einem Kern aus Kompost und Kalkstein dar. Das einsickernde Wasser wird durch eine Kompostschicht auf eine Kalksteindrainage geleitet. Dabei werden die Wässer neutralisiert und die Schwermetalle aufgrund der fehlenden Sauerstoffzufuhr ausgefällt. Am Fuss des SAPS befindet sich eine Drainage, an der das gereinigte Wasser ausläuft. Nachstehende Abbildung zeigt die Prinzipskizze eines herkömmlichen SAPS. Der Vorteil eines SAPS gegenüber anderen passiven in-situ-Sanierungsvarianten ist, dass wesentlich weniger Platz zur Wasseraufbereitung benötigt wird.

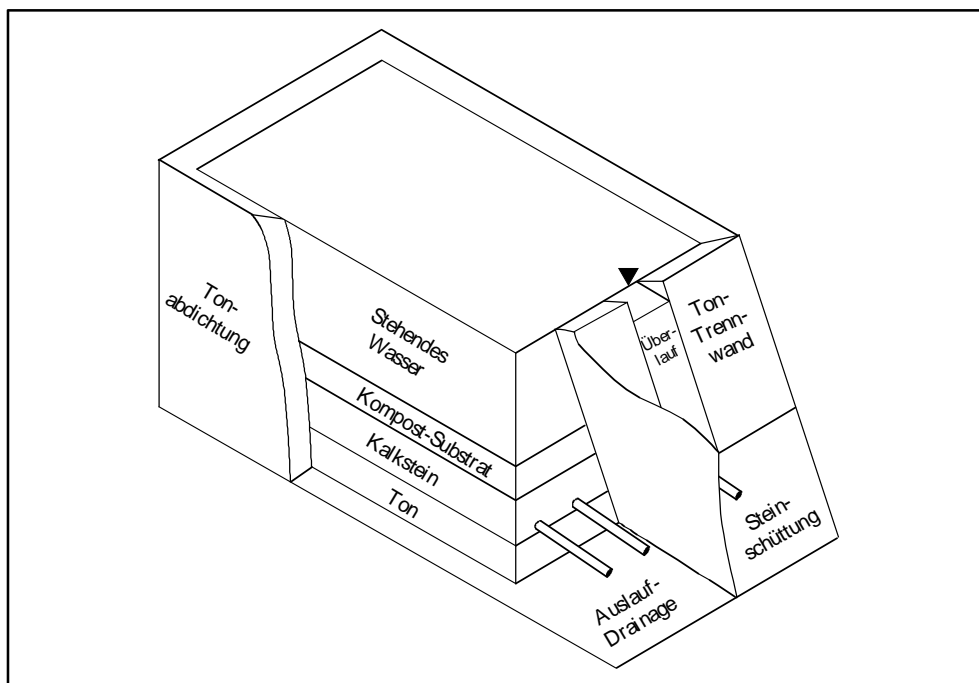


Abb. 19: Schematische Darstellung eines SAPS (nach Younger u. a., 1998)

Die Veröffentlichung von *Balistreri* u. a. (1999) befasst sich mit der Neutralisation saurer Flutungswässer mit hohen Gehalten an Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn sowie Fe und deren Immobilisierung durch den Einsatz carbonatischer Mineralien (Calcit, Dolomit, Ankerit) als SAPS. Zugleich wurde die Geschwindigkeit der Pyrit-Oxidation (Freisetzung von Sulfat, gelöstem Eisen und H_3O^+) unter derartigen Bedingungen untersucht. Zielstellung war die Berechnung der optimalen Auslegung hinsichtlich der Durchflussraten und die Modellierung der Langzeitstabilität dieses SAPS für den Standort in Idaho. Untersuchungsergebnisse beim Einsatz von carbonatischen Drainagen an einem Standort mit ähnlichen Bedingungen in Namibia haben *Schwartz* und *Ploethner* (1999) unlängst publiziert, während *Ewais* u. a. (2000) die Rolle von "surface coatings" an Sedimenten hinsichtlich der Verteilung von Spurenelementen und Radionukliden zwischen wässriger und fester Phase studierten.

6.5.6 Nationale und internationale Feldversuche und Pilotanlagen

Die Möglichkeiten, die passive Systeme zur in-situ-Sanierung von Grundwasser, wie reaktive Wände, funnel-and-gate-Verfahren und entsprechend ausgestatteten wetlands im Bereich der Sanierung von Uranaltlasten bieten, sind erst in den vergangenen Jahren in das Blickfeld eines weiteren Teils der wissenschaftlichen Öffentlichkeit getreten. Hier ist insbesondere die Frage zu bewerten, wie belastbar die vorhandenen Kenntnisse in Bezug auf einen praktischen Einsatz für die Hinterlassenschaften des Uranbergbaues sind.

Nationale Feldversuche und Pilotanlagen

In Deutschland bieten bereits einige Firmen (wie z.B. I.M.E.S) die Technologie der reaktiven Wände hauptsächlich als Lizenznehmer kanadischer Patente an, grössere Forschungsaktivitäten bzw. Demonstrationsprojekte befinden sich in Vorbereitung. Passive Systeme zur Grundwassersanierung befinden sich in der Bundesrepublik am Beginn ihrer Anwendung in der Praxis (*BMBF*, 1997; *SAFIRA-Projekt*, 1998).

Die Entwicklung in Nordamerika hat in den vergangenen Jahren bereits gezeigt, dass gerade die Industrie und die zuständigen Behörden diese innovativen Technologien mit grossem Interesse und Bereitschaft für eine praktische Umsetzung aufnehmen. Dies resultiert aus den diskutierten Vorteilen von passiven gegenüber aktiven Systemen und nicht zuletzt auch aus den unbefriedigenden Erfahrungen mit herkömmlichen Methoden zur Grundwassersanierung an Altlaststandorten. Das Konzept einer langfristigen, integralen Abstromsanierung erscheint realistischer und mit weniger Kostenrisiko behaftet als das einer kurzfristigen, aktiven Dekontaminierung der Kontaminationsquelle. Dies trifft um so mehr zu, je älter die Altlast bzw. je geringer die Löslichkeit der Kontaminanten in Wasser ist.

Permeable Reaktionswände/Funnel-and-Gate-Verfahren

Im Rahmen einer Machbarkeitsstudie konnten für einen Gaswerksstandort in der BRD Möglichkeiten für eine technische Realisierung der in-situ Aktivkohlefiltration von PAK durch ein

funnel-and-gate-System aufgezeigt werden. Folgende Projekte werden derzeit zur Erprobung von Permeablen Reaktionswänden/funnel-and-gate-Verfahren in Deutschland durchgeführt:

Tab. 24: Permeable Reaktionswände/funnel-and-gate-Verfahren in Deutschland

Projekte	Schadstoffe	Wandart	Betreuer	Ansprechpartner	Gesamtkosten
Essen	MKW LCKW BTEX	funnel-and-gate	WCI Umwelttechnik GmbH	Herr Tarnowski Herr Beitinger Herr Gehrke	2.099.500
Düsseldorf	MKW BTEX	funnel-and-gate	WCI Umwelttechnik GmbH	Herr Tarnowski Herr Beitinger Herr Gehrke	19.814.000
Duderstadt	PCB PAK	Adsorberwand	WCI Umwelttechnik GmbH	Herr Beitinger	1.011.700
Wismar	PAK MKW BTEX	Adsorberwand	WCI Umwelttechnik GmbH	Herr Beitinger	6.054.300
Nordrhein-Westfalen	LHKW	pH-Redox-reaktive Wand	Mull & Partner	Herr Melzer	
Karlsruhe	PAK	funnel-and-gate	I.M.E.S. GmbH	Herr Schad	5.500.000
Backnang (Baden-Württemberg)	LHKW	funnel-and-gate	I.M.E.S. GmbH	Herr Schad	490.000
Anonym	LCKW	funnel-and-gate	I.M.E.S. GmbH	Herr Schad	360.000
Bitterfeld	Chlorbenzenen	in-situ-Reaktortechnik	UFZ Leipzig-Halle GmbH, Koordination SAFIRA-Projekt	Herr Weiß Herr Daus Herr Teutsch	12.000.000
Burghausen	CKW	funnel-and-gate (hanging gate)	Mull & Partner	Herr Melzer	
Braunschweig	LCKW	Funnel-and-Gate	I.M.E.S. GmbH	Herr Schad	

Weiße u. a. (1997) berichteten zum Einsatz reaktiver Wände in Bitterfeld, dass die Versuche zum Abbau organischer Chlorverbindungen (vorwiegend Chlorbenzene) mittels nullwertigem Eisen, Aktivkohle und Katalysatoren in Form von Zeolithen sowie unter Nutzung mikrobieller Aktivitäten in unterirdisch eingebauten Reaktoren durchgeführt werden sollen. Diese Technik wurde inzwischen installiert und die in-situ Sanierung ist angelaufen.

Für die in-situ-Behandlung sulfatreicher Wässer (sulfate reducing units) sowie wetlands gibt es aus der Braunkohlesanierung zahlreiche Fallbeispiele, die hier nicht gesondert aufgezählt werden sollen. Exemplarisch sollen für die Behandlung von Grubenflutungswässern des Uranbergbaues das wetland an der Halde 382 der Wismut GmbH sowie am Fuss der IAA Helmsdorf genannt werden. Ein natürliches wetland hat sich auch am Dammfuss der IAA Schneckenstein ausgebildet. Anoxic limestone drains werden derzeit in den Thüringer Schiefergruben am Standort Lehesten getestet. Dort läuft eine Pilotanlage zur Neutralisation saurer Grubenwässer und zur Fixierung von Schwermetallen (Rothenhöfer u. a., 2000).

Internationale Feldversuche und Pilotanlagen

Uranbergwerke bzw. auflässige Urantagebaue gibt es in einer grösseren Anzahl im europäischen Ausland (z. B. in Tschechien, Rumänien, Bulgarien, Frankreich), auf dem amerikanischen Kontinent (Brasilien, USA und Kanada) sowie in Nordaustralien. Im folgenden ist eine Auswahl der weltweit durchgeführten Demonstrationsprojekte zur Thematik "Alternative Wasserbehandlungsverfahren" zusammengestellt worden.

Tab. 25: Reaktive Wände - Übersicht zu Feldstandorten in den USA und Kanada

Ort	Land	Kontaminant	Reaktor	arbeitet seit
Borden Air Force Base	CAN	LHKW	Fe ⁰ -reaktive Wand	12/94
Industrial Facility, Sunnyvale, CA	USA	LHKW	Fe ⁰ -reaktive Wand	12/94
Industrial Facility, Mountainview, CA	USA	LHKW	Fe ⁰ -reaktive Wand	09/95
Industrial Facility, Coffeyville, KA	USA	LHKW	Fe ⁰ -reaktive Wand	01/96
USGS Facility, Elisabeth City, NC	USA	LHKW	Fe ⁰ -reaktive Wand	06/96
USGS Facility, Elisabeth City, NC	USA	Cr ⁶⁺	Fe ⁰ -reaktive Wand	06/96
Government Facility, Lakewood, CO	USA	LHKW	Fe ⁰ -funnel-and-gate	10/96
Industrial Facility, Upstate New York	USA	LHKW	Fe ⁰ -reaktive Wand	05/95
Lowry Air Force Base, Denver, CO	USA	LHKW	Fe ⁰ -reaktive Wand	12/95
U.S. Naval Air Station, Moffett Field, CA	USA	LHKW	Fe ⁰ -reaktive Wand	04/96
Somersworth Sanitary Landfill, NH	USA	LHKW	Fe ⁰ -reaktive Wand	11/96
U.S. Naval Air Station Alameda, CA	USA	LHKW	Fe ⁰ -reaktive Wand	12/96
Savannah River Site, GA	USA	LHKW	Fe ⁰ -reaktive Wand	07/97
Portsmouth Gaseous Diffusion Plant, OH	USA	LHKW	Fe ⁰ -Kanister	03/96
Nickel Rim, Sudbury, ON	CAN	Schwermetalle	Fe ⁰ -reaktive Wand	08/95
Oak Ridge National Laboratory, TN	USA	Sr, Cs	Zeolith-Kanister	nicht genannt
New Hampshire	USA	TCE, VC, DCE	funnel-and-gate	Planung
Anonym	CAN	TCE	funnel-and-gate	Planung
Industrial Facility, Ft. Bragg, CA	USA	KW	Aktivkohle	09/95

Die Anwendung passiver Grundwassersanierungsmassnahmen beschränkt sich derzeit jedoch hauptsächlich auf Nordamerika. Vergleicht man dagegen die in Nordamerika aktuelle Situation hinsichtlich passiver Grundwassersanierung mit der in Europa, so ist festzustellen, dass die alternativen Wasserbehandlungstechnologien zwar in den Mittelpunkt des Interesses gerückt sind, aber deren technische Realisierung in Europa noch auf sich warten lässt. Bisher wurde eine reaktive Wand in Irland installiert (Thomas u. a., 1995).

Für die in-situ-Behandlung sulfatreicher Wässer (sulfate reducing units) sowie wetlands gibt es international zahlreiche Fallbeispiele und Pilotanlagen sowie kommerzielle Anwendungen. Allein in Südafrika wurden seit 1995 sechzig Reaktoren für die Sulfatfixierung in Betrieb genommen, die zwischen 5 und 10000 l/d Durchsatz haben. Wetlands werden in den USA bereits standardmässig für die Behandlung schwermetallbelasteter Grubenwässer eingesetzt. Hier sollen nachfolgend nur ausgewählte internationale Grossprojekte aufgezählt werden:

- Walker Mine Site, California: Wetland-Wasserbehandlung, bestehend aus aeroben und anaeroben Zellen, die mit einer Biofiltration gekoppelt sind, zur Neutralisation und Entfernung gelöster Metalle.
- Wheale Jane, Cornwell, U.K.: Feldversuch zur Entsauerung und Enteisung von Schachtwässern einer Zinnmine durch eine Kombination anaerober und aerober Technologien.
- Quaking Houses, County Durham, UK: wetland zur Fixierung von Eisen und Aluminium aus Grubenwässern mit pH um 4 auf Kompostbasis von 40 m² Fläche (anaerobe Behandlungszellen).
- Polkemmet Colliery, Scotland, UK: durchflossenes 20 ha grosses wetland zur Behandlung von eisen- und manganhaltigen Wässern aus dem Kohlebergbau.
- Pilotanlage: Kennecott's Wetland Mitigation Plan (WMP).
- Ecosite Meze Herault (Frankreich) Einjahresexperiment mit *Typha latifolia* zur Behandlung von kohlenwasserstoffhaltigen Abwässern.

Für die Kombination aus Kalkdrainagen und wetlands in Form eines SAPS sollen hier nur zwei Beispiele einer grösserskaligen Anwendung im Feld angeführt werden:

- Afon Pelenna, South Wales, UK: innerhalb des Pelenna Minewater Remediation Scheme dreistufiges Wasserbehandlungssystem auf Kalksteinbasis, 1997 erbaut, erstes SAPS in Europa.
- Lick Creek (USA): hier wurden durch die Pennsylvania Environmental Defense Foundation zur Sanierung des Babb Creek und des Lick Creek zwei SAPS's seit 1996 eingerichtet.

Patente

Zu Konstruktion, Füllmaterialien und Verfahrenstechnik liegen weltweit Patentansprüche vor. Einige wichtige Patente sind im folgenden aufgelistet:

- **Verfahren der Universität South Carolina, USA**, zur in-situ-Entfernung von Kohlenwasserstoff-Verunreinigungen aus Grundwasser durch einen quer zur Grundwasserströmung errichteten Graben, welcher mit zwei Schichten aus einem Nährboden (zur Beschleunigung des natürlichen mikrobiologischen Abbaus) und aus einem Gemisch aus natürlichem Torf und Adsorbermaterialien ausgefüllt ist. 15 bis 20 Jahre werden als Standzeiten für die Grabenfüllung angegeben. Danach ist die Füllung zu ersetzen.
- **Verfahren von L. Halenwang, Radebeul und Dr. Eichhorn, Dresden**, zur in-situ-Behandlung verunreinigter Grundwässer mittels eines feststofffreien quer zur Grundwasserströmung errichteten Grabens. Der offen liegende Graben ist mit Belüftungs- und Umwälzungseinrichtungen ausgestattet, wo die Behandlung des Grundwassers stattfindet.
- **Verfahren von Dr. Ing. Steffen Ingenieurgesellschaft GmbH, Essen**, zum Entfernen von wasserlöslichen sorbierbaren Stoffen aus dem Grundwasser im Abstrom eines Kontaminationsherdes, mit einer quer zur Grundwasserströmung errichteten Schmalwand von 8 bis 10 cm Breite, die mit dichtgepresstem Adsorptionsmaterial ausgefüllt ist. Ist das vom

Grundwasser durchströmte Sorptionsmaterial erschöpft, wird hinter dem Graben eine neue Schmalwand mit Sorptionsmaterial errichtet.

- **Verschiedene Systeme der Universität Waterloo, Canada**, zur Behandlung von Grundwasser mittels der „funnel-and-gate“-Methode. Durch trichterartig angeordnete Stahlspundwände (funnel) wird das verunreinigte Grundwasser in Fließrichtung auf ein mit dem Behandlungsmaterial ausgestattetes Tor (gate) zugeleitet.

6. Diskussion der Erfahrungen mit alternativen Wasserbehandlungsmethoden

Für alle bisher näher untersuchten Verfahren gilt, dass relativ wenig Informationen bezüglich der Langzeitstabilität der Immobilisierung verfügbar sind. In-situ-Verfahren, insbesondere der passiven Sanierung z. B. durch reaktive Wände wird allgemein eine wachsende Bedeutung zugesprochen. Mehrjährige praktische Erfahrungen liegen jedoch fast ausschliesslich in den USA und Kanada vor. Die Komplexität der Verfahren erfordert interdisziplinäre Kooperation verschiedener Fachrichtungen. Darüber hinaus bedarf eine Massnahme der intensiven wissenschaftlichen Begleitung, um die Langzeitstandsicherheit zu gewährleisten. In Deutschland ist für diese Verfahren ein Mangel an Modellprojekten zu verzeichnen, auch wenn sich die Situation insbesondere bezüglich deren Einsatz gegen halogenierte Kohlenwasserstoffe bessert.

In den ostdeutschen Uranbergbaugebieten spielen jedoch chlorierte Kohlenwasserstoffe eine untergeordnete Rolle. Ziel der Bemühungen hier ist eine Verringerung bzw. Kontrolle der Gehalte insbesondere von Arsen und Uran. Reaktive Wände mit nullwertigem Eisen bieten hier gute Ansätze, da z. B. eine Fe^0 /Rindenmulch-Wand aus naturnahen Materialien aufgebaut werden kann. In den Minenwässern kommt Uran in seiner löslichen sechswertigen Form als UO_2^{2+} -Ion in komplexer Form vor. Seine Assoziation mit kolloiden Aggregaten, insbesondere Humin- und Fulvinstoffen, muss jedoch noch näher untersucht werden, da hier widersprüchliche Angaben vorliegen. Eine sehr starke Assoziation mit organischem Material, gar eine Präferenz für die Assoziation mit diesen Materialien, ist jedoch nicht zu erkennen. Die Reduktion zu U(VI) führt zu leicht adsorbierbarem, schwerlöslichem U(IV). Aus Fe^0 gebildetes Fe(III) führt zur Mitfällung von Arsen, sofern Arsen in seiner fünfwertigen Stufe vorliegt. Dies kann durch Belüftung eines Ausflusses einer reaktiven Wand durchaus umweltverträglich erreicht werden. Dennoch bleiben deutliche Fragezeichen.

Die Reduktion von U(VI) zu U(IV) findet unter Bedingungen statt, bei denen eine hohe Aktivierungsenergie der Reaktion durch kinetische Hemmung notwenig ist. Das benötigte Reduktionspotential liegt unterhalb der Stabilität des Wassers. Hiermit sind Probleme der Oberflächenpassivierung durch Entwicklung von Wasserstoff zu erwarten. Es gibt potentielle Ansatzpunkte, dieses Problem zu lösen. Hierzu sind allerdings weitergehende Forschungsarbeiten notwendig. Von daher scheint beim gegebenen Kenntnisstand eine Bevorzugung von reaktiven Fe^0 -Wänden noch offen zu sein. Sorptiven Wänden, z. B. durch Einsatz von CaO/S , kommt eine Bedeutung als effektive Alternative durchaus zu.

7. Versuchsflächen/-standorte in Sachsen

7.1 Ergebnisse der Recherche von möglichen Versuchsflächen

Im Rahmen der Recherche vom November 1998 wurden verschiedene Flutungswasseraustritte als mögliche Standorte für die Modellflächen bewertet. Die Recherche basiert auf Angaben des Bundesamtes für Strahlenschutz (BfS), in dessen Auftrag das Projekt "Radiologische Erfassung, Untersuchung und Bewertung bergbaulicher Altlasten" durchgeführt wurde. In der weiteren Recherche wurden aufgrund der Datenbasis des BfS zusätzliche ungenutzte Schacht- und Stollenwässer überprüft. Dies betrifft Standorte in Breitenbrunn, Gottesberg/Schneckenstein und Johanngeorgenstadt. Des weiteren wurde der Zentrale Abfallzweckverband Südwestsachsen (ZAS) kontaktiert. Die in der folgenden Tabelle 26 zusammengestellten Standorte wurden auf der Basis der dann verbliebenden Liste dahingehend geprüft, ob es sich um begehbare Standorte mit möglichst hohen Radionuklidgehalten handelt.

Tab. 26: Mögliche Standorte der Modellflächen

Lokalität	Ort	Uges [mg/l]	Ra-226 [Bq/l]	Bemerkungen
Schacht Unverhofft Glück	Niederschlag	0,292	<0,046	Radionuklidgehalte für den Versuch zu gering
		0,361	<0,039	
		0,403	<0,023	
Johnsbach-Schacht	Johnsbach	0,005	0,108	Versuchsfläche sehr abgelegen, Radionuklidgehalte für den Versuch zu gering
		0,009	0,130	
		0,012	0,084	
Flussspatgrube	Schönbrunn	0,001	0,690	Wasseraustritt in Blindschacht unter Tage, schlecht begehbar
		0,001	0,580	
Stolln 216	Niederschlag	1,192	0,080	Wasseraustritt gefasst, gut erreichbar, hohe Urangehalte
		1,536	0,120	
Schacht 277	Mechelgrün-Zobes	0,032	3,530	im Schacht nur Standwasser
Trau und Bau Gott Stollen	Johanngeorgenstadt	0,008	0,004	Radionuklidgehalte für den Versuch zu gering
Stollen 146	Johanngeorgenstadt	0,120	gering	geringe Radionuklidgehalte

Mit besonderer Aufmerksamkeit wurde die Recherche im Raum Johanngeorgenstadt durchgeführt, da sich dieser Ort aufgrund seiner Bergbauhistorie und der grossen Anzahl an alten Stollenmundlöchern als Versuchsgebiet anbietet. Als möglicher Standort wurde die Hauptentwässerung des Johanngeorgenstädter Grubenreviers geprüft. Des weiteren wurden verschiedene Stollenausläufe in Johanngeorgenstadt im Stadtteil Neuoberhaus in die Recherche einbezogen, jedoch stellte dort die Geländezugänglichkeit insbesondere im Winter ein Problem dar. Nicht nur die Stollenmundlöcher, auch die Zufahrtsstrassen waren etwa 1,5 m eingeschneit, so dass die Mundlöcher im Hinblick auf Langzeitversuche mit reaktiven Materialien bei der weiteren Betrachtung ausschieden. Die Stollen in Breitenbrunn am Milchbach erwiesen sich ebenfalls ungeeignet, da die Geländezugänglichkeit hier ebenfalls eingeschränkt ist.

7.2 Auswahl der Untersuchungsgebiete

Der Stolln 216 in Niederschlag bei Oberwiesenthal erwies sich aufgrund seiner Lage im Gelände und aufgrund der höchsten Urangelhalte aller betrachteten Wässer als sehr gut für die Versuche geeignet. Er gehört zur Firma Kunststoffverarbeitung Franz Grund in Niederschlag. Das zugemauerte Mundloch des Stollens befindet sich etwa 50 m hinter der Werkhalle der Kunststoffverarbeitung. Von dort wird das Stollnwasser über Rohrleitungssysteme in die Werkhalle der Kunststoffverarbeitung geführt. Der Eigentümer zeigte sehr grosses Entgegenkommen bei der Installation der Versuchsflächen und war auch während der Versuchsdurchführung am Fortgang der Arbeit sehr interessiert.

Da am Standort Niederschlag die Wirkung alternativer Sanierungsvarianten nur auf die Uran- und ²¹⁰Blei-Gehalte eines Stollnwassers untersucht werden kann, wurde nach einem weiteren Standort mit erhöhten Gehalten anderer Radionuklide gesucht. Bei der Recherche wurde dabei der Glückauf-Stollen in Johanngeorgenstadt ermittelt, der über Radium- und Arsengehalte in geeigneten Konzentrationsbereichen verfügt. Bei der Recherche stellte sich heraus, dass die Wismut GmbH den Stollenwasserauslauf unter der Bezeichnung „Querschlag 2“ bereits seit etwa fünf Jahren regelmässig beprobt, um die hydrochemische Entwicklung bereits gefluteter Bergwerke zu verfolgen. Auf eine schriftliche Anfrage hin wurden die Analysenergebnisse des Jahres 1998 für dieses Forschungsvorhaben zur Verfügung gestellt. Die Bezeichnung Glückauf-Stolln konnte in der Literatur nicht gefunden werden, obwohl sie bei den Recherchen des öfteren benutzt wurde. Die Bergsicherung Schneeberg teilte in diesem Zusammenhang mit, dass es sich um den Glückauf-Stolln handelt, der unter Tage zu 90 % vom sogenannten Aaron-Stolln gespeist wird.

Das Mundloch befindet sich etwa 0,5 km hinter dem Ortseingang Johanngeorgenstadt aus Richtung Schwarzenberg. Der gemauerte und verplombte Stolleneingang ist mit einem Eisentor gesichert. Vom Stollnmundloch aus verläuft eine unterirdische Rohrleitung, die in den Vorfluter Schwarzwasser entwässert. Der Stollnwasserauslauf befindet sich unmittelbar neben dem Ford-Autohaus Scherber in Johanngeorgenstadt. Die Rohrleitung hat einen Durchmesser von 1m und ist aus Beton. Aufgrund der Forderungen des Autohauses, den Stollenwasserauslauf freizuhalten, musste die Versuchseinrichtung anfangs in das Rohr projiziert werden. Dies engte die Möglichkeiten der Versuchsanordnung deutlich ein und erschwerte die Probenahme. Später wurde die Versuchsanlage aus zwingenden Gründen untertage im Stolln vor dem Zusammenfluss der Wässer aus dem Glück-Auf-Stolln und dem Aaron-Stolln aufgebaut.

7.3 Ergebnisse der Modellrechnungen für die Versuchsflächen

Für die Grubenflutungswässer in den ausgewählten Versuchsstandorten von Niederschlag und Johanngeorgenstadt wurden prognostische geochemische Modellrechnungen mit dem Programm PHREEQC, Version 1.6 (*Parkhurst*, 1995) durchgeführt. Ziel der Modellrechnungen ist die Ableitung von Aussagen über die geochemischen Randbedingungen sowie zu Art und Mengen an reaktiven Materialien, die zu einer dauerhaften Immobilisierung der vorliegenden Schadstoffe Uran und Arsen führen können.

Die exemplarischen geochemischen Modellierungen umfassen eine Analyse der internen Konsistenz der ausgewählten Flutungswässer aus Niederschlag und Johanngeorgenstadt sowie die Änderung der geochemischen Verhältnisse dieser Wässer bei Kontakt mit dem reaktiven Material Fe^0 . Dazu wird mit Hilfe von PHREEQC-Modellrechnungen die Abhängigkeit der Uran- bzw. Arsen-Speziation von den bestimmenden Parametern pH und E_H untersucht. Aufgrund fehlender Informationen zum Wasserwerksschlamm sowie fehlender belastbarer thermodynamischer Daten für die möglichen Reaktionen der vorliegenden Schadstoffe mit Torf, wurde das Hauptaugenmerk bei der Modellierung auf die Reaktionen des Fe^0 gelegt.

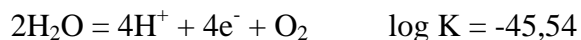
7.4 Kennwerte

7.4.1 Datenbasis und Eingabeparameter

Als Datengrundlage der PHREEQC-Modellrechnungen wird die Datenbasis der NAGRA/PSI (*Pearson*, 1994; *Pearson u. Waber*, 1999) benutzt. Die Datenbasis beruht auf der im Programmpaket von PHREEQC implementierten thermochemischen Datenbasis mit wesentlichen Ergänzungen durch eine aktuelle Compilation thermodynamischer Daten der NEA (Nuclear Energy Agency - OECD, Paris) für u.a. gelöste Uranspezies und Uranminerale. Die Daten für Arsen wurden der Datei WATEQ4F.DAT entnommen, die im Programmpaket von PHREEQC enthalten ist. Für die Grubenflutungswässer der beiden Standorte liegen Analysen der folgenden chemischen Parameter vor: Wassertemperatur, spezifische elektrische Leitfähigkeit, pH, E_H , gelöster Sauerstoff, Al, Mn, Fe, Ba, As, Pb, U, Na, K, Ca, Mg, Cl, NO_3 , SO_4 , PO_4 , HCO_3 , CO_3 , NH_4 und DOC.

Die Analytik der Flutungswässer Niederschlag und Johanngeorgenstadt zeigt geringe zeitliche Schwankungen als Folge unterschiedlicher Schüttungen bzw. Verdünnungen mit z.B. Regenwasser. Für die Modellierungen werden als repräsentative chemische Parameter die Mittelwerte aus 6 (Niederschlag) bzw. 3 (Johanngeorgenstadt) Analysen des Zeitraumes 10.03. bis 14.04.99 herangezogen. Der Ionenbilanzfehler der chemischen Analysen bewegt sich mit etwa 4 % im Rahmen einer üblichen Analysengenauigkeit. Mit einer wesentlich grösseren Ungenauigkeit ist dagegen der aus der Basenkapazität bestimmte Anteil an gelöstem Kohlendioxid im Wasser bekannt. Zum Ausgleich der Ladungsbilanz wird daher bei der Modellierung des Flutungswassers mit PHREEQC der DIC (gelöster inorganischer Kohlenstoff)-Gehalt über

den gemessenen Wert (Summe von HCO_3^- , CO_3^{2-} und Basenkapazität) hinaus als freier Parameter eingesetzt. Als Resultat ergibt sich ein geringfügig höherer HCO_3^- -Gehalt der modellierten Lösungen. Um eine Plausibilitätskontrolle der gemessenen E_H -Werte im Vergleich zu den aus dem gelösten Sauerstoffgehalt berechneten E_H -Werten zu ermöglichen wird für die Reaktion:



der sogenannte Sato-Gleichgewichtswert benutzt (Sato, 1960). Sato stellte fest, dass bei bekanntem Sauerstoffgehalt die E_H -Werte, die mittels einer Pt-Elektrode gemessen wurden deutlich unterhalb des theoretisch berechneten Wertes lagen. Eine Übereinstimmung kann aber erreicht werden, wenn der Sato Gleichgewichtswert von $\log K = -45,54$ für die Reaktion zwischen O_2 und H_2O benutzt wird (siehe Anlage 3). Die vor Ort gemessenen E_H -Werte werden durch Addition von +220 mV auf das Potential der Standardwasserstoffelektrode gegenüber der benutzten Kalomelektrode korrigiert. Da die Eingabe des Redox-Wertes in PHREEQC durch die Angabe von $p\epsilon$ -Werten erfolgt, ist zusätzliche eine Umrechnung der korrigierten E_H -Werte in $p\epsilon$ -Werte notwendig ($p\epsilon = -\log [e^-]$). Die Umrechnung erfolgt gemäß (Mattheß, 1994):

$$p\epsilon = E_H / (2,303 \cdot R \cdot T / F),$$

wobei R (Gaskonstante) = 8,31 J/Kmol, T = Temperatur in K und F (Faradykonstante) = 96487 C/mol bedeuten. Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit Feldmessungen sind die Modellergebnisse für die dargestellten Abbildungen in analoger Weise von $p\epsilon$ auf E_H zurückgerechnet.

7.4.2 Modellierung der Flutungswässer

Ein Vergleich der gemessenen Redox-Potentiale von $p\epsilon = 2,5$ bzw. 3,9 mit dem berechneten Wert des Redox-Paares $\text{O}(-\text{II})/\text{O}(0)$ von 4,5 zeigt eine vergleichsweise gute Übereinstimmung, so dass die vor Ort gemessenen E_H -Werte sowie gelösten Sauerstoffgehalte als plausibel bewertet werden können. Die Abweichungen des aus dem Redox-Paar $\text{N}(-\text{III})/\text{N}(\text{V})$ berechneten $p\epsilon$ -Wertes vom Messwert ist vermutlich auf das in natürlichen Wässern praktisch immer vorliegende Ungleichgewicht des Stickstoffsystems zurückzuführen. Die Verteilung der Uran- und Arsen-Spezies in den Flutungswässern von Niederschlag bzw. Johanngeorgenstadt sind in den Abb. 20 und 21 dargestellt. Entsprechend dem neutralen pH-Wert der Flutungswässer von etwa $7 \pm 0,4$ wird das gelöste Uran durch den Uranyl-Carbonat-Komplex $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ dominiert und Arsen durch HAsO_4^{2-} .

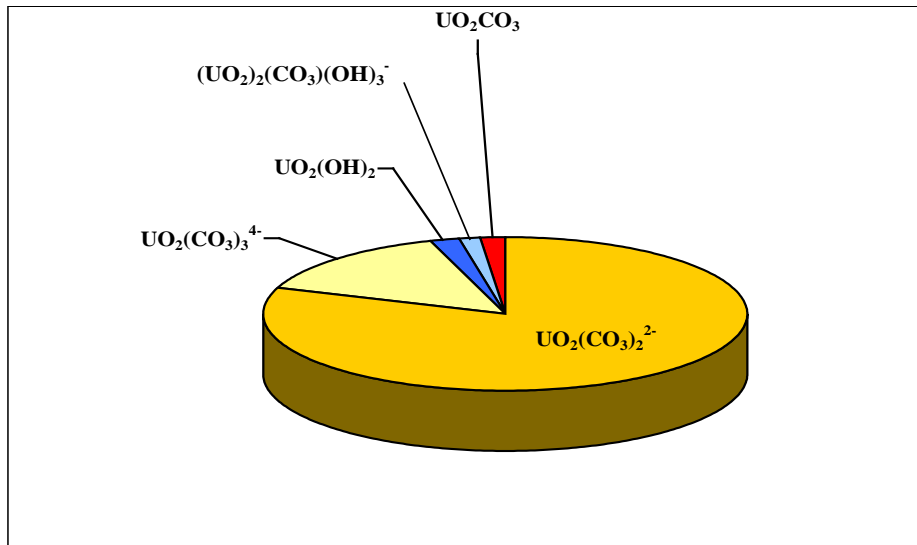


Abb. 20: Gelöste Uranspezies im Flutungswasser von Niederschlag für pH=7,1 und $E_H = -1,0$ mV

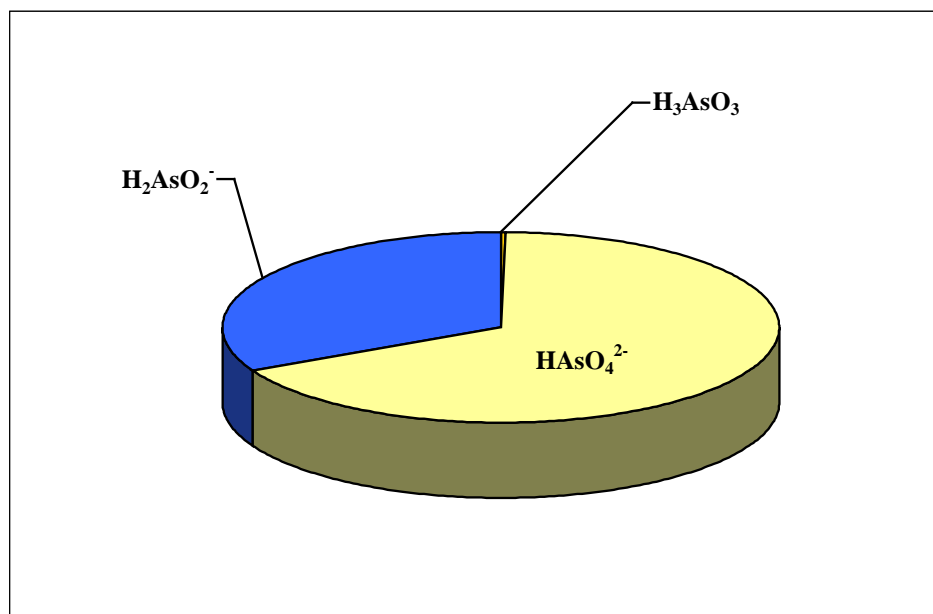


Abb. 21: Gelöste Arsenspezies im Flutungswasser von Johanngeorgenstadt für pH=7,0 und $E_H = 2,5$ mV

Gegenüber den Uran-Festphasen ist Uran mit Sättigungsindizes von z. B. $-5,4$ für UO_2 deutlich unterschättigt. Verantwortlich dafür ist sehr wahrscheinlich die Änderung des geochemischen Milieus im Flutungswasser bei Zutritt von Sauerstoff im oberflächennahen Bereich (z.B. durch Mischung mit Niederschlagswasser). Eine Gleichgewichtseinstellung kann aufgrund des fehlenden Kontaktes mit den Uranmineralen im Festgestein beim Austritt der Wasser nicht mehr erfolgen.

Für die gemessenen E_H - und pH-Bedingungen besteht für das gelöste Eisen eine Übersättigung bezüglich der wichtigen Eisenphasen. Neben der beschriebenen Milieuänderung ist hier die Anwesenheit von kolloidalen Eisenhydroxiden in den ungefiltert zur Analyse gegebenen

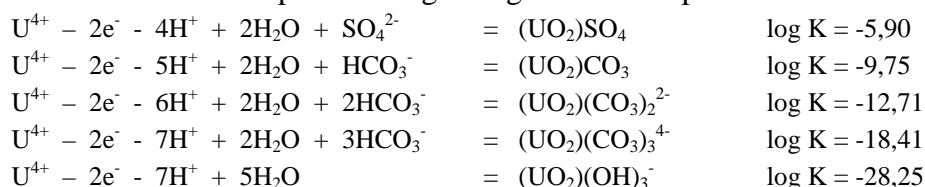
Proben zu vermuten, was zu einer Überschätzung des gelösten Eisens führen kann. Das Wasser zeigt Untersättigung in Bezug auf Calzit und Gips. Dies steht im Einklang zu den hydrogeologischen Gegebenheiten in den Untersuchungsgebieten. Die gefluteten Bergwerke sind in Formationen, die hauptsächlich aus Gneisen und Glimmerschiefern bestehen, angelegt und weisen geringe Calzit und sehr geringe Gipsgehalte auf.

7.4.3 Stabilitätsfeld- (E_H - pH) Diagramme der Flutungswässer

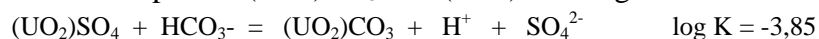
Für einen ersten Überblick des geochemischen Verhaltens von Uran und Arsen sind Stabilitätsfeld-Diagramme gut geeignet, die die Verteilung der gelösten Spezies und festen Phasen in Abhängigkeit von E_H (bzw. pE) und pH aufzeigen.

Das in Abb. 22 dargestellte chemische System beschreibt die Stabilitätsfelder für Uran im Flutungswasser Niederschlag während Abb. 23 die Stabilitätsfelder für Arsen im Flutungswasser aus Johanngeorgenstadt darstellt. Die Grenzen der Stabilitätsfelder wurden für die in den entsprechenden Flutungswässern gegebenen Konzentrationen an gelösten Ionen mit Hilfe der thermodynamischen Gleichgewichtsbeziehungen berechnet. Die dazu notwendigen Reaktionsgleichungen und Gleichgewichtskonstanten wurden der benutzten PHREEQC Datenbasis entnommen. Die Konstruktion des Stabilitätsfeld-Diagramme soll im folgenden am Beispiel des Uran-Diagrammes von Niederschlag in Abbildung 22 kurz erläutert werden.

Die Grenze zwischen den gelösten Uranspezies ist durch gleich grosse Aktivitäten der jeweiligen Uranspezies charakterisiert. Entsprechend den Modellrechnungen zur Uran-Speziation als Funktion des pH sind folgende gelöste Uranspezies von Bedeutung:



Durch Kombination der jeweiligen Gleichungen ergibt sich z.B. für die Grenze zwischen den gelösten Urankomplexen $(UO_2)CO_3$ and $(UO_2)SO_4$ folgende Beziehung:



Die Bedingung $[(UO_2)CO_3] = [(UO_2)SO_4]$ liefert als Grenze eine gerade Linie bei einem pH, der durch folgende Beziehung gegeben ist:

$$pH = \log [SO_4^{2-}] - \log [HCO_3^-] - \log K$$

Zur Berechnung des gesuchten pH-Wertes müssen die Aktivitäten von Sulfat und Hydrogenkarbonat bei dem entsprechenden pH eingesetzt werden. Aufgrund der relativ geringen

Ionenstärke der Flutungswässer von etwa 0,006 können Molaritäten und Aktivitäten in guter Näherung gleichgesetzt werden.

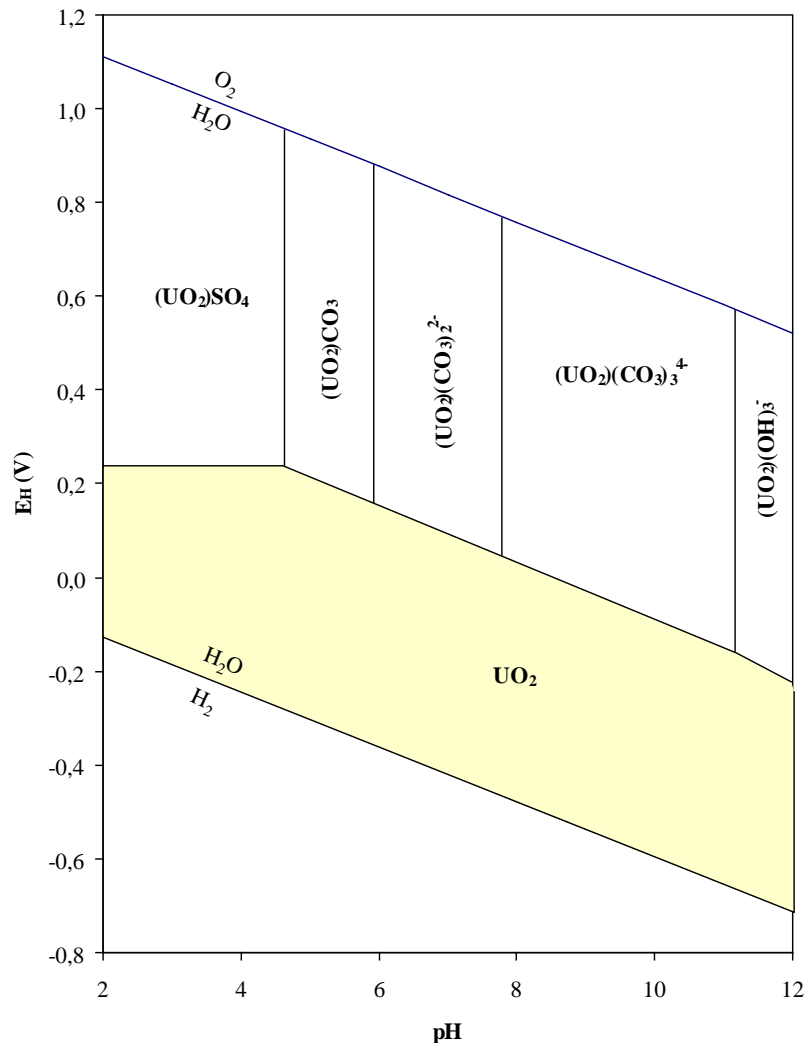


Abb. 22: Stabilitätsfeld-Diagramm für das Uran-H₂O-CO₂-SO₄-System im Flutungswasser von Niederschlag für 25°C.

Die Berechnung wird allerdings dadurch kompliziert, dass die HCO₃⁻-Konzentration selbst pH-abhängig ist. Zur Lösung sind die Gleichgewichtsbeziehungen des Karbonatsystems sowie als Randbedingung entweder offene (konstanter CO₂ Partialdruck) oder geschlossene Systembedingungen (konstante Summe aus CO₂, H₂CO₃, HCO₃⁻ und CO₃²⁻) einzubeziehen.

In Abbildung 22 wurde alternativ dazu der begrenzende pH-Wert durch PHREEQC-Modellierung des Flutungswassers mit variierendem pH für ein geschlossenes Karbonatsystem berechnet. Im Gegensatz dazu konnten für Abbildung 23 die Beziehungen für Arsen direkt analytisch gelöst werden, da eine Karbonatkomplexierung für Arsen nicht relevant ist.

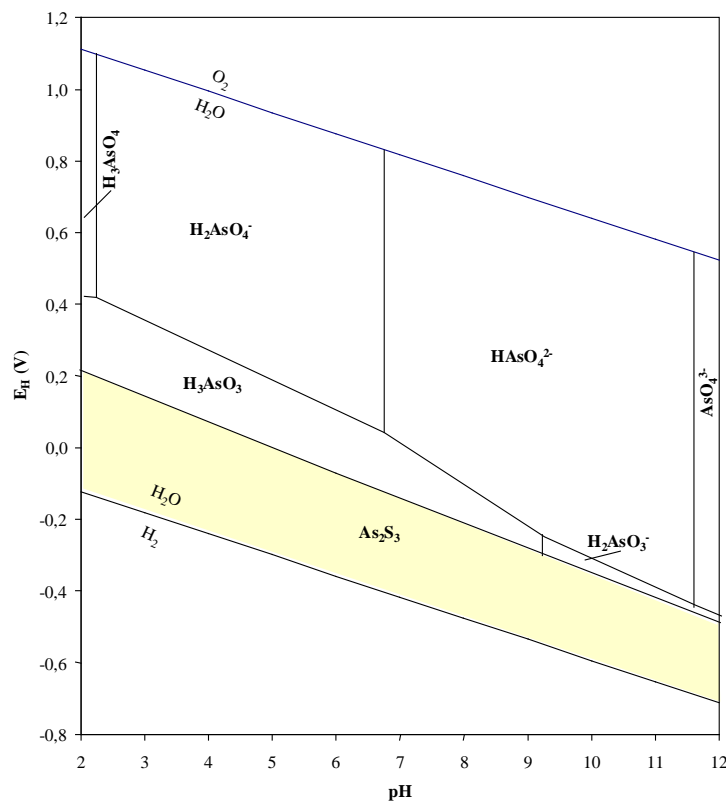
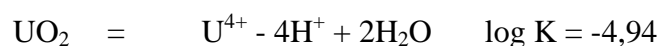


Abb. 23: Stabilitätsfeld-Diagramm für das Arsen-H₂O-CO₂-SO₄²⁻-System im Flutungswasser Johanngeorgenstadt für 25°C

Die Stabilitätsfelder der Minerale sind durch die entsprechenden Löslichkeitsprodukte vorgegeben. Für Abb. 22 wurde nur Uraninit (UO₂) berücksichtigt. Die durchgeführten PHREEQC-Modellierungen geben Hinweise auf ein schmales Stabilitätsfeld von U₃O₇ als unter bestimmten Bedingungen dominierende Phase, das aber in Abb. 20 gegenüber UO₂ vernachlässigt wurde. Die Gleichgewichtsbeziehung für UO₂ lautet:



Es ergibt sich eine einfache Beziehung zwischen pH bzw. [H⁺] und [U⁴⁺]:

$$[\text{H}^+]^4 = [\text{U}^{4+}] \cdot 10^{-4,94}$$

Da die Konzentration (Aktivität) von U⁴⁺ gemäss:

$$[\text{U}_{\text{tot}}] = [\text{U}^{4+}] + [(\text{UO}_2)\text{SO}_4] + [(\text{UO}_2)\text{CO}_3] + [(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_2^{2-}] + [(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3^{4-}] + [(\text{UO}_2)(\text{OH})_3^-]$$

mit den in den jeweiligen pH-Bereichen in unterschiedlichem Masse vorhandenen Uranspezies verknüpft ist, wobei U_{tot} die gemessene Urankonzentration bedeutet, wird die Beziehung

deutlich komplexer. Hinzu kommt, dass analog zu den Stabilitätsgrenzen der gelösten Spezies, die Gleichgewichtsbeziehungen des Karbonatsystems einbezogen werden müssen. Es ergibt sich eine komplexe nichtlineare Relation zwischen p_e und pH, bzw. $[e^-]$ und $[H^+]$ sowie den bekannten Konzentrationen (Aktivitäten) von Uran gesamt (U_{tot}), Sulfat und den Gleichgewichtskonstanten, die sich nur numerisch lösen lässt. Die Grenzen zu UO_2 in Abb. 22 wurden mit Hilfe eines einfachen iterativen Lösungsverfahrens für geschlossene Bedingungen hinsichtlich Uran- und Karbonatspezies berechnet. Abbildung 23 wurde in analoger Weise zu Abbildung 22 mit Hilfe der Gleichgewichtsbeziehungen der in Frage kommenden Arsenspezies berechnet und konstruiert.

7.4.4 Gelöstes Uran als Funktion von pH und E_H für das Flutungswasser Niederschlag

Die Behandlung von Grubenflutungswässern mit reaktiven Materialien zielt auf eine dauerhafte Immobilisierung der Schadstoffe wie z.B. Uran. Daher sind vor allem geochemischen Verhältnisse von grossem Interesse, bei denen gelöstes Uran durch Ausfällung aus dem Flutungswasser entfernt wird. Diese Fragestellung lässt sich in geeigneter Weise durch eine dreidimensionale Darstellung des gelösten Urans als Funktion von pH und E_H in Abbildung 24 verdeutlichen. Zur Berechnung der Datenpunkte wird, ausgehend von der chemischen Zusammensetzung des Flutungswassers Niederschlag, mit Hilfe von PHREEQC die gelöste Urankonzentration berechnet, die sich für unterschiedliche pH- und E_H -Werte ergibt. Die Variation des pH-Wertes erfolgt zur Einhaltung der Ladungsbilanz durch Zugabe von HCl bzw. durch NaOH. Der gemessene Sauerstoffgehalt sowie die Gehalte der Stickstoff-Spezies werden zur Vermeidung von Inkonsistenzen bei negativen p_e -Werten bei der Variation der pH- und E_H -Werte im Rahmen der Modellrechnungen nicht berücksichtigt. Der Wert für den gelösten inorganischen Kohlenstoff entspricht dem Ergebnis der Modellierung des Flutungswassers Niederschlag.

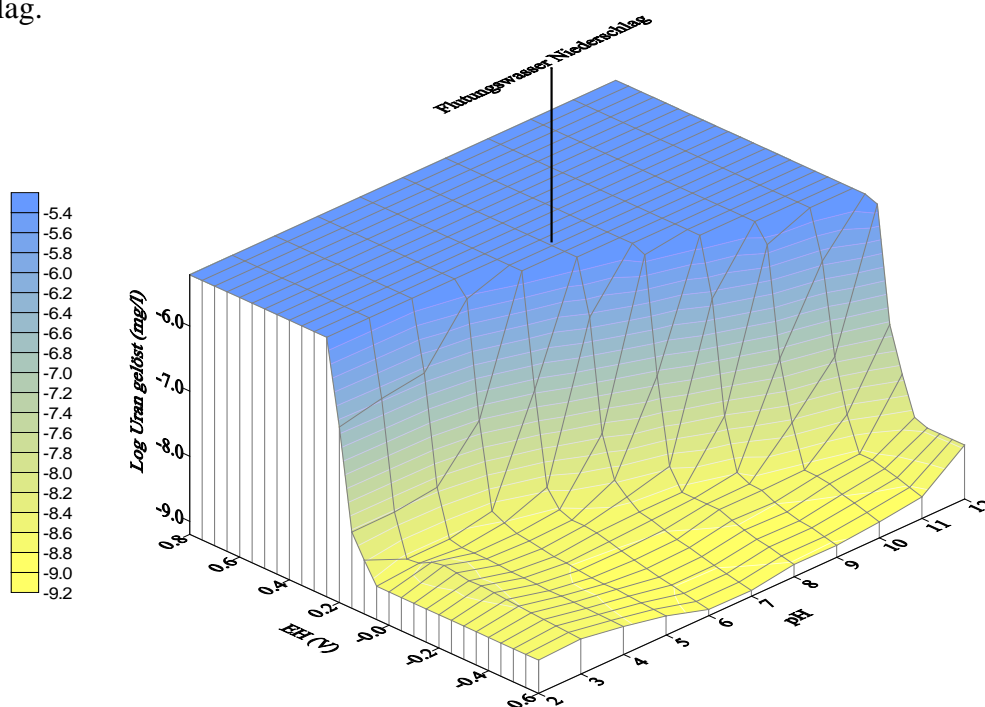


Abb. 24: Gelöstes Uran als Funktion von pH und E_H für die hydrochemische Zusammensetzung des Flutungswassers in Niederschlag

Damit für gegebene Milieubedingungen eine Ausfällung des gemessenen Urans erfolgen kann, wird Uran mit der UO_2 -Festphase ins Gleichgewicht gesetzt, wobei als Anfangsbedingung eine Menge von 0 mol (keine Festphase) angesetzt wird, um eine Änderung der Uran-Gesamtmenge im modellierten System zu vermeiden. Bei den Modellierungen wurde jeweils für ganzzahlige pH-Werte im Bereich 2 bis 12 der pE -Wert variiert, beginnend mit oxidierenden Bedingungen, unter denen Uran als U(VI) in Lösung ist. Sobald ein pE -Schwellenwert erreicht ist, beginnt Uran aufgrund des überschrittenen Löslichkeitsproduktes auszufallen. Bei dieser Reaktion wird U(VI) zu U(IV) reduziert, so dass sich ein leicht positiverer pE -Wertes einstellt. Dieser pE -Wert ist Grundlage der Auftragung in Abbildung 24.

Es zeigt sich im Fall des Flutungswassers Niederschlag, dass für ein oxidierendes geochemisches Milieu mit E_H -Werten oberhalb 200 mV Uran als U(VI)-Komplex in Lösung bleibt. Ab einem Redox-Schwellenwert findet eine plötzliche und fast vollständige Verringerung (um 3 Größenordnung) des gelösten Urans statt. Der Schwellenwert ist gering vom pH-abhängig, wobei mit höherem pH geringere E_H -Werte für eine Entfernung des Urans aus der Lösung notwendig sind.

7.4.5 Verteilung der Uran- und Arsenspezies in Abhängigkeit vom pH-Wert der Flutungswässer

Um die Verteilung der Uran- und Arsenspezies in Abhängigkeit vom pH der Flutungswässer darzustellen wurden die Wässer aus Niederschlag und Johanngeorgenstadt mittels PHREEQC für verschiedene pH-Werte im Bereich von 2 bis 12 mit einer Schrittweite von 0,5 modelliert.

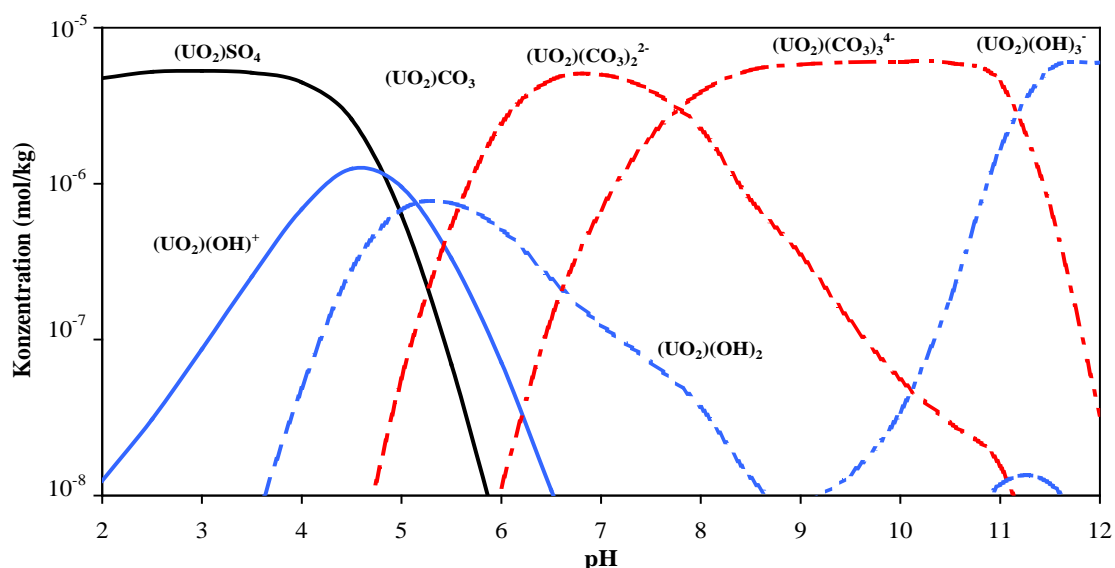


Abb. 25: Uranspezies in Abhängigkeit vom pH für das Flutungswasser Niederschlag

Die Berechnungen wurden bei einem E_H -Wert von 280 mV (p_e von 5) durchgeführt, bei dem im betrachteten pH-Bereich sowohl Uran und Arsen eine hohe Löslichkeit aufweisen. Alle übrigen Anfangs- und Randbedingungen der Modellierung entsprechen den in Kapitel 4 beschriebenen. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 25 und 26 dargestellt. Es sind nur solche Uran- und Arsenspezies aufgeführt, die über einen grösseren pH-Bereich in relevanten Mengen vorhanden sind.

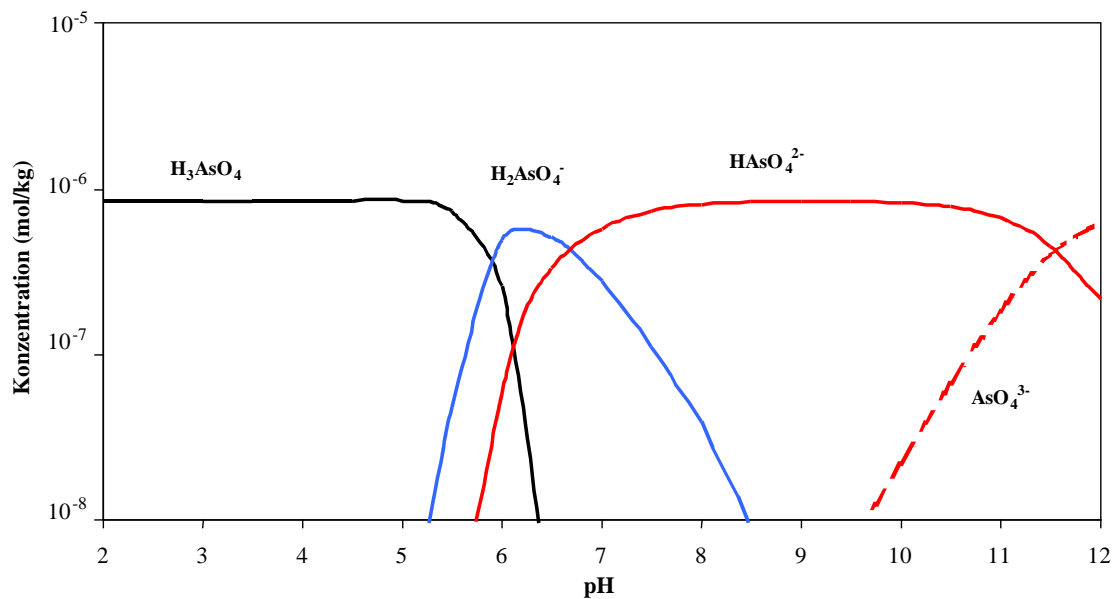


Abb. 26: Arsenspezies in Abhängigkeit vom pH für das Flutungswasser von Johanngeorgenstadt

7.4.6 Einfluss von Fe^0 auf das gelöste Uran im Flutungswasser Niederschlag

Die bisherigen Modellierungen lieferten Hinweise, welche Änderungen im gelösten Uran- bzw. Arsengehalt bei Variation des geochemischen Milieus, basierend auf den ermittelten hydrochemischen Zusammensetzungen der ausgewählten Grubenflutungswässer in Niederschlag und Johanngeorgenstadt, zu erwarten sind. In diesem Kapitel wird der Einfluss eines reaktiven Materials auf die Flutungswässer durch die Zugabe von nullwertigem Eisen betrachtet.

Die Menge an Fe^0 , die pro Volumeneinheit Wasser mit den im Flutungswasser gelösten Inhaltsstoffen reagieren kann, hängt stark von der Durchströmungsrate der Versuchsanordnung und der Kinetik der betreffenden Reaktionen ab. Die Modellierungen mit PHREEQC können dagegen nur Gleichgewichtsprozesse beschreiben. Indem die Menge an Fe^0 , mit dem die Flutungswässer ins Gleichgewicht reagieren können zwischen 0 und 0,1 mol pro kg Wasser variiert wird, kann der Dynamik der Prozesse in gewissem Umfang Rechnung getragen werden.

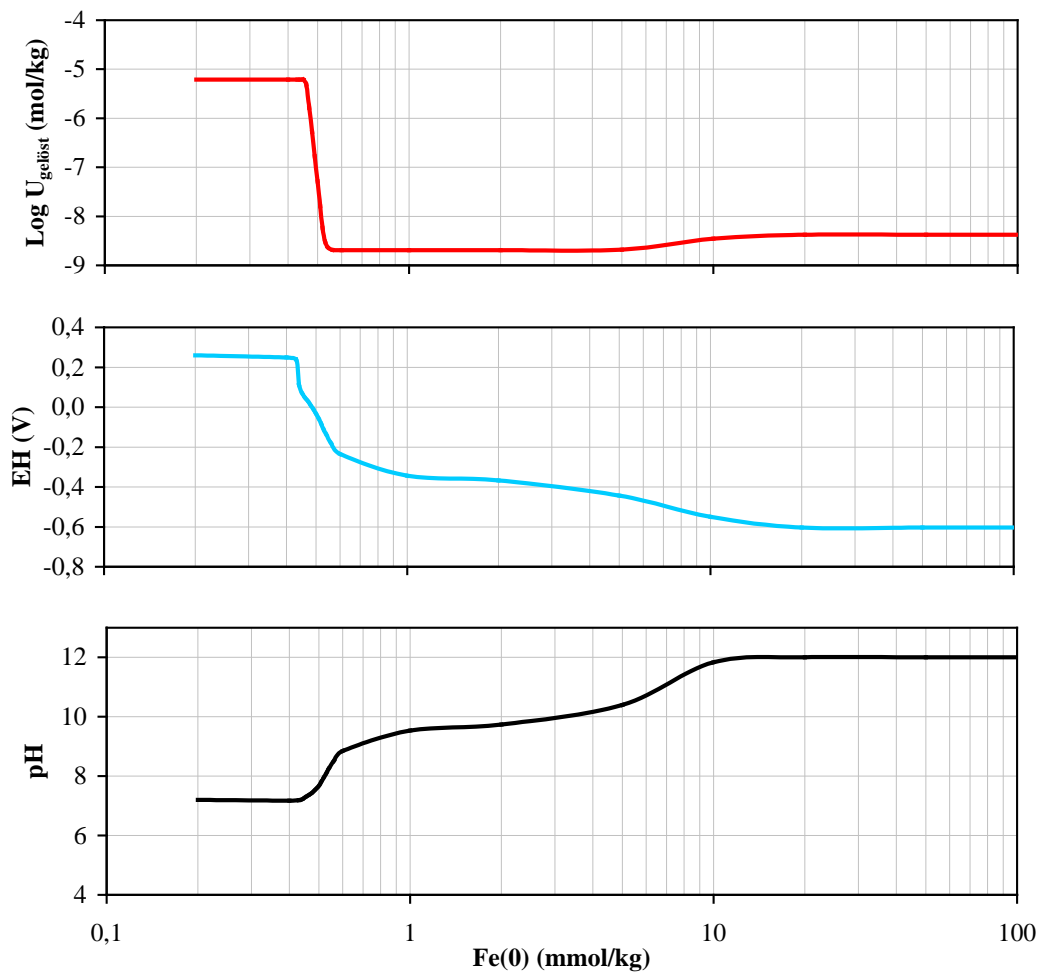


Abb. 27: Gelöste Uran-Konzentration, E_H und pH im Flutungswasser Niederschlag in Abhängigkeit von der Menge an Fe^0 als reaktives Material

Die hierzu erforderlichen Eingabeparameter in PHREEQC basieren auf der Dateneingabe der ursprünglichen Modellierung der Flutungswässer. Als Eingabewert für den gelösten Kohlenstoff wird das Ergebnis nach dem Ausgleich der Ladungsbilanz benutzt. Das reaktive Material wird in das Modell implementiert, indem eine Gleichgewichtseinstellung mit einer variablen Menge Fe^0 zugelassen wird.

Gleichzeitig erfolgt eine Gleichgewichtseinstellung bezüglich einer Eisenhydroxid-Phase ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Damit für die sich bei der Reaktion einstellenden Milieubedingungen eine Ausfällung des gemessenen Urans bzw. Arsens erfolgen kann, wird Uran mit der UO_2 -Festphase (Uraninit) bzw. Arsen mit der As_2S_3 -Festphase (Orpiment) ins Gleichgewicht gesetzt, wobei als Anfangsbedingung eine Menge von 0 mol (keine Festphase) angesetzt wird. Die Ergebnisse der Modellrechnungen sind in Abb. 27 und Abb. 28 dargestellt.

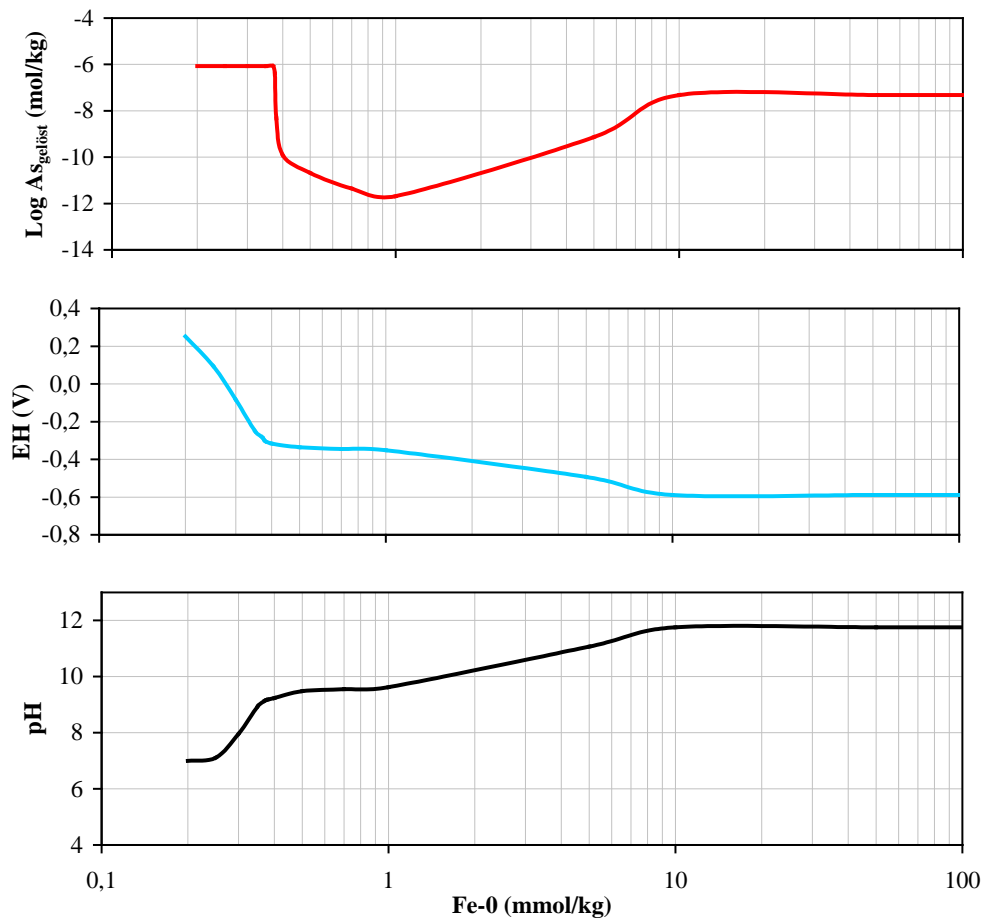


Abb. 28: Gelöste Arsen-Konzentration, E_H und pH im Flutungswasser Johanngeorgenstadt in Abhängigkeit von der Menge an Fe^0 als reaktives Material

Sobald die im Flutungswasser gelösten Stoffe mit hohem Oxidationsvermögen, vor allem Sauerstoff, aufgebraucht sind, kommt es zu einem starken Abfall des E_H -Wertes. Als Folge davon werden sowohl Uran als auch Arsen durch Ausfällung in eine feste Phase immobilisiert. Im Fall von Arsen ist für hohe pH-Werte ein erneuter Anstieg der Konzentrationen in Lösung zu erkennen. Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass in der hier durchgeführten Modellierung mit PHREEQC keinerlei Sorptionseffekte oder Mitfällungsreaktionen an dem in grossen Mengen bei der Reaktion mit Fe^0 entstehendem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ einbezogen werden konnten.

7.5 Bewertung der der Ergebnisse

Ein geochemisches Modell ist eine theoretische Formulierung, welche die Berechnung der physiko-chemischen Eigenschaften und Reaktionsprozesse von Substanzen erlaubt und für die Anwendung auf geologische Systeme entwickelt wurde. Geochemische Modelle basieren auf chemischen und thermodynamischen Prinzipien und erlauben unter anderem die Berechnung der Ionenaktivität, der Spezies-Verteilung, des Gleichgewichtszustandes der Lösung bezüg-

lich einer Festphase und der Reaktionen zwischen Lösung und Festphase (Gleichgewichts-Modelle).

Die Gesamtheit aller chemischen Prozesse eines komplexen hydrogeologischen Systems kann mit einer geochemischen Modellierung nicht erfasst werden. Sie liefert lediglich Anhaltspunkte über die ablaufenden geochemischen Prozesse. Bei den vorliegenden geochemischen Modellrechnungen wurden bisher Sorption, Oberflächenkomplexierung und Mitfällung vernachlässigt. Sorptionsvorgänge sind prinzipiell mit PHREEQC modellierbar. Eingangsdaten wurden bereits für das FeOOH-System vor. Mitfällungsprozesse können zwar nicht mit dem Programm PHREEQC, aber mit anderen Programmen modelliert werden. Die Zuverlässigkeit einer Modellierung hängt in starkem Masse davon ab, wie gut ein System beschrieben werden kann und wie gut die zugrunde liegenden thermodynamischen Daten sind. Darüber hinaus muss berücksichtigt werden, ob eine Gleichgewichtsmodellierung den Prozessen angepasst ist, oder ob eine kinetische Beschreibung notwendig ist. Beim derzeitigen Kenntnisstand sind Daten zur Kinetik nur in geringem Masse vorhanden und in ihrer Qualität fraglich.

Ein Einfluss der Sorptions und Oberflächenkomplexierungsreaktionen z.B. auf die Modellrechnungen der Uranspeziation oder der Löslichkeitsprodukte ist dahingehend möglich, dass durch zeitweises Entfernen von Uran aus der Lösung geringere Konzentrationen im Wasser resultieren. Die Aktivität der Flutungswässer wird hauptsächlich durch Uran und Radium verursacht. Für Radium sind Mitfällungsreaktionen in Gegenwart von Sulfat- und Karbonationen relevant. Bis jetzt wurde Radium bei den Rechnungen noch nicht berücksichtigt, da die Gehalte relativ gering sind. Für Arsen sind Mitfällungsreaktionen mit z.B. Fe- und Mn-Hydroxiden sehr wesentlich. Diese Reaktionen sind in PHREEQC zwar modellmässig nicht erfasst, müssen aber bei einer Interpretation der Arsenchemie in jedem Fall berücksichtigt werden.

Die Ergebnisse von Uran-Speziationen hängen sehr stark von der Güte ab, mit der das Redox-Potential bestimmt wurde. Zur genaueren Überprüfung der Zuverlässigkeit der mittels einer Pt-Elektrode gemessenen E_H -Werte wurde bei der weiteren Durchführung der Feldversuche stichpunktartig die Bestimmung der As(III)/As(V)- und Fe(II)/Fe(III)-Redox-Paare versucht. Die Modellierung von Torf gestaltete sich relativ schwierig. Das grösste Problem stellte die Beschaffung einer konsistenten und plausiblen Datenbasis aus der Literatur oder Batch-Experimenten dar. Wie im Fall der Fe^0 und Mn-Spezies ist die Berücksichtigung von Sorptions- bzw. Oberflächenkomplexierungsreaktionen notwendig, um genauere Aussagen treffen zu können.

Eine wichtige Kontrolle zum Realitätsbezug einer geochemischen Modellierung wird über die Untersuchung der mineralogischen Zusammensetzung des reaktiven Materials nach Ausbau aus der Reaktorsäule ermöglicht. So angewendet, sind geochemische Modellierungen aussagekräftig und verhelfen zu einem integrierten Verständnis eines geochemischen Systems. Sie erlauben aber auch gezielte Aussagen über die Umsetzung von Laborergebnissen in die natür-

liche Umgebung und das Verhalten eines Systems in der Zukunft (z. B. bezüglich der Stabilität von Schadstoff-Fixierungen).

8. Durchführung der Laborversuche (Batchtests und Kleinsäulen)

Es sollte untersucht werden, in wieweit es mit wirtschaftlich vertretbaren Mitteln technisch machbar ist, lösliches Uran (VI) in Grundwässern in schwerlösliches Uran (IV), z. B. durch Zugabe von Fe^0 , umzuwandeln und/oder lösliches Uran(VI) durch Ionenaustausch an geeigneten Zusatzstoffen zu fixieren. Dazu sind Grundlagenuntersuchungen zur in-situ-Sanierung urankontaminierter Grundwässer im Labormassstab mit dem Ziel durchzuführen, die Prozesse der Immobilisierung [sowohl physikalische (Adsorption, Ionenaustausch) und chemische (Reduktion, Mitfällung) Prozesse, als auch der Einfluss von mikrobiologischen Reaktionen] zu beschreiben, um die Voraussetzung für eine praktische Anwendung zu schaffen.

Da technisch erprobte und demonstrierte Verfahren bisher nicht zur Verfügung stehen, wurde eine Auswahl von Materialien mittels Batchversuche auf ihre prinzipielle Eignung hin untersucht. Es ging darum, die Urankonzentration von ca. 1 bis 60 mg/l in einem Grubenwasser auf ein Niveau unterhalb des Grenzwertes der US EPA (maximum concentration limit (MCL) = 0,020mg/l) bzw. 2 µg/l (Vorschlag für einen Uran-Grenzwert des Hessischen Landesamtes für Umwelt) herabzusetzen. Da zur Zeit kein erprobtes in-situ-Sanierungsverfahren für mit Uran kontaminierten Grubenwässern an ehemaligen in situ Urangewinnungsstandorten vorliegt (Diessman u. a., 1994), sind anwendungsorientierte Grundlagenuntersuchungen zur Möglichkeit des Einsatzes von ausgewählten Zusatzstoffen auch bei der in-situ-Sanierung urankontaminierter Grundwasserleiter sinnvoll.

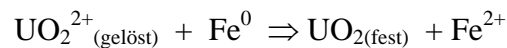
8.1 Methodik

Verschiedene Materialien wurden in Batch- und Säulenversuchen auf ihre Eignung getestet. Dabei kommen nur Materialien zum Einsatz, die in ausreichenden Mengen und zu einem geringen Preis verfügbar sind. Basierend auf den Ergebnissen der Batch-Tests waren Säuleversuche zu konzipieren. Der Wirkungsgrad der einzelnen Materialien soll durch Sandwich-Säulenbeschickungen (nach vorbereitenden Batch-Tests) ergänzt und optimiert werden. Durch Untersuchungen der Oberflächen der reaktiven Materialien und des Trägermaterials sowie durch Remobilisierungsversuche wird die Bindungsform des Urans bestimmt und damit die Nachhaltigkeit der Uranfixierung charakterisiert.

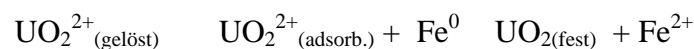
Die wichtigsten Prozesse der Uranimmobilisierung sind Adsorption und Reduktion, die zu unlöslichem U(IV) führen. Nach Kochenov u. a. (1977) liegen keine überzeugenden Angaben über die Uranreduktion aus verdünnten Lösungen ($< 10^{-2}$ g/l) durch einen reinen chemischen Prozess vor. Ausgehend von einer $4 \cdot 10^{-3}$ g/l Uranlösung und in Anwesenheit von Braunkohle konnten sie die Entstehung von Kristallen von Uranoxid (UO_2) beobachten. Dasselbe Expe-

riment mit Asphaltit ergab keine Oxidbildung. Bekanntlich ist dieser Prozess ausschlaggebend für die Entstehung von sedimentären Uranlagerstätten, wobei Huminstoffen, die Adsorptions- als auch Redoxeigenschaften besitzen, eine Sonderstellung zukommt. In der Natur wird eine nahezu vollständige Uranextraktion aus wässrigen Lösungen erreicht, wenn Sedimente und sedimentäre Gesteine reich an organischen Stoffen und Schwefelwasserstoff (H₂S) sind. Unter diesen Bedingungen sind die Urangehalte im Wasser, das solche geochemischen Barrieren durchfließt, auf 10⁻⁶ - 10⁻⁷ g/l abgesenkt.

Basierend auf dieser Erkenntnis wurden Materialien ausgewählt und getestet, die zur in-situ-Uranimmobilisierung im Untergrund führen können. Insbesondere die Wechselwirkung von Eisen(-metall) mit U(VI) bildet einen Schwerpunkt der Untersuchungen, da das Fe(II)/Fe⁰-Gleichgewicht prinzipiell in der Lage ist, U(VI) in U(IV) zu überführen.



Da die Kinetik dieser Reduktion sehr langsam ist, wird untersucht, ob bekannte Uranabsorbenten (darunter auch Eisenkorrosionsprodukte) in der Lage sind, die Reaktion zu beschleunigen also zu katalysieren. Ihre Aufgabe wäre es dann, Uran in der Nähe von Eisenmaterialien nach Gleichung (2) zu akkumulieren.



Ein weiterer Grundgedanke besteht darin, eine indirekte biotische Uranreduktion durch eine vorhergehende Sulfatreduktion zu erzielen (Gleichungen (3) und (4)). Dafür sind geeignete Nährstoffe und Elektronendonatoren einzubringen.

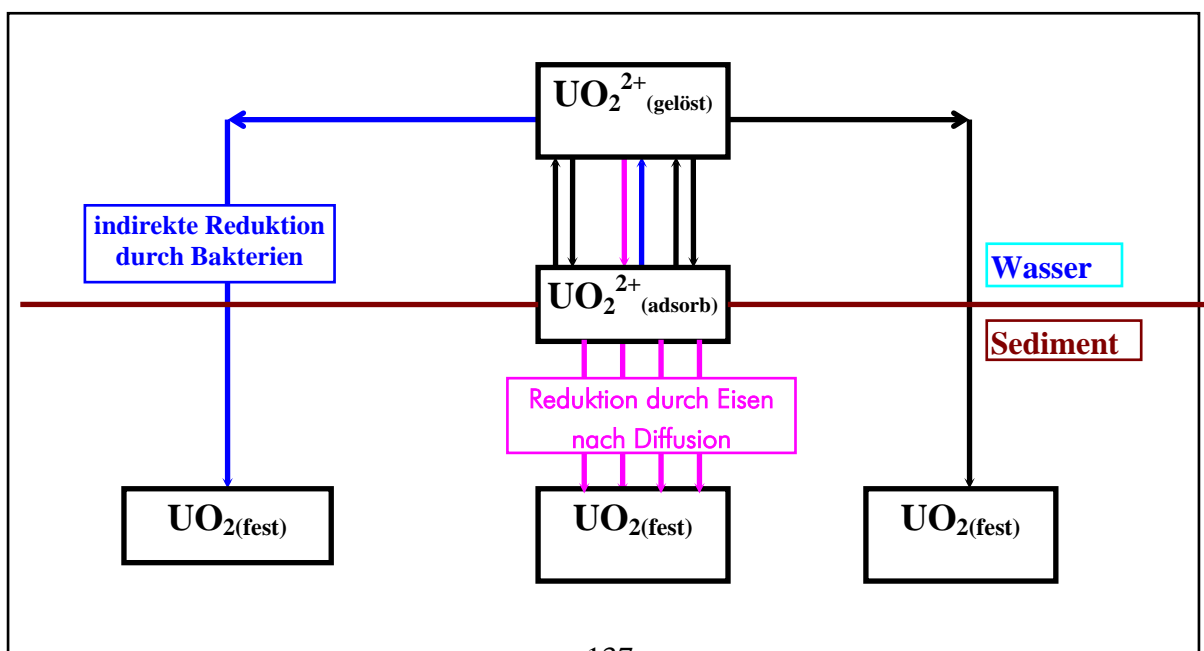
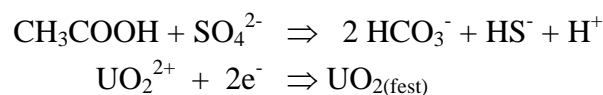
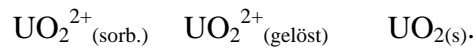


Abbildung 29: Kombiniertes Sanierungskonzept zur Uranimmobilisierung

Diese biotische Reaktion ist günstig bei geringen Urankonzentrationen. Die Uranreduktion und Ausfällung aus der Lösung führt zu einer Auflösung (Verminderung) des sorbierten Urans (Gleichgewichtsverschiebung nach links) und das aufgelöste Uranylion reduziert:



Damit besteht das zu entwickelnde Sanierungskonzept darin, das Gleichgewichtsphänomen Sorption als **“Moderator”** von biotischen und abiotischen Reduktion für die Uranimmobilisierung auszunutzen. Abbildung 29 gibt schematisch dieses Konzept wieder. Die chemische Uranausfällung durch PO_4^{3-} -haltige Gesteine wird den praktischen Teil der Arbeit ergänzen.

8.2 Wirkungsgrad einzelner Materialengruppen

Ziel war es, billige und unveränderte mineralische Rohstoffe (Abbaugüte) bzw. bisher ungenutzte reine Abfallprodukte auf ihre Eignung zur Uranimmobilisierung hin zu untersuchen. Diese Materialien sollen nicht giftig und in grosser Menge billig erhältlich sein. Bekannte organische und anorganische Uranadsorbentien, Eisenmaterialien, Zeolith und phosphathaltige Gesteine werden zu diesem Zweck untersucht. Insgesamt wurden 32 Materialien getestet. Tabelle 27 gibt den Wirkungsgrad von 17 ausgewählten Materialien wieder.

Tabelle 27: Eingesetzte Materialien und deren Wirkung.

Material	Code	mechanische Stabilität	Fixierung (%)	Desorption (%)	Bemerkung
Holzschnitzel	Holz	schlecht	98,4	99,5	Störung der photometrischen Uranbestimmung
Roh-/Braunkohle	Kohle	schlecht	91,30	70,22	
Aktivkoks	Koks 3	schlecht	99,26	76,36	
Torf	Torf 2	schlecht	91,10	100,00	
Grob-/ Flugasche	Asche 2	schlecht	100,00	46,41	unkontrollierte pH-Anhebung
Quarzsand	Sand	gut	-	-	Träger
Dolomit	Dolomit	gut	-	-	pH-Anhebung
Gusseisen	Sorte 69*	gut	98,12	45,80	Hauptmaterial
legierter Stahl	Sorte 15*	gut	96,12	38,61	keine Reproduzierbarkeit
Handelseisen	COM	gut			zum Vergleich
Eisenschlamm	AFO	schlecht	87,62	67,97	Durchlässigkeit ?
Zeolith	Zeolith	gut	76,15	78,82	geringe Wirkung
Manganknollen	DMT	gut	88,99	77,24	nicht billig
Pyrit	Pyrit	gut	34,70	20,35	Redoxpuffer
PO ₄ -Gesteine	Apatit 1	gut	62,50	73,50	noch zu untersuchen besonders angesichts der Bildung von Präzipitaten mit Fe
	Phosphorit		75,54	79,51	
	Apatit 2		67,61	79,84	

* interne Bezeichnung der Firma MAZ

Sorbenten

Kohlenstoffhaltige Materialien (Holz, Treber, Torf, Moor, Kohle, Aktivkoks) sind reine Sorbenten (mit Ausnahme von Braunkohle und Aktivkoks, die mineralische Salze enthalten). Durch Desorption mit 0,1M Na₂CO₃ wird das fixierte Uran zu 100% wiedergewonnen. Leider wird die photometrische Uranbestimmung nach der Desorption durch Eigenfärbung gestört. Treber und Holz werden parallel als Nährstoffquelle getestet. Weitere Sorptionsuntersuchungen werden mit anorganische Adsorbentien durchgeführt.

Anorganische Sorbenten (Asche, AFO, Manganknollen) ergeben eine Desorptionsrate zwischen 45 und 80% im neutralen pH-Bereich; dies lässt sich durch mögliche Uran-Mitfällung (z.B. als CaUO₄) erklären.

Flugaschen: Wegen ihrer Neigung zur Verminderung der Durchlässigkeit in der Reaktionszone und der Möglichkeit einer zu grossen pH-Anhebung wurden Flugaschen aus den weiteren Versuchen herausgenommen.

Eisenschlamm (AFO) gibt einigermassen gute Ergebnisse, ist jedoch wegen seiner mechanischen Eigenschaften (Stabilität) nicht gut für den Untergrundeinsatz geeignet. Deshalb wurden Manganknollen getestet.

Manganknollen sind Zusammenballungen der unterschiedlichsten Form mit Abmessungen von 1 bis 25 cm, die frei am Meeresboden lagern. Sie enthalten 16-24 % Mangan; 0,4-1,0 % Nickel; 0,2-0,5 % Kupfer; 0,3 % Nickel und andere Metalle. Schätzungsweise liegen im Stillen Ozean 1700 Milliarden Tonnen Knollen, deren Menge jährlich um etwas 6 Milliarden Tonnen zunimmt. Ihre Förderung aus der Tiefe ist jedoch ökonomisch ungünstig und ökologisch problematisch, da Wertmetalle keine eigene Mineralphasen bilden (eine mechanische Trennung ist nicht möglich), werden sie wahrscheinlich nur nasschemisch zu extrahieren sein (Dietrich, 1991). Aufgrund ihrer guten mechanischen Stabilität und ihrer Eignung zur Uranfixierung können sie umweltfreundlich als Adsorber in Kombination mit nullwertigem Eisen zur in-situ-Grundwassersanierung eingesetzt werden.

Reaktive Materialien

Eisenmaterialien, die im Mittelpunkt dieses Konzeptes stehen, sollen möglichst nur durch Reduktion die Immobilisierung erzielen. Sie fixieren mehr als 96% der Ausgangs-Uranmenge innerhalb des untersuchten Zeitraums, ca. 40% davon lassen sich mit 0,1M Na₂CO₃ desorbieren. Die Reduktion des sorbierten Uran setzt sich jedoch langsam fort.

Zeolithe sind für ihrer Austauschigenschaften gut bekannt, jedoch müssen die meisten natürliche Zeolithe für diesen Zweck modifiziert werden. Der Wirkungsgrad der getesteten Zeolithe war nicht zufriedenstellend, eine Modifizierung liegt ausserhalb des Untersuchungsumfanges, deshalb wird Zeolith für weitere Untersuchungen nicht verwendet.

PO₄-haltige Gesteine (Apatit, Phosphorit) ergeben mit 0,1M Carbonatlösung eine "Desorption" von rund 80%. (für eine Fixierungsrate von ca. 70%). Für diese Substanzklasse wird es notwendig sein, nach anderen realitätsnäheren Arbeitsbedingungen zu suchen, denn es handelt sich hier um keine (pH-abhängige) Desorption, sondern um eine Konkurrenz zwischen PO₄³⁻ und CO₃²⁻ um die Uranylion-Komplexierung.

Dolomit ist für seine Fähigkeit zur Schwermetall- und Radionuklidfixierung bekannt. Seine kontinuierliche Verwitterung führt zur langsamen pH-Anhebung und zu einer Pufferung in den neutralen pH-Bereich. Angesichts der starken Komplexbildung von Uran mit Carbonationen ist deren Einfluss auf die Reduktion sehr sorgfältig zu untersuchen.

Pyrit bewirkt bei Anwesenheit von Mikroorganismen den Verbrauch von freiem Sauerstoff und schafft somit reduzierende Verhältnisse; eine Grundvoraussetzung für die Reduktion von U(VI) zu U(IV) und einer anschliessenden Ausfällung. Die relativ schlechten Ergebnisse in den Batchversuchen zeigen aber, dass die Pyritoxidation relativ langsam abläuft.

8.3 Ergebnisse der Batch-Versuche

Die Arbeiten bestanden darin, ausgewählte Materialien in Batch-Versuchen auf ihre Eignung zur Fixierbarkeit des Urans zu testen. Zum Einsatz kamen 17 verschiedene in Tabelle 27 zusammengestellte Materialien. Für einen ersten Test der Materialien wurden ca. 0,1g jeden Materials in 300 ml Leitungswasser (entspricht 0,33g/l) in Kolben aus Polyethylen mit einer ca. 50 mg/l Uran-Acetat-Lösung ($2 \cdot 10^{-4}$ M) versetzt und mit Schwefelsäure auf pH-Werte zwischen 2,1 und 6,6 eingestellt. Das Leitungswasser hatte folgende Zusammensetzung:

Cl ⁻	7,5 mg/l
NO ₃ ⁻	17,5
SO ₄ ⁻	42
Na ⁺	7,1
K ⁺	1,6
Mg ²⁺	6,8
Ca ²⁺	37,1

Die Urankonzentration entspricht in etwa der des Königsteiner Grubenwassers (*Baraniak* u.a., 1997). Eine Zeitdauer von 14 Tagen zur Gleichgewichtseinstellung wurde aus der Literatur übernommen (*Morrison* u. a., 1992). Die Proben wurden nicht kontinuierlich geschüttelt, son-

dern dreimal per Hand innerhalb der 14-tägigen Reaktionszeit gewendet. Die Uranbestimmung erfolgte nach Dekantierung und Filterung mittels Spektralphotometrie nach der Arsenazo III-Methode (Meinrath u. a., 1999; Savvin u. a., 1961) am SPEKOL 11 (Fa. Carl Zeiss Jena). Abbildung 30 gibt einen summarischen Überblick über die Veränderungen, die in Batchversuchen nach 14 Tagen beobachtet wurden. Angegeben sind jeweils die Ausgangs-pH-Werte (Abszisse) sowie der relative Anteil des fixierten Urans (Ordinate). Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Löslichkeit des Uran(VI) unter diesen Bedingungen zum Teil niedriger liegt als es der Ausgangskonzentration von $2 \cdot 10^{-4}$ M entspricht (Delakowitz et al., 1996). Damit ist ein nicht geringer Anteil der in Abbildung 30 dargestellten Fixierung auf Bildung von Schoepit zurückzuführen. Die Ergebnisse der Fixierung durch ein reaktives Material für verschiedene Start-pH-Werte wurden nur miteinander verbunden, um die Zugehörigkeit herauszustellen. Im Anhang sind die Ergebnisse der bisherigen Batchversuche in tabellarischer Form wiedergegeben.

Die Zunahme der Leitfähigkeit von ca. 0,5 ms/cm auf Werte von ca. 1,6 mS/cm bei einem Start-pH-Wert von 2,83 ist auf die Zugabe von ca. 1 mmol/l Schwefelsäure zurückzuführen. Noch deutlicher wird diese für den Start-pH-Wert von 2,12; hier wird eine Leitfähigkeit von ca. 70 mS/cm durch die Zugabe der Schwefelsäure erreicht. Diesbezüglich fällt nun auf, dass die Zugabe von Aschen, Dolomit und Eisen zu einer deutlichen Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit führt, es also trotz der niedrigen pH-Werte zu deutlichen Ausfällungserscheinungen kommt. Am markantesten sind die Rückgänge der Leitfähigkeit bei der Zugabe von Eisen (70 auf 22,2 für Guss-Eisen-Späne). Mit diesen Ausfällungen wird aber Uran in keiner Weise eliminiert (Abb. 30).

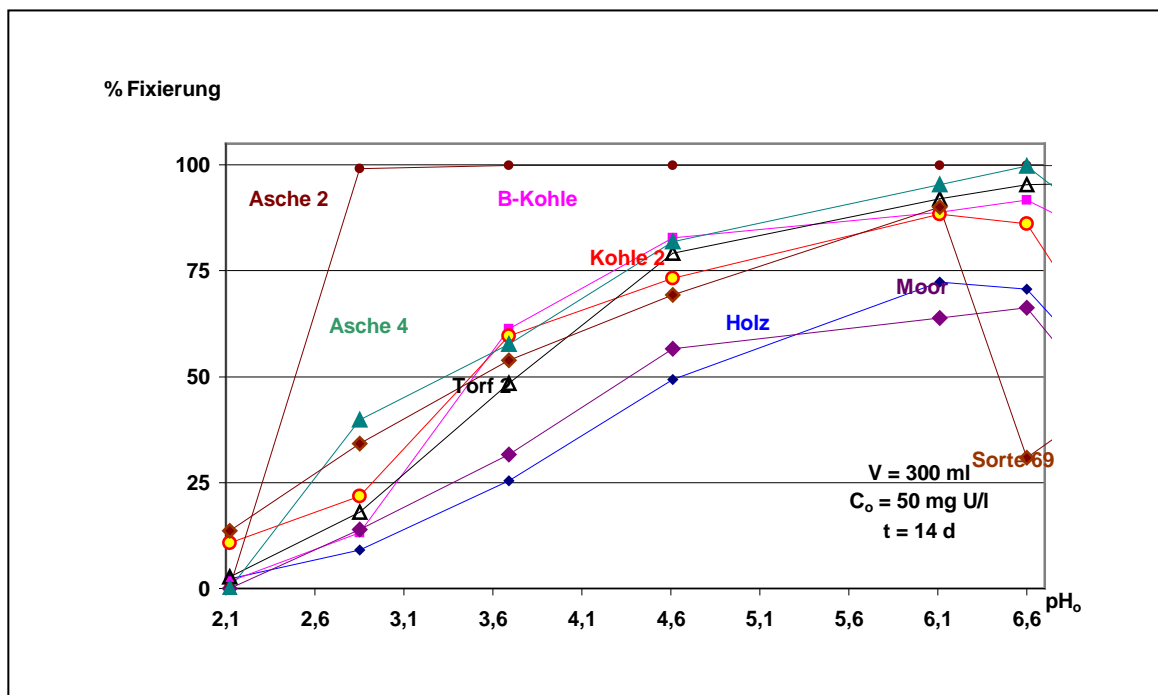


Abb. 30: Relative Uran-Fixierung an verschiedenen Materialien in den Batchversuchen in Abhängigkeit vom Start-pH-Wert

Bei einem Start-pH-Wert von 6,11 können 46,73 mg/l Uran nicht mehr in Lösung verbleiben. Einen relativ guten Vergleichswert liefert der Batchversuch mit Sand, einem weitgehend nicht reaktiven Material: hier wurden noch 60% in Lösung gefunden, somit waren ca. 40 % des Urans vermutlich als Schoepit ausgefällt. Eine thermodynamische Modellierung des Sachverhaltes steht noch aus. An diesen 40% sind die relativen Fixierungsraten der reaktiven Materialien zu messen. Besonders effektiv scheinen solche Materialien zu sein, die einen hohen organischen Materialanteil besitzen. Dies sind Torfe, Roh- und Braunkohlen. Besonders hohe Fixierungsraten zeigen Braunkohle, eine Rohkohle (Romonta) und beide Torfsorten. Die Werte für Eisen liegen in der gleichen Größenordnung und werden nur durch die Aschen übertroffen, die nahezu zu einer 100% Entfernung des Urans aus dem Wasser sorgen.

Filteraschen zeigen einen sehr starken Effekt sowohl auf die Wiederfindungsrate des U(VI) wie auch auf den End-pH-Wert (ca. 12). Solch hohe pH-Werte sind in Lösungen im Gleichgewicht mit der Luft nicht zu erwarten, da hier eine Neutralisation durch Carbonat (als CO_2 aus der Luft) eintritt. Da die Versuchsgefäße jedoch dicht verschlossen waren, handelt es sich bei dem beobachteten Effekt um eine Niederschlagsbildung in nahezu carbonatfreier Lösung. Vorbehaltlich einer detaillierteren Untersuchung des gebildeten Niederschlags kann davon ausgegangen werden, dass hier schwerlösliche Uranat-Phasen mit nahezu quantitativer Fällung (*Morrison u. a.*, 1993) zur effektiven Entfernung des U(VI) aus der Lösung geführt haben. Der starke pH-Anstieg durch Filteraschen ist im wesentlichen auf die Auflösung von CaO zurückzuführen (*Delakowitz*, 1996).

Die Batchexperimente zeigen, dass die Auswirkungen der Filteraschen auf die Lösungsparameter am deutlichsten sind und zu einer drastischen Veränderung nicht nur des pH-Werts, sondern auch des E_H -Werts und der Leitfähigkeit führen. Die Auswirkungen der anderen Substanzen sind demgegenüber moderater. Die Verringerung der Urankonzentration in Lösung ist in allen Fällen primär auf die Bildung von Uranmineralen zurück zu führen. Völlig offen ist noch, ob es sich dabei nur um Schoepit oder aber auch um U(IV)-Minerale handelt. Insbesondere die Wechselwirkung von metallischem Eisen mit U(VI) bildet einen Schwerpunkt der laufenden Untersuchungen, da das $\text{Fe}^0/\text{Fe(II)}$ -Gleichgewicht prinzipiell in der Lage ist, U(VI) in U(IV) zu überführen.

Es zeigte sich, dass niedrige E_H -Werte bei hohen pH-Werten in den Filterascheaufschlämmungen erreicht werden, während eine drastische Reduktionswirkung durch Eisenspäne bislang nicht beobachtet wurde.

Neben Filteraschen kamen neben vier Stählen [u. a. Sorte 15 und Sorte 69] sowohl organische und anorganische Adsorbentien (Kohle, Torf, Moor; Treber; Holz; Zeolith, Asche) sowie Puffer und Füllmittel (Dolomit und Sand) zum Einsatz. Insgesamt wurden in dieser Versuchsreihe 24 Materialien getestet.

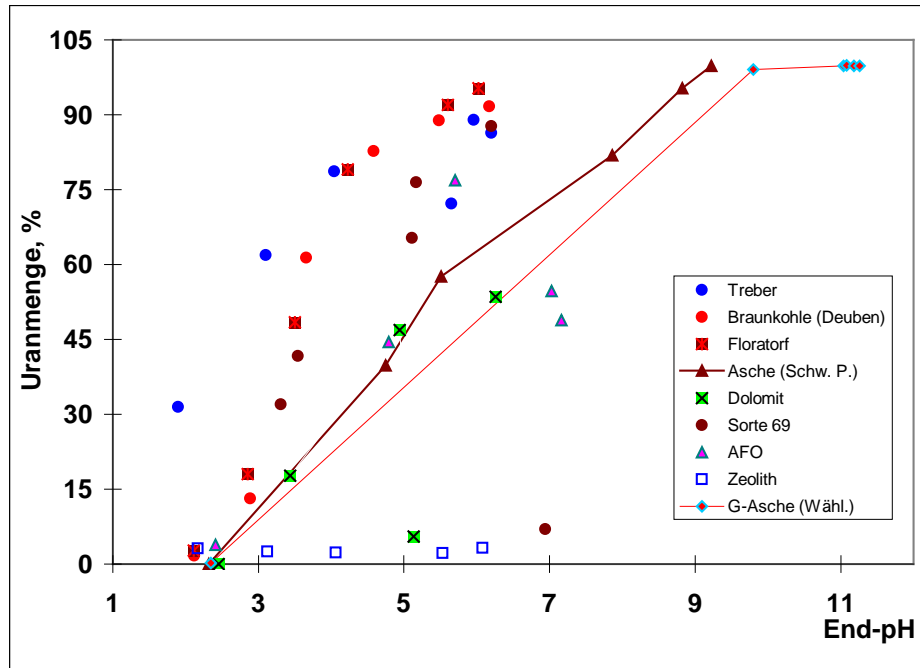


Abb. 31: Abhängigkeit der Uranrückhaltung vom End-pH-Wert

Abbildung 31 gibt einen summarischen Überblick über die Veränderungen, die in Batch-Versuchen nach 14 Tagen mit neun ausgewählten Materialien (repräsentativ für das gesamte Spektrum) beobachtet wurden. Abbildung 32 gibt die Remobilisierungsrate des Urans für ausgewählte Materialien wieder. Es zeigt sich, dass die Fixierung an C-haltigen Substanzen vollständig reversibel verläuft, dagegen minimal für Eisenspäne der Sorte 69 und mittelmässig für Wasserwerksschlamm (AFO), Zeolith und Aschen ist.

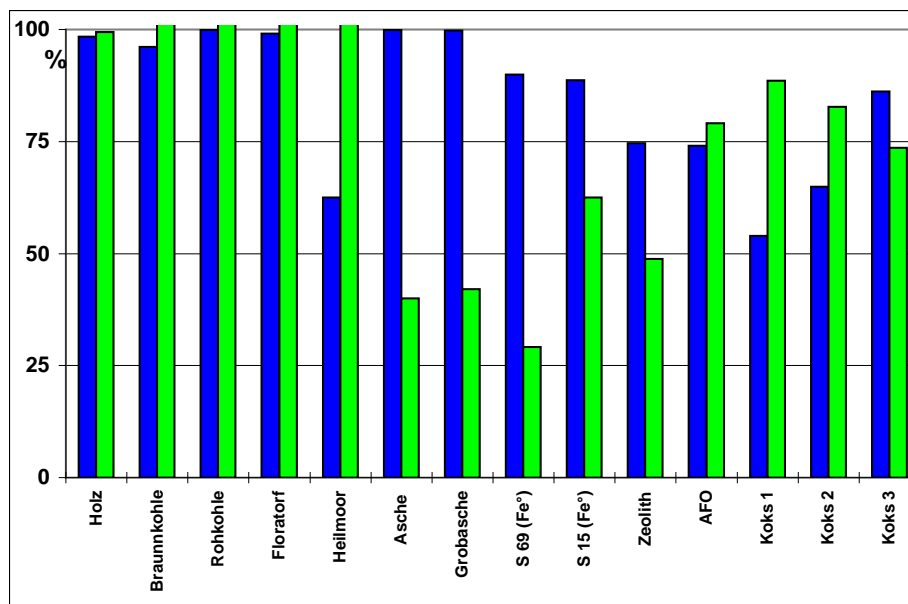


Abb. 32: Uranrückhaltung (blau) und -remobilisierung (grün) mit einer 0.1 M Karbonatlösung an ausgewählten Materialien

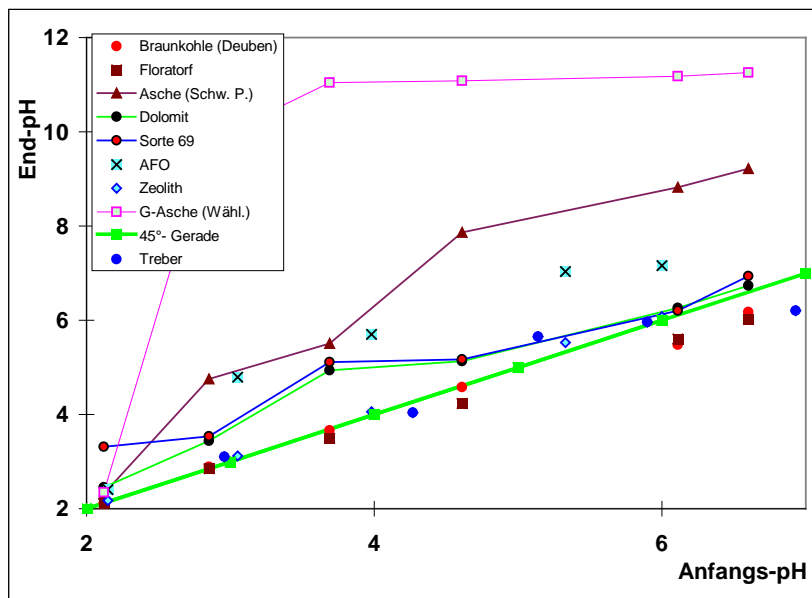


Abb. 33: Änderung des pH-Wertes durch zugegebene Materialien

Abbildung 33 gibt die Änderung des pH-Wertes durch Zugabe von Materialien als Funktion des Anfangs-pH wieder. Mit aufgeführt ist die 45°-Gerade, die den Idealfall darstellt, in dem keine pH-Änderung auftritt. Diese Gerade teilt das Diagramm in zwei Bereiche auf. Oberhalb befinden sich die Kurven derjenigen Materialien, die eine pH-Anhebung bewirken und unterhalb befinden sich die, welche eine pH-Senkung bewirkten. Aus dieser Abbildung kann entnommen werden, dass kohlenstoffhaltige Materialien und Zeolith keinen Einfluss auf den pH-Wert haben ausser bei $\text{pH} > 5$ für kohlenstoffhaltige Substanzen. Eisenschlamm (AFO), Eisenspäne (Sorte 69), Dolomit und vor allem Flugasche heben den pH-Wert an.

Zwei Flugaschen, Dolomit, Eisenschlamm (AFO) und zwei Eisensorten (Sorte 15 und Sorte 69) wurden in die Versuche einbezogen. Tabelle 28 gibt eine vorläufige Analyse (RFA-Übersicht) der Eisenmaterialien wieder. Genauere Ergebnisse liegen noch nicht vor. Die Eisensorten Sorte 15 und Sorte 69 liegen als Späne vor und wurden gesiebt (Sorte 69) oder zerkleinert (Sorte 15), um mit ähnlichen Partikelgrößen zu arbeiten. Aufgrund ihrer Partikelgröße und Form ist weder eine BET-Oberflächenbestimmung noch eine reproduzierbare Kornverteilungsbestimmung möglich. Neben ihrer Analyse wird ihr Gefüge bestimmt, um das Korrosionsverhalten bzw. die Eignung bei der Uranimmobilisierung besser verstehen zu können.

Tab. 28: Analysenergebnisse der Eisenmaterialien (in %)

Probe	C	Si	Mn	S	Cr	Ni	Zn	Ca
AFO	1,46	0,84	0,97	0,14	n.b.	n.b.	n.b.	5,14
Sorte 69	3,30	2,11	0,53	0,097	0,072	n.b.	n.b.	n.b.
Sorte 15	0,51	0,31	0,61	0,009	2,49	0,94	n.b.	n.b.

Gusseisen ist korrosionsanfälliger als Stahl, doch in der Auswahlphase zeigte sich kein signifikanter Verhaltensunterschied zwischen der Sorte 69 (Guss) und der Sorte 15 (Stahl). Beide

wurden in die Versuche einbezogen, um die zu erwarteten Unterschiede herauszufinden und ihre Konsequenzen für den Einsatz in der in situ Grundwasserbehandlung zu charakterisieren.

Experimente zur pH-Wert-Anhebung

Zur pH-Anhebung wurden zwei Aschensorten und Dolomit getestet, Abbildung 34 zeigt die Ergebnisse. Mit kalkulierten Aschenmengen kann man den pH-Wert in Batch-Systemen einstellen, doch für den Einsatz im Stollen sind sie nicht gut geeignet. Asche 2 (Grobasche Wäh-litz) bewirkt eine stärkere pH-Anhebung als Asche 4 (Schwarze Pumpe).

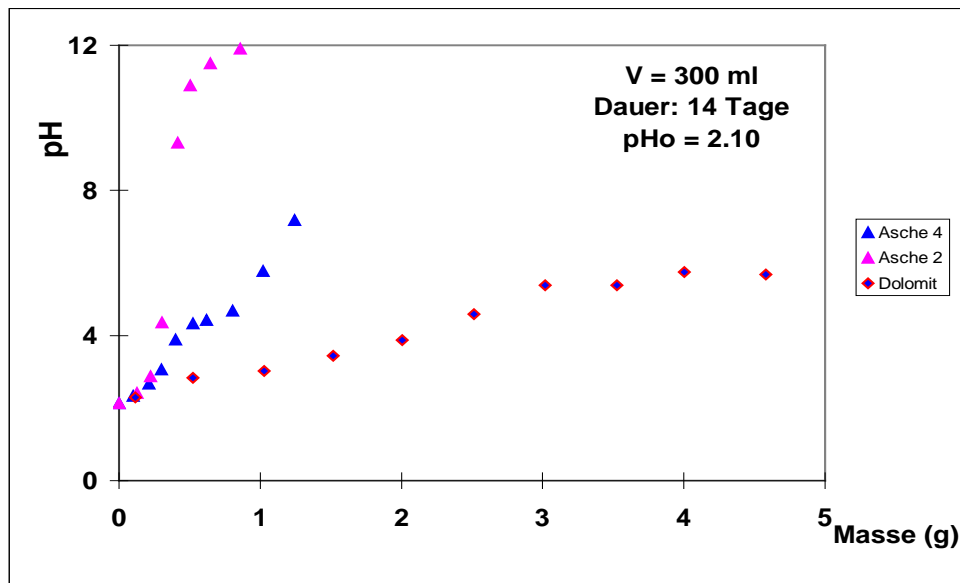


Abb. 34: Änderung des pH-Wertes durch Aschen und Dolomit

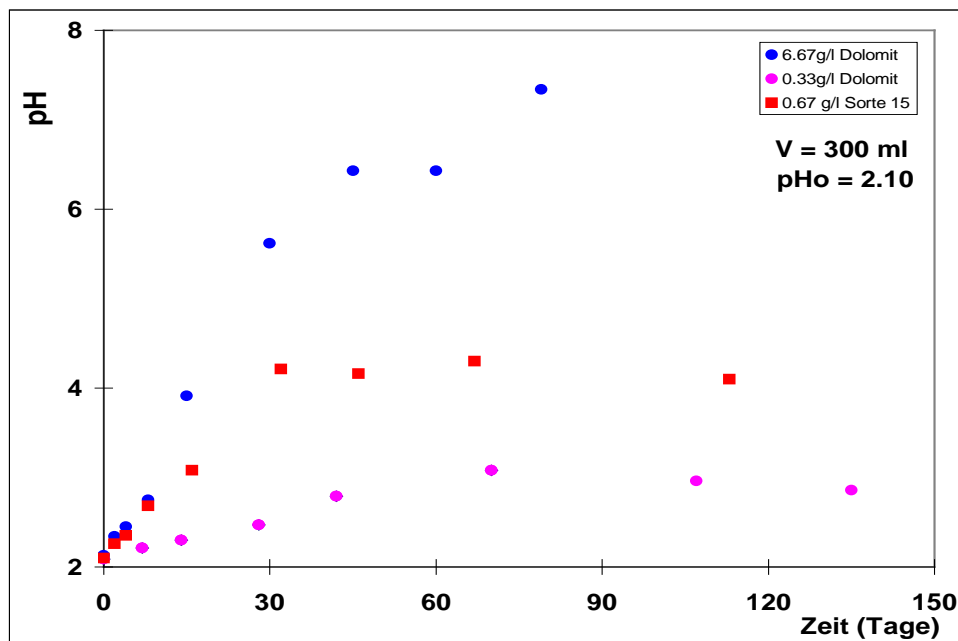


Abb. 35: Änderung des pH-Wertes durch Dolomit und Eisen

Dolomit eignet sich besser zur pH-Anhebung, seine Auflösung verläuft kontinuierlich und die Auflösungskinetik ist pH-abhängig. Es muss darauf geachtet werden, dass Dolomit im Überschuss zur Verfügung steht. Abbildung 35 zeigt, dass bei ungenügenden Dolomitmengen eine vollständige Auflösung stattfindet, ohne dass der pH zufriedenstellend angehoben wird. Prinzipiell ist eine pH-Anhebung auf Werte über 6,5 durch Eisen möglich. In der Praxis zeigt sich als Nebeneffekt die Bildung erheblicher Mengen an Wasserstoff. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Wassers stabilisiert sich der pH-Wert nach der Fe-Sättigung auf ca. 5. Aus Abbildung 35 kann entnommen werden, dass sich der pH-Wert nach 30 Tagen bei 4 stabilisiert hat.

pH-Anhebung und Uranfixierung durch Eisen und Dolomit

Dolomit adsorbiert Schwermetalle und Uran im neutralen pH-Bereich. Bei seinem Einsatz zur pH-Anhebung setzt er Karbonationen frei, die mit Uran sehr stabile Komplexe in diesem pH-Bereich bilden. Daher war es noch wichtig zu untersuchen, ob unter diesen Bedingungen das Uran abiotisch (zuerst) durch Eisen weiter fixiert werden kann. Abbildung 36 zeigt, dass nach 110 Tagen der Unterschied zwischen der fixierten Uranmenge im Experiment mit Dolomit und Eisen ca. 20% höher liegt als in dem mit Dolomit allein (der pH-Wert liegt in beiden Fällen zwischen 7,3 und 7,5). Daher ist es wichtig zu untersuchen, in welcher Form das Uran fixiert ist, und den Versuch über einen längeren Zeitraum auszudehnen. Im Versuch mit Sorte 15 allein liegt die Fixierungsrate bei 8,2% unterhalb von der des mit Eisen und Dolomit, der pH steigt dabei nur auf 4,1 und bleibt dann nahezu konstant.

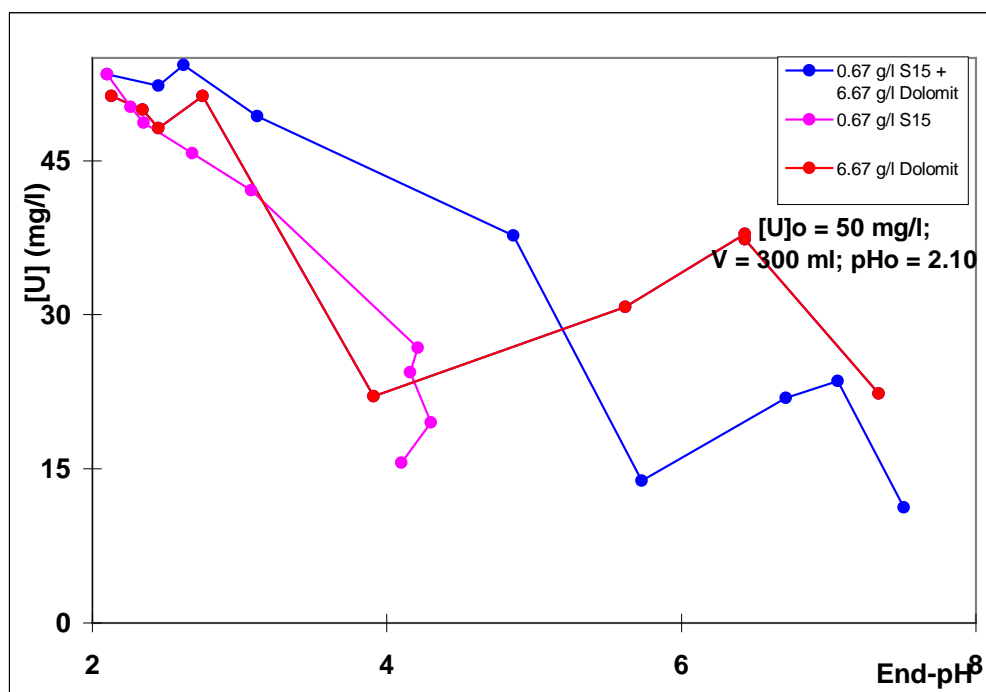


Abb. 36: Abnahme der Urankonzentration in Abhängigkeit des pH-Wertes nach 110 Tagen

Ergebnisse der Versuche zur Uranimmobilisierung und Remobilisierung

0,3 g Eisenspäne (Sorte 15 und Sorte 69) wurden über Nacht in 0,25 HCl stehen gelassen, dann mit Deionisat gewaschen, um kleine Teilchen zu entfernen und eine enge Kornverteilung zu erhalten. Die Späne wurden in mit 22,5 ml an 20 mg/l Uranlösung (mit Anfangs-pH zwischen 2 und 10) gefüllten, graduierten Reagenzgläsern zugegeben. Nach 7 Tagen Reaktionszeit wurden mindestens 12,5 ml der Lösung zur Uranbestimmung abfiltriert. Die restliche Lösung wurde auf 10 ml aufgefüllt. Dann wurden 12,5 ml Na₂CO₃ (0,2M) zur Desorption zugegeben, die Lösung umgeschüttelt und über Nacht stehen gelassen (14 bis 15 Stunden).

Erneut wurden mehr als 12,5 ml der Lösung sorgfältig zur Uranbestimmung abfiltriert. Dem Rest wurde nach Auffüllen auf 10 ml, 12,5 ml H₂O₂ (1332 mg/l) in einer Säurelösung (HNO₃, 0,1M) zugegeben und 2 Tage lang stehen gelassen. Abschliessend wurde die Lösung zur Uranbestimmung abfiltriert. Die Filtrationen erfolgten durch einen engporigen Filter (FILTRAK®). Der letzte Schritt (Aufoxidation) simuliert eine Oxidationsstörung durch Auftreten von Sauerstoff in Anwesenheit von Karbonat und Nitrat, wie es in der Natur vorkommen kann. Der pH-Wert der Endlösungen in der Aufoxidationsstufe lag zwischen 6,0 und 9,5. Bei der Aufoxidation durch H₂O₂ treten zwei wichtige Vorgänge auf:

- Oxydation durch freigesetzten Sauerstoff,
- Oxydation durch entstandene HO^{*}-Radikale.

Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Die eingesetzte Eisenmenge (13,33 g/l), Urankonzentration (20 mg/l) und das Lösungsvolumen (22,5 ml) wurden so ausgewählt, dass nach einer Woche die Urankonzentration um mehr als 90% reduziert wird. Die Grundversuche wurden mit Freiburger Leitungswasser durchgeführt, um eine Eisenkorrosion durch gelösten Sauerstoff und gelöstes Kohlendioxid zu ermöglichen. Damit ist eine Untersuchung des Verhaltens (Reduktion im immobilisierten Zustand) des an Korrosionsprodukten adsorbierten Urans durch eine längere Versuchsdauer möglich. Mit Veränderung der Ionenstärke, Arbeiten unter anoxischen Bedingungen und mit Modellgrundwässern können Schlussfolgerungen über den Einfluss dieser Faktoren auf die Eisenkorrosion sowie deren Wirkung auf das Uranverhalten an diesen Produkten gewonnen werden.

Bisherige Untersuchungen der Adsorption an Korrosionsprodukten basierten entweder auf unter völlig anderen Bedingungen (z.B. hohe Temperaturen) gewonnenen Korrosionsprodukten oder auf aus Eisen(II)-Salzen hergestellte Eisenoxiden. Somit ist man etwas von der Realität entfernt, denn die Korrosionsprodukte enthalten neben ausgeschiedenen Eisenteilchen an Fe⁽⁰⁾ auch Eisen(III)-Oxide. Die Abbildungen 37 und 38 zeigen die Ergebnisse der Uranfixierung und Remobilisierung an Sorte 69 (Abb. 37) und Sorte 15 (Abb. 38). Es zeigte sich, dass bei den Untersuchungen ca. 25 % des Urans an Korrosionsprodukten für beide Eisensorten adsorbiert wurden. Ungefähr 12% liessen sich in Versuchen mit Sorte 69 durch Überschuss an Sauerstoff (als Wasserstoffperoxid eingebracht) aufoxidieren. In Gegensatz dazu zeigen die Ergebnisse der Aufoxidation mit Sorte 15 keine erkennbare Tendenz.

Die Gründe dafür sind noch nicht geklärt. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass sie in der Inhomogenität der Oberfläche (unterschiedlicher Korrosionszustand) und der ausgeschiedenen Partikel (Grösse) liegen.

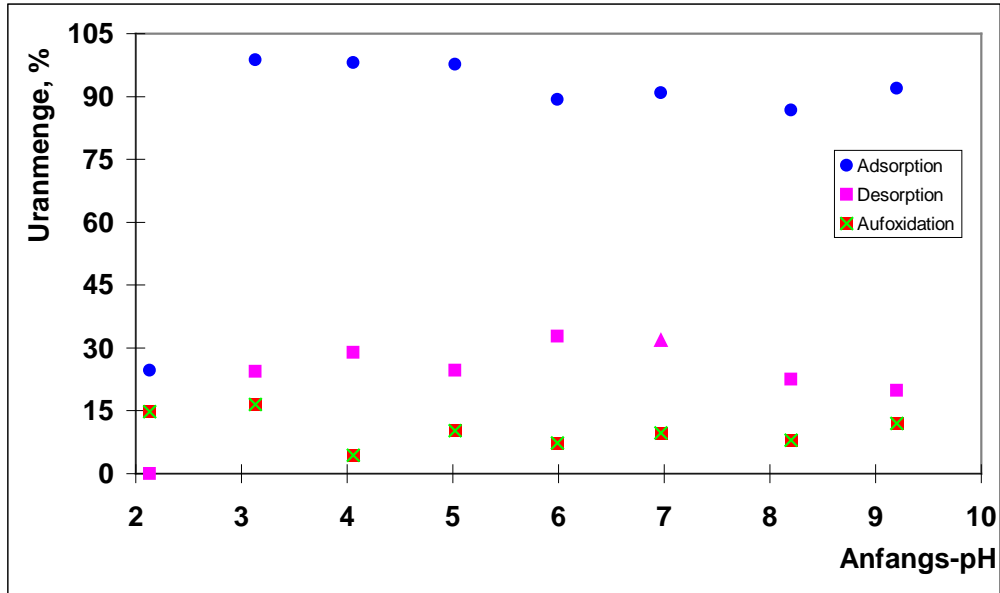


Abb. 37: Uranrückhaltung und -remobilisierung an Sorte 69 im Leitungswasser

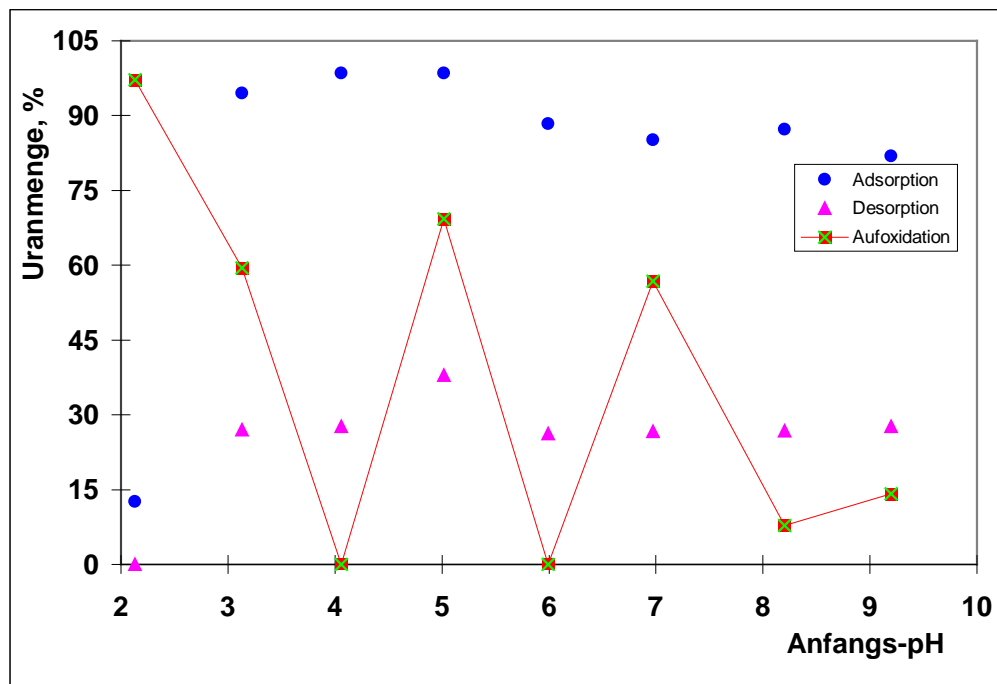


Abb. 38: Uranrückhaltung und -remobilisierung an Sorte 15 im Leitungswasser

Arbeiten in destilliertem Wasser (Deionisat) und in einer 0,1 M NaClO_4 -Lösung zeigten, dass die Fixierung in 0,1 NaClO_4 langsamer verläuft (Abbildung 39). Dies lässt sich mit dem geringeren gelösten Sauerstoff erklären. Es wurde kein Unterschied in den desorbierten Anteilen festgestellt (Abbildung 40). Aufoxidationsversuche in Deionisat und 0,1 M NaClO_4 zeigen,

dass sich weniger als 8% der fixierten Menge in Deionisat wieder gewinnen lassen, während fast keine Aufoxidação in 0,1 M NaClO₄ stattfindet. Diese Unterschiede mit Versuchen in Leitungswasser können auf den Einfluss von anderen Inhaltstoffen des Leitungswassers (Ca²⁺; NO₃⁻; SO₄²⁻) auf den Korrosionsvorgang zurückgeführt werden.

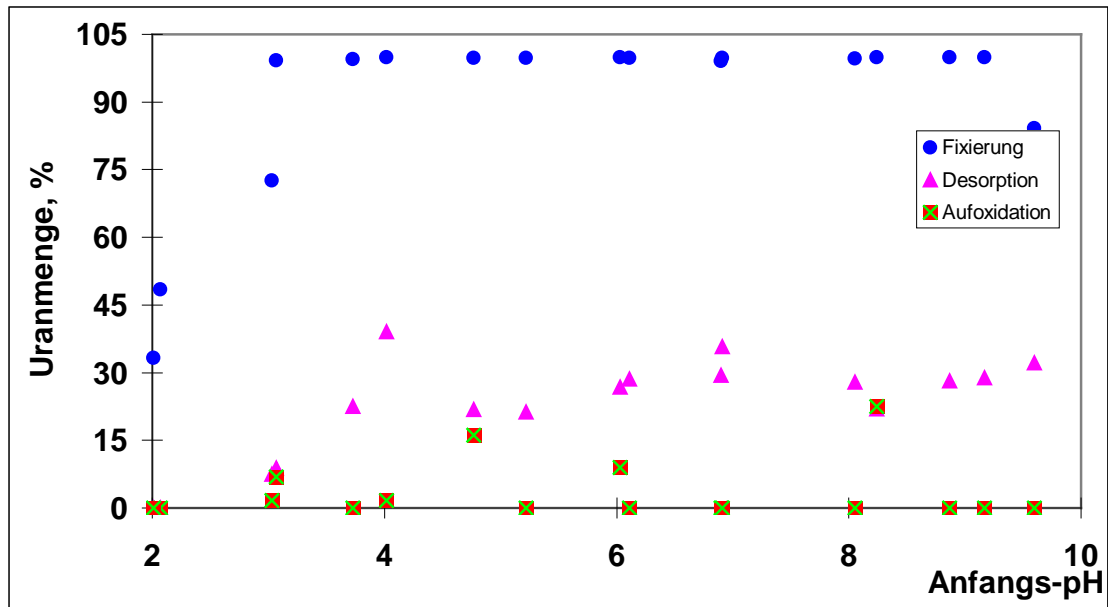


Abb. 39: Uranrückhaltung und -remobilisierung an Sorte 69 in Deionisat

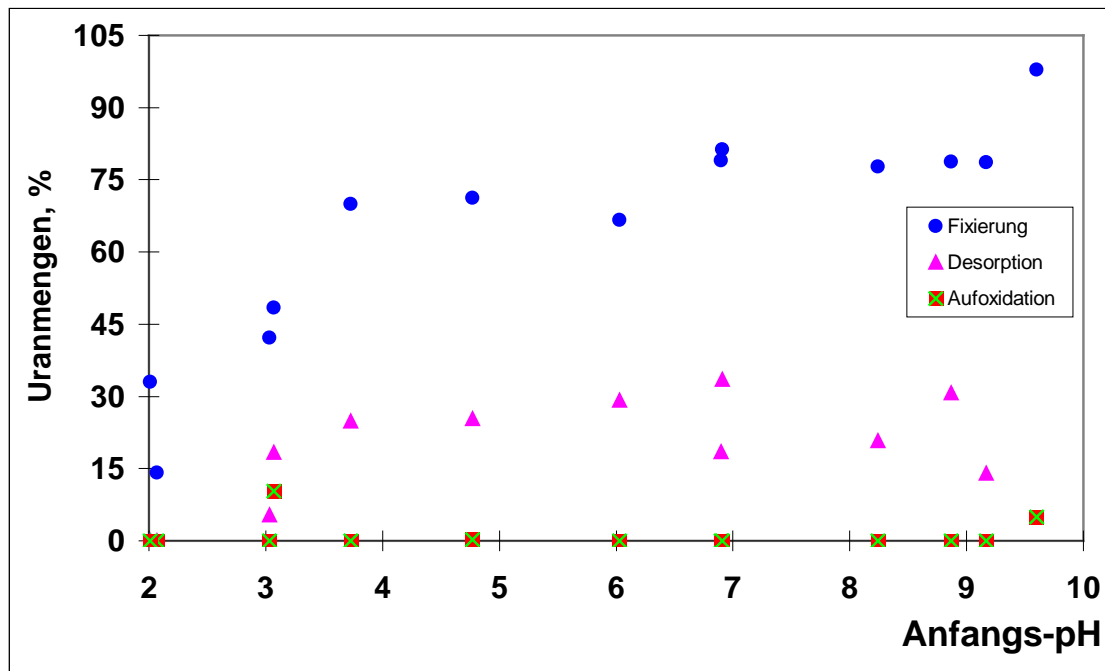


Abb. 40: Uranrückhaltung und -remobilisierung an Sorte 69 in 0,1 M NaClO₄

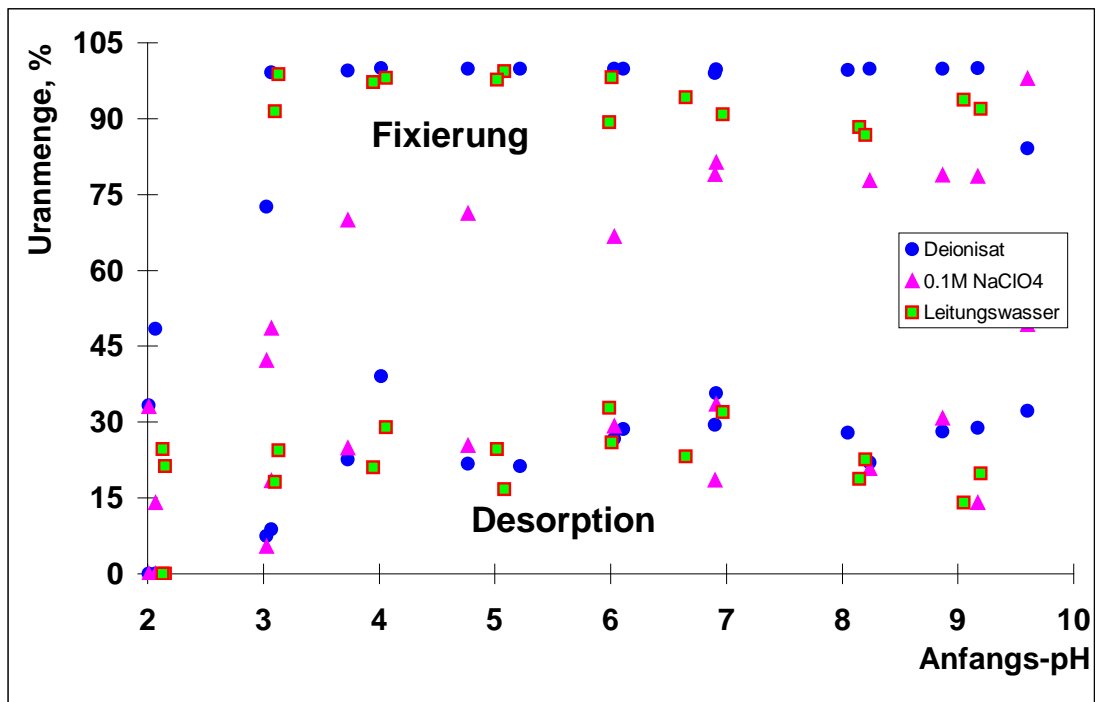


Abb. 41: Vergleich der Uranrückhaltung und -remobilisierung an Sorte 69 in Deionisat, Leitungswasser und 0,1 M NaClO₄ - Fixierung und Desorption

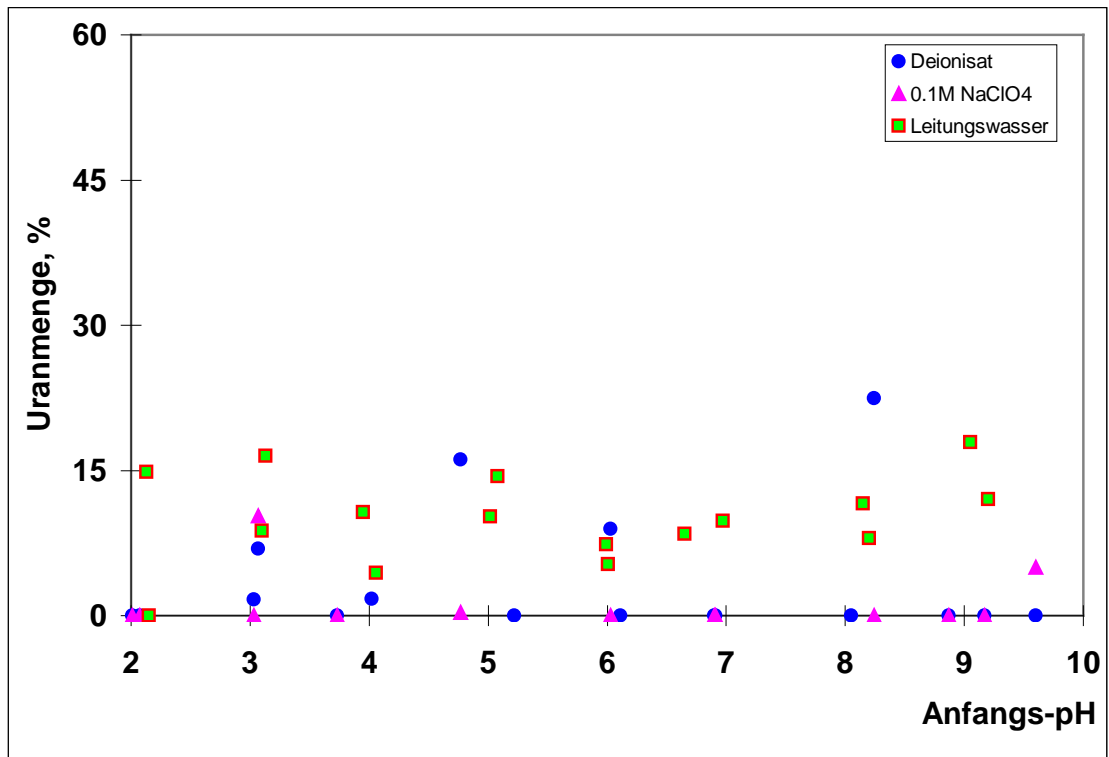


Abb. 42: Vergleich der Uranrückhaltung und -remobilisierung an Sorte 69 in Deionisat, Leitungswasser und 0,1 M NaClO₄ - Aufoxidation

8.4 Ergebnisse der Säulenversuche

Für die Säulenversuche wurden Glassäulen mit einem Innendurchmesser von 24 mm und einer Länge von 400 mm verwendet. Insgesamt stehen 20 Säulen zur Verfügung. Die Säulen werden aus jeweils einem separaten Vorratsbehälter über eine Schlauchpumpe mit der Uranhaltigen Lösung beschickt. Dabei kann jede Säule mit einer individuellen Wassermenge beschickt werden. Die Säulen werden von unten nach oben durchströmt. In einer Durchflussmesszelle können die Parameter pH, eH, elektrische Leitfähigkeit, Temperatur und Sauerstoffgehalt gemessen werden, bevor das Wasser in Probensammelgefässen aufgefangen wird. Alle Versuche werden bei Raumtemperatur (22°C) durchgeführt. Die durch die einzelnen Säulen perkolierten Wassermengen werden erfasst und dokumentiert. Das Versuchsdesign geht davon aus, dass in allen Säulen mindestens 20 mal das Porenvolumen ausgetauscht wird.

Säulenversuche mit Fe⁰

Es hat sich beim Konditionieren mit Deionisat gezeigt, dass mit einer 100% Gusseisenfüllung (Sorte 69) die Durchlässigkeit nahezu unkontrollierbar ist, was sich mit der Uranzugabe nur verschlechtern kann. Bei der Konditionierung der Durchlaufeigenschaften der Eisenmaterialien (Sorte 15 und Sorte 69) zeigte sich auch ein grosser Unterschied in der Fe²⁺-Freisetzung, wobei die Sorte 69 deutlich mehr Fe²⁺ freisetzt. Tabelle 29 gibt diese Ergebnisse wieder.

Tab. 29 : Fe²⁺-Freisetzung und Fließgeschwindigkeit in eisenhaltigen Säulen.

Fe ²⁺ (mg/L)	Dauer (d)							
	2	3	4	5	6	7	9	11
Sorte 15	50	25	10	10	3	3	3	3
Sorte 69	500	100	100	100	100	100	50	50
Q-Sand + S 69*	50	25	25	25	25	25	10	10
v (ml/min)	Dauer (d)							
	5	6	7	8	9	10	11	12
Sorte 15	0,134	0,144	0,133	0,139	0,140	0,135	0,137	0,157
Sorte 69	0,097	0,115	0,117	0,101	0,094	0,113	0,140	0,157
Q-Sand + S 69*	0,137	0,135	0,147	0,137	0,128	0,139	0,136	0,127

* Die Säule enthält 50% Eisen (Sorte 69) und 50% Quarzsand.

Die Fe²⁺-Freisetzung deutet auf eine grössere Reaktivität der Sorte 69 hin verbunden mit einer schlechten Durchlässigkeit bei 100% Eisen in den Säulen. Deshalb wurden folgende Säulenbeschickungen mit Sorte 69 getestet:

1. 100% Eisen
2. 50% Eisen
3. 25% Eisen
4. 10% Eisen
5. 0% Eisen.

Seesand wurde wegen seiner kleinen und homogenen Korngrösse als Füllmaterial verwendet und als Blindprobe in der Beschickung 5 verwendet. Am Ende des Säulenkonditionieren (vor Zugabe der Uranlösung) und während der Versuche wurde das freigesetzte Eisen(II) quantitativ durch volumetrische Titration erfasst. Die Sorte 69 ist aufgrund seiner schnellen Reaktivität für Laborversuche besser geeignet, wird sich aber in einer reaktiven Wand auch schneller verbrauchen. Auf Basis der experimentellen Ergebnisse wird eine Mischung (50% Sand + 25% Sorte 15 + 25% Sorte 69) von beiden verwendet.

Die Abbildungen 42 und 43 zeigen die Ergebnisse der Konditionierungsversuche mit verschiedenen Materialien. Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass nach ca. 10 Tagen mit in etwa konstanten Verhältnissen in bezug auf die Durchströmung gerechnet werden kann. Mit allen Säulen sind nach der Konditionierung folgende Experimente bzw. Varianten geplant bzw. bereits in der Durchführung:

- a) zwei verschiedene pH (4 und 7)
- b) zwei verschiedene Ionenstärken (0,1 und 0,01 M NaClO₄) und Leitungswasser;
- c) zwei verschiedene Ausgangskonzentration (1 und 10 mg/l Uran) mit Rücksicht auf dem Ausgangs-pH-Wert (Löslichkeit);
- d) oxische (Luft, O₂) und anoxische Randbedingungen (CO₂ und N₂); aufgrund der schlechten Reproduzierbarkeit solcher Versuche werden diese Experimente mindestens einmal wiederholt.
- e) verschiedene Nährstoffzugabe (C, P, N), um den Effekt auf Mikroorganismen zu studieren
- f) zwei verschiedene Fliessgeschwindigkeiten: 50 cm/Tag (0,16 ml/min) und eine langsamere mit ca. 5cm/Tag. Dies ist die typische Abstandsgeschwindigkeit nach Schlicker u. a. (1998), während Nordamerikaner mit deutlich langsameren Geschwindigkeiten arbeiten (z. B. *Blowes* u.a., 1997: 10 m/a = 2,74 cm/Tag).

Mit Hilfe spezieller Untersuchungen soll der Einfluss von Sauerstoff und Carbonat auf die Uranreduktion an metallischem Eisen ermittelt werden, dazu gehören u.a. Untersuchungen zum Verhalten sekundärer Mineralphasen (z.B. Calciumuranat). Reaktive Wände sind für 25 bis 30 Jahre Betrieb ohne Wartung gedacht. Experten sind sich darüber nicht einig, ob dies realistisch ist. Diese Versuchsreihen sind daher so angelegt, diesbezüglich einen Beitrag zu leisten.

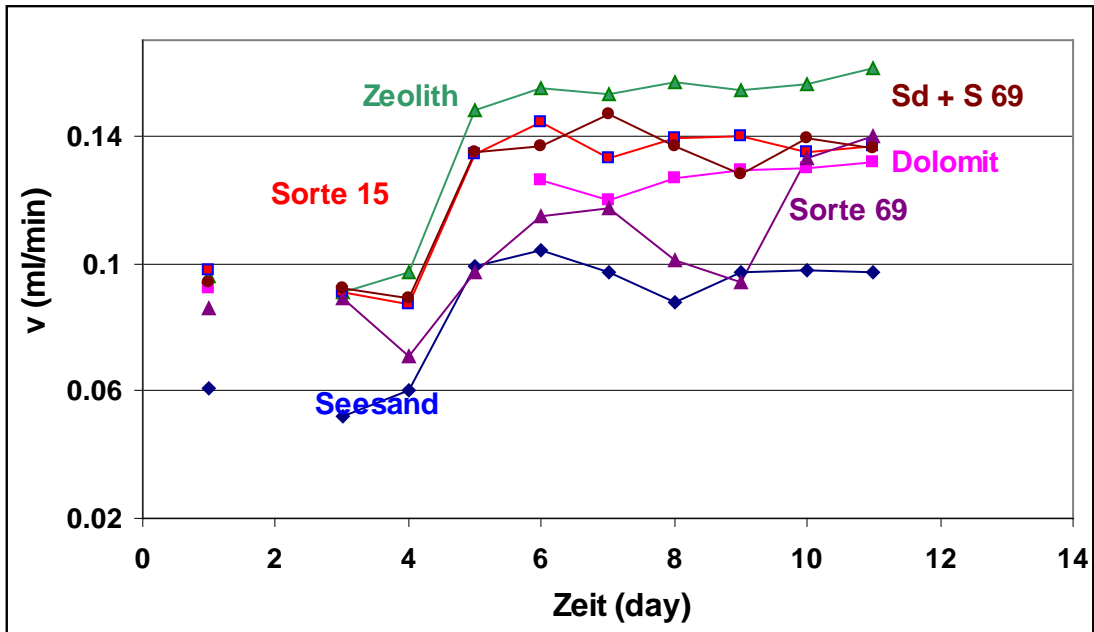


Abb. 42: Änderung der Fließgeschwindigkeit mit der Zeit beim Säulenkonditionieren

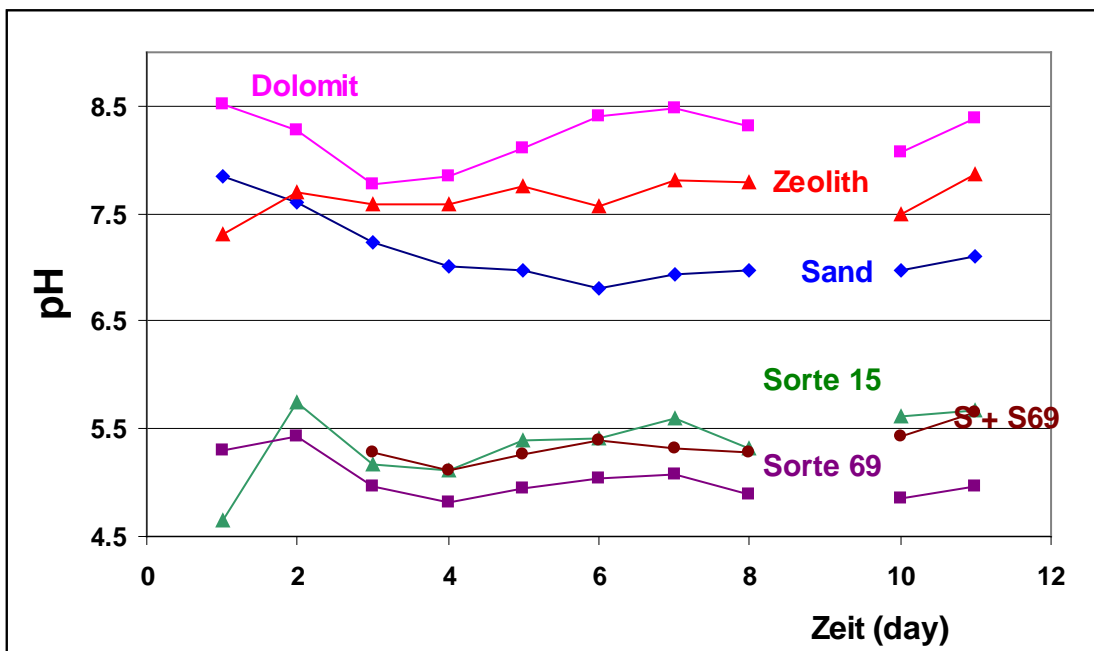


Abb. 43: Änderung des pH-Wertes mit der Zeit beim Säulenkonditionieren.

Tab. 29: Säulenbeschickung und experimentelle Bedingungen

Säule	Füllmaterial		Zulauf			Licht	Laufzeit
	Sand	Eisen	Lösung	pH	[U] ₀	-	(Tage)
Säule 1	Seesand	Sorte 69 (10%)	Leitungswasser	4,0	20 mg/l	+	90
Säule 2	Quarzsand	Sorte 69 (50%)	Leitungswasser	6,6	0,5 mg/l	+	144
Säule 3	Seesand	Sorte 69 (10%)	Leitungswasser	6,6	0,5 mg/l	-	144
Säule 4	Seesand	Sorte 15 (10%)	Leitungswasser	4,0	20 mg/l	-	90
Säule 5	Seesand	AFO (50%)	Leitungswasser	6,6	20 mg/l	-	90
Säule 6	Seesand	Sorte 69 (10%)	Leitungswasser	6,6	20 mg/l	-	90
Säule 7	Seesand	Sorte 15 (10%)	0,1M NaClO ₄	4,0	20 mg/l	-	90
Säule 8	Seesand	Sorte 69 (10%)	0,1M NaClO ₄	4,0	20 mg/l	-	90
Säule 9	Seesand	Sorte 69 (10%)	Leitungswasser	2,0	20 mg/l	-	39
Säule 10	50 % Dolomit + 50% [SS + 20% (S69)]		Leitungswasser	2,0	20 mg/l	-	39

Anmerkung

Bei diesen Versuchen wurden keine Massnahmen zur Beseitigung der Korrosionsprodukte in den Schläuchen im Abstrom der Säulen ergriffen. Selbst wenn diese auch charakteristisch für Säuleninhalte sind, werden sie künftig beseitigt, damit nur Einflüsse der in den Säulen stattfindenden Prozesse gemessen werden. Die Schläuche haben gegenüber den Säulen nur einen Innendurchmesser von 0,54 mm. In den Säulen gab es ab und zu Verstopfungen durch Partikel. In künftigen Experimenten sind regelmässige Kontrollen vorgesehen (z.B. zweimal monatlich).

Bei den letztgenannten Versuchen wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Es bestehen Differenzen zwischen den Ergebnissen der Sorte 15 und Sorte 69 (Säulen 1 und 4; Säulen 7 und 8). Die Fliessgeschwindigkeit sinkt bei der Sorte 15 schnell. Bei der Sorte 69 bleibt sie über die Versuchsdauer konstant und scheint am Ende zu steigen. Drei Hypothesen können für diese Differenzen herangezogen werden:

- die abgeschiedenen Partikel sind bei Sorte 15 grösser und verstopfen die Poren,
 - trotz der Korrosion bleibt die Gitterstruktur der Sorte 15 erhalten und abgeschiedene Partikel verstopfen die Poren unabhängig von ihrer Grösse,
 - die Sorte 15 ist edler als Sorte 69 und ihre Oberfläche ist glatt, während die der Sorte 69 rauh ist. Es ist davon auszugehen, dass wenn sich ein Teilchen in einem glatten Porenraum setzt, dieser schneller verstopft wird als ein rauher. Im Gegensatz dazu findet das Wasser ungehindert seinen Weg zwischen den rauhen Flächen und den abgeschiedenen Teilchen.
- Da diese Versuche bei pH 4 stattgefunden haben, sollte die Gasbildung (Wasserstoff) keine Rolle spielen.

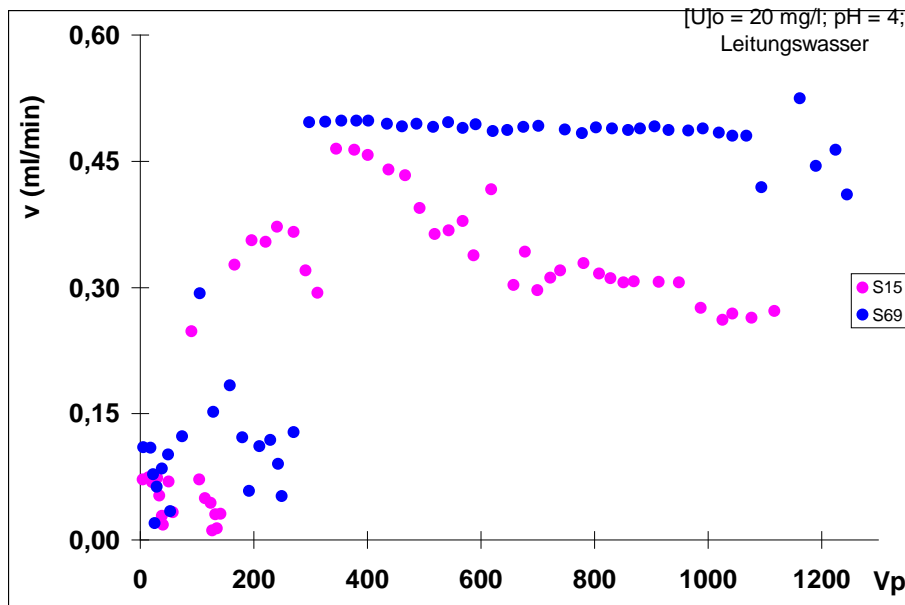


Abb. 44: Verhalten der Fließgeschwindigkeit bei pH 4 in Abhängigkeit von der Zeit (Leitungswasser)

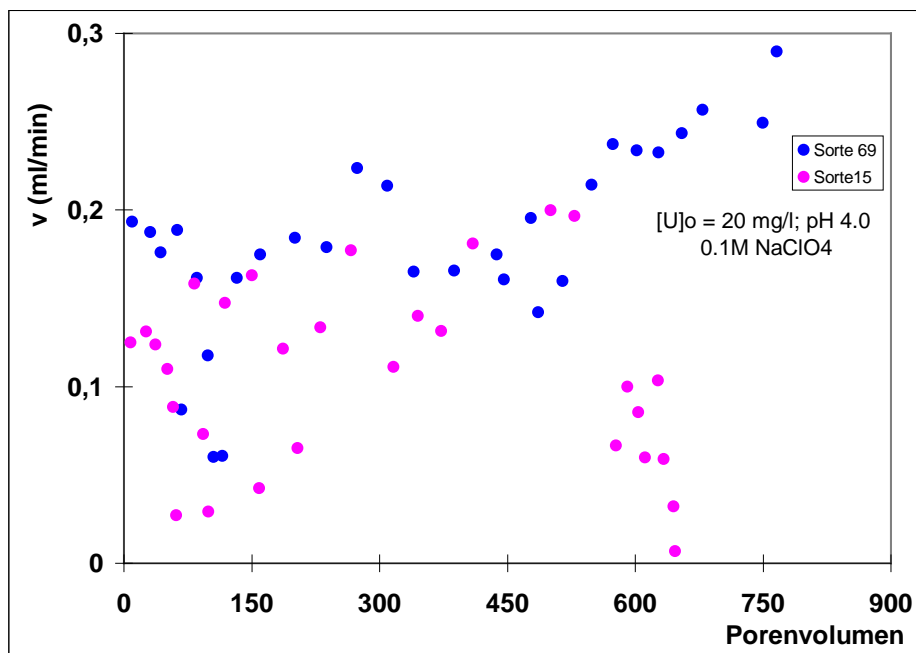


Abb. 45: Verhalten der Fließgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit in 0,1 M NaClO₄

Einfluss des pH-Wertes (Säulen 1, 6, 8, 9 und 10)

Bei pH 2,0 (Säule 9) und pH > 7 wurden im Carbonatmilieu (Säule 10) die Säulen schnell verstopft. Nach 40 Tagen (ca. 150 Porenvolumen für pH 2 und 310 Porenvolumen für den Versuch mit Dolomit) sank die Fließgeschwindigkeit auf Null. Bei pH 4,0 und 6,6 verliefen die Versuchen in ähnlicher Weise. Die oben genannten Änderungen der experimentellen Bedingungen haben die Aussagekraft der vorliegenden Ergebnisse beeinflusst.

Einfluss der Kolmation (Säulen 2 und 3)

Ein möglicher Hauptgrund der Verringerung der Grundwasserdurchlässigkeit in Reaktionswänden stellt die Tatsache dar, dass Korrosionsprodukte die Eisenpartikel untereinander binden (Kolmation). Um den Einfluss zu untersuchen, wurden zwei Säulen mit Spänen der Sorte 69 und zwei Sandsorten befüllt. Säule 2 enthielt ca. 80 g Eisenspäne (50 %) während Säule 3 34 g Eisenspäne (10 %) enthielt. Der Rest wurde mit Seesand aufgefüllt. Damit enthielt Säule 2 etwa 2,4 mal mehr Eisen als Säule 3. Nach fünf Monaten flossen durch Säule 2 nur 530 Porenvolumina, während 1530 Porenvolumina durch Säule 3 flossen. Die Fließgeschwindigkeit sank auf praktisch Null in Säule 2 und blieb nahezu konstant in Säule 3.

Zusammenhang zwischen Durchfluss und Ionenstärke (Säulen 1 und 8; Säule 4 und 7)

Alle untersuchten Parameter liessen sich bei 0,1 M NaClO_4 besser kontrollieren. Es zeigte sich, dass bei den Versuchen mit Leitungswasser am Anfang sehr niedrige Durchflussraten zu verzeichnen waren, die sich dann nach 200 ausgetauschten Porenvolumina erhöhten. Diese erhöhten Durchflussraten gab es bei den Versuchen mit 0,1 molarer NaClO_4 nicht. Möglicherweise handelt es sich bei dem Effekt der erhöhten Durchflussraten um Lösungserscheinungen, die zu einer erhöhten Porenwegsamkeit im Laufe des Versuches führten. Dies trat bei den Versuchen mit einer 0,1 molaren NaClO_4 Lösung nicht auf, weil das Wasser mit der höheren Ionenstärke offensichtlich keine deutliche Lösungstendenz aufweist.

Vergleich zwischen AFO und $\text{Fe}^{(0)}$ als Sorte 69 (Säulen 5 und 6)

Säule 5 enthielt 5 mal mehr aktive Materialien als Säule 6. Nach 570 Porenvolumina erfolgt der Durchbruch in der Säule 5. In der Säule 6 erfolgt selbst nach mehr als 1200 Porenvolumina kein Durchbruch. Nach 570 Porenvolumen ist die Kapazität des AFO erschöpft. Ein Zeitreihenvergleich zeigt, dass die Fixierung (Adsorption) an AFO schnell stattfindet, während die Fixierung durch Fe^0 langsam stattfindet (Abbildung 46).

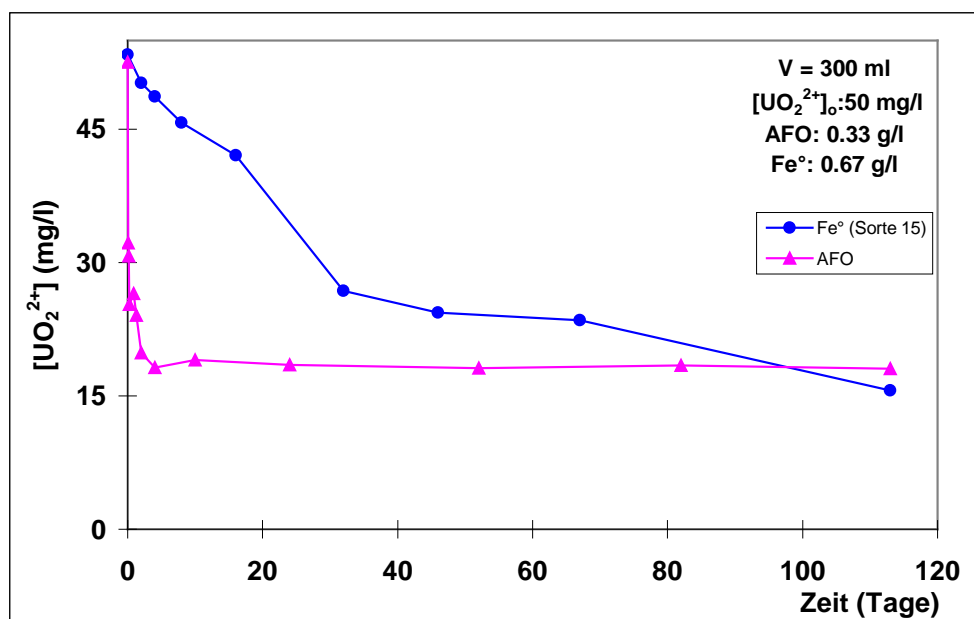


Abb. 46: Kinetik der Uranrückhaltung an Fe^0 und AFO

Durchbruch

Ein Durchbruch wurde nur für Säule 5 (AFO) beobachtet. Abbildung 47 zeigt auch einen Durchbruch für Säule 10.

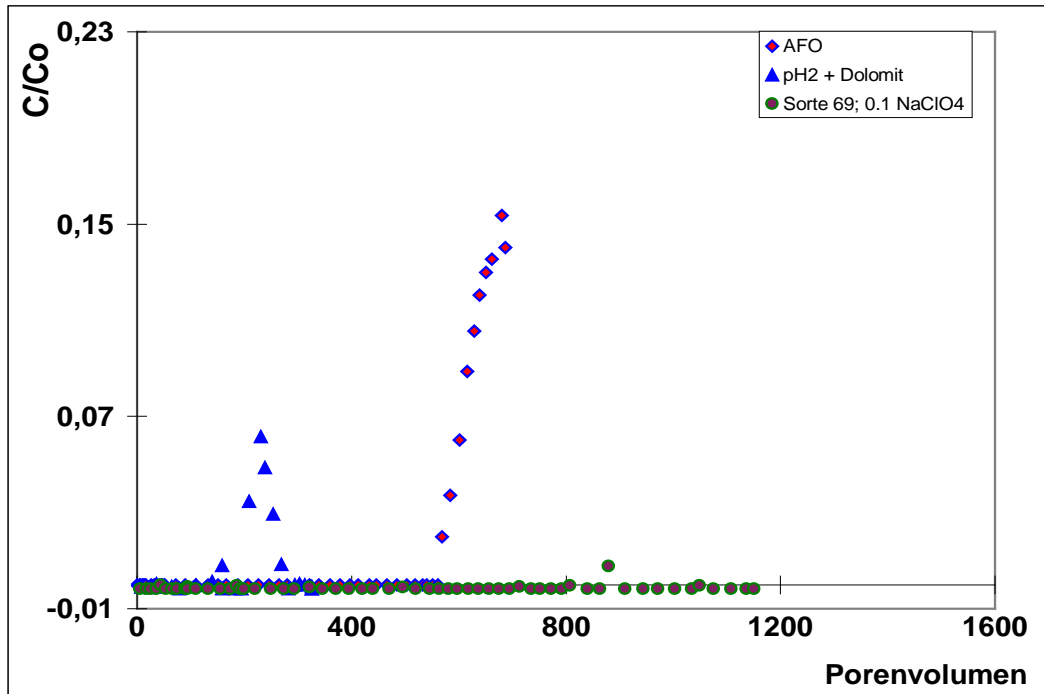


Abb. 47: Durchbruchskurven von Uran bei AFO, Dolomit und Sorte 69

8.5 Ergebnisse zu elektrochemischer Immobilisierung: Eisen und Sorbenten

Die vorliegenden Ergebnisse belegen die Annahme, dass sorbierte Uranspezies weiter reduziert werden. Abbildung 48 zeigt die Ergebnisse paralleler Versuche mit Eisenspänen der Sorte 69 und (S69 + AFO). Daraus kann entnommen werden, dass in beiden Fällen nach ca. 15 Tagen das Uran nahezu vollständig aus der Lösung fixiert ist.

Die desorbierbare Menge nimmt mit der Zeit ab und es zeigt sich, dass das an Korrosionsprodukte sorbierte Uran mit der Zeit reduziert und als U(IV) -Mineralphase festgelegt wird. Im Versuch mit (S69 + AFO) gilt diese Beobachtung erst nach 30 Tagen. Dies ist damit zu erklären, dass hier der Diffusionsvorgang ($\text{UO}_2^{2+}_{(\text{ads})} \Rightarrow \text{Fe}^{(0)}_{\text{Oberfläche}}$) langsamer verläuft.

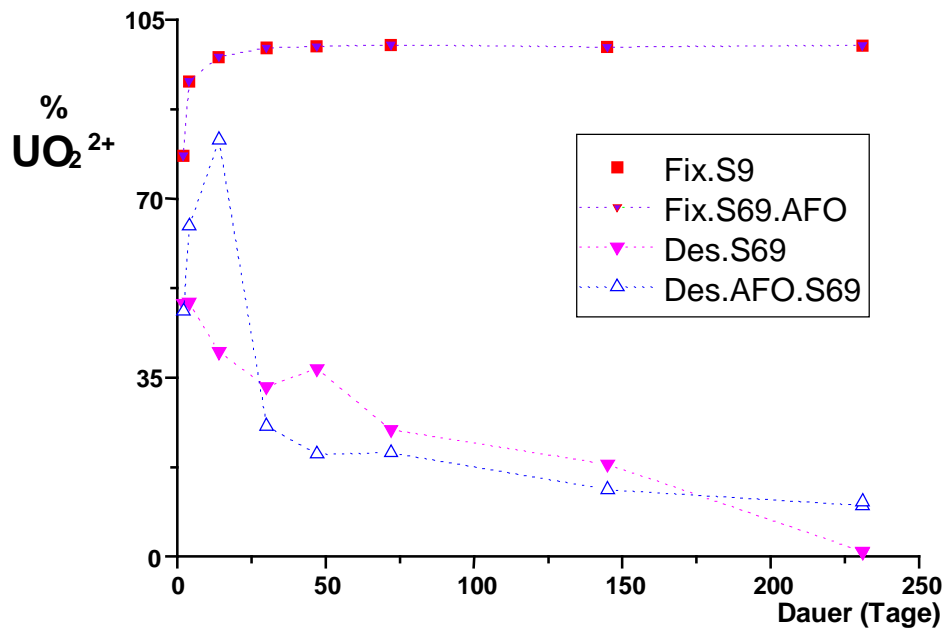


Abb. 48: Fixierung und Remobilisierungsversuche mit S69 und (S69 + AFO)

Nach ca. 8 Monaten (231 Tage) ist das Uran im Versuch mit S69 allein nahezu vollständig reduziert (ca. 1% Desorption) während im Versuch mit (S69 + AFO) noch ca. 10 % desorbierbar sind (Abbildung 48). Es ist zu bemerken, dass die desorbierbare Menge im 5. Versuchsmonat (145 Tage) schon bei 13 % lag und dann sehr langsam abgesunken ist.

Da der Eisenschlamm mit S69 eine nahezu kompakte Masse im Laufe des Versuchs gebildet hat (Zementation), ist es möglich, dass die Diffusion dadurch erschwert worden ist, was auch für die Durchlässigkeit in der Zone ungünstig ist. Um diese Annahme zu überprüfen, wurde das gleiche Experiment mit Manganknollen als Adsorber (teilweise mit Seesand gemischt) wiederholt. Andere Versuche liefen mit S69 mit und ohne Dolomit, um den Einfluss der U-CO_3^{2-} -Komplexe auf den Reduktionsvorgang einzuschätzen.

8.6 Ergebnisse zu chemischer Immobilisierung: Präzipitation (PO_4^{3-})

PO_4^{3-} -haltige Materialien zeigen ein Fixierungsmaximum bei pH 3 bis 4, während die Fixierung an Pyrit mit dem pH-Wert zunimmt (Abbildung 49). Remobilisierungsexperimente mit diesen Substanzen lassen sich derzeit (mit den vorhandenen Ergebnissen) schlecht interpretieren. Versuche bei pH 2 werden wiederholt, und für diese Materialien werden bessere Remobilisierungsbedingungen ausgedacht.

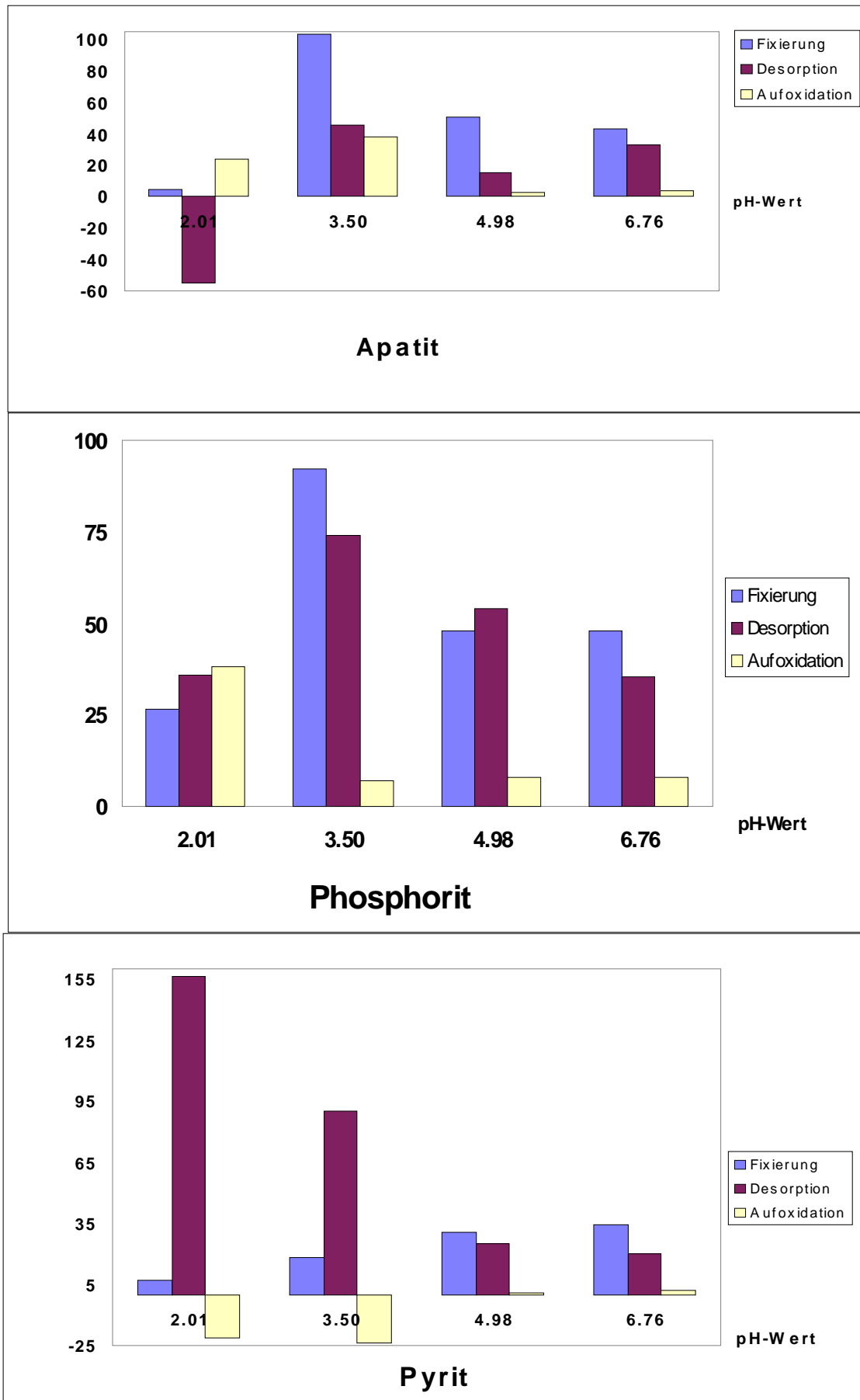


Abbildung 3: Fixierung- und Remobilisierungsexperimente mit Apatit, Phosphorit und Pyrit

Für Eisenmaterialien waren die Desorptionsbedingungen (mit $0,1\text{M CO}_3^{2-}$) dadurch gerechtfertigt, dass der pH-Wert auf ein Niveau > 9 angehoben werden sollte. Bei der Aufoxidation mit H_2O_2 wird die Eisenoberfläche ab einer gewissen O_2 -Konzentration passiviert. Bei PO_4^{3-} -haltigen Substanzen und Pyrit treten andere Vorgänge auf. Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie wurden die Hauptkomponente von diesen Gesteinproben ermittelt; eine quantitative Charakterisierung der aktiven Bestandteile wird durch RFA-Analyse durchgeführt.

8.7 Ergebnisse zu mikrobiologischer Immobilisierung: bakterielle Sulfatreduktion

Es wurden Experimente durchgeführt, um Hinweise über Biopräzipitation (mikrobielle Fällung) des Urans zu gewinnen. Der Grundgedanke ist das Initiieren der mikrobiellen Reduktion des Sulfats, damit (durch die dabei entstandenen reduktiven Bedingungen) eine Uranimmobilisierung in Form von Ausfällung von Uraninit, $\text{UO}_{2(s)}$ hervorgerufen wird. Dazu sind geeignete Substrate (Acetat, Laktate, Molasse, Methanol, Ethanol) und Nährstoffe (P, N) notwendig. Folgende Bedingungen sind für eine optimale Biopräzipitation notwendig:

- ⇒ Vorhandensein von Sulfationen;
- ⇒ Vorhandensein von SRBs (sulfate reducing bacteria);
- ⇒ Vorhandensein von Nährstoffen (N, P und C) und geeigneten Elektronendonatoren (Acetat, Ethanol...), wobei bestimmte Substanzen beide Rolle gleichzeitig spielen können. Das Milieu muss sauerstofffrei sein und ein niedriges Redoxpotential besitzen.

Der Einsatz der Biopräzipitation in der in-situ Grundwassersanierung erfordert Nährstoffquellen, die lange Zeit abgebaut werden können. Dazu eignen sich z.B. Agrarabprodukte wie Treber. Zahlreiche Arbeiten haben bewiesen, dass eine indirekte Uranreduktion durch biotische Sulfatreduktion möglich ist. Es handelte sich jedoch um reine Züchtungsexperimente. Jüngste Arbeiten mit Grundwässern und Sedimenten aus verschiedenen Standorten (teilweise ohne Uranvorgeschichte) weisen darauf hin, dass SRBs (sulfate reducing bacteria) weiter verbreitet sind als bisher angenommen, und vor allem dass diese Reduktion auch unter oxidischen Bedingungen stattfinden kann.

Insbesondere *Abdellouas* u. a. (1999) haben mit Grundwässern aus Lebensmittelindustrie- und landwirtschaftlichen Standorten gearbeitet und kommen zu der Schlussfolgerung, dass allgegenwärtige „einheimische“ (indigenous) Bakterien in Anwesenheit von Sulfationen und Nährstoffen eine indirekte Uranreduktion bewirken können. Ausgehend von diesen Erkenntnissen geht es hier darum zu untersuchen, ob Treber als Bakterien- und Nährstoffquelle dienen kann. Während ihres Abbaus werden Treber anoxische Bedingungen schaffen. Die Eisenkorrosion durch Wasser und Uran tragen zur Schaffung anoxischer und reduzierender Milieubedingungen bei. Erste Versuche mit Treber und SO_4^{2-} zeigten keine biologische Prozesse.

8.8 Fazit der Laborversuche

Die vorliegenden Ergebnisse wurden überwiegend in Reagenzgläsern gewonnen. Ziel war es, wenig Abfall zu produzieren und den Chemikalienverbrauch zu minimieren. Für die einzelnen Materialengruppen lässt sich folgendes festhalten. Organische Sorbentien fixieren das mobile Uran bis zu 100 %, allerdings ist im Desorptionsversuch materialspezifisch auch mit einer Wiederfindungsrate für Uran von bis zu 100 % zu rechnen. Die anorganischen Sorbentien Flugasche und Braunkohlenfilterasche wurde wegen ihrer Neigung zur Verminderung der Durchlässigkeit in der Reaktionszone und der Möglichkeit einer zu grossen pH-Anhebung aus den weiteren Versuchen herausgenommen. Eisenschlamm ergibt prinzipiell gute Fixierungsergebnisse, ist aber aufgrund seiner mechanischen Eigenschaften nicht gut für den Untergrundeinsatz geeignet. Aus diesem Grund wurden auch Manganknollen getestet. Aufgrund ihrer guten mechanischen Stabilität und der Eignung zur Uranfixierung könnten sie als Adsorber in Kombination mit Fe^0 zur in-situ-Grundwassersanierung eingesetzt werden. Für Manganknollen besteht die Problematik allerdings in der Verfügbarkeit und im Preis.

Die Nutzung von reaktiven Materialien zur Uranimmobilisierung brachte vielversprechende Ergebnisse. Eisenmaterialien fixieren mehr als 96% der Ausgangs-Uranmenge, im Desorptionsversuch werden ca. 40 % des fixierten Urans wiedergewonnen. Die Reduktion des sorbierten Uran setzt sich aber langsam fort. Insgesamt konnte gezeigt werden, dass eine Immobilisierung von U(VI)-Spezies an Fe^0 mit hoher Wirksamkeit möglich ist. Dabei muss allerdings eine deutliche Verschlechterung der hydraulischen Leitfähigkeit in Kauf genommen werden, was bei einer grosstechnischen Umsetzung des Verfahrens zu berücksichtigen ist. Es gibt Hinweise darauf, dass die Partikelgrösse der gebildeten Korrosionsprodukte mindestens 2 mal (bis 7 mal) grösser ist, als die der ursprünglichen Eisenteilchen.

Der Wirkungsgrad der getesteten Zeolithe war nicht zufriedenstellend. Die Ergebnisse für PO_4 -haltige Gesteine (Apatit, Phosphorit) waren günstig, allerdings wird es notwendig sein, nach realitätsnahen Arbeitsbedingungen zu suchen, denn es handelt sich hier nicht um eine pH-abhängige Desorption, sondern um eine Konkurrenz zwischen PO_4^{3-} und CO_3^{2-} um die Uranylion-Komplexierung. Die kontinuierlichen Verwitterung von Dolomit führt zur langsamen pH-Anhebung und zu einer Pufferung in den neutralen pH-Bereich. Angesichts der starken Komplexbildung von Uran mit Karbonationen ist deren Einfluss auf die Reduktion noch zu untersuchen. Pyrit bewirkt bei Anwesenheit von Mikroorganismen den Verbrauch von freiem Sauerstoff und schafft somit reduzierende Verhältnisse; eine Grundvoraussetzung für die Reduktion von U(VI) zu U(IV) und einer anschliessenden Ausfällung. Die relativ schlechten Ergebnisse in den Batchversuchen zeigen aber, dass die Pyritoxidation zu langsam abläuft um im praktischen Versuch entsprechend wirksam zu sein.

Nach Auswertung der Laborversuche wurden die Feldversuche mit folgenden Materialien konzipiert: nullwertiges Eisen in Form von Stahl- und Gussspänen, Torf bzw. Torfkugeln und Eisenschlamm (AFO - Wasserwerksschlamm) gemischt mit Sand.

9. Durchführung der Feldversuche

Die Feldversuche wurden in Form von Reaktorsäulentests (Leervolumen: 3,9 l) unter Nutzung von Flutungswässern an den Standorten in Niederschlag und Johanneergeorgenstadt durchgeführt. Beim Übergang vom oxischen zum anoxischen System sind, wie den pH-Eh-Diagrammen für die Versuchsflächen zu entnehmen ist, signifikant unterschiedliche Gruppen der Spurenmetalle zu unterscheiden. Dieselben Prozesse, die in den Säulenversuchen als Umbau von Bindungsformen in der Festphase kontrolliert über den Zeitraum von Wochen und Monaten ablaufen, erlangen im Testfeld erst in längeren Zeiträumen Bedeutung. Dennoch ist zum Verständnis auch eines grossskaligen Systems vorher die Erfassung der entsprechenden geochemischen Grundlagen im kleinskaligen Laborversuch notwendig. Bedeutsam für die Konzentrationen in der aquatischen Phase sind nicht nur die sich jetzt einstellenden Gleichgewichte, sondern ganz besonders auch zu früheren Zeiten abgelaufenen Prozesse mit den dabei erzeugten Bindungsformen und Vorräten in der Festphase.

9.1 Beschreibung der Untersuchungsgebiete

9.1.1 Stolln 216 in Niederschlag

Das Untersuchungsgebiet befindet sich unmittelbar an der Grenze zur tschechischen Republik an der B 95 zwischen Bärenstein und Hammerunterwiesenthal.

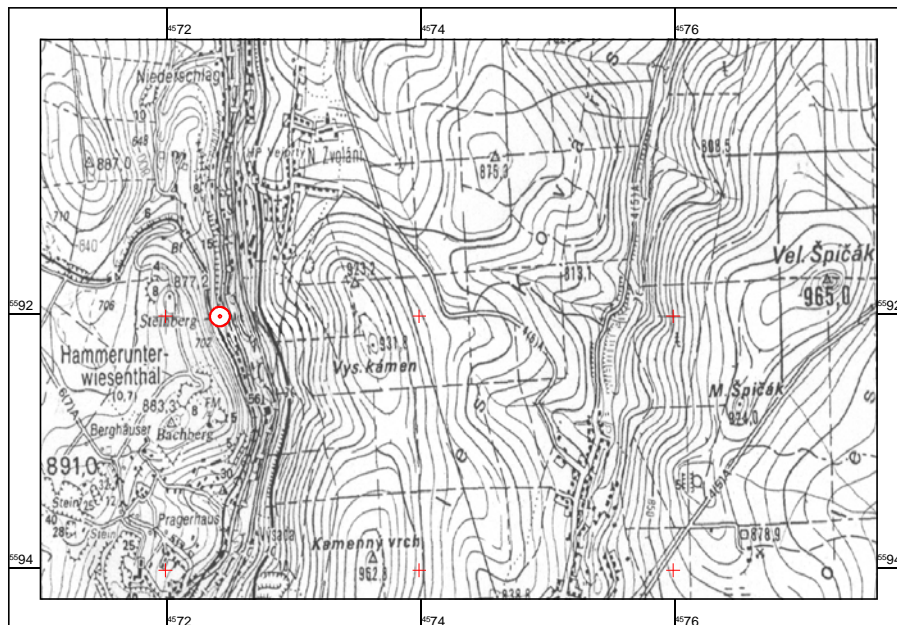


Abb. 50: Lage des Untersuchungsgebietes Niederschlag

Das Gelände gehört zur Gemarkung Hammerunterwiesenthal und befindet sich unmittelbar an der Grenze zur tschechischen Republik. Der Kunststoffverarbeitungsbetrieb Franz Grund im Ortsteil Niederschlag nutzt das Stollenwasser als Brauchwasser (Abb. 50). Als das Wasser noch nicht genutzt wurde, war der Pöhlbach der nächstgelegene Vorfluter für den Stolln 216.

Das Untersuchungsgebiet ist aus Metamorphiten (Gneis) aufgebaut, die im Variszikum bei der Faltung des Erzgebirges entstanden. Im Tertiär kam es im Raum Niederschlag/Hammerunterwiesenthal bei der jungalpidischen Faltung im Rahmen der Heraushebung des Erzgebirges zum Empordringen von Phonolithen. Die Erzmineralisation im Raum Niederschlag ist dem hydrothermalen Stadium zuzuordnen. Es finden sich Schwespat, Flussspat, Bleiglanz, Kupferkies, Zinkblende und oxydische Kupferminerale. Der älteste Erzbergbau im Gebiet um Niederschlag ging im 18. Jahrhundert um. Dabei wurde vornehmlich Silber abgebaut. Nach dem 2. Weltkrieg erfolgte der Abbau auf Uran.

9.1.2 Glückauf-Stollen in Johanngeorgenstadt

Geographisch liegen die Stadt Johanngeorgenstadt und der Kern des Bergreviers am westlichen Talhang des Schwarzwassers, welches am Südwesthang des Fichtelberges entspringt und teilweise durch die tschechische Republik fließt, bevor es Johanngeorgenstadt erreicht.

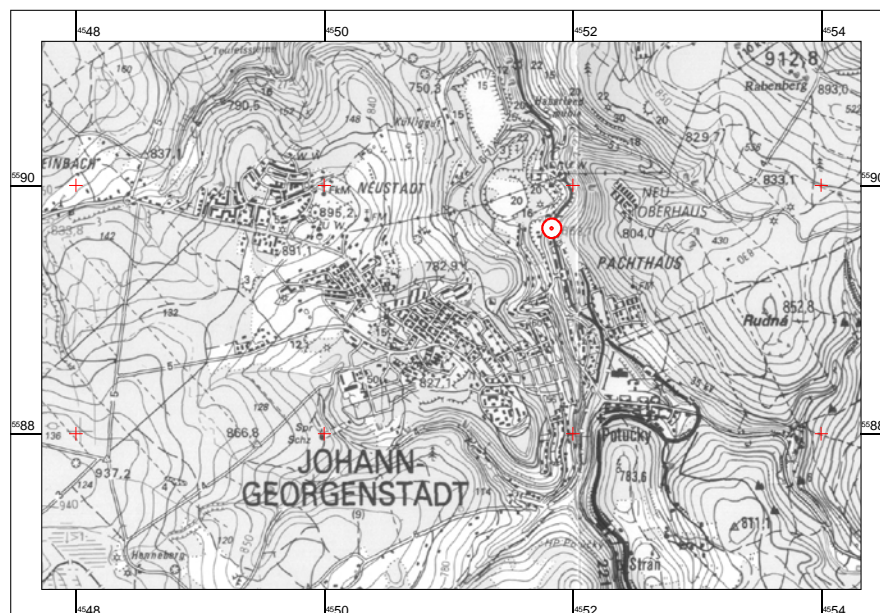


Abb. 51: Lage des Untersuchungsgebietes Johanngeorgenstadt

Der Glückauf-Stolln in Johanngeorgenstadt bildet die Entwässerung des Johanngeorgenstädter Erzfeldes. Abbildung 51 zeigt einen Übersichtslageplan des Untersuchungsgebietes Johanngeorgenstadt. Obwohl die Bezeichnung „Glückauf-Stolln“ in weiteren Unterlagen und

bei der historischen Recherche nicht gefunden werden konnte, wird sie doch von verschiedenen Ansprechpartnern verwendet. Bei der Wismut GmbH ist der Stollnwasserauslauf als Querschlag II bekannt.

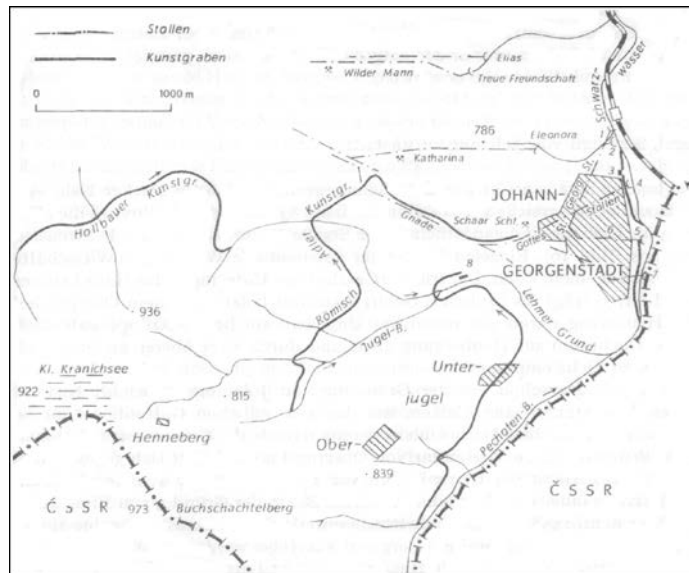


Abb. 52: Die Wasserwirtschaft des alten Johanngeorgenstädter Bergbaues (aus *Sieber*, 1974)

Das Johanngeorgenstädter Ganggebiet befindet sich am Westrand des Karlsbad-Eibenstocker Granitmassivs (vgl. Abb. 52). Es liegt in einem Graben, der an zwei Randstörungen, dem Irrgänger Zug und dem Rehkübler Zug, in das Dach des Granulits eingesenkt wurde. Das Nebengestein der Gänge ist kontaktmetamorpher Phyllit der variszischen Gebirgsbildung, dem konkordante Pyritlagen zwischengeschaltet sind. Soweit diese Lager von Gangspalten durchsetzt sind, war eine spätere Ausbildung von Blei-, Zink-, Wismut- und Kobalterzen möglich.

Der Graben von Johanngeorgenstadt hat im Stadtgebiet eine Breite von 3 bis 4 km und eine Länge von 15 km. Die Mineralisation begann mit dem pegmatitischen Stadium, wo besonders grobkörniges Zinnerz entstand. Das hydrothermale Stadium brachte Zink-, Blei-, Arsen- und Eisenerze zur Abscheidung. Später erfolgten die Mineralisationen der Wismut-, Kobalt-, Nickel-, und Silber-Formation.

Die Lagerstätte Johanngeorgenstadt ist der Hauptteil eines Erzfeldes, zu dem noch die Lagerstätte Seifenbach und die Feldesteile Neuoberhaus, Oberjügel und Potucki (Tschechien) gehören (Schuppan, 1995). In diesem gesamten Gebiet, das im östlichen Kontaktbereich des Eibenstocker Granitmassivs liegt, werden phyllitartige Schiefer mit Quarzit-, Amphibolit- und pyritführenden Lagen von zahlreichen uranföhrhenden Gängen durchsetzt.

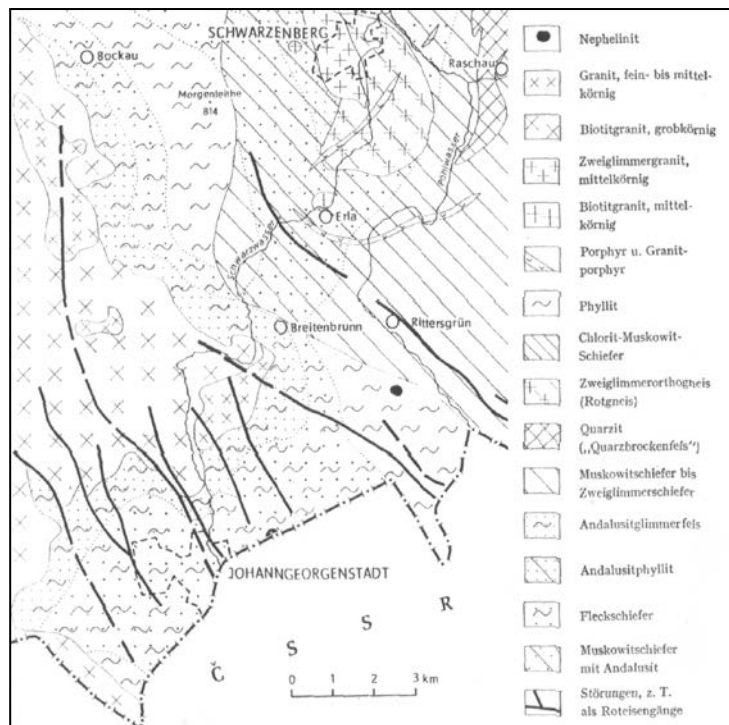


Abb. 53: Geologische Situation im Gebiet Johanngeorgenstadt (aus Sieber, 1974)

Dabei bilden NW-SO verlaufende uranführende Gänge und annähernd O-W gerichtete Gänge mit Uran, Kobalt, Nickel und Wismut ein dichtes, oft gitterartiges Netz. Von 1946 bis 1958 erfolgte hier ein sehr intensiver Abbau von Uranerzen, der bis in ca. 500 m Teufe reichte (Schuppan, 1995).

9.2 Konzeption der Modellflächen

Am Standort Niederschlag (Fa. Kunststoffverarbeitung Heinz Grund) wurden die Reaktorsäulen in Parallelschaltung stehend installiert, wobei sie vom Bergewasser von oben nach unten durchstößt werden (siehe Fotodokumentation zur Versuchsanlage Niederschlag). Das Wasser wird aus dem vom Betrieb nicht genutzten Teil der Bergewassereinspeisung entnommen. Das Wasser entstammt einer Kombination von Absetzbecken, die über eine unterirdische Rohrleitung aus dem Stolln gespeist werden. Diese Absetzbecken befinden sich in unmittelbarer Nähe des oberirdisch zugemauerten Stollnmundlochs etwa 20 m oberhalb der Werkshalle. Die Reaktorsäulen besitzen ein Volumen von 3,9 l (10 cm Durchmesser und 50 cm Länge) und wurden aus Polymethacrylat gefertigt. Im Ein- und Auslauf wird das Füllmaterial mittels durchbohrter Stahlbodenfilter und feinmaschigen Nylonnetzfiltern gehalten. Die Halterung der Filter wurde durch paßfähige PVC-Kopfstücke mit Schauchansatzstutzen realisiert. Die Zuflußmengen konnten durch einen Wasserhahn so reguliert werden, daß eine praxisrelevante Schüttung erreicht wurde (zwischen 50 und 250 ml/min).

Am Standort Johanngeorgenstadt wurden die gleichen Reaktorsäulen eingebaut, hier allerdings in Schräglage mit dem austretenden Flutungswasser. Dazu wurde ein Holzgestell in die das Wasser abführende Betonröhre eingepaßt, in welchem die Reaktorsäulen wiederum arretiert sind. Der Einlauf dieser Säulen ist durch die Filterkombination gesichert. Der Auslauf ist jeweils mit einem Schlauch versehen, über den die Probenahme erfolgt. Der Durchfluß wird durch einen am Auslaufschlauch angebrachten Quetschhahn reguliert (siehe Fotodokumentation zur Modellanlage Johanngeorgenstadt). Die Bezeichnung der Einzelmeßstellen an den Modellanlagen erfolgte standortgebunden und nach der Art des Füllmaterials in den Reaktorsäulen.

9.2.1 Zusammenstellung der für den Feldversuch ausgewählten reaktiven Materialien

Auf der Grundlage der Ergebnisse der durchgeführten Literaturrecherche und in Auswertung der Laborversuche kamen die nachfolgend genannten Einbaumaterialien für die Reaktorsäulen an den beiden Feldstandorten zum Einsatz:

- Fe⁰: gemahlener Eisenschrott der Fa. Metallaufbereitung Zwickau, Filiale Freiberg
- Filtertorf: EHFI-Torf der Fa. Eheim GmbH, kommerziell erhältlich
- Fe-/Mn-Schlamm: entwässerter und getrockneter Wasserwerksschlamm aus dem Wasserwerk Torgau-Ost in Weßnig (Lkr. Torgau)
- Feinsand/Feinkies: kommerziell erhältliche Materialien (alternativ für EHFI-Torf eingesetzt am Standort Johanngeorgenstadt).

Im weiteren verwendete Abkürzungen:

KVNS:	Kunststoffverarbeitung Niederschlag
JGS:	Johanngeorgenstadt
WW:	Wasserwerksschlamm
Fe oder Fe ⁰ :	elementares Eisen (Eisenspäne)
To:	Torf (für aquatischen Einsatz, z. B. Filterzwecke)
SD:	Reaktorsäule mit Feinsand/Feinkies
0 (Null):	unbehandeltes Flutungswasser des jeweiligen Standortes zum Nullvergleich
Beispiele:	KVNS-WW (Probenahmedatum); JGS-0 (Probenahmedatum)

9.2.2 Aufbau und Betrieb der Reaktorsäulen sowie Füllmengen

Der Einbau der Reaktorsäulen am Standort Niederschlag erfolgte am 10.03.1999. Sie wurden bis zum 05.04.2000 betrieben. Auf Grund des alljährlichen Wassermangels in den Absetzbecken (vom Spätsommer bis zur Schneeschmelze) war der Betrieb der Anlage vom 04.08.1999 bis zum 15.02.2000 unterbrochen, konnte erst an diesem Tag wieder aufgenommen werden. Im März/April 2000 war der Glückauf-Stolln auf Grund der hohen Mengen an austretenden

Flutungswässern nicht begehbar, so daß in dieser Zeit keine Probennahme möglich war. Am 25.05.2000 wurden die Reaktorsäulen im Stolln durch eine Versuchsgroßanlage ersetzt. Die Versuchsanlage in Johanngeorgenstadt wurde am 07.04.1999 in Betrieb genommen. Durch massiven Rückstau von Flutungswasser in der Betonröhre mit Beeinflussung des Abwassersystems von Anwohnern erfolgte am 30.06.1999 der Ausbau der Modellanlage aus der Abwasser-/Flutungswasserröhre im Brückenbereich der Straße. Die Anlage wurde am 28.07.1999 direkt im Glückauf-Stolln vor dem Zusammenfluß der Wässer aus dem Glückauf- und Elias-Stolln neu installiert.

Die Mengen der ausgewählten und eingebauten Füllmaterialien betrugen für beide Modellstandorte je Reaktorsäule:

- elem. Eisen (Eisenschrott-Späne): 4,35 kg (entspricht 15% Raumausfüllung der Säule)
- Filtortorf (handelsübliches Produkt: EHFI-Torf): 300 g (15% Raumausfüllung der Säule)
- Quarzsand / getrockneter Fe-/Mn-Oxid-Schlamm^(*): je 1,70 kg innig vermisch (34% Raumausfüllung in Reaktorsäule; ^(*)Wasserwerksschlamm des Wasserwerks Torgau-Ost)
- Feinsand (3,75 kg mit 0,4 bis 1,0 mm Korngröße) und Feinkies (0,4 kg Buntquarz mit 0 bis 5 mm Körnung), verteilt im Ein- und Auslaufbereich der Feinsand-Säule.

Die letztgenannte Kombination kam in Johanngeorgenstadt ab dem 28.07.1999 für die Reaktorsäule, gefüllt mit Filtortorf, zum Einsatz. Die Raumausfüllung der Einsatzmaterialien in den Reaktorsäulen wurde über die mittleren Dichten für Fe⁰ (7,7g/cm³), Torf (0,5 g/cm³) und Quarz/WW-Schlamm (2,6 g/cm³) ermittelt. Porositäts- oder Quellungeffekte blieben dabei unberücksichtigt.

9.3 Hydrogeochemische Charakterisierung der Flutungswässer

9.3.1 Charakterisierung nach PIPER

Die Darstellung der An- und Kationengehalte nach PIPER in mmol[eq]% in Abbildung 54 zeigt, dass im Bereich beider Feldstandorte aufgrund der ähnlichen Geologie der Erzreviere ähnliche Flutungswässer (Nullwasser) vorliegen. Die Flutungswässer können insgesamt als hydrogenkarbonatische Wässer klassifiziert werden, wobei das Flutungswasser Johanngeorgenstadt daneben einen sulfatischem Anteil enthält.

Die Nullwässer in Johanngeorgenstadt und Niederschlag unterscheiden sich durch den Anionen-Anteil; das Nullwasser Johanngeorgenstadt hat einen um 20 mmol[eq]% höheren Sulfatanteil. Auffällig ist das mit 80 mmol[eq]% Erdalkaligehalt gegenüber den anderen Wässern etwas abgesetzte Wasser der Sand-Reaktorsäule. Hier wurden neben Fe²⁺ und Mn²⁺ auch Ca²⁺ und Mg²⁺ aus dem Flutungswasser angereichert.

Dies ist auch das einzige Auslaufwasser, welches sich deutlich aus der Punktwolke der anderen Wässer absetzt. Für die übrigen Wässer kann festgehalten werden, dass beim Durchströmen der reaktiven Materialien keine signifikante Veränderung der hydrochemischen Verhältnisse der Haptionen erfolgt.

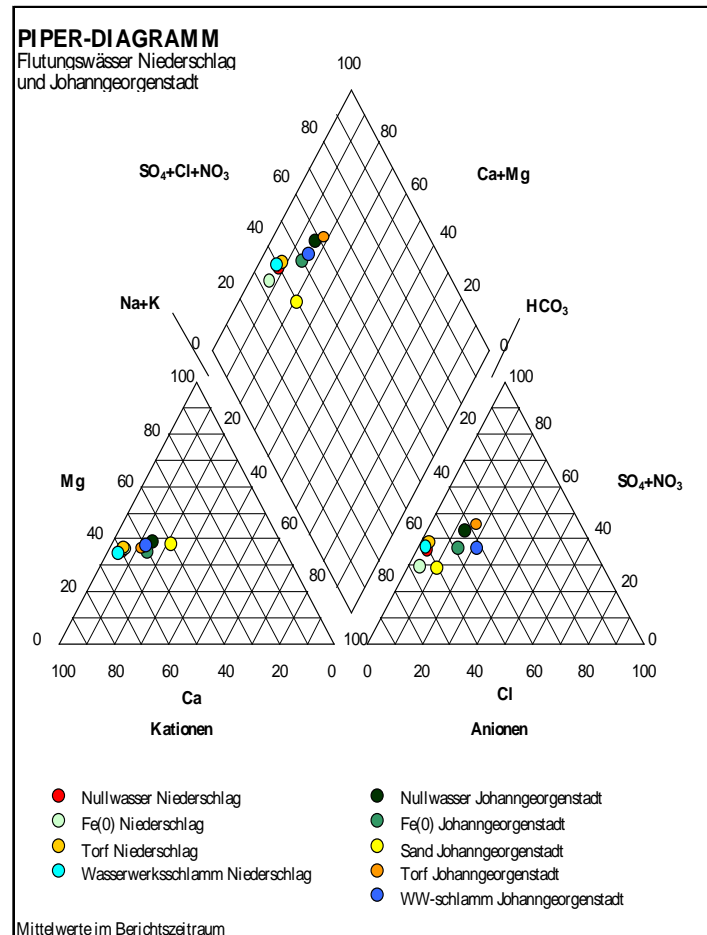


Abb. 54: PIPER-Diagramm der Flutungswässer Johanngeorgenstadt und Niederschlag

9.3.2 Korrelationsdiagramme

Für die Beurteilung möglicher Korrelationen wurden Korrelationsmatrizen der untersuchten Kennwerte berechnet, um eine Eingrenzung möglicher Korrelationen vornehmen zu können. Die Mitfällung von Arsen an Eisenhydroxiden im Glückauf-Stolln Johanngeorgenstadt zeigt sich für alle eingesetzten Reaktivmaterialien deutlich im Korrelationsdiagramm Fe vs. As (Abbildung 55). Ursache ist der relativ hohe Sauerstoffgehalt des Flutungswassers, der zur Ausflockung des Eisens führt.

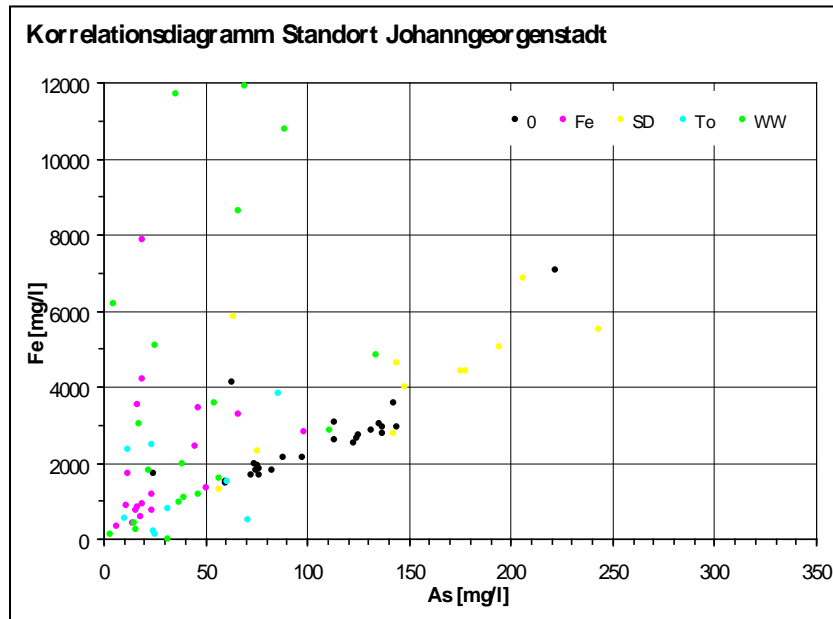


Abb. 55: Korrelationsdiagramm Fe vs. As für den Standort Johanngeorgenstadt

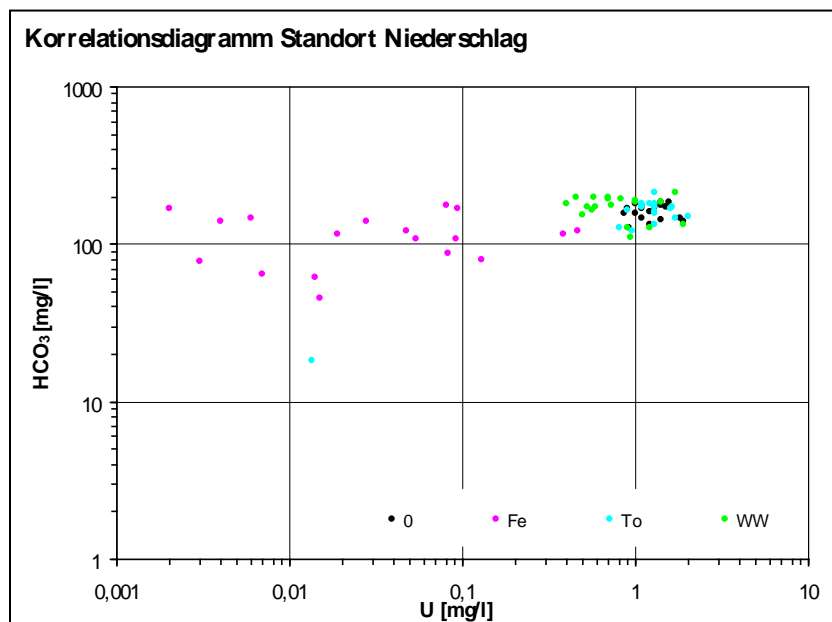


Abb. 56: Korrelationsdiagramm HCO_3 vs. U für den Standort Niederschlag

Interessant ist auch das Korrelationsdiagramm HCO_3 vs. U, das in Abbildung 56 wiedergegeben wird. Hier gruppieren sich die Wässer, in denen die Uranimmobilisierung adsorptiv erfolgt (Wasserwerksschlamm, Torf) um das Nullwasser, während der Zusatz von Eisen die Korrelation zwischen HCO_3 und Uran völlig aufhebt.

9.3.3 Charakterisierung nach Wolkersdorfer (1996)

Wolkersdorfer (1996) hat mit dem log-As-Ca-U-Diagramm eine statistische Auswertemöglichkeit für Flutungswässer vorgelegt, die die Unterscheidung von Flutungs- und Sickerwässern innerhalb eines Flutungswasseraustrittes zulässt. Zum Vergleich stehen bei der grafischen Darstellung in Abbildung 57 verschiedene Flutungswässer aus dem Raum Niederschlema zur Verfügung, deren geologische und lagerstättenkundliche Bedingungen ähnlich sind.

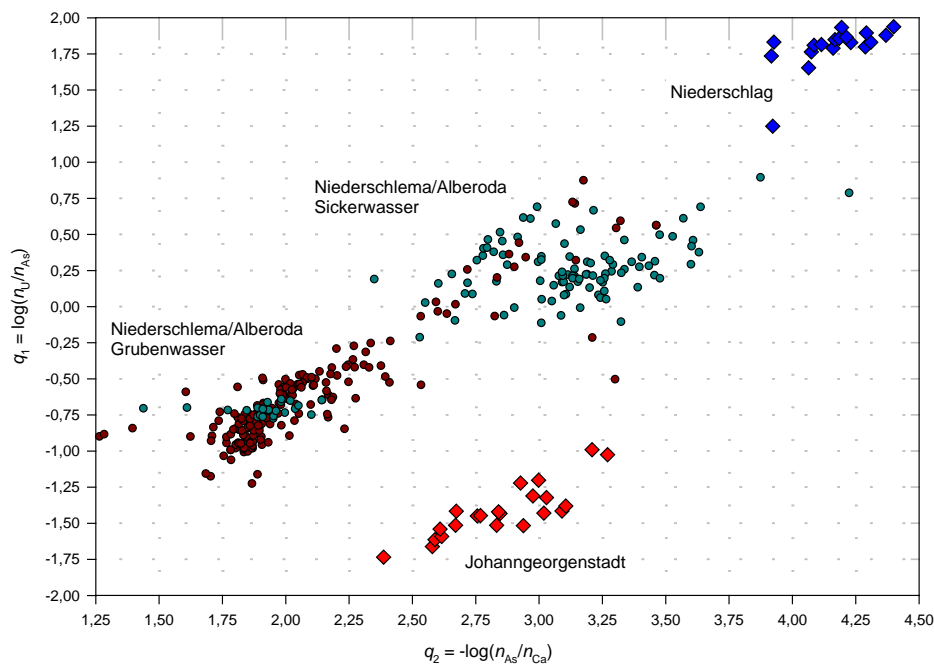


Abb. 57: log-As-Ca-U-Diagramm der Wasseranalysen von Niederschlag und Johanngeorgenstadt im Vergleich zu Wässern aus dem Revier Niederschlema/Alberoda

Wie die Diagrammdarstellung zeigt, befinden sich die Wässer des Stollns 216 in Niederschlag im Bereich der Sickerwässer, d.h. dass es sich nicht um Flutungswässer im eigentlichen Sinne handelt. Dies steht in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass der Wasserauslauf nach der langen Trockenperiode im Jahr 1999 trocken gefallen ist und erst nach den immensen Niederschlägen im März 2000 eine Wasserführung zeigte. Aufgrund der hohen Radionuklidgehalte dieser Wässer muss aber ein intensiver Kontakt zum erzhaltigen Gestein im Stolln 216 bestehen. Das Flutungswasser im Glückauf-Stolln in Johanngeorgenstadt bildet ein klassisches Grubenwasser, dem je nach Jahreszeit Sickerwasseranteile zugemischt sein können.

9.4 Ergebnisse des Modellflächenbetriebs

9.4.1 Hydrochemische Entwicklung der In- und Outputwässer

9.4.1.1 Milieukennwerte (Input-Daten)

Hinsichtlich der hydrochemischen Milieukennwerte wurden im Projektzeitraum an den Standorten Johanngeorgenstadt (Glückauf-Stolln) und Niederschlag, Gemeinde Bärenstein (Stolln 216) regelmäßige Beprobungen an den Zulaufwässern für die Modellanlagen durchgeführt. Die Milieukennwerte sind aus der Tabelle 29 ersichtlich, wobei die Mittelwerte als auch die Minimal- und Maximalmesswerte angegeben sind.

Tab. 29: Hydraulische und hydrochemische Daten (Milieukennwertewerte) der zur Speisung der Modellanlagen genutzten Flutungswässer (Datengesamtheit der Input-Werte ⁽¹⁾ 1999 - 2000)

Kennwert (Masseinheit)	Standort Niederschlag (Stolln 216)			Standort Johanngeorgen- stadt (Glückauf-Stolln)		
	min.	mittel	max.	min.	mittel	max.
Reaktorsäulenvordruck (kPa)		70			3	
pH-Wert (ohne)	6,9	7,3	7,7	6,2	6,8	7,2
elektr. Leitfähigkeit ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	314	358	447	200	368	410
Sauerstoffgehalt ($\text{mg O}_2/\text{l}$)	1,8	4,9	8,6	0,6	2,9	8,9
K_S 4,3 (mmol/l)	2,0	2,8	5,4	0,2	1,7	2,5
K_B 8,2 (mmol/l)	1,1	2,4	5,4	2,0	4,8	10,5
Uran, gesamt (mg/l)	0,9	1,3	1,9	0,008	0,011	0,015
Ra-226 (mBq/l)	20	180	300	130	240	400
Pb-210 (mBq/l)	0,085	0,094	0,099	-	0,093	-
As, gelöst ($\mu\text{g/l}$)	4,2	6,5	17,7	24,6	103	222
Na^+ (mg/l)	1,7	3,1	3,9	5,8	11,4	18,7
K^+ (mg/l)	0,8	2,9	28,0	1,3	2,8	4,8
Mg^{2+} (mg/l)	14,6	17,8	22,5	12,8	17,6	22,0
Ca^{2+} (mg/l)	36,9	48,9	79,2	21,3	34,9	57,5
Mn, gesamt ($\mu\text{g/l}$)	5,0	14,9	56,0	235	1224	2050
Fe, gesamt ($\mu\text{g/l}$)	42,0	302	3500	390	2590	7070
Cl^- (mg/l)	3,4	5,5	28,0	16,6	19,2	39,0
NO_3^- (mg/l)	3,2	7,6	13,2	0,07	2,2	13,2
SO_4^{2-} (mg/l)	26,0	40,9	60,0	59,7	72,9	83,6
HCO_3^- (mg/l)	128	164	185	76,3	95,8	110
DOC (mg C/l)	1,0	1,9	3,1	0,4	1,3	2,9

⁽¹⁾ Werte aus den Messkampagnen:

Niederschlag: 10.03.1999 - 05.04.2000 ($n_{\text{max}} = 24$)

Johanngeorgenstadt: 07.04.1999 - 02.03.2000 ($n_{\text{max}} = 25$)

Anhand der Milieuhauptkennwerte beider Standorte wie spezifische elektrische Leitfähigkeit, Sauerstoffgehalt, pH-Wert, DOC- und Uran-Gesamtgehalte sowie den Konzentrationen der dominierenden ionischen Flutungswasserinhaltsstoffe wie Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} und HCO_3^- zeigt sich nur eine relativ geringe Schwankungsbreite über den Untersuchungszeitraum.

Somit kann hinsichtlich der Flutungsspeisewässer für beide Modellanlagen von hydrochemisch relativ konstanten Input-Bedingungen ausgegangen werden, die nur durch die hydrologischen Einflüsse wie Extremniederschläge oder massive Schneeschmelze stärker beeinflusst wurden. Hinsichtlich der sanierungstechnischen Zielsubstanzen wie $U_{ges.}$, As und Ra-226 waren ebenfalls relativ stabile Verhältnisse im Zulauf zu verzeichnen (Änderungen <10%). Nach der mit < 5% geringen Zunahme des Arsengehaltes in Johanngeorgenstadt liegt der Wert immer noch bis zum Faktor 20 über dem gültigen Trinkwassergrenzwert der EU-Richtlinie von 10 µg/l. Hinsichtlich der Uran-Gehalte von im Mittel 1,3 mg/l war das Flutungswasser in Niederschlag für die Versuche wegen der permanent hohen Dauerlast sehr gut geeignet. Für den Standort Johanngeorgenstadt traf dies speziell für Ra-226 und gelöstes Arsen zu. Der Einfluß gelöster organischer Kohlenstoffverbindungen als partikulärer Tracer für die Radionuklide kann als gering eingeschätzt werden (DOC-Werte im Mittel um 1,6 mg/l C).

9.4.1.2 Kennwerte nach Passage der Modellsäulenanlagen (Output-Werte)

Die Tabellen 30 und 31 geben einen Überblick über den Umfang der Sanierungseffekte bei Passage der Flutungswässer durch die mit Reaktiv- bzw. Adsorbermaterial gefüllten Reaktorsäulen der Modellanlagen an beiden Standorten.

Tab. 30: Kennwerte wichtiger hydrochemischer Parameter vor und nach Reaktorsäulenpassage am Standort Niederschlag (NS - Stolln 216): Mittelwerte aus n = 24

Kennwert (Masseinheit)	NS-0	NS-WW	NS-To	NS-Fe
pH-Wert (ohne)	7,3	7,6	7,2	8,5
elektr. Leitfähigk. (µS/cm)	358	390	351	308
Sauerstoffgehalt (mg O ₂ /l)	4,9	4,5	4,7	3,4
K _S 4,3 (mmol/l)	2,8	3,0	2,5	1,9
K _B 8,2 (mmol/l)	2,4	2,5	3,3	1,8
Fe, ges. (mg/l)	0,302	0,101	0,053	3,331
Mn, ges. (mg/l)	0,015	0,018	0,018	0,101
Pb, ges. (µg/l)	5,7	3,0	[9,8]	2,7
NH ₄ ⁺ (mg/l)	0,02	0,06	0,04	0,39
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	71,7	78,0	77,1	38,2
NO ₃ ⁻	7,6	7,5	7,9	3,4
HCO ₃ ⁻	164	173	157	116
DOC (mg C/l)	1,9	1,9	1,9	1,5
U, ges. (mg/l)	1,28	0,87	1,23	0,08
Ra-226 (mBq/l)	180	50	160	90
Pb-210 (mBq/l)	0,094	ohne Daten	ohne Daten	ohne Daten
As, gelöst (µg/l)	6,5	1,1	5,0	1,1

Legende:

NS-0: Gehalte des Zulaufwassers (Input-Mittelwerte)

NS-WW: Auslauf Reaktorsäule, gefüllt mit Wasserwerksschlamm (Eisen-Mangan-Schlamm)

NS-To: Auslauf Reaktorsäule, gefüllt mit Torf (Filtertorf für aquatischen Einsatz)

NS-Fe: Auslauf Reaktorsäule, gefüllt mit Eisenspänen (Eisenschrott, nullwertig)

In der Tabelle 30 sind die Input- und Output-Daten der wichtigen Ionen und Kennwerte für alle eingesetzten Reaktivsäulen gegenübergestellt. Wie sich zeigte, verhielt sich die Reaktorsäule mit dem **Filtertorf** weitgehend inaktiv. Dies trifft sowohl auf die summarischen Kennwerte pH und eLf als auch die Filterwirkung hinsichtlich Uran zu. Schwache Eliminierungseffekte zeigten sich für Ra-226 und Arsen. Offensichtlich gelingt es in kleindimensionierten Säulanlagen nicht wie in einem grossflächigen wetland, mittels Torf stärker reduzierende Bedingungen zu generieren und zu stabilisieren. Als eine Ursache dafür muß der kontinuierlich stattfindende Sauerstoffeintrag in das System durch das Flutungswasser, das bereits im Stolln belüftet wird, angesehen werden. Außerdem ist aus dem Flutungswasser heraus mit einer maßgeblichen Besiedlung des Torfs durch Mikroorganismen und einer gesicherten Nährstoffversorgung dieser nicht zu rechnen.

Der **Wasserwerksschlamm** zeigte eine gute Eliminierungsleistung hinsichtlich Arsen und Ra-226. Bezüglich Uran ist diese als mittelmässig bis gut einzuschätzen. Der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit (eLf) waren schwach erhöht, eine Reduktion von Nitrat und Sulfat konnte in Gegenwart der Fe-/Mn-Oxide nicht nachgewiesen werden. Das **elementare Eisen** in Form von gemahlenem Eisenschrott zeigte die höchsten Eliminierungsraten hinsichtlich Uran und Blei sowie mit dem Wasserwerksschlamm vergleichbare hinsichtlich Arsen. Die Bilanz hinsichtlich Ra-226 lag im positiven Bereich (50%). Die Output-Werte zeigten eine Erhöhung des pH-Wertes (Übergang zu basischem Milieu) und eine Abnahme des elektrischen Leitfähigkeit (Rückgang gelöster Hauptkat- und Anionen) in der Fe⁰-Reaktorsäule. Die Eisenkonzentration am Säulenausgang war stark erhöht. Dagegen wurde dort eine deutliche Abnahme der Säure- und Basenkapazität beobachtet. Ebenso gingen die Konzentrationen an Nitrat, Sulfat und Hydrogencarbonat signifikant zurück, was mit einer Zunahme der Ammoniumkonzentration um den Faktor 20 in Übereinstimmung steht (Reduktion von Sulfat zu Sulfid sowie von Nitrat zu NH₄⁺). Die quantitative Darstellung der Eliminierungsergebnisse sowie eine Erklärung der an/mit den Einbaumaterialien ablaufenden Reaktionen können den Tabellen 32 und 33 sowie dem ihnen nachfolgenden Textteil entnommen werden.

In Johanngeorgenstadt zeigte sich der **Filtertorf** nur wenig reaktiver als am Standort Niederschlag. Aufgrund der Tatsache, daß die Sanierungseffekte mit diesem Material jedoch nur schwach waren, hatten sich die Bearbeiter entschlossen, den Torf gegen eine **Mischung aus Feinsand und Kies** auszutauschen. Dabei sollte untersucht werden, ob es gelingt, grössere Mengen des im Flutungswasser gelösten bzw. partikulär transportierten Eisens in der mit Sand gefüllten Reaktorsäule auf der Füllstoffoberfläche anzureichern. Nach Ablauf eines halben Jahres an Betriebszeit mit der Feinsand/Kies-Säule mußte jedoch konstatiert werden, daß keine relevanten Eliminierungseffekte hinsichtlich Uran, Radium-226, Blei und Arsen eingetreten sind. Der Output aus dieser Reaktorsäule war weitgehend mit dem Flutungswasser-Input identisch. Damit erfüllte diese Reaktorsäule lediglich die Funktion einer prozessbegleitenden "Null-Säule".

Tab. 31: Kennwerte wichtiger hydrochemischer Parameter vor und nach Reaktorsäulenpassage am Standort Johanngeorgenstadt (JGS – Glückauf Stolln): Mittelwerte aus n = 25

Kennwert (Masseinheit)	JGS-0	JGS-WW	JGS-To / JGS-SD	JGS-Fe
pH-Wert (ohne)	6,8	8,0	7,0 / 6,8	7,8
elektr. Leitfähigk. (µS/cm)	368	370	360 / 373	402
Sauerstoffgehalt (mg O ₂ /l)	2,9	3,1	3,5 / 2,5	2,9
K _S 4,3 (mmol/l)	1,7	1,8	1,6 / 1,8	2,0
K _B 8,2 (mmol/l)	4,8	1,9	1,8 / 4,7	1,5
Fe, ges. (mg/l)	2,59	3,90	1,37 / 5,28	2,08
Mn, ges. (mg/l)	1,27	0,68	0,81 / 1,39	1,36
Pb, ges. (µg/l)	9,7	5,2	5,2 / 9,8	3,0
NH ₄ ⁺ (mg/l)	0,04	0,13	0,23 / 0,05	0,20
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	72,9	64,8	76,3 / 67,4	70,1
NO ₃ ⁻ (mg/l)	2,2	2,2	2,9 / 0,3	1,3
HCO ₃ ⁻ (mg/l)	95,8	94,5	85,9 / 176	116
DOC (mg C/l)	1,3	1,4	2,2 / 1,0	1,7
U, ges. (mg/l)	0,011	0,003	0,003 / 0,012	0,002
Ra-226 (mBq/l)	240	120	150 / 230	140
Pb-210 (mBq/l)	0,093	0,062	0,034 / ohne Daten	0,050
As, gelöst (µg/l)	103	45,5	38,1 / 162	28,9

Legende:

JGS-0: Gehalte des Zulaufwassers (Input-Daten)

JGS-WW: Auslauf Reaktorsäule, gefüllt mit Wasserwerksschlamm (Eisen-/Manganoxid-Schlamm)

JGS-To: Auslauf Reaktorsäule, gefüllt mit Torf (Filtertorf für aquatischen Einsatz)

JGS-Fe: Auslauf Reaktorsäule, gefüllt mit Eisenspänen (Eisenschrott Fe⁰)

JGS-SD: Auslauf Reaktorsäule, gefüllt mit Feinsand/Kies (Buntquarz)

Die mit **Wasserwerksschlamm** gefüllte Reaktorsäule zeigte im Glückauf-Stolln abgesehen vom Uran (unter Berücksichtigung des wesentlich geringeren Dargebotes im Flutungswasser im Vergleich zu Niederschlag) eine etwas geringere Eliminierungsleistung. Hinsichtlich der Entfernung von Arsen, Blei und Ra-226 kann dessen Wirksamkeit als gut bezeichnet werden. Die summarischen Kennwerte (pH, eLf, DOC) sowie die Konzentrationen der Hauptkat- und Anionen des Flutungswassers werden bei der Reaktorsäulenpassage nur wenig beeinflusst.

Die Prüfung des **elementaren Eisens** hinsichtlich seiner Rückhaltewirkung auf die Radionuklide und Arsen zeigte auch im abgelaufenen Untersuchungszeitraum ein differenziertes Verhalten. So liegen die Werte an gelöstem Eisen im Säulen-Output im Gegensatz zum Standort Niederschlag in der gleichen Größenordnung wie im Säulen-Input, d. h., hier ist bisher deutlich weniger Eisen in Lösung gegangen. Der pH-Wert und die Ammoniumkonzentration sind wiederum erhöht, während keine Verminderung der Sulfat-Konzentration beobachtet wurde. Weshalb an diesem Standort die Sulfat-Reduktion bisher nicht angesprochen und zum Tragen gekommen ist, konnte nicht geklärt werden. Die Abnahme an Nitrat näherte sich im Berichtszeitraum dem Level vom Standort Niederschlag an, erfolgte allerdings auch weiterhin von einem wesentlich niedrigeren Grundlevel aus.

Die Eliminierungsleistung des Fe^0 hinsichtlich Arsen und Uran war um ca. 10% geringer als in Niederschlag, was auch bezüglich Ra-226 zutraf. Bei diesen Betrachtungen muss berücksichtigt werden, dass die Versuchsanlage in Johanngeorgenstadt während des Untersuchungszeitraums von der Tunnelröhre direkt in den Glückauf-Stolln umgesetzt wurde und etwa vier Wochen ohne Durchfluss an Flutungswasser war. Ausserdem sind die Nebenwirkungen der Inhaltsstoffe aus dem Kanalisationsabwässern der Anlieger mit dem Einbau der Versuchsanlage direkt in den Glückauf-Stolln aufgehoben worden. Dies wird besonders am Parameter Basenkapazität (P-Wert) sichtbar. Auch die Radium-Werte sind seither etwas erhöht, was auf eine Verminderung des partikelgebundenen Transports von Ra^{2+} durch die Abnahme des Carrier-Dargebots (DOC-Bestandteile) zurückgeführt werden könnte.

9.4.1.3 Fixierungsraten für Arsen, Blei und Radionuklide

In Tabelle 32 sind die Eliminierungsleistungen der Reaktorsäulen für beide untersuchten Standorte prozentual angegeben. Deren Berechnung erfolgte aus den Mittelwerten der vorliegenden Messdatengesamtheit. Die Ergebnisse der Abflussdaten, ausgetauschten Säulenvolumina und die zurückgehaltenen Schadstoffmengen sind in der Anlage zusammengestellt.

Tab. 32: Eliminierungsleistungen der einzelnen Reaktorsäulen auf Basis der Mittelwerte

Kennwert / Spezies	Standort Niederschlag		Standort Johann- georgenstadt	
	NS-WW	NS-Fe	JGS-WW	JGS-Fe
Uran, ges.	32%	94%	70% ⁽¹⁾	85% ⁽¹⁾
Radium-226	72%	50%	50%	42%
Blei-210	ohne Daten	ohne Daten	33%	46%
Blei, ges.	47%	53%	46%	69%
Arsen, gelöst	83%	83%	56%	72%
Sulfat	0%	47%	11%	4%
Nitrat	1%	55%	0%	41%
⁽²⁾ NH_4^+ : [f = c/c ₀]	[f = 3,0]	[f = 19,5]	[f = 3,3]	[f = 5,0]

Legende:

Berechnung der Eliminierungsleistung: $[1 - \text{Output/Input}] \times 100\%$

negativ: Output-Konzentration > Input-Konzentration (als Mittelwerte)

⁽¹⁾ Eliminierungsleistung auf Grund des sehr niedrigen Inputs an Uran nur als Richtwert

⁽²⁾ NH_4^+ -Daten zeigen dessen Konzentrationszunahme im Ergebnis der Nitrat-Reduktion

Summarisch zeigte sich, daß *elementares Eisen* in Form der eingesetzten Eisenschrottspäne die höchste Rückhalteleistung hinsichtlich Uran und Blei verfügt (Tabelle 32). Dabei unterliegt das Eisen einer massiven Redoxreaktion mit dem Wasser, was die starke Abnahme der Anionen-Konzentration an Sulfat und Nitrat durch Reduktion verdeutlicht. Durch die Oxidation des Fe^0 zu gelöstem Fe^{2+} wird ein hohes Reduktionspotential in der Reaktorsäule erzeugt.

Durch die Wirkung von Oxidationsmitteln, vornehmlich dem im Wasser gelösten O_2 , kommt es unter Anstieg des pH-Werts zur Bildung Fe(II)/Fe(III)-Oxyhydroxiden, die adsorptiv stark wirksam sind. Der Einfluß und die Anteile von Reduktion und Adsorption im Rahmen des Reaktionsgeschehens (Fixierungsprozesse von U- und As-Spezies) ist in der Fachliteratur nach wie vor umstritten, d. h. experimentell noch nicht ausreichend abgesichert (*Fiedor* u. a., 1998; *Gu* u. a., 1998). Weitere Einzelheiten zum Reaktionsgeschehen werden im Kapitel 9.4.1.5 diskutiert.

Aufgrund des starken Überschusses an Fe^0 gegenüber den Schadstoffgehalten des Flutungswassers bei Durchflüssen zwischen im Mittel 70 und 215 ml/min. kann mit sehr langen Standzeiten des Reaktivmaterials bei hohen Fixierungsraten an U und As gerechnet werden. Negativ macht sich die deutliche Abnahme der hydraulischen Leitfähigkeit durch die Ausbildung der feinverteilten Fe-Oxyhydroxide hinsichtlich der Durchlässigkeit der Säulen bemerkbar. Technisch kann dieser Vorgang durch Zugabe von inerten Füll- und Stützmaterialien zurückgedrängt werden.

Hinsichtlich gelöstem Arsen verfügen das elementare Eisen und der **Wasserwerksschlamm** in etwa über gleiche Aktivitäten, was eindeutig für die Adsorption als Fixierungsmechanismus spricht. Hinsichtlich Ra-226 ist der Wasserwerksschlamm wirksamer als Fe^0 . Beim Wasserwerksschlamm bestimmen massgeblich Adsorptionsprozesse die Fixierungsleistung hinsichtlich der Schadstoffe, während Redox-Prozesse wohl nur von untergeordneter Bedeutung sind (s. Tab. 32: fehlende Reduktionsleistung bezüglich Sulfat und Nitrat).

Die für die Entfaltung der reduktiven Wirksamkeit des **Filtertorfs** notwendigen Bedingungen wie erhöhte Alkalität des Wassers und Sauerstoffausschluss im Reduktionsbereich sind mit der eingesetzten kleindimensionalen Reaktorsäulentechnik (Volumen pro Säule beträgt 3,9 l) offensichtlich nicht zu erreichen. Allerdings muss dabei berücksichtigt werden, dass bei einer Anzahl an ausgetauschten Säulenvolumina je nach hydraulischer Leitfähigkeit zwischen 50.000 und 100.000 pro Jahr die zurückgehaltenen Schadstoffmengen gegenüber den vorgelegten Mengen an Einsatzmaterialien in den Reaktorsäulen bei bisher $\pm 1\%$ liegen (Maximalwert bei Uran mit $10,3\text{‰}$).

Bezüglich der möglichen Fixierungsformen der in den Reaktorsäulen Fe^0 und Wasserwerksschlamm zurückgehaltenen Wasserschadstoffe wurde in Tabelle 33 eine Zusammenstellung erarbeitet. Hinsichtlich von Trendaussagen müssen die Analysenergebnisse hinsichtlich Umfang und Art der gebildeten Spezies (ICP-MS-Methode bzw. Röntgenstrukturanalytik) herangezogen werden. Diese liegen momentan aber noch nicht vor.

Tab. 33: Einbau, Wertigkeit und möglicher Fixierungszustand der in Reaktorsäulen angereicherten Wasserschadstoffe Uran, Blei, Ra-226 und Arsen (auf der Basis von Literaturdaten)

Schadstoff	Wertigkeit in fixierter Form	mögliche Abscheidungsform	Literaturquellen
Uran, nat.	+4	$\text{UO}_2(\text{s})$, $\text{U}(\text{OH})_4(\text{s})$	Meinrath
Blei, gelöst	+2	adsorptiv gebunden als Pb^{2+} ; evtl. als PbSO_4 / $\text{Pb}(\text{OH})_2$ abgeschieden	Rauscher; Tessier; Dong; Garrels
Ra-226	+2	adsorbiert an FeOOH mitgefällt als $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ oder Fe(Ra)-Hydroxid	Molinari u. Snodgrass; Ames u. a.
Arsen, gelöst	+5 / (+3) ?	adsorptiv gebunden: FeOOH arsenhaltige Fe-Oxyhydroxy-Präzipitate	Irgulic; Stöver; Jain; Pierce u. Moore

(a) Reaktorsäule mit Eisenschrottspänen - Fe^0 und entstandene Eisenoxyhydroxide:
sehr hohes Reduktionspotential bzw. starkes Adsorptionsvermögen

Schadstoff	Wertigkeit in fixierter Form	mögliche Abscheidungsform	Literaturquellen
Uran, nat.	(+4) ? / +6	“Inner-Sphären-Komplexierung“ an Fe-Oxyhydroxiden	Moyes u. a.
Blei, gelöst	+2	analog oberer Tabelle	
Ra-226	+2	analog oberer Tabelle	
Arsen, gelöst	+5	Adsorption an “Ferrihydrite“	Swedlund; Jain

(b) Reaktorsäule mit Wasserwerksschlamm - Fe(II)-/Fe(III)-/Mn(IV)-Oxide:
geringe Reduktionskraft und sehr hohes Adsorptionsvermögen

Ausgangspunkt für die in der Tabelle 33 vorgestellten Betrachtungen sind die möglichen Spezies-Formen der in den Flutungswässern existierenden Element-Verbindungen bzw. Komplexen von Uran, Blei, Ra-226 und Arsen, die im weiteren genauer betrachtet werden sollen.

Uran liegt unter den hydrogeochemischen Milieubedingungen als UO_2^{2+} in komplexgebundener Form vor, wobei das Zentralatom Uran in der Oxidationsstufe +6 vorkommt. Es handelt sich dabei um Ionenkomplexe mit OH^- , Sulfat- und/oder Hydrogencarbonat als Liganden, möglicherweise auch in gemischter Form. Die Verbindungen können von komplexer Struktur und sowohl insgesamt positiv oder auch negativ geladen sein sowie zusätzlich Wasser in komplexgebundener Form enthalten.

Radium-226 und **Blei** kommen im Wasser gelöst (migrationsfähige Formen) als Ra^{2+} und Pb^{2+} vor. Dies sind auch die Oxidationsstufen, in denen beide Elemente hauptsächlich in ihren chemischen Verbindungen vorkommen. Blei kann ausserdem in der Oxidationsstufe +4 auftreten. Radium und Blei treten in der Regel nicht als freie zweiwertige Kationen in der aquatischen Umwelt auf, sondern liegen meist partikulär gebunden (an Schwebstoffen bzw. Tonmineralpartikeln mit negativ geladenen Oberflächenzentren) vor. Weitere thermodynamische Daten zu den wasserrelevanten Spezies können der Arbeit von Garrels und Christ (1990) entnommen werden.

Arsen kommt in Wasser im neutralen pH-Bereich ($\text{pH} = 6$ bis 8) bei Redox-Verhältnissen zwischen $+150$ mV und $+250$ mV in Form der Spezies $[\text{H}_2\text{AsO}_4]^{1-}$ und $[\text{HAsO}_4]^{2-}$, also im Oxidationszustand $+5$ vor (Carbonell-Barrachina et al., 2000). Arsen in dreiwertiger Form als H_3AsO_3 besitzt unter den genannten aeroben Bedingungen nur eine untergeordnete Bedeutung. Arsen kann als AsH_3 und zudem in metallorganischen Alkylverbindungen, generiert durch mikrobielle Prozesse, auch in der Oxidationsstufe -3 vorkommen. Diese Verhältnisse sind im Rahmen des Vorhabens nicht relevant und sollen daher hier nicht weiter diskutiert werden.

Durch den Einsatz von Fe^0 bzw. Wasserwerksschlamm werden die hydrochemischen Verhältnisse für die Wasserschadstoffe Uran, Ra-226, Blei und Arsen verändert. So reagiert der eingesetzte Eisenschrott mit Wasser über Fe^{2+} zu $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, Fe_2O_3 und $\gamma\text{-FeOOH}$, den sogenannten "Eisenoxyhydroxiden". Das dabei wirksame Redoxpotential zwischen Fe^0 und dem entstehenden Fe^{2+} beträgt -441 mV, was zur Ausbildung eines starken Reduktionsvermögens im wässrigen Milieu und zu einem Anstieg des pH-Werts führt. Dieses Reduktionspotential ist theoretisch ausreichend, gebundenes/komplexiertes sechswertiges Uran in die Oxidationsstufe $+4$ zu überführen. Die Redox-Potentialdifferenz zwischen U^{6+} und U^{4+} beträgt 260 mV.

Der Ablauf und Umfang der Uran-Reduktion hängt dabei stark mit von der Art der Komplexierung des Uranyl-Kations unter den gegebenen aquatischen Feldbedingungen ab. In diesem Zustand ($+4$) ist Uran wesentlich schlechter wasserlöslich und wird in Form von Sauerstoffverbindungen ausgefällt. Die Bildung geringer Mengen von komplexgebundenem (d. h. migrationsfähigem) U^{4+} kann dabei nicht unberücksichtigt bleiben. Zum Erreichen noch geringerer Oxidationsstufen des Urans ($=$ oder $< +3$) reicht die Reduktionskraft des elementaren Eisens im Wasser nicht aus (Meinrath, 1998). Bei der Reaktion des Fe^0 mit Wasser werden analoge Produkte gebildet, wie sie im Wasserwerksschlamm bereits vorliegen (allerdings in entwässerter Form).

9.4.1.4 Geochemische Charakterisierung der Reaktionsprodukte

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Reaktionsprodukte

Zur Prüfung der gebildeten Reaktionsprodukte wurden die Füllmaterialien unter dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. In den Reaktorsäulen von Niederschlag und Johanngeorgenstadt, die mit Fe^0 und Wasserwerksschlamm gefüllt waren, wurden UO_2 und ThO_2 -Partikel in Korngrößenbereichen von $2\text{ }\mu\text{m}$ bis $20\text{ }\mu\text{m}$ gefunden.

Im Zentralteil der Reaktorsäule mit Wasserwerksschlamm wurden Mangankarbonat-Präzipitate, die Uran enthielten analysiert. Das Fe^0 -Material war mit Kalziumkarbonat-Präzipitaten bedeckt, die ebenfalls Uranoxid enthielten. Insgesamt waren die Präzipitate der Reaktorsäule mit Fe^0 deutlich feinkörniger strukturiert als die der Reaktorsäule mit Wasserwerksschlamm. Weitere Aussagen waren aus den rasterelektronischen Untersuchungen

nicht ableitbar. Aus diesem Grund wurden geochemische Modellrechnungen durchgeführt, um mögliche Reaktionsprodukte zu charakterisieren.

Geochemische Modellierung der behandelten Flutungswässer

Die geochemische Modellierung wurde wie in Kapitel x beschrieben mit dem Programmpaket PHREEQC. In den Abb. 58 sind für den Standort Niederschlag ausgewählte Analysenergebnisse des Urangeltes gegen das Redoxpotential aufgetragen. Zum Vergleich sind die Ergebnisse von geochemischen Modellrechnungen von Urankonzentration in Abhängigkeit vom eH-Wert als Linien in die Abb. 58 mit eingetragen. Bei den Analysen sowie den zugehörigen Modellläufen handelt es sich um jeweils zwei unterschiedliche Stichtagsanalysen von Auslaufwasser der mit Fe^0 sowie der mit Wasserwerksschlamm gefüllten Säulen. Die Stichtage wurden so gewählt, daß sowohl Zeitspannen mit sehr geringen als auch mit vergleichsweise hohen Urankonzentrationen im Auslaufwasser erfaßt sind.

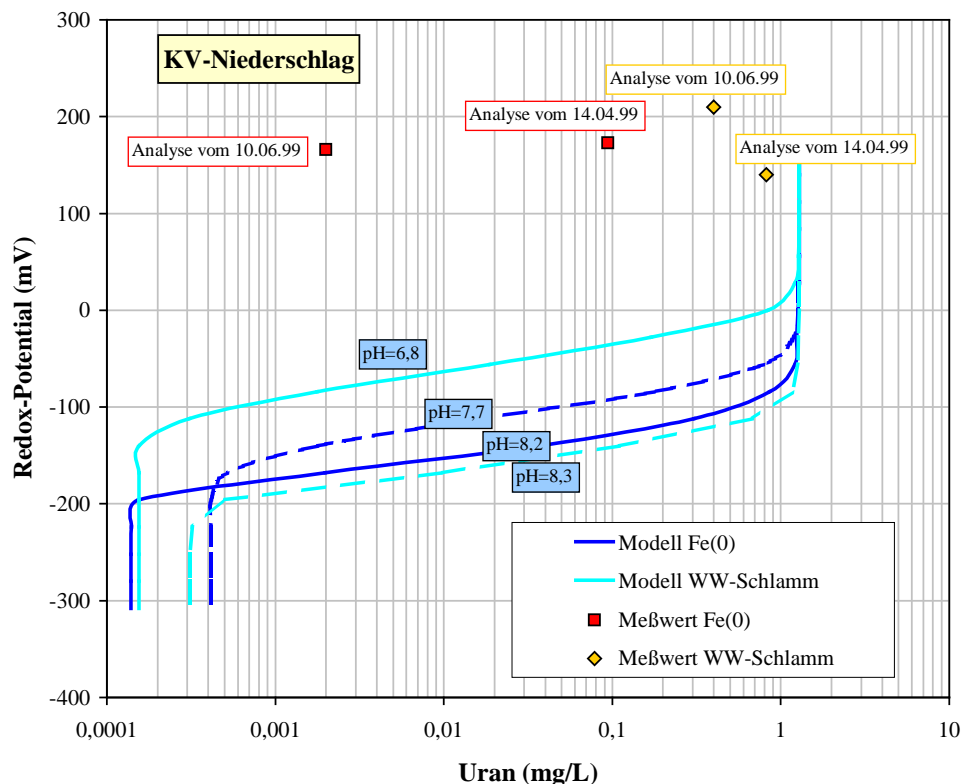


Abb. 58: Ergebnisse der geochemischen Modellrechnungen der Urankonzentration in Abhängigkeit vom eH-Wert für den Standort Niederschlag

Die Modellberechnungen basieren auf den gemessenen hydrochemischen Parametern des jeweiligen Stichtages zur Beschreibung der Ausgangslösung, wobei als Urangelhalt zunächst die mittlere Urankonzentration des Aufgabewassers (1,3 mg/l am Standort Niederschlag) herangezogen wurde. In einem weiteren Schritt wurde die Ausgangslösung mit dem Mineral Uraninit (kristallin) bei den gegebenen Redox- und pH-Bedingungen ins Lösungsgleichgewicht gebracht. Die Berechnungen wurden für eH-Werte von etwa +200 bis -300 mV in Schritten von etwa 30 mV durchgeführt. Die berechneten Kurven entsprechen den Ergebnissen der

Modellierung des Urangelhaltes als Funktion von eH und pH für das Aufgabewasser (siehe Kapitel 7.3). Auffällig ist in Abb. 58 vor allem die Diskrepanz zwischen den Meßergebnissen und den modellierten Kurven. Trotz deutlich geringerer Urangelhalte im Auslaufwasser gegenüber dem Aufgabewasser, liegen die gemessenen Redoxpotentiale – auch unter Berücksichtigung der bekannten meßtechnischen Unsicherheiten bei der Bestimmung des eH-Wertes – noch bei deutlich höheren Werten als nach den Modellergebnissen zu erwarten wären. Diese Diskrepanz ist zum Teil sicherlich auf die in der Modellierung nicht berücksichtigten Sorptionseffekte zurückzuführen, bei denen Uran durch Sorption an den sich bildenden Eisenhydroxiden aus der Lösung entfernt wird.

Darüber hinaus ist denkbar, daß das im Auslaufwasser gemessene Redoxpotential nicht die Milieuverhältnisse in der gesamten Säule repräsentiert. Dies könnte z.B. durch bevorzugte Fließwege innerhalb der Säule verursacht werden, auf denen sauerstoffreiches Wasser vergleichsweise schnell die Säule durchströmt ohne mit der Eisenfüllung zu reagieren. Im Auslaufwasser wird dann ein Mischpotential (und Mischkonzentrationen) gemessen, das sich aus Anteilen von Wasser aus den bevorzugten Fließwegen (ca. 20 % anhand der gemessenen Sauerstoffgehalte) sowie sauerstofffreies Wasser mit sehr niedrigen Redoxpotential aus den geringer durchlässigen Bereichen der Säule, in denen eine Fixierung von Uran in U(IV)-Phasen stattfindet.

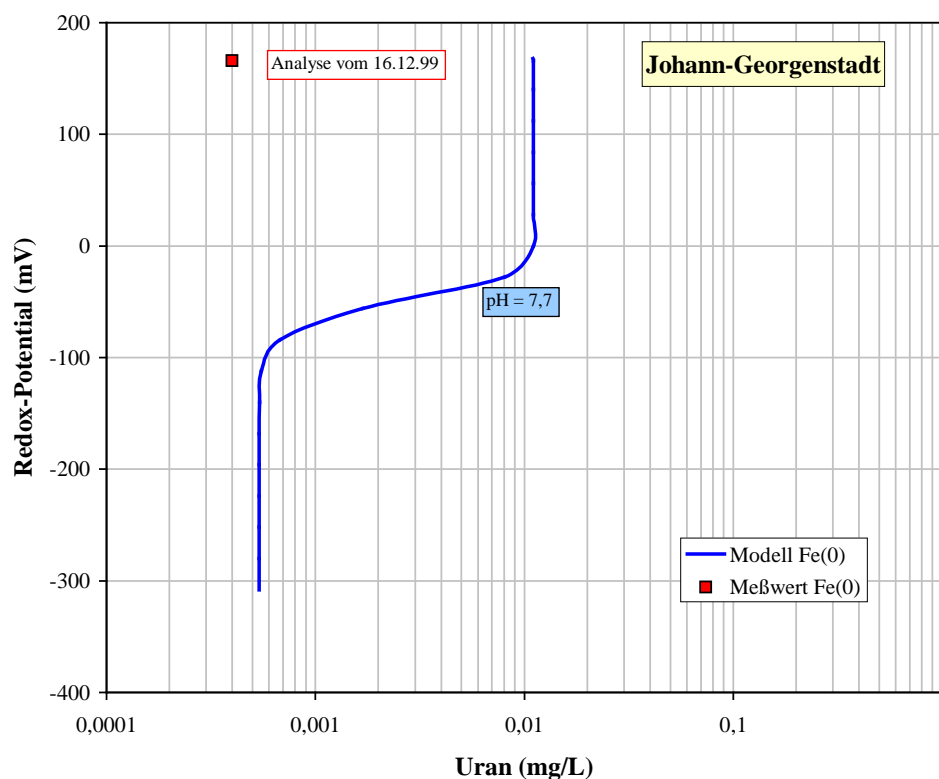


Abb. 59: Ergebnisse der geochemischen Modellrechnungen der Urankonzentration in Abhängigkeit vom eH-Wert für den Standort Johanngeorgenstadt

Für den Standort Johanngeorgenstadt ergeben sich analoge Ergebnisse, die in Abb. 59 für einen Stichtag mit sehr geringen Urangelhalten im Auslaufwasser der Eisenfüllung dargestellt sind.

Um Aussagen zu den Uran-Mineralphasen machen zu können, die bei der Fixierung des Urans ausschlaggebend sind, sind in Abb. 60 für den Standort Niederschlag die Ergebnisse der Modellberechnungen der Sättigungsindizes der in der Datenbasis vorliegenden Uranphasen in Abhängigkeit des Redoxpotentials aufgetragen. Unter Sättigungsindex wird das Verhältnis aus dem Löslichkeitsprodukt der betreffenden Phase und dem Produkt der Konzentrationen der beteiligten Elemente verstanden. Als Ausgangslösung wurde bei der Modellberechnung die oben diskutierte Analyse vom 10.06.1999 für die Füllung mit Fe^0 herangezogen. In Ermangelung von Meßdaten für SiO_2 wurde für die Lösung ein für Grundwässer mittlerer Gehalt an SiO_2 angenommen, um die silikatischen Phasen des Urans berücksichtigen zu können. Als Urangelhalt wurde, wie schon bei der Modellierung zuvor auf, das zeitliche Mittel des Aufgabewassers zur Modellierung genutzt. Eine Gleichgewichtseinstellung findet bei den hier durchgeführten Modellläufen nicht statt.

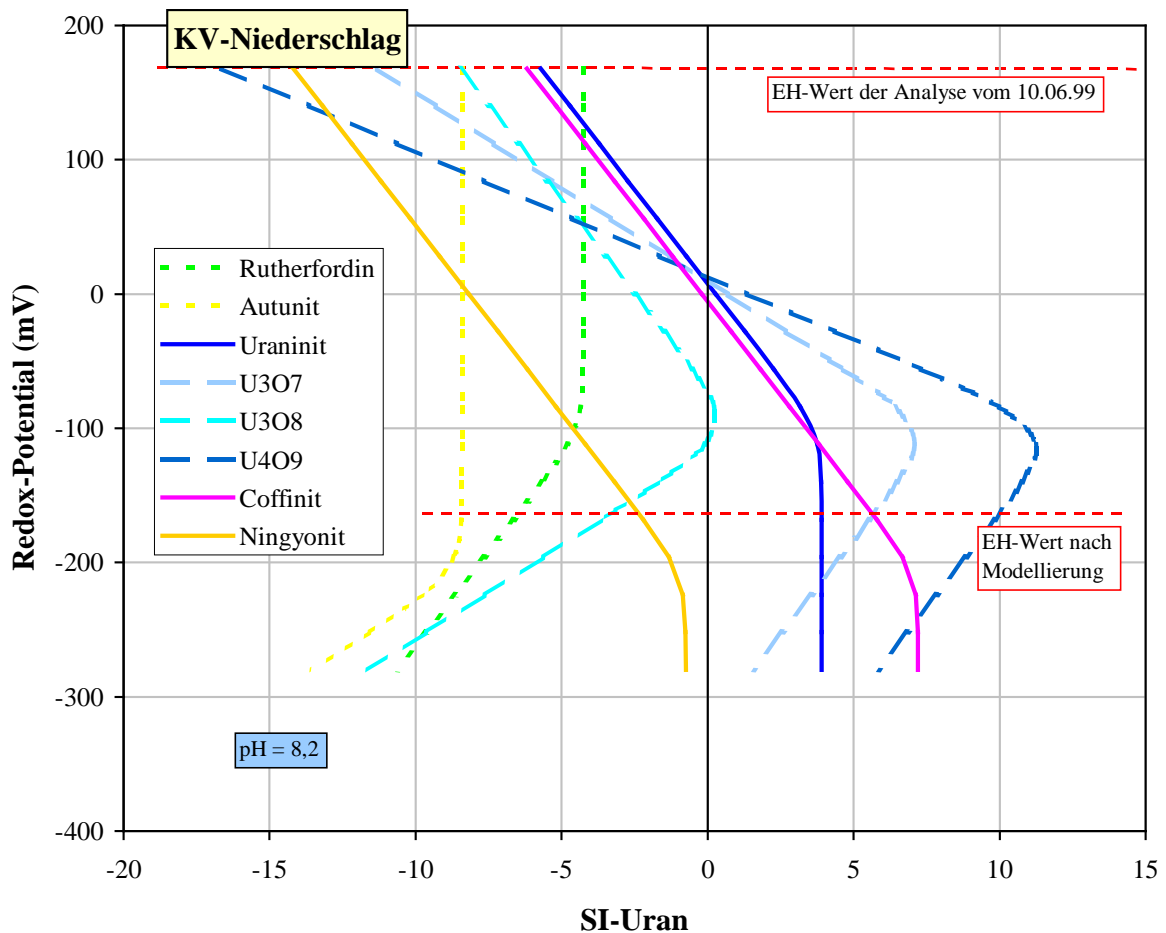


Abb. 60: Geochemische Modellierung der Uran-Mineralphasen zur Fixierung des Urans

Dargestellt sind in Abb. 60 die U(VI)-Phasen Autunit ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$) und Rutherfordin (UO_2CO_3), die U(IV)-Phasen Uraninit (UO_2), Coffinit (USiO_4) und Ningyot ($\text{CaU}(\text{PO}_4)_2$) sowie verschiedene Minerale mit gemischten Oxidationsstufen (U_3O_7 , U_3O_8 , U_4O_9). Die horizontalen, rot gestrichelten Linien entsprechen dem gemessenen EH-Wert, sowie demjenigen eH-Wert, der bei der in Abb. 1 berechneten Kurve den gemessenen Urangehalt repräsentiert.

Zusammenfassung der Ergebnisse der geochemischen Modellrechnungen

Wie erwartet spielen die U(VI)-Phasen im Verlauf einer Verringerung des eH-Wertes keine Rolle. Positive Sättigungsindizes ergeben sich unterhalb von eH-Werten von 0 mV für Uraninit und Coffinit sowie vor allem für die Mischphasen U_4O_9 und U_3O_7 . Die Modellberechnung liefert im thermodynamischen Gleichgewicht U_4O_9 als dominierende Phase. Die Uran-Phasen, die sich im Rahmen der durchgeführten Versuche bevorzugt gebildet haben, sind neben den in den Modellberechnungen bestimmten Sättigungsindizes, sehr stark von der Kinetik der betreffenden Reaktionen abhängig.

9.4.1.5 Durchführung und Ergebnisse des Großversuchs im Feld

Aufbau der Großversuchsanlage

Am 25.05.2000 wurde die Reaktorsäulenversuchsanlage im Glückauf-Stolln in Johanngeorgenstadt durch eine Großversuchsanlage ersetzt. Der Einbau der Technik erfolgte gemeinsam mit einem Mitarbeiter der Bergsicherung Schneeberg im oberen Teil der Gefällestrecke des Stollns unmittelbar hinter der Staumauer des Glückauf-Stolln (vor dem Aaron-Stolln-Zulauf). Dabei wurde ein aus Plastteilen bestehender Kasten mit einer Grundfläche von 80 cm x 120 cm und 70 cm Höhe vor Ort montiert und mit einer 3 mm starken PVC-Folienschicht am Auslauf abgedichtet. Der Kasten wurde mit 300 kg an feinen Eisenschrottspänen bestückt. Zur Sicherung der hydraulischen Leitfähigkeit wurden in den Behälter Zwischenroste eingesetzt. Der Eisenschrott von der Fa. Metallaufbereitung Zwickau, Filiale Freiberg war zuvor in Beutel aus wasserfestem, feinmaschigem Polyamidnetzgewebe abgefüllt worden. Dabei wurden je Beutel etwa 10 kg Fe^0 vorgelegt und Füllmaterial in Form von Hohlkugeln aus PVC zugemischt. Die Beutel wurden in drei Lagen auf die Versuchsanlage verteilt.

Betrieb der Großversuchsanlage und Probennahme

Die Flutungswasserzuführung erfolgt über ein flexibles Plastrohr, das mit dem Stauwasser im Stolln durch die Ablaufröhre an der Staumauer verbunden ist, am Boden der Anlage. Der Auslauf der Grossversuchsanlage ist durch einen V-förmigen Ausschnitt realisiert worden, an welchem die abfließenden Wassermengen automatisch über eine Drucksonde erfasst werden. Nach erfolgtem Einbau wurde die Schüttung aus der Anlage mit etwa 1 l/sec. abgeschätzt. Beim Einbau der mit Eisenschrott gefüllten Beutel zeigte es sich, daß ein oberflächenseitiger Abfluß aus der Anlage auftrat, der ohne vorherigen intensiven Kontakt zum Reaktionsmaterial erfolgte.

Durch Drosslung des Zulaufs mittels Absperrhahn am Zuführungsrohr wurde versucht, einen optimalen Wasserstand in der Anlage ohne kontaktfreien Ablauf des Flutungswassers zu erreichen. Dies erwies sich als äußerst schwierig, da eine zeitlich enge Kontrolle (möglichst täglich) der Anlage nicht möglich war. In der Anlaufphase wurden die Beprobungen sowohl des Flutungswassers (Input-Daten) als auch des Ablaufwassers aus der Anlage (Output-Daten) hinsichtlich U, Ra-226 und Arsen in zweiwöchigem Abstand vorgenommen, später einmal monatlich. Der Großversuch wurde am 20.10.2000 beendet.

Ergebnisse des Großversuchs mit Fe^0 im Glückauf-Stolln von Johanngeorgenstadt

Die Analysenergebnisse an den Wasserproben vor Ort als auch im Labor zeigten, daß bei Fließgeschwindigkeiten der Flutungswässer in der Anlage von 1,5 bis 6,0 l/s unter aeroben Bedingungen keine Eliminierung der U-, Ra- und As-Spezies aus der Wasserphase erfolgte. Es stellten sich keine reduzierenden Bedingungen ein und der pH-Wert des Flutungswassers blieb während der Anlagenpassage unverändert (s. Tab. 34). Durch das Überangebot an Sauerstoff aus der Luft kam es sehr schnell zur Oxidbildung auf den Außenschichten des vorgelegten Fe^0 , was zu einer weitgehenden Versieglung und Verfestigung der mit Eisen gefüllten Beutel führte. Durch die schnell nachlassende Wasserwegsamkeit nahm die wirksame Kontaktfläche zwischen Wasser und Fe^0 immer mehr ab.

Tab. 34: Input-/Output-Werte im Flutungswasser der Großversuchsanlage in Johanngeorgenstadt

Kennwert (Maßeinheit)	Input-Mittelwert	Output-Mittelwert	Eliminierungsleistung (in %)
pH (ohne)	6,9	6,9	-
elektr.Leitfähigk. ($\mu S/cm$)	370	355	-
O ₂ -Gehalt (mg/l)	2,8	2,4	-
U _{nat} ($\mu g/l$)	12	19	ohne
Ra-226 (mBq/l)	250	310	ohne
As ($\mu g/l$)	48	68	ohne
Fe _{ges.} (mg/l)	1,7	25,5	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ in Lösung gebracht

Probenanzahl n = 6 für pH, O₂, el.LF; Probenanzahl n = 4 für die ionischen Spezies

Insgesamt war es nicht möglich, unter den aeroben Bedingungen des offenen Stollns das für die Schadstoffeliminierung aus der Wasserphase notwendige hydrochemische Milieu zu generieren. Dies ist einerseits dem Dargebot an Sauerstoff zuzuschreiben, der in der Bewetterung im großen Überschuß vorhanden und bei naturnahen in-situ-Sanierungsbedingungen technisch kaum auszuschließen ist.

Außerdem muß die Frage gestellt und möglichst beantwortet werden, welche Mindestkontaktzeiten zwischen Reaktivmaterial und schadstoffhaltigem Wasser notwendig sind, um ausreichende Eliminierungseffekte zu erzielen. Bei realen Schüttungen der Flutungswässer aus dem Glückauf-Stolln im Bereich von 10 l/s bis 80 l/s kommt dieser Problematik zweifellos eine zentrale Bedeutung zu. Um diese Fragen näher zu untersuchen, wurde im Oktober 2000 ein großskaliger Laborsäulenversuch durchgeführt (vgl. Kapitel 9.4.1.6).

9.4.1.6 Charakterisierung der Reaktionsabläufe - Zusammenhang zwischen Reaktionskinetik und Kontaktzeiten der Flutungswässer mit den reaktiven Festphasen

Bedingungen des großskaligen Säulenversuchs im Labor mit Fe⁰

Zur Beurteilung der Abhängigkeit der Milieubedingungen des Flutungswassers von dessen Strömungsgeschwindigkeit am Reaktivmaterial wurde ein separater Säulenversuch unter Einsatz von Fe⁰ im Labor durchgeführt (Bedingungen siehe Tabelle 35, rechte Spalte).

Tab. 35: Vergleich der Randbedingungen der Säulenversuche im Feld und Labor (25.10.-30.10.2000) sowie Input-Daten von hydrochemischen Kennwerten

Kennwert	Versuch in Niederschlag	Säulenversuch im Labor
Säulenlänge	50 cm	160 cm
Säulendurchmesser	10 cm	10 cm
Säulenvolumen	3,9 l	12,6 l
Einsatzmenge Fe ⁰	4,35 kg	17,7 kg
Raumausfüllung Fe ⁰	15%	18%
Porenvolumen	3,3 l	10,4 l
Säulenbetrieb	von oben nach unten	von unten nach oben
Flußrate zum Einfahren der Reaktorsäule	200 ml/min.	50 ml/min.
Förderprinzip	Wassersäule der Leitung	Schlauchpumpe FE 411 (≤ 400 ml/min.) Zahnradförderpumpe ISMATEC MC (> 400 ml/min.)
Einsatzwasser	Flutungswasser	Trinkwasser Chemnitz-Grüna
Betriebswassertemperatur	10 - 12°C	20 - 21°C
eLf (Einsatzwasser), im Mittel	358 µS/cm	247 µS/cm
pH-Wert, im Mittel	7,3	7,7
Sauerstoffgehalt, im Mittel	4,9 mg/l	8,5 mg/l (im 100 l-Vorratsbehälter)

Der Laborsäulenversuch wurde über fünf Tage durchgeführt. Dabei wurden Flußraten zwischen 50 ml/min. (Einfahrphase der Säule) und maximal 800 ml/min. realisiert. Während des dazwischen liegenden Wochenendes wurde die Laborsäule mit einer Flußrate von 18 ml/min. betrieben (Sicherung des reduzierenden Milieus und der hydraulischen Leitfähigkeit). Da kein uranhaltiges Flutungswasser zur Verfügung stand (Standort in Niederschlag war trocken gefallen), wurde der Säulenversuch mit Trinkwasser durchgeführt. Die mit trockenen Eisenschrottpänen gefüllte Säule wurde langsam mit Trinkwasser befüllt. Anschließend wurde die Schlauchpumpe in Betrieb genommen und die Säule mit Wasser aus einem 100 l-Vorratsgefäß bei einer Flußrate von 50 ml/min. eingefahren. Der Auslauf war über eine Schlauchverbindung mit einer Multi-Meßzelle verbunden, in der die Kennwerte pH, Redox-Potential, Sauerstoffgehalt und Temperatur simultan gemessen wurden. Ein Zuströmen von Luftsauerstoff in die Meßzelle war nicht möglich.

Ergebnisse des großskaligen Laborsäulenversuchs

Zur Bewertung des Laborsäulenversuchs mit Trinkwasser wurden die mit der Multi-Meßzelle erhaltenen Daten genutzt. Der pH-Wert sank zu Beginn vom Startlevel von 7,8 kontinuierlich ab und erreichte nach ca. 20 h sein Minimum von 6,1 (H^+ -Ionen bildender Prozeß). Zu diesem Zeitpunkt (Porenvolumen der Säule etwa sechsmal ausgetauscht) erreichte der Sauerstoffgehalt die erste Plateauphase, während das Redox-Potential deutlich negative Werte annahm (Startredoxpotential: +244 mV; Redoxpotential nach 20 h: -34 mV).

Nach dem sechsfachen Austausch des Porenvolumens ist der beim Säulenbefüllen eingetragene Luftsauerstoff entfernt bzw. verbraucht worden. Nun ist nur noch der im Speisungswasser gelöste Sauerstoff von 8,5 mg/l für die Beeinflussung der Prozesse in der Säule relevant. Anschließend wurde die Flußrate auf 75 bis 80 ml/min. erhöht und bis zur Pumpzeit von 46 h (Porenvolumen 14-mal ausgetauscht) beibehalten. Zu diesem Zeitpunkt hatte der O_2 -Gehalt einen Wert von 0,7 mg/l erreicht, das Redoxpotential betrug -108 mV und der pH-Wert war sehr langsam auf 6,7 angestiegen.

Nun wurden die Flußraten schrittweise auf 175, 400 und 600 ml/min. erhöht, wobei für jede Stufe ein mindestens dreifacher Austausch des Porenwassers abgesichert wurde. Der Sauerstoffgehalt des Wassers am Säulenausgang ging auf Werte von 0,2 bis 0,3 mg/l zurück und blieb dort konstant. Das Redox-Potential erreichte nach einem 40-fachen Austausch des Porenvolumens bei 600 ml/min. Flußrate sein Minimum von -413 mV. Damit wurden immerhin 94% des theoretischen Tabellenwerts für die Reaktion $Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ ($E_0 = -441$ mV; siehe Rauscher u. a., 1972) erreicht. Die Verweil- und Kontaktzeit des Wassers in der Säule entsprach dabei, laminare Pfropfenströmung idealisiert vorausgesetzt, etwa 17 min. Der pH-Wert war bis dahin auf ein Plateau von 8,5 angestiegen (OH^- -freisetzende Bedingungen), das nur noch wenig unterhalb des erreichten Maximalwerts von 8,7 lag (s. Abbildung 61).

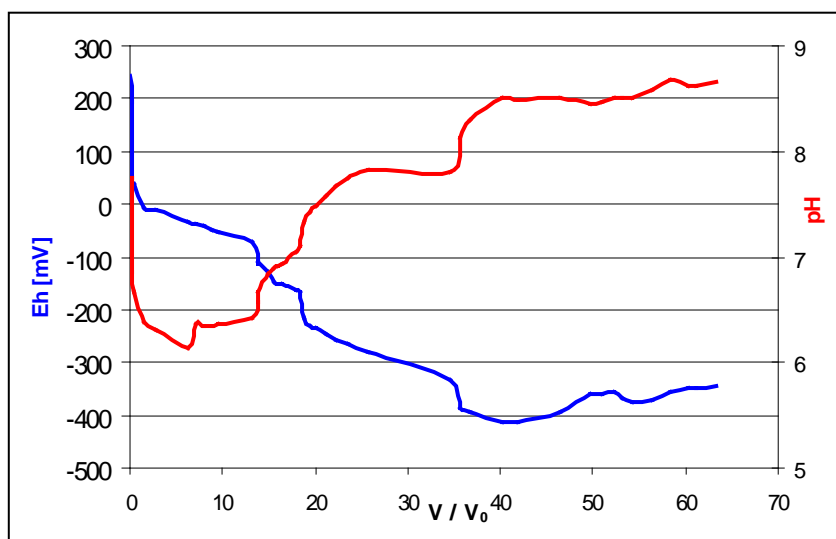


Abb. 61: Abhängigkeit des pH-Werts und Redoxpotentials von der Austauschrate an Porenvolumina (V/V_0)

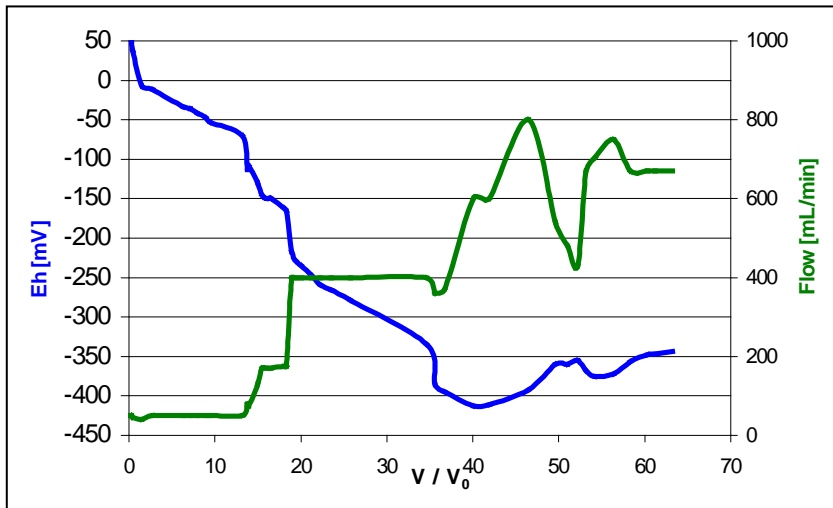


Abb. 62: Abhängigkeit des Redox-Potentials von der Flußrate und den ausgetauschten Porenvolumina (V/V_0)

Nach 121 h Betriebsdauer der Säule (46-facher Austausch des Porenvolumens) wurde die Flußrate auf 800 ml/min. gesteigert. Dies entspricht einer Kontaktzeit des Wassers von 12,5 bis 13 min. Als empfindlicher Kennwert stieg das Redox-Potential sehr schnell von -411 mV auf -355 mV an, während die Kennwerte pH und Sauerstoffgehalt unbeeinflusst blieben. Das heißt, daß diese beiden hydrochemischen Parameter nicht sehr schnell auf durch Veränderungen der Flußrate induzierte Systemschwankungen reagieren (vgl. Abbildung 62).

Um hydraulischen Leitfähigkeitsproblemen vorzubeugen, wurde die Flußrate für zwei Stunden auf 430 ml/min. abgesenkt und dann wieder auf 750 ml/min. erhöht. Mit Erreichen dieser Flußrate stieg das Redox-Potential wie nach dem Erreichen des ersten Förderstrommaxima (800 ml/min.) von -375 mV auf -344 mV an. Sauerstoffgehalt (0,2 mg/l) und pH-Wert (8,6) blieben von den Veränderungen der Flußrate zumindest über zwei Stunden mit einem siebenfachen Austausch des Porenvolumens unbeeinflusst.

Als Fazit aus dem Säulenversuch kann abgeleitet werden, daß die Flußrate wie zu erwarten einen sehr sensiblen Einfluß auf das Reaktionsgeschehen, hier die Ausbildung des Redoxpotentials durch Reaktion von Fe^0 mit H_2O und des Adsorptionspotentials durch Ausbildung von Fe(II)/Fe(III)-Oxiden, ausübt. Die notwendige Mindestkontaktzeit für das Wasser und darin enthaltene Schadstoffe beträgt bei einer Flußrate von 0,8 l/min. etwa 12,5 bis 13 min.

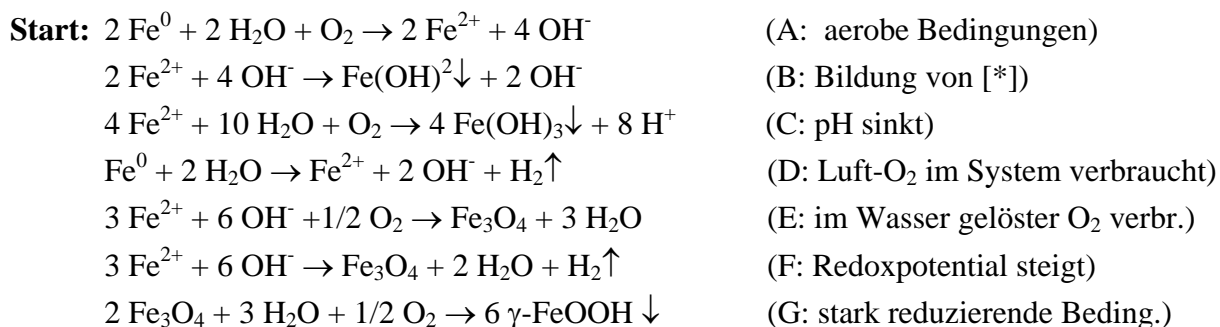
Unter diesen Bedingungen ist die Obergrenze für eine wirksame Stabilisierung des Redox-Potentialplateaus im System schon leicht überschritten. Auch wenn der Versuchsaufbau auf die Verhältnisse in Flutungswässern aus Grubenstollen nicht direkt übertragbar ist, muß davon ausgegangen werden, daß die Aussichten für eine in-situ-Sanierung von Uran-, Arsen- und Schwermetall-kontaminierten Wässern bei Schüttungsraten im Bereich von mehreren Litern pro Sekunde ohne Beruhigungsstrecken, Absetzbecken oder großräumige Reaktoren sehr gering sind.

Bewertung der Reaktionsverhältnisse für das System $Fe^0/H_2O/UO_2^{2+}/As(V)$ aus thermodynamischer und kinetischer Sicht (unter Berücksichtigung neuester Publikationen)

Die Reaktion von elementarem Eisen mit Wasser ist unter Normalbedingungen thermodynamisch außerordentlich begünstigt. Die Gleichgewichtskonstante liegt im Bereich von einigen Zehnerpotenzen.

Das Reaktionssystem Fe^0/H_2O

Die relevanten Einzelprozesse bei der Auflösung von Fe^0 in Gegenwart von Wasser analog zum Korrosion-Phänomen sind:



Am Ende sind die Gleichungen C, E und F dominierend. An Fe-Spezies werden bei der komplexen Umsetzung $Fe(OH)_2$ [amorphous ferrous hydroxide*], Fe_3O_4 [Magnetit] und außerdem $\gamma\text{-FeOOH}$ [Lepidocrocit] gebildet (Gu u. a., 1998). Die Reaktionen nach A (unter aeroben Bedingungen) und D (unter anaeroben Bedingungen) sind kinetisch schnell, die nach C ist relativ langsam. Der pH-Wert sinkt erstaunlicherweise zunächst ab, bis der H^+ -bildende Schritt zum Erliegen gekommen, der Luftsauerstoff im System verbraucht ist (s. C). Solange noch größere O_2 -Mengen vorhanden sind, setzen diese die in-situ gebildeten Reduktionsmittel nach der Brutto-gleichung $O_2 + 2 H_2O + 4e^- \rightarrow 4 OH^-$ um, so daß keine Reduktion anderer Wasserinhaltsstoffe wie z. B. UO_2^{2+} oder $Cr_2O_7^{2-}$ möglich ist. Dies steht in völliger Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Laborversuchs unter Verwendung von Eisenschrottspänen (s. Beginn dieses Kapitels).

Wird nur noch im Wasser gelöster Sauerstoff in das System eingetragen (maximal 10 mg/l sind bilanzseitig im Vergleich zum Luftsauerstoff relativ geringe Mengen), erfolgt dessen Umsetzung sehr schnell und fast vollständig. Es bilden sich dann schnell stark reduzierende Verhältnisse aus. Die Absenkung des Redox-Potentials geht viel schneller voran als der Anstieg des pH-Werts (Bilanz-Überschuß an OH^- -Ionen bildet sich nur sehr langsam heraus). Der Elementarschritt und die kinetische Reaktionsordnung des oben genannten komplexen Vorgangs sind nicht bekannt. Das ist in Anbetracht der langjährigen, umfangreichen Grundlagenarbeiten auf dem Gebiet des Korrosionsschutzes erstaunlich (Hammonds, 1989).

Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt maßgeblich von der Auflösungsgeschwindigkeit des Fe^0 und damit der Struktur des eingesetzten Fe^0 ab. So reagiert extrem feines Fe-Pulver um Größenordnungen schneller (die Reaktion kann in diesem Fall sogar explosionsartig als Kettenre-

aktion ablaufen) als massive Fe-Stücke oder Fe-Späne. Es wird davon ausgegangen, daß die Reaktionskinetik diffusionskontrolliert an der Oberfläche abläuft (*Spiro*, 1989; *Wüst* u. a., 1999) und der Massetransport an gebildetem Fe^{2+} von der Oberfläche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist (*Hung* u. a., 2000). Die Reduktionsgeschwindigkeit (Umsatzgeschwindigkeit für reduzierbare Wasserinhaltsstoffe) im System $\text{Fe}^0/\text{Wasser}$ nimmt mit steigendem pH-Wert ab. Das bedeutet, daß die notwendige Kontaktzeit zwischen der zu reduzierenden oder adsorbierenden Spezies wie UO_2^{2+} und der Oberfläche des $\text{Fe}^0/\text{Fe-Oxid}$ -Gemischs im Zeitverlauf größer werden muß.

Aus elektrochemischer Sicht ist außerdem zu beachten, daß die Korrosion von Fe^0 anodisch kontrolliert verläuft, wenn die Reaktion an der Anode $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ langsamer abläuft als die Umsetzungsrate der Kathodenreaktion $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}_2$. Auf eine totale Abwesenheit von Sauerstoff im System sollte daher nicht hingearbeitet werden, da die einsetzende Passivierung der Fe^0 - und Fe-Oxid-Oberflächen unter anodisch kontrollierten Bedingungen durch O_2 zurückgedrängt werden kann (O_2 -Konzentration $\sim 0,5$ bis 2 mg/l ; siehe dazu: *Agrawal* u. a., 1996; *Farrell* u. a., 2000).

Das Reaktionssystem $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}/\text{UO}_2^{2+}$

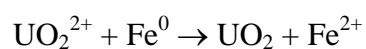
Für die Reduktion von UO_2^{2+} sind die nachfolgend genannten konzentrationsabhängigen Einzelpotentiale bedeutsam:



Für das Gesamtzellpotential E_{ZP} im Gleichgewichtszustand ergibt sich so (*Farrell* u. a., 2000):

$$E_{\text{ZP}} = 0,661 + 0,0295 \cdot \log [\text{UO}_2^{2+}] - 0,0295 \cdot \log [\text{Fe}^{2+}]$$

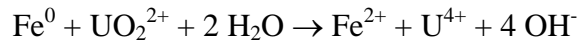
Da die Konzentrationen der Reaktionspartner nur logarithmisch in das Gesamtzellpotential eingehen, wird der Wert für E_{ZP} unter Umweltbedingungen maßgeblich durch den ersten Term (0,661) bestimmt und ist positiv. Dies bedeutet in jedem Fall, daß die Bruttoreaktion



thermodynamisch begünstigt ist und abläuft. Unter sauren Bedingungen ergibt sich für E_{ZP} nach der Gleichung:



ebenfalls ein positiver Wert, d. h. auch unter diesen Bedingungen ist die Reaktion thermodynamisch erlaubt. Gleiches trifft bei pH-neutralen und basischen Bedingungen zu:



Damit ist allerdings überhaupt nicht gesagt, welche Spezies das eigentliche Reduktionsmittel ist (Elektronenübergang aus dem Angebot der Reaktion $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ oder der in-situ gebildete Wasserstoff). Die Reduktion wird dabei in beiden Fällen nicht in Lösung, d. h. in wäßriger Phase, sondern mit Sicherheit an der Phasengrenze $\text{Fe}^0/\text{Fe-Oxide}/\text{Wasser}$ ablaufen (s. a. *Fiedor* u. a., 1998).

Welcher und wie schnell der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des komplexen Reaktionsgeschehens ist, ist bislang noch völlig offen geblieben, aber für die Bemessung von Sanierungstechnischen Systemen von entscheidender Bedeutung (Abschätzung der minimal notwendigen Kontaktzeit des mit dem Wasser antransportierten UO_2^{2+} mit der festen "Reduktionsphase"). Dazu muß die Frage beantwortet werden, ob beim Einsatz von in-situ Sanierungssystemen die Adsorption von U(VI)-Spezies oder die Reduktion von U(VI) zu U(IV) und dessen nachfolgende Adsorption/Einbau in sich ausbildende Fe-Oxid-Phasen (Farrell, u. a., 2000; *Perret* u. a., 2000; *Sörensen* u. a., 2000) geschwindigkeitsbestimmend sind. Auf den Punkt gebracht laut die Frage somit: Ist die Reduktionskinetik oder die Sorptions-kinetik dominant?

Die im Rahmen dieses F&E-Vorhabens erhaltenen Untersuchungsergebnisse haben gezeigt, daß an der Luft entwässerter Wasserwerksschlamm [Fe(III)- und Mn(IV)-Oxide ohne immanente Reduktionspotentiale] UO_2^{2+} -Spezies aus der Wasserphase gut eliminieren kann. Die Wirksamkeit von Fe^0 ist unter den gleichen Bedingungen noch etwas höher. Neuere Untersuchungen in den USA haben jedoch gezeigt, daß die Sorption um den Faktor 7 bis 10 schneller verläuft als die Reduktion. Die Reaktion verläuft nicht thermodynamisch, sondern eindeutig kinetisch kontrolliert. Die Autoren kommen zu dem Schluß, daß auch unter anaerob-reduzierenden Bedingungen nur eine partielle Reduktion des U(VI) an den gebildeten Fe-Oxyhydroxiden relevant ist. Sie gehen von einer diffusionskontrollierten Redox-Reaktion des Fe^0 an der Phasengrenze $\text{Fe}/\text{Fe-Oxide}/\text{Wasser}$ aus (*Fiedor* u. a., 1998). Die Sorption von UO_2^{2+} an Fe-Oxiden ist demnach bis zu zehnmal schneller als die Reduktion von U(VI) zu U(IV). Die kinetischen Halbwertszeiten für den Reduktionsschritt werden im Bereich von ca. 70 h angegeben. Sind die Kontaktzeiten zwischen U(VI)-transportierendem Wasser und der Festphase ($\text{Fe}^0/\text{Fe-Oxide}$) zu gering und das Reduktionspotential zu schwach, ... "then kinetically slow reduction of U^{6+} is not likely to be a significant component of the overall U-removal" (*Fiedor* u. a., 1998, S. 1472).

Unter aeroben Bedingungen ist wohl ohnehin nur der Sorptionsprozeß von Bedeutung. Für die Sorptionskinetik wurden Eliminierungshalbwertszeiten zwischen 20 und 100 min. genannt, für eine 90%ige Eliminierung von U(VI) aus wäßriger Phase an $\text{Fe}^0/\text{Fe-Oxid}$ -Systemen Kontaktzeiten zwischen 0,5 h und 4 h. "Thus, the required residence times indicated that uranium reduction by zero valent iron may be too slow for use in aboveground canister systems, but may be feasible for in-situ applications where treatment zone residence times may be much

greater“ (*Farrell* u. a., 1999, S. 624). Diese Aussage wurde von *Friedrich* und *Knappik* (2000) erst unlängst unterstützt: “Hence from a thermodynamic point of view metals with standard potentials < 0 V should easily reduce uranium. But the kinetics of the reduction process is comparatively slow. That restricts the application of the in-situ treatment principle to cases where the residence time is of marginal interest or the requirements for remediation are rather low.“

Das Reaktionssystem $Fe^0/H_2O/HAsO_4^{2-}$ bzw. $H_2AsO_4^-$

Die Möglichkeiten der in-situ-Immobilisierung von Arsen-Spezies sind eng an die Redox-Chemie des Elements Arsen und seiner Verbindungen und damit an die Redox-Verhältnisse in den betreffenden Wässern gebunden (s. a. *Friedrich* und *Knappik*, 2000). In natürlichen Wässern mit pH-Werten zwischen 6 und 8 und Redoxpotentialen zwischen +180 und +290 mV liegt das Arsen weitgehend in fünfwertiger Form als Hydrogenarsenat ($HAsO_4^{2-}$) und Dihydrogenarsenat ($H_2AsO_4^-$) vor (Anionen der Arsen(V)-Säure). Dreiwertiges Arsen in Form von Arseniger Säure H_3AsO_3 , die als sehr schwache Säure im freien Zustand nicht beständig ist und somit nur dissoziiert als Arsenit vorliegt ($H_2AsO_3^-$), erfordert höhere pH-Werte und ein Redoxpotential zwischen -200 und +150 mV. Unter starken bis sehr starken Reduktionsbedingungen erfolgt der Übergang von As(III) zum elementaren Arsen und weiter zum AsH_3 , einer gasförmigen und extrem giftigen Verbindung. Unter reduktiven Bedingungen muß außerdem mit der Bildung von Alkyl-Arsen-Verbindungen gerechnet werden, die ebenfalls flüchtig und toxisch sind.

Das Redox-Potential des Übergangs von As^0 zu AsO_2^- beträgt +248 mV, das von AsO_2^- zu $H_2AsO_4^-$ +559 mV. *Stöver* und *Roennefahrt* (1992) haben für ein zur Trinkwasseraufbereitung genutztes Rohwasser über die NERST'sche Gleichung errechnet, daß bei einem pH-Wert von 7,6 und einer 99%-igen Oxidation von As(III) zu As(V) eine Redox-Spannung von +190 mV resultiert. Dies untermauert, daß in sauerstoffhaltigen Wässern Arsen-Spezies weitgehend in der Oxidationsstufe +5 anzutreffen sind. Die Möglichkeit der Entfernung von As(V)-Verbindungen (Anionen der Arsensäure) sowohl mittels Fe^0 als auch mit Fe(II)/Fe(III)-Oxiden ist seit längerem bekannt und gut untersucht (*Pierce* und *Moore*, 1982; *Böckelen* und *Nießner*, 1992; *Carbonell-Barrachina* u. a., 2000). Aus thermodynamischer Sicht ist Fe^0 bei seiner Oxidation zu Fe^{2+} in Wasser mit einem Redox-Potential von -441 mV bevorzugt in der Lage, Arsen(V)-Verbindungen zu As(III) reduzieren. Allerdings ist diese Reaktion kinetisch vollständig gehemmt, d. h., die Geschwindigkeit der Reduktion von As(V) in Wasser ist de facto gleich Null. Somit spielen Reduktionsvorgänge bei der in-situ-Sanierung arsenhaltiger Wässer mittels Fe^0 keine Rolle (s. a. *Lackovic* u. a., 2000).

Daher erfolgt die in-situ-Sanierung arsenhaltiger Wässer entweder durch Adsorptionsprozesse an Eisenoxiden, die vorgelegt oder in-situ aus Fe^0 gebildet werden (*Stöver* und *Ronnefahrt*, 1992; *Pierce* und *Moore*, 1982; *Friedrich* und *Knappig*, 2000) oder durch Mitfällung/Mischoxidbildung (“Flockungsfiltration“) an bzw. mit Fe-/Mn-Oxyhydroxiden (*Dyck* und *Lieser*, 1981). Diese Erkenntnis steht in Übereinstimmung mit den in diesem Forschungsvorhaben

gewonnenen Versuchsergebnissen. So war der Effekt bei der in-situ- Entfernung von Arsen-Spezies aus Flutungswässern bei Einsatz von Fe^0 oder von Wasserwerksschlamm in etwa gleich groß (Neitzel u. a., 2000). Zu beachten ist, daß bei hohen pH-Werten (> 12) Desorptionsprozesse ausgelöst werden. Überträgt man die oben genannten Redox-Verhältnisse von der mit Eisenschrott gefüllten Reaktorsäule auf die mit Wasserwerksschlamm, so ist folgendes zu erwarten: Der Wasserwerksschlamm wirkt nur sehr schwach reduzierend. Der Grund besteht wahrscheinlich im Vorhandensein von organischer Restsubstanz im Wasserwerksschlamm, die bei Kontakt des Materials mit Wasser leicht reduzierende Eigenschaften entwickelt. Eisen und Mangan liegen in den Oxidationsstufen +3 bzw. +4 vor und sind an einem möglichen Redoxgeschehen nicht beteiligt. Somit besteht beim As(V) rein theoretisch nur die Möglichkeit einer Reduktion zu As(III) durch die organische Substanz. Dies wird, wenn überhaupt, nur eine völlig untergeordnete Rolle spielen.

Da die Adsorption der entscheidende Fixierungsprozeß ist, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit maßgeblich von der vorgelagerten Korndiffusion in die Eisenoxyhydroxide (geschwindigkeitsbestimmender Schritt) ab. Konkrete Untersuchungsergebnisse mit explizid ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für diese Mehrphasenreaktion konnten in der einschlägigen Literatur bisher nicht gefunden werden. Nur Stöver und Ronnefahrt (1992) gaben für den Spezialfall der Grundwasseraufbereitung zu Trinkwasser in einer Pilotanlage mit 30 cm Filterdurchmesser und 150 l Volumen eine Kontaktzeit von ca. 0,5 h an. Die Filtergeschwindigkeit betrug dabei 6 bis 7 cm/min. Somit ist es nur schwer möglich, die Mindestkontaktzeiten des arsenhaltigen Flutungswassers mit der sorptionsaktiven Festphase aus den Literaturdaten heraus abzuschätzen. Diese müssen experimentell in Abhängigkeit von der Flußrate ermittelt werden.

9.5 Fazit der Feldversuche und des großskaligen Laborsäulenversuchs

Mit den Reaktorsäulenversuchen an den beiden Feldstandorten konnte gezeigt werden, daß U(VI)-Sezies durch Fe^0 mit einer Eliminierungsleistung von etwa 95% bei Flußraten bis 200 ml/min. in-situ entfernt werden können. Für gelöste As(V)-Verbindungen waren Fe^0 und Wasserwerksschlamm gleichermaßen wirksam, während für Ra-226 die beste Sorptionsleistung mit Wasserwerksschlamm erzielt wurde. Filtertorf wurde wenige Wochen nach Versuchsbeginn inaktiv. Entscheidenden Einfluß auf den Erfolg der in-situ-Sanierung hat die Kontaktzeit zwischen schadstoffhaltigem Flutungswasser und der Sorptionsphase des Fe^0 bzw. der Fe-/Mn-Oxide. So konnte in einem Pilotversuch im Glückauf-Stolln in Johanngeorgenstadt bei Schüttungsraten im Liter/Sekunden-Bereich kein in-situ-Sanierungseffekt erzielt werden. Wie die Ergebnisse des Laborsäulenversuchs (Stabilisierung des Redox-Potentials als indirekter Sensor für die Umsetzung von Fe^0 zu Fe^{2+} und nachfolgenden Sorptionsphasen in Abhängigkeit von der Flußrate) und Literaturdaten zeigen, sind für die Entfernung von U(VI) und As(V) Mindestkontaktzeiten von 20 bis 30 min. an der Sorptionsphase notwendig. Damit stellt die Flußrate den limitierenden Faktor für die Sanierung der Flutungswässer dar.